

People's Democratic Republic of Algeria  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
Mohamed Boudiaf University of M'sila  
Faculty of Technology

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة محمد بوضياف المسيلة



Département de Génie Mécanique

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

### MASTER

En Génie Mécanique

Option : Génie de Matériaux

Présenté par :

**NOUARI Nouredine et BENADDA Abdelmadjid**

### Thème

**Caractérisation de la microstructure des poudres Co-Ni par  
la méthode Williamson-hall**

Devant le jury composé de :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
BOUKHARI Ammar	MCB	Président
HOCINE Mustapha	MCB	Encadreur
MENASSEL Sihem	MCB	Examinatrice
ROKBI Mansour	Professeur	Invité

Année Universitaire :2022/2023

N° d'ordre : GM//2023

## Résumé

Ce mémoire est consacré à l'étude de l'effet de temps de broyage ( $t = 0, 3, 12, 24$  et  $48h$ ) sur les propriétés structurale et microstructurale des poudres nanostructurées  $Co_{50}Ni_{50}$  élaborées par broyage mécanique. A l'aide de WebPlotDigitizer, nous avons pu extraire les données d'un travail original et les utiliser dans notre étude. L'histogramme des tailles de particules révèle qu'après  $48h$  de broyage, un équilibre est atteint entre la fracture et la soudure des poudres broyés. L'affinement Williamson-Hall des spectres de diffraction X montre qu'après  $12 h$  de broyage, la solution solide de  $Co(Ni)$  avec une structure cristalline cubique à faces centrée (cfc) était complètement formée. Il a été estimé une diminution de paramètre de maille jusqu'à  $12 h$  de broyage en raison de la dissolution de plus en plus d'atomes de soluté dans la solution solide pour obtenir une valeur ultime du paramètre de maille. L'apparition de deux stades dans l'évolution des paramètres microstructuraux est une caractéristique des matériaux élaborés par broyage mécanique

## Abstract

This thesis is devoted to the study of the effect of milling time ( $t = 0, 3, 12, 24$  and  $48h$ ) on the structural and microstructural properties of nanostructured  $Co_{50}Ni_{50}$  powders elaborated by mechanical alloying. Using WebPlotDigitizer, we were able to extract data from an original work and use it in our study. The histogram of the particle sizes reveals that after 48 hours of milling, an equilibrium is reached between the fracture and the welding of the ground powders.

The Williamson-Hall refinement of the X-ray diffraction spectra shows that after  $12 h$  of milling, the solid solution of  $Co(Ni)$  was completely formed. It was estimated a decrease in lattice parameter up to  $12 h$  of milling due to the dissolution of more and more solute atoms in the solid solution to obtain an ultimate value of the lattice parameter. The appearance of two stages in the evolution of microstructural parameters is a characteristic of materials produced by mechanical alloying.

## ملخص

هذه الرسالة مخصصة لدراسة تأثير زمن الطحن ( $t = 0, 3, 12, 24, 48$  ساعة) على الخصائص الهيكلية والبنية الدقيقة لمساحيق  $Co_{50}Ni_{50}$  ذات البنية النانوية الناتجة عن الطحن الميكانيكي. باستخدام WebPlotDigitizer، تمكنا من استخراج البيانات من عمل أصلي واستخدامها في دراستنا. يوضح الرسم البياني لأحجام الجسيمات أنه بعد  $48$  ساعة من الطحن، يتم الوصول إلى توازن بين الكسر ولحام المساحيق. يُظهر تنقيح Williamson-Hall لأطياف حيود الأشعة السينية أنه بعد  $12$  ساعة من الطحن، تم تشكيل المحلول الصلب لـ  $Co(Ni)$  بالكامل. تم تقدير انخفاض في معامل الشبكة حتى  $12$  ساعة من الطحن بسبب انحلال المزيد والمزيد من الذرات الذائبة في المحلول الصلب للحصول على القيمة النهائية للمعامل الشبكي. إن ظهور مرحلتين في تطور معلمات البنية المجهرية هو سمة من سمات المواد التي ينتجها الطحن الميكانيكي.

## **Remerciements**

*Au terme de ce travail, nous remercions DIEU tout puissant De nous avoir permis d'accomplir ce travail qui représente le fruit de plusieurs années de sacrifice. Nous remercions vivement, notre encadreur **HOCINE Mustapha** pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour nous avoir apporté rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, Ses compétences et ses bonnes directives nous a aidé à achever ce mémoire de master. Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire. Nous remercions également monsieur le président de jury **BOUKHARI Ammar** et l'examinatrice Madame **MENASSEL Sihem** ainsi que notre chef de département le professeur **ROKBI Mansour** d'avoir acceptées d'examiner notre travail. Les remerciements seraient incomplets sans les enseignants qui ont contribué à notre formation.*

*A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation De ce mémoire.*

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à ma chère mère, qui a toujours été la raison de mon succès, et  
Je dédie ce travail à l'âme de mon père, que dieu ait pitié de Lui.*

*A mes frères Rabie et Kamal, mes cousins et toute la famille « NOUARI »*

*A ma petite famille et mes fils Saad, Taqoua, Islam et Youssef*

*A mes neveux Younès, Laith et Kawthar*

*A mes amis Abdelghani, Adel, Abdelmadjid, Mahfoud, Fateh, Fathi, Messaoud,  
Khairuddin, Mohammed, Fares et Abdelhakim*

*A tous mes enseignants de département de génie mécanique d'université de M'Sila.*

*À toute ma promotion de génie mécanique 2022/2023.*

*Et à tous ceux qui m'ont aidé à devenir qui je suis aujourd'*



**NOUREDDINE**

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail avant tout à mes deux adorables et agréables chers*

*Parents, Mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse ma chère Mère et le généreux Père pour*

*Leurs patiences, leurs amours, leurs soutiens et leurs encouragements.*

*A mes sœurs, mes frères et tous les membres de famille « BENADDA ».*

*A tous mes enseignants de département de génie mécanique d'université de M'Sila, ainsi que*

*Tous ceux qui ont œuvré à ma formation depuis mon enfance.*

*A toute ma promotion de génie mécanique 2022/2023.*

*A tous ceux et celles qui me sont chères.*

*Avec toute mon affection.*



**ABDELMADJID**

# Table des matières

Liste de figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

---

## **CHAPITRE I : généralité sur les nanomatériaux**

---

I.1 Les nanomatériaux

I.1.1 Nanoscience.....05

I.1.2 Nanotechnologie.....05

I.1.3 Les nanomatériaux.....06

I.1.4 Structure et classification des nanomatériaux.....07

I.1.5 Classification des nanomatériaux.....08

I.1.5.1 Les nano-objets.....08

I.1.5.2 Les matériaux nanostructurés.....09

I.1.6 Propriétés des nanomatériaux.....09

I.1.6.1 Propriétés physiques.....09

I.1.6.1.1. Energies et diffusion.....09

I.1.6.1.2. L'expansion thermique.....10

I.1.6.2. Propriétés mécaniques.....10

I.1.6.2.1 La dureté.....10

I.1.6.2.2 La ductilité.....10

I.1.6.3 Propriétés magnétiques.....10

I.1.6.4 Propriétés optiques.....11

I.1.6.5. Propriétés morphologiques et structurales.....12

I.1.7 Domaines d'application des nanomatériaux.....13

I.2 Méthodes de production des nanomatériaux.....	14
I.2.1 Approaches « bottom up » et « top down ».....	15
I.2.2 La voie physique.....	16
I.2.3 La voie chimique.....	17
I.2.4 La voie mécaniques.....	17
I.3 Le broyage à haute énergie.....	17
I.3.1. Introduction.....	17
I.3.2 Principe.....	18
I.3.3 Mécanismes de formation.....	20
I.3.4 Les différents mélanges de poudres.....	21
I.3.4.1 Mélanges de poudres ductiles- ductiles.....	21
I.3.4.2 Mélanges de poudres ductiles-fragiles.....	21
I.3.4.3 Mélanges de poudres fragiles-fragiles.....	22
I.3.5 Les paramètres du broyage.....	22
I.3.5.1 Le broyeur.....	22
I.3.5.2 Nature des poudres.....	24
I.3.5.3 L'énergie du broyeur.....	24
I.3.5.4 Le rapport masse billes/masse poudre.....	24
I.3.5.5 L'intensité de broyage.....	24
I.3.5.6 La température de broyage.....	25
I.3.5.7 La contamination.....	25
I.3.5. 8 La durée de broyage.....	25
I.3.5.9 Atmosphère de broyage.....	25
I.3.6 types de broyeurs.....	26
I.3.6.1 Le broyeur attriteur.....	26

I.3.6.2 Broyeurs vibratoires.....	27
I.3.6.3 Broyeurs planétaires.....	27
I. 3.6.4 Broyeur horizontal.....	28
I. 3.6.5 Broyeur à tambour tournant ou broyeur à boulets.....	29
I.3.7 Les Avantages de la mécanosynthèse.....	29
I.3.8 Les inconvénients de la mécanosynthèse.....	30
I.3.8.1 Contamination de poudre.....	30
I.3.8.2 Contenu scientifique limité.....	31
I.3.8.3 Applications limitées.....	31
I.4 Généralités sur les alliages nickel cobalt.....	31
I.4.1 Le nickel.....	31
I.4.2 Le cobalt.....	32
I.4.3 Données sur les métaux purs Co et Ni.....	33
I.4.4 Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co.....	35
I.4.5 Taille des grains.....	36

---

## Chapitre II : Technique expérimentale

---

### 1<sup>ère</sup> Partie (Techniques et Caractérisation)

II.1 Elaboration des nanomatériaux et techniques de caractérisation.....	39
II.1.1 Préparation des échantillons.....	39
II.1.2 Méthode d'élaboration des poudres.....	39
II.1.3 Description du broyeur Fritsch P7.....	39
II.1.4 Description de la boîte à gants.....	40
II.2 Techniques de caractérisation des nanopoudres de Co-Ni.....	41
II.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41

II.2.2 La diffraction des rayons X.....	43
II.2.3 Le principe de la diffraction des rayons X.....	44
II.2.3.1 Calcul du paramètre de maille.....	45
II.2.4 Les différents effets susceptibles d’entraîner un élargissement des pics de Bragg.....	45
II.2.4.1 Méthodes d’analyses de profil de raies.....	46
II.2.4.2 Calcul la taille des cristallites et des micro-contraintes.....	47
II.3 WebPlotDigitizer.....	49
II.3.1 Introduction.....	49
II.3.2 Manuel d'utilisation et tutoriels.....	50
II.3.3 Formats d'images pris en charge.....	50
II.3.4 axes de calibrage.....	51
II.3.5 Traitement des données numérisées.....	52
II.3.6 Exporter vers un fichier .CSV.....	52
II.3.7 Conclusion.....	53
II.4. Etude morphologique.....	53
<b>2<sup>eme</sup> Partie (Résultats et Descussions)</b>	
II.5 Etude morphologique.....	55
II.6 Analyse par diffraction des rayons X.....	56
II.7 Analyse des spectres.....	58
II.7.1 Calcul des paramètres cristallographiques (0h) broyage.....	58
II.7.2 Taille des cristallites et microdéformations (0h) broyage.....	59
II.7.3 Analyse des spectres (3h) broyage.....	61
II.7.4 Calcul des paramètres cristallographiques (3h) broyage.....	62
II.7.5 Taille des cristallites microdéformations (3h) broyage.....	62
II.7.6 Analyse des spectres (12h) broyage.....	63

II.7.7 Calcul des paramètres cristallographiques (12h) broyage.....	64
II.7.8 Taille des cristallites microdéformations (12h) broyage.....	65
II.7.9 Analyse des spectres (24h) broyage.....	66
II.7.10 Calcul des paramètres cristallographiques (24h) broyage.....	67
II.7.11 Taille des cristallites microdéformations (24h) broyage.....	67
II. 7.12 Analyse des spectres (48h) broyage.....	69
II.7.13 Calcul des paramètres cristallographiques (48h) broyage.....	69
II.7.14 Taille des cristallites microdéformations (48h) broyage.....	70
II.8. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.....	72
II.9 Evolution de la taille des grains et des microdéformations en fonction du temps de broyage.....	72
Conclusion générale .....	74
Annexe.....	75
Bibliographie.....	85

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
	<b>Chapitre I</b>	
<b>I.1</b>	Ordre de grandeur d'une molécule, d'une pomme et de la planète Terre	<b>05</b>
<b>I.2</b>	Illustration de l'échelle nanométrique	<b>07</b>
<b>I.3</b>	différentes classes des nanomatériaux	<b>08</b>
<b>I.4</b>	Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1	<b>08</b>
<b>I.5</b>	Couleur d'émission (luminescence) de nanocristaux semi-conducteurs en fonction de leur taille (typiquement de 1 nm à 10 nm).	<b>11</b>
<b>I.6</b>	Utilisation des propriétés optiques des nanoparticules il y a plusieurs siècles. En haut, la coupe de Lycurgue dont la couleur change selon d'où elle est éclairée. En bas, Le vitrail en rosace de la cathédrale Notre Dame de Paris	<b>11</b>
<b>I.7</b>	Schéma illustrant l'action d'un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique	<b>12</b>
<b>I.8</b>	Augmentation de la surface relative d'un matériau nanostructuré	<b>15</b>
<b>I.9</b>	Les deux approches des nanomatériaux manufacturés	<b>16</b>
<b>I.10</b>	Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques	<b>18</b>
<b>I.11</b>	Schéma du principe de broyage à haute énergie : évolution du mélange de deux poudres A (blanc) et B (hachuré) montrant les phénomènes de déformations plastiques (1, 3), fractures (1, 2) et collages (2, 3).	<b>19</b>
<b>I.12</b>	Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de broyage, de la taille moyenne des grains (●), et du taux de déformations (○) du fer pur broyé dans un broyeur planétaire.	<b>20</b>
<b>I.13</b>	Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage	<b>21</b>
<b>I.14</b>	Différents types des broyeurs : attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire de 1D et 3D	<b>23</b>
<b>I.15</b>	a) broyeur attriteur b) principe de fonctionnement modèle 1-S	<b>26</b>
<b>I.16</b>	Broyeur vibrant Spex 8000	<b>27</b>
<b>I.17</b>	Exemple de broyeurs planétaires P5 (a) et MiniMill 2 (b)	<b>28</b>
<b>I.18</b>	Broyeur planétaire	<b>28</b>
<b>I.19</b>	Schéma d'un broyeur horizontal	<b>28</b>
<b>I.20</b>	Broyeur à tambour tournant.	<b>29</b>

<b>I.21</b>	Domaines d'application de la mécanosynthèse	<b>30</b>
<b>I.22</b>	Diffractogramme RX des poudres de Nickel	<b>32</b>
<b>I.23</b>	Diffractogrammes RX d'échantillons de Co préparés à 60 et 180 min	<b>33</b>
<b>I.24</b>	Représentation éclatée et compacte des structures (a) cubique faces centrées (CFC) et (b) hexagonale (HC).	<b>34</b>
<b>I.25</b>	Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co.	<b>35</b>
<b>I.26</b>	Diffractogrammes d'alliages Ni-Co (0, 20, 50, 70, 80 et 100 %m Co) élaborés par électrodéposition dans un bain électrolytique contenant des sulfamates de nickel et de cobalt	<b>36</b>
<b>I.27</b>	Variation de la granulométrie des revêtements Ni-Co en fonction de cobalt.	<b>37</b>
<b>Chapitre II</b>		
<b>II.1</b>	Broyeur planétaire P7	<b>40</b>
<b>II.2</b>	Principe de fonctionnement du broyeur planétaire	<b>40</b>
<b>II.3</b>	Boite à gants	<b>41</b>
<b>II.4</b>	Schéma représentatif d'un MEB équipé d un détecteur EDS	<b>42</b>
<b>II.5</b>	Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon	<b>42</b>
<b>II.6</b>	Poire de diffusion	<b>43</b>
<b>II.7</b>	DRX diffractomètre Siemens D500	<b>44</b>
<b>II.8</b>	Diffraction d'un faisceau de RX par une famille de plans (hkl)	<b>44</b>
<b>II.9</b>	Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.	<b>46</b>
<b>II.10</b>	Représentation des largeurs intégrale (notée $\beta$ ) et à mi-hauteur FWHM(notée $2\omega$ ou H) d'un profil de raie	<b>49</b>
<b>II.11</b>	Capture d'écran de WebPlotDigitizer montrant les points de données récupérés sur une parcelle via la détection automatique.	<b>50</b>
<b>II.12</b>	Pour ouvrir le fichier image souhaité, accédez simplement à l'onglet "Fichier" et sélectionnez l'option "charger l'image"	<b>50</b>
<b>II.13</b>	Sélectionnez l'image à l'aide du bouton "Choisir un fichier"	<b>51</b>
<b>II.14</b>	Popup avec les types de tracés pris en charge dans le logiciel.	<b>51</b>
<b>II.15</b>	Étalonnage d'un tracé 2D (X-Y).	<b>51</b>
<b>II.16</b>	Étalonnage d'un tracé 2D (X-Y).	<b>52</b>
<b>II.17</b>	Données numérisées au format CSV. Cela peut être trié, collé dans un fichier .CSV ou représenté graphiquement dans Plotly	<b>52</b>
<b>II.18</b>	Comparaison entre un graphe original et un graphe extrait	<b>53</b>
<b>II.19</b>	Interface d'ImageJ	<b>53</b>

<b>II.20</b>	Figure du MEB et DRX issu d'un travail original	<b>54</b>
<b>II.21</b>	Evolution morphologique des particules de poudres du mélange Co50Ni50 broyé pendant différents temps.	<b>55</b>
<b>II.22</b>	Evolution de la distribution de la taille des particules de poudres pendant le broyage	<b>56</b>
<b>II.23</b>	Diffractogrammes de rayons X des poudres Co50Ni50 en fonction de temps de broyage d'après les données obtenues par Digitizer	<b>57</b>
<b>II.24</b>	Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 0 heure broyage	<b>61</b>
<b>II.25</b>	Diagramme de diffraction de rayons X du mélange Co50Ni50 broyé pendant 3 h	<b>61</b>
<b>II.26</b>	Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction (111) et (200) et (220) à son fit Gaussian pour les nanopoudres de Co50Ni50 broyé 3h.	<b>62</b>
<b>II.27</b>	Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 3 h broyage	<b>63</b>
<b>II.28</b>	Diagramme de diffraction de rayons X du mélange Co50Ni50 broyé pendant 12 h	<b>64</b>
<b>II.29</b>	Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction (111) et (200) et (220) à son fit Gaussian pour les nanopoudres de Co50Ni50 broyé 12h.	<b>64</b>
<b>II.30</b>	Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 12 heures broyage	<b>66</b>
<b>II.31</b>	Diagramme de diffraction de rayons X du mélange Co50Ni50 broyé pendant 24 h.	<b>66</b>
<b>II.32</b>	Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction (111) et (200) et (220) à son fit Gaussian pour les nanopoudres de Co50Ni50 broyé 24h.	<b>67</b>
<b>II.33</b>	Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 24 heures broyage	<b>68</b>
<b>II.34</b>	diagramme de diffraction de rayons X du mélange Co50Ni50 broyé pendant 48 h.	<b>69</b>
<b>II.35</b>	illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction (111) et (200) et (220) à son fit Gaussian pour les nanopoudres de Co50Ni50 broyé 48h	<b>69</b>
<b>II.36</b>	Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 48 heures broyage	<b>71</b>
<b>II.37</b>	Evolution du paramètre de maille, $a$ (nm), en fonction de temps de broyage pour les alliages Co50Ni50.	<b>72</b>
<b>II.38</b>	Evolution de $\langle D \rangle$ , et de $\langle \varepsilon \rangle$ en fonction du temps de broyage	<b>73</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
	<b>Chapitre I</b>	
<b>I.1</b>	Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.	<b>13</b>
<b>I.2</b>	Différentes constantes et propriétés des éléments Co et Ni	<b>34</b>
	<b>Chapitre II</b>	
<b>II.1</b>	Paramètres impliqués dans le processus de broyage	<b>39</b>
<b>II.2</b>	Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> broyé 0h.	<b>59</b>
<b>II.3</b>	Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 0h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation $\langle \varepsilon \rangle$ (%)	<b>60</b>
<b>II.4</b>	Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> broyé 3h	<b>62</b>
<b>II.5</b>	Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 3h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation $\langle \varepsilon \rangle$ (%)	<b>63</b>
<b>II.6</b>	Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> broyé 12h	<b>65</b>
<b>II.7</b>	Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 12h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation $\langle \varepsilon \rangle$ (%)	<b>65</b>
<b>II.8</b>	Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> broyé 24h	<b>67</b>
<b>II.9</b>	Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 24h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation $\langle \varepsilon \rangle$ (%)	<b>68</b>
<b>II.10</b>	Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> broyé 48h	<b>70</b>
<b>II.11</b>	Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 48h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation $\langle \varepsilon \rangle$ (%)	<b>70</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les nanomatériaux représentent un domaine de recherche de la matière condensée qui connaît aujourd'hui un essor considérable. Les matériaux nanocristallins, qui sont définis comme des matériaux dotés de nouvelles fonctionnalités, sont très prometteurs pour une utilisation dans des applications industrielles en raison de leurs propriétés chimiques, physiques et mécaniques uniques et particulières. Il est désormais reconnu que ces propriétés dépendent de la phase de composition chimique, de la structure, de la taille et de la forme des particules.

L'intérêt d'étudier les matériaux à l'échelle nanométrique réside dans le fait que de nombreux phénomènes physico-chimiques ont une grandeur caractéristique de l'ordre du nanomètre et ouvrent des champs d'application nouvelles à savoir, l'énergie électrique, l'informatique, les télécommunications, etc [1, 2].

Plusieurs techniques d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux, à savoir : la méthode sol-gel, la condensation sous gaz inertes, le dépôt de plasma, le procédé hydrothermal, et le broyage mécanique à haute énergie [3, 4].

Le principal avantage de l'utilisation de broyage mécanique est dû à sa capacité à produire de grandes quantités (de quelques centaines de mg jusqu'à des tonnes) de matériau à l'état solide avec les mêmes propriétés physiques [5]. Le processus de broyage conduit à un raffinement considérable de la taille des poudres à des échelles nanométriques en raison d'un niveau élevé de déformation plastique [4].

Les matériaux nanocristallins Co-Ni représentent un sujet d'intérêt croissant dans le domaine des matériaux magnétiques en raison de leurs propriétés physiques améliorées par rapport à celles des matériaux conventionnels cristallins, et offrent par conséquent une grande variété d'applications [6].

Les films Co-Ni sont largement utilisés dans les applications de protection et de revêtement décoratif, mais la majorité d'entre eux exigent une résistance à la corrosion et à la chaleur, notamment les turbines à gaz des avions, les centrales électriques à turbine à vapeur, les applications médicales, les systèmes d'énergie nucléaire, les industries chimiques et pétrochimiques. En outre, les films Co-Ni devraient présenter une plus grande résistance à la corrosion que les films Ni-Fe [7].

Le but de cette étude est de suivre le mécanisme de mélange atomique des poudres de  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  en fonction du temps de broyage avec d'une autre manière que celle étudié dans l'original [8].

Tandis que, les données brutes d'origine ne sont pas disponibles, les données numériques peuvent être extraites uniquement du graphique. La récupération des valeurs numériques exactes des

données est généralement un processus fastidieux et sujet aux erreurs. Pour faciliter cette tâche fastidieuse de récupération de données, de nombreux outils de numérisation ont été développés au fil des ans, mais cette tâche reste ardue et exposé aux erreurs. WebPlotDigitizer a été développé pour faciliter l'extraction de données facile et précise. Celui-ci est distribué gratuitement en tant que logiciel open source et depuis sa création en 2011 [9].

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, microstructurales des poudres nanostructurées ( $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ ) élaboré par broyage mécanique à haute énergie

Ce manuscrit est structuré en une introduction générale et deux chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique, assez générale sur les nanomatériaux et leurs méthodes d'élaborations. Un état de l'art sur les propriétés physiques des trois systèmes étudiés : les binaires Co-Ni est bien détaillé. Le deuxième chapitre (1<sup>er</sup> partie) est consacré à la description de la méthode d'élaboration, des échantillons ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations. Dans le 2<sup>ème</sup> partie, nous présentons les résultats relatifs à l'étude de l'évolution structurale, morphologique, des alliages ( $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ ) en fonction de temps de broyage (0, 3, 12, 24 et 48h). Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

### Références bibliographiques

- [1] D. Vollath, Nanomaterials, An introduction to synthesis, properties and application, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [2] A.I. Gusev, A.A. Rempel, Nanocrystalline materials, Cambridge international science publishing, 2004.
- [3] C.C. Koch, Nanostructured Materials, 2nd ed., William Andrew, USA, 2007.
- [4] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Prog. Mater. Sci. 46(2001)1–184.
- [5] N.Bensebaa, S.Alleg, F.Z.Bentayeb, L.Bessais, J.M.Greeneche, Microstructural characterisation of Fe–Cr–P–C powder mixture prepared by ball milling, J. Alloys Compd. 388 (2005) 41–48.
- [6]. O. Renata. T. Andrea. K. Daniel. G. Miriam, R.M. Smith, Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys, J. Appl. Electrochem. (2006) 36:957–972
- [7]. E. Gomez, J. Ramirez, E. Vallés, Electrodeposition of Co–Ni alloys. J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 71
- [8]. N. Loudjani, N. Bensebaa, L. Dekhil, S. Alleg, J.J. Sunol, Structural and magnetic properties of Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> powder mixtures, J. Mag. Mat. 323 (2011) 3063–3070
- [9]. Ankit Rohatgi. WebPlotDigitizer User Manual Version 4.6. November 22, 2022.

---

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX

---

*Dans ce chapitre à caractère bibliographique, nous présentons de façon générale, une synthèse concernant les matériaux nanostructurés, leur classification et leurs principales propriétés spécifiques ainsi que, leurs nombreuses applications et les grandes approches d'élaboration des nanomatériaux. Ensuite, les procédés de fabrication par différentes voies seront répertoriés notamment la voie mécanique (broyage à haute énergie). Une description détaillée des phénomènes induits lors du broyage haute énergie de poudres est également illustrée suivie d'une description des différents types de broyeurs et présenter les alliages Co-Ni Les aspects métallurgiques et les propriétés rapportées dans la littérature sont notamment indiqués*

## I.1. Les nanomatériaux

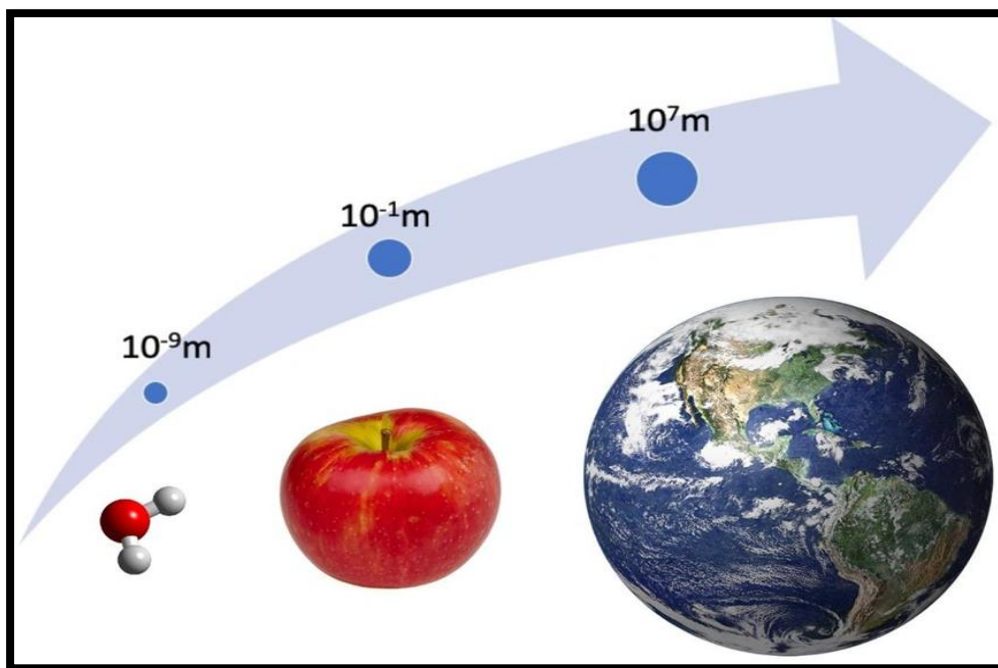
### I.1.1. Nanoscience :

La nanoscience est l'étude des phénomènes et du traitement des matériaux à l'échelle atomique, moléculaires et macromoléculaire où les propriétés diffèrent considérablement de celles à plus grande échelle. [53,63]

### I.1.2. Nanotechnologie :

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire qui reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent, plus précisément, l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. [56]

Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences c'est à dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule. [60]



**Figure I.1.** Ordre de grandeur d'une molécule, d'une pomme et de la planète Terre. [14]

Selon la déclaration publiée par National Science and Technology Council des États-Unis (NSTC, 2000) qui déclare que la nanotechnologie est : « L'essence de la nanotechnologie est la capacité de travailler au niveau moléculaire, atome par atome, pour créer de grandes structures avec une régulation moléculaire essentiellement nouvelle. L'objectif est d'utiliser ces propriétés en contrôlant les structures et les dispositifs aux niveaux atomique, moléculaire et super moléculaire et en apprenant à fabriquer ces dispositifs et à les utiliser efficacement ». Il s'agit de la conception, de la caractérisation, de la production et de l'application de Structures, d'appareils et de systèmes en contrôlant la forme et la taille à l'échelle

Nanométrie. [20]

### I.1.3. Les nanomatériaux :

Les nanotechnologies reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent l'ensemble des techniques qui permet de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique [51], l'échelle au quelle la matière acquiert de nouvelles propriétés (physiques, chimiques, ...) Qu'améliore les caractéristiques de matériau fabriquer. [41]

Les nanomatériaux sont des matériaux dans lesquels un paramètre au moins de la microstructure est de l'ordre du nanomètre (inférieur à 100 nm). [15]

La limite à 100 nm repose sur le fait que dans un matériau massif, la fraction volumique des atomes dans les joints de grains devient non négligeable à partir de cette limite. [50,41]

Ainsi, la grande fraction des atomes d'un nanomatériau est présente dans les joints de grains, alors, les nanomatériaux représentent une classe de matériaux avec propriétés spécifiques par rapport à celles des matériaux conventionnels.

Les nanomatériaux peuvent se présenter sous forme de phases cristallines (monophasées ou polyphasées), quasi-cristallines ou amorphes. Ils peuvent être aussi des métaux, des céramiques, des polymères ou des composites. Plusieurs applications ont immergé pour ces matériaux à titre d'exemples : les revêtements résistants à la corrosion, les catalyseurs, les convertisseurs, les têtes d'enregistrement et de lecture magnétique, les couches géantes magnétorésistantes, les composants des micro-ordinateurs et aussi en secteur biomédical [1].

Ce sont des matériaux constitués de nano-objets qui présentent des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique. Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels. L'unité de référence du monde des nanotechnologies est donc le nanomètre (nm). [15]

Le terme nano (du grec Nanos qui signifie « nain ») est un préfixe, qui placé devant une unité la divise par le facteur  $10^{-9}$ . Un nanomètre correspond donc à un milliardième de mètre ; en pratique, il indique une petitesse extrême à tel point d'ailleurs qu'une nanostructure doit être agrandie plus de 10 million de fois avant que nous puissions apprécier aisément ses détails minutieux à l'œil nu. [42]

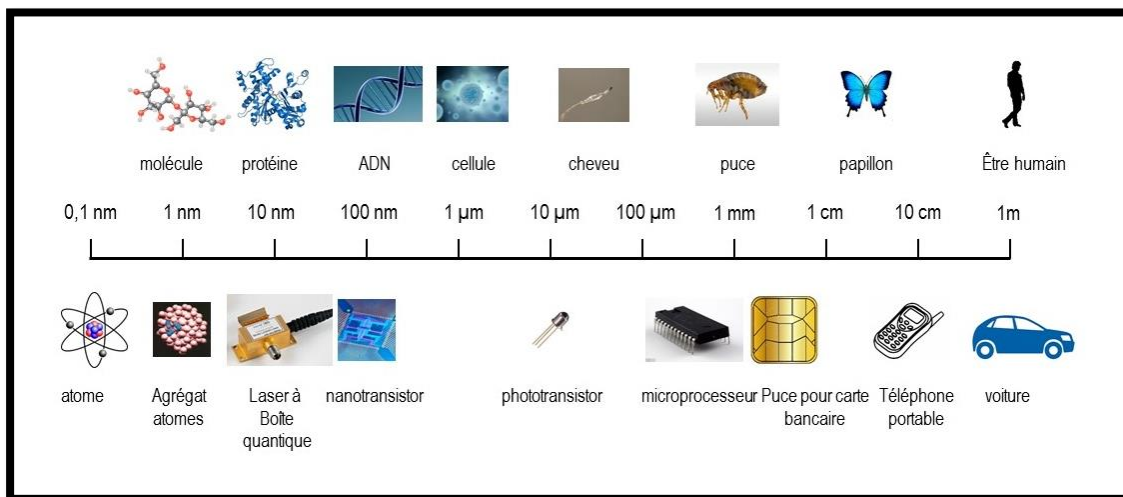
Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau » :

- La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la

répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. [43,62]

Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . [2]

- Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. [49]



**Figure I. 2.** Illustration de l'échelle nanométrique

#### I.1.4. Structure et classification des nanomatériaux :

L'une des caractéristiques importantes des nanomatériaux est le grand rapport surface/volume. Cette large fraction d'atomes et leurs fines tailles et formes leur confèrent des propriétés différentes de celles des matériaux conventionnels. [43]

Dans les joints de grains, les atomes sont très peu organisés contrairement aux matériaux à grains micrométriques où les atomes obéissent à une organisation cristallographique bien défini. Le nombre d'interfaces orientées aléatoirement dans un matériau nanocristallin de taille égale à 10 nm est de l'ordre de  $6 \times 10^{25}/\text{m}^3$  et par conséquent, une fraction considérable des atomes se trouve confinée dans ces interfaces. La diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la fraction volumique dans les joints de grains qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de 50, 30 et 3% pour des tailles de grains de 5, 10 et 100 nm respectivement. [50]

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les joints de grains pour comprendre et améliorer les diverses propriétés des matériaux et ceci par le contrôle des interfaces présente dans le matériau polycristallin et par l'augmentation de la fraction d'interfaces dans le matériau par la réduction de la taille des grains. [1]

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation :

- ✚ **Matériaux de dimension 0** : les clusters d'atomes sous forme dispersée, aléatoire ou organisée.
- ✚ **Matériaux de dimension 1** : matériaux avec une structure lamellaire comme les nanofils ou les nanotubes.
- ✚ **Matériaux de dimension 2** : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- ✚ **Matériaux de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés. [50,44]

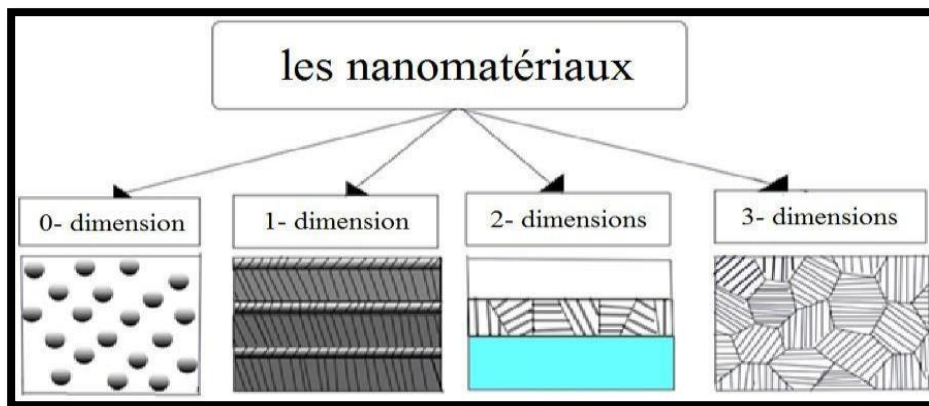


Figure I.3. Différentes classes des nanomatériaux. [39]

**I.1.5. Classification des nanomatériaux :**

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux

- ✚ Les nano-objets
- ✚ Les matériaux nanostructurés [3,53].

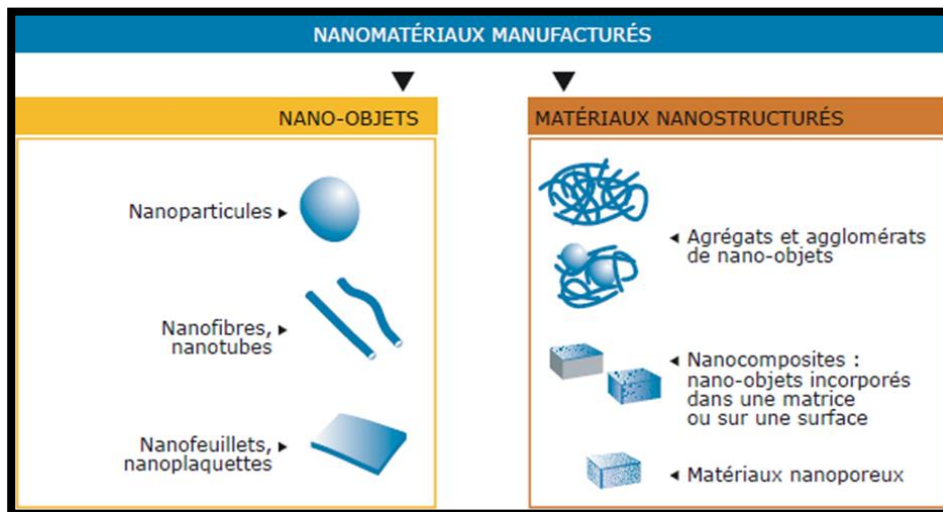


Figure I.4. Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1[4]

**I.1.5.1. Les nano-objets :**

Les nano-objets sont des matériaux dont une ou deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 nm et 100 nm. [54]

On distingue trois catégories de nano-objets :

- ✚ Les nanoparticules
- ✚ Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets
- ✚ Les nanofeuillets, nanoplats ou nanoplaquettes. [41,63]

#### **I.1.5.2. Les matériaux nanostructurés :**

Les matériaux nanostructurés sont des nanomatériaux qui renferment une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

Cette famille de matériaux nanostructurés englobe plusieurs catégories parmi lesquelles nous distinguons :

- ✚ Les agrégats et agglomérats de nano-objets
- ✚ Les nano-composites
- ✚ Les matériaux nanoporeux
- ✚ Nanomatériaux manufacturés...etc. [3]

#### **I.1.6. Propriétés des nanomatériaux :**

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés physiques, mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différant parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente [1].

##### **I.1.6.1. Propriétés physiques :**

La réduction de la taille des grains jusqu'à des dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme les dislocations, les jonctions triples et les joints de grains, rend possible la compréhension et la maîtrise des phénomènes inexplicables à une échelle supérieure à 100 nm. La présence d'une importante proportion d'atomes dans les interfaces modifie la structure des matériaux nanocristallins et par conséquent, l'ensemble de leurs propriétés physiques [1].

##### **I.1.6.1.1. Energies et diffusion :**

Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux sont essentiellement gouvernées par les joints des grains. Les énergies de surface ne sont plus négligeables vis-à-vis des énergies de volume

Les énergies d'activation de la diffusion dans les nanocristaux sont environ trois fois plus faibles que celles dans les cristaux micrométriques. Ainsi, à cause de la grande mobilité aux joints, la croissance des grains se fait à des températures relativement faibles mais la présence

d'impuretés limite cette croissance par effet d'ancrage des joints, ce qui entraîne une réduction de leur énergie et de la force motrice thermodynamique de la croissance des grains. L'augmentation de la diffusivité peut avoir un effet significatif sur les propriétés mécaniques telles que la superplasticité, l'habilité de doper efficacement les nanomatériaux à des températures plus ou moins basses et surtout le pouvoir de synthétiser des matériaux contenant des éléments immiscibles à des températures plus basses que celles requises pour les matériaux à gros grains. Ceci est dû à l'augmentation de la limite de solubilité à l'état solide. L'élévation de la diffusivité est souvent attribuée à la présence de la porosité dans les échantillons consolidés [1].

#### **I.1.6.1.2. L'expansion thermique :**

Ce coefficient des matériaux nanocristallins est plus grand que celui des matériaux à des grains micrométriques à cause du grand volume interfacial présent dans les nanomatériaux. En effet, la mesure de la valeur du coefficient thermique du Cu nanocristallin, de taille de grain égale à 8 nm préparé par condensation sous gaz inerte, est de l'ordre de  $31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; cette valeur égale deux fois celle du cuivre monocristallin. Pour le Ni nanocristallin électrodéposé, le coefficient d'expansion thermique est presque le même que celui du nickel polycristallin dans le domaine de température 140-500 K. [43]

#### **I.1.6.2. Propriétés mécaniques :**

Les propriétés mécaniques des nanomatériaux peuvent être affectées par les jonctions triples, les pores et les impuretés.

##### **I.1.6.2.1. La dureté :**

La réduction de la taille des grains affecte fortement les propriétés mécaniques. L'augmentation de la dureté a été observée dans les nanomatériaux préparés par mécanosynthèse et par électrodéposition. Pour le cuivre et le palladium nanocristallin, préparés par condensation, dont les tailles des grains varient entre 3 et 50 nm, la dureté a augmenté d'un facteur de 2 à 5 fois. [56]

##### **I.1.6.2.2. La ductilité :**

L'intérêt porté aux nanomatériaux réside dans la possibilité de combiner une résistance mécanique et une ductilité élevées ; cette combinaison ouvrirait des perspectives intéressantes en termes de formabilité ou d'application sous contrainte. Afin d'associer ces deux propriétés, il faut une modification microstructurale des matériaux préparés qui vise l'influence de la nature des joints de grains sur la ductilité et une répartition bimodale de la taille des grains qui permet, également, de retarder l'apparition de la striction. [44]

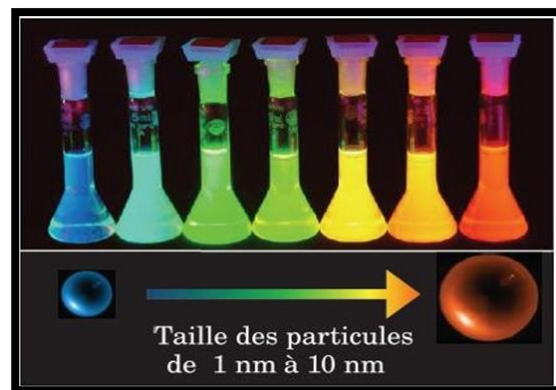
#### **I.1.6.3. Propriétés magnétiques :**

Les propriétés magnétiques des solides cristallins sont dépendantes de plusieurs paramètres tels que la composition, la texture cristallographique, les contraintes internes, l'anisotropie de forme des grains ainsi que la distribution de leurs tailles. Un changement important a été observé dans le comportement magnétique des matériaux nanocristallins [1].

#### I.1.6.4. Propriétés optiques :

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau.

La réduction de la taille d'un objet semi-conducteur ou métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparée à celle du massif. Par exemple, le confinement électronique tridimensionnel dans les nanostructures semi-conductrices conduit à des états électroniques discrets et donc à des propriétés optiques spécifiques (figure I.5) [22]



**Figure I.5.** Couleur d'émission(luminescence) de nanocristaux semi-conducteurs en fonction de leur taille (typiquement de 1 nm à 10 nm). [22]



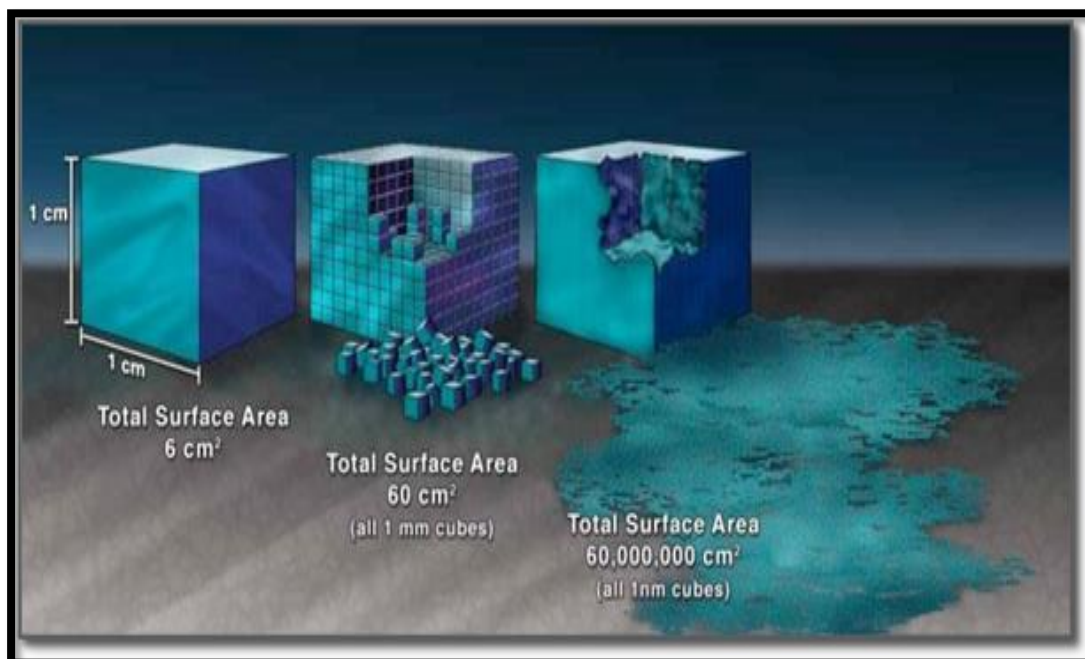
**Figure I.6.** Utilisation des propriétés optiques des nanoparticules il y a plusieurs siècles. (a)- Le vitrail en rosace de la cathédrale Notre Dame de Paris. (b)- La coupe de Lycurgue dont la couleur change selon d'où elle est éclairée. [14]

### I.1.6.5. Propriétés morphologiques et structurales :

Les propriétés structurales des matériaux peuvent changer lorsque leur taille diminue. En effet, le rapport surface-volume, augmente et joue un rôle prédominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son milieu environnant. A l'échelle nanométrique, on observe généralement une contraction du paramètre de maille à (c.-à-d. une diminution des distances inter-atomiques par rapport à celles du massif) et une transition de phase structurale. [14]

De même, l'énergie de surface devient de plus en plus importante et peut entraîner un changement de structure cristallographique des particules pour laisser le système dans un état énergétique plus favorable (c.-à-d. avec une énergie surfacique plus faible). Ainsi, des métaux tels que le molybdène, le tungstène ou le tantale de structure cubique centré (cc) à l'état massif adoptent une structure cubique faces centrées (cfc) pour des tailles inférieures à une certaine taille critique. [22]

Une autre particularité de l'échelle nanométrique est que la surface totale des objets, ainsi que le rapport entre la surface et le volume des objets nanoparticulaires, vont créer une différence de réactivité par rapport à l'échelle macroscopique. La proportion d'atomes directement présents en surface d'un matériau est largement supérieur à l'échelle nanométrique : « dans un centimètre cube de matière, un atome sur 10 millions se trouve à la surface, mais dans un nanomètre cube, près de 80 % des atomes se situent à la surface ». [14]



**Figure I.7.** Augmentation de la surface relative d'un matériau nanostructuré. [14]

Ces atomes affleurant rendent la surface plus réactive grâce aux interactions possibles avec une proportion bien supérieure d'atomes de l'objet, ce que l'on peut illustrer avec la figure I.7

ci-dessus, la surface d'un cube d'1cm de côté est de  $6 \text{ cm}^2$ , mais s'il est découpé en cubes de 1nm de côté, la surface développée est alors de  $60.106 \text{ cm}^2$ . Le rapport entre la surface et le Volume ou le poids est déterminant dans de nombreux comportements d'un objet, notamment sa capacité à flotter et à se déplacer dans un liquide ou un gaz. [61]

### I.1.7. Domaines d'application des nanomatériaux :

La nanotechnologie a connu une révolution qui a permis de résoudre beaucoup de problèmes de notre monde afin d'avoir une meilleure vie. Cette révolution a permis un développement industriel, ainsi que l'élaboration de nombreux systèmes de transformations et de productions. [2].

Le tableau ci-dessous illustre quelques domaines d'applications des nanomatériaux [21,50,63].

**Tableau I.1 :** Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultrarésistants...
Construction	Ciments autonettoyants et antipollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	DéTECTEURS d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...

## I.2. Méthodes de production des nanomatériaux :

En fonction des propriétés physiques souhaitées, la taille, la forme et l'organisation des nano-objets sont des paramètres importants à contrôler. Les diverses techniques d'élaboration de nano-objets sont classiquement classées en deux catégories (figure I.8) l'approche top-down et l'approche Bottom-up. Dans cette section, nous présentons brièvement ces deux approches et certaines des méthodes d'élaboration de nano-objets utilisées de nos jours en précisant leurs spécificités et leurs limites. [22,60]

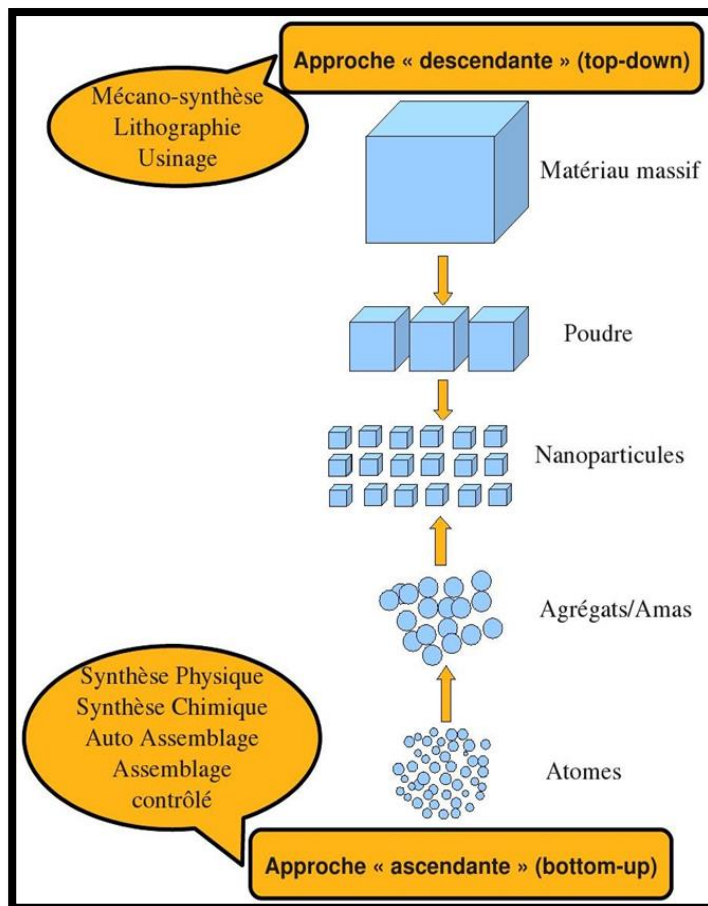
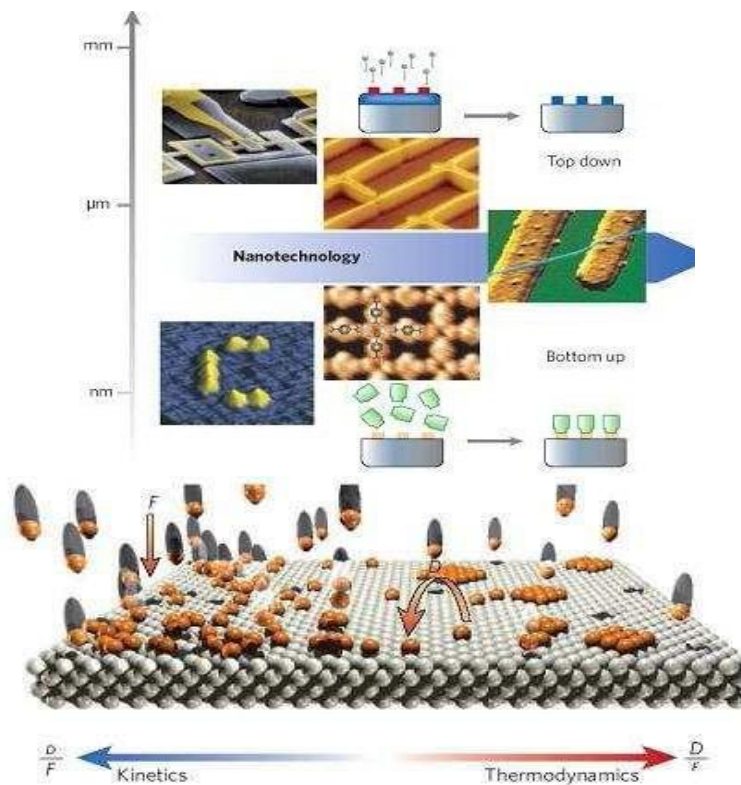


Figure I.8. Les deux approches des nanomatériaux manufacturés. [25]

### I.2.1. Approches « Botton up » et « Top down » :

De nombreuses techniques permettent de fabriquer des nanomatériaux. A cette fin, plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des particules pour les systèmes dispersés et les grains pour des matériaux massifs. Deux grands types d'approches sont différenciés :

L'approche « Botton up » et l'approche « top down ». Dans ces approches, des méthodes sont fondées sur des transformations de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide supercritique ou d'un état solide. On trouve dans ces transformations des principes chimiques et/ou physiques : réaction chimique, transformation de phase, phénomènes diffusionnels, sollicitation mécanique, force d'adhésion et phénomène d'encombrement stérique (auto-organisation) et le couplage de plusieurs phénomènes comme les transformations chimiques et l'auto arrangement (matériaux hybrides organique- inorganique). Il existe également des techniques de contrôle direct de l'état nanométrique, c'est-à-dire une fabrication contrôlée de nano-objets par assemblage à l'échelle atomique grâce à des techniques utilisant les microscopes à force atomique ainsi que la fabrication de nano-objets ou de séries de nanoplots utilisant les techniques de la microélectronique : électrolithographie puis dépôt de matière par jet moléculaire. [48]



**Figure I.9.** Illustration des approches « bottom-up » et « top down ». [22]

Les deux approches tendent à converger en termes de dimension des domaines nanométriques. L'approche « bottom up » paraît plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architectures et de contrôle de l'état nanométrique (taille, dispersion de taille, positionnement des molécules, des phases). L'approche « top down » permet d'obtenir des quantités de matières plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat (dispersion de taille, défauts structuraux, phases hors équilibres). [55]

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories :

- ✚ Élaboration par voie physique
- ✚ Élaboration par voie chimique
- ✚ Élaboration par voie mécanique. [7]

### I.2.2. La voie physique :

- ✚ L'évaporation/condensation,
- ✚ L'ablation laser,
- ✚ La décharge électrique,
- ✚ Les flammes de combustion,
- ✚ La pyrolyse laser,
- ✚ Les micro-ondes,
- ✚ L'irradiation ionique ou électronique,

- ✚ La décomposition catalytique,
- ✚ Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Déposition), etc. [21]

### I.2.3. La voie chimique :

- ✚ Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Déposition),
- ✚ Les réactions en milieu liquide : Co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- ✚ Les réactions en milieu solide,
- ✚ Les fluides supercritiques avec réaction chimique,
- ✚ Les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc. [21]

### I.2.4. La voie mécanique :

- ✚ Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
- ✚ La consolidation et la densification,
- ✚ Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc. [21]

## I.3. Le Broyage à haute énergie :

### I.3.1. Introduction :

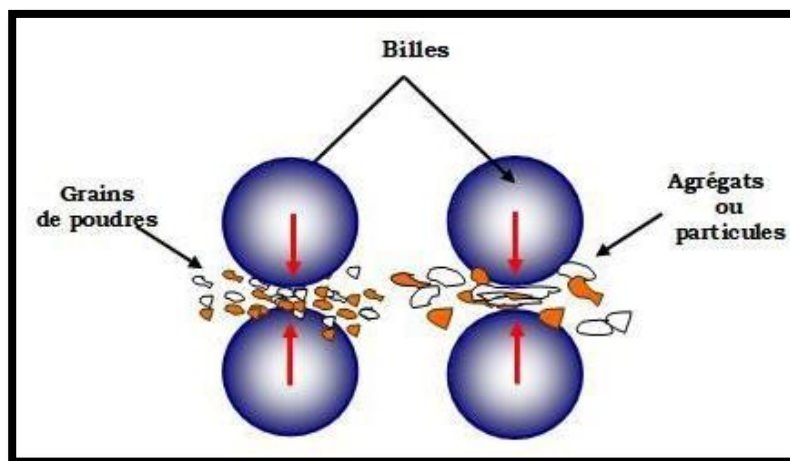
Le broyage à haute énergie est un procédé mécanique de traitement des poudres métalliques ou céramiques par chocs violents sur les particules de poudres afin de modifier leurs caractéristiques physiques, mécaniques ou chimiques. Dans la littérature, on peut distinguer deux principaux types de processus de broyage. Le premier est un broyage mécanique (Mechanical grinding) destiné à réduire la taille des particules et/ou cristallites des poudres métalliques, d'alliage métallique ou céramiques par suite aux déformations et fragmentations qu'elles subissent. [49] Ce procédé permet d'obtenir, au bout de durées de broyage relativement courtes, des poudres nanostructurées. Le second procédé est la mécanosynthèse (Mechanical alloying) dont le principe consiste à broyer, suffisamment longtemps avec une énergie suffisante, le mélange de deux poudres de natures chimiques différentes. Au cours du processus de broyage, la diminution de la taille des particules et des domaines monophasés et le mélange continu et intime de ces phases conjugués à l'élévation de la température favorise l'interdiffusion des éléments chimiques en jeu et permet la synthèse d'une nouvelle phase. [48]

La mécanosynthèse a été développée par Benjamin et al. Dans les années 70 dans le but d'élaborer de superalliages à dispersion d'oxydes(ODS). A partir des années 80, cette technique a permis la synthèse d'une grande variété de phases d'alliages en équilibre ou hors équilibre. Ces phases sont essentiellement

Des alliages amorphes des alliages à structures cristallines désordonnés, des solutions solides sursaturées et des composés quasi-cristallins. [8,59]

### I.3.2. Principe :

Le broyage mécanique haute énergie est, principalement, une technique de déformation des matériaux. Dans la préparation de ces matériaux, on introduit la poudre dans une ou deux jarres avec des billes qui serviront au transfert d'énergie. Une fois scellé et maintenu en place dans un système mécanique capable de conférer aux jarres un mouvement selon les trois directions de l'espace, le système est mis en marche pour des périodes de temps Variables. Le déplacement des jarres, selon chacune des directions de l'espace, va donner aux billes une énergie qui, lors des collisions, sera absorbée par la poudre. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudre sont écrasés (figure I.10). Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture. [49,15]

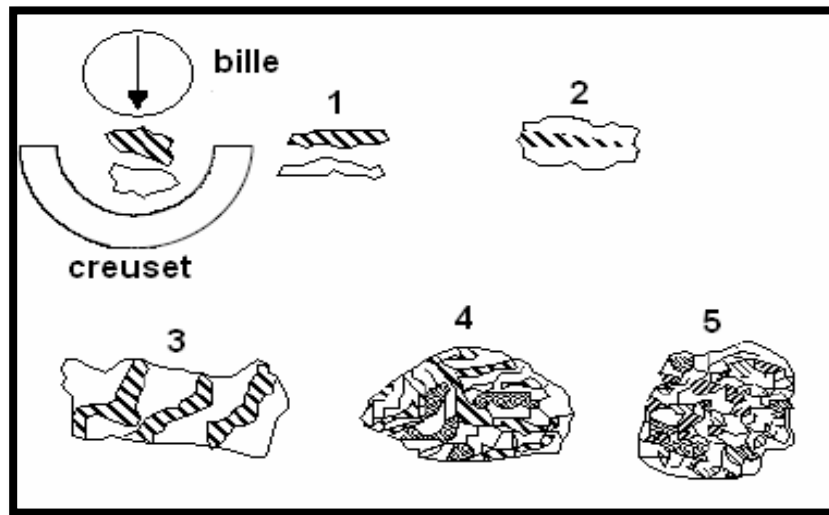


**Figure I.10.** Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques.

[24]

Ceci va entraîner des modifications importantes dans la composition et la structure même de la poudre. De façon générale, les phénomènes de transformation qui produisent dans le mélange de poudres peuvent être classés en cinq catégories :

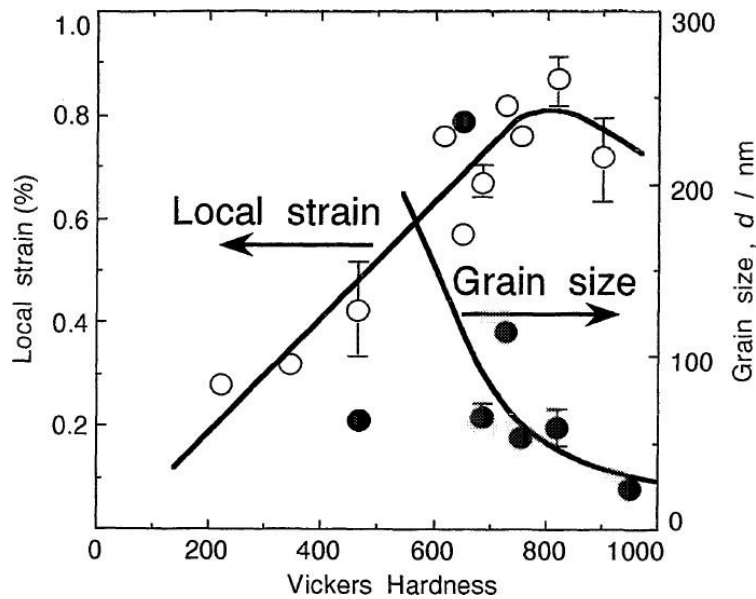
- ✚ Soudure à froid de la poudre (1)
- ✚ Formation d'une structure lamellaire (2)
- ✚ Diffusion des éléments d'une phase dans l'autre (3)
- ✚ Homogénéisation (4)
- ✚ Réduction de la taille des cristallites. (5)



**Figure. I.11** : Schéma du principe de broyage à haute énergie : évolution du mélange de deux poudres A (blanc) et B (hachuré) montrant les phénomènes de déformations plastiques (1, 3), fractures (1, 2) et collages (2, 3). [40,59]

Le broyage mécanique haute-énergie conduit sans difficulté à l'obtention de poudres nanostructurées constituées de grains orientés différemment et d'une forte proportion de joints de grains due à la taille finale des grains. Cette dernière dépend beaucoup plus des constantes mécaniques caractéristiques du matériau que des conditions de broyage (énergie, rapport masse billes/poudre...). Ces paramètres influencent généralement la cinétique et éventuellement l'épaisseur des joints de grains qui est typiquement d'une à quelques couches atomiques. [24]

Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément, ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage et, d'autre part, un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne pourra être libérée que lors de recuits post-broyage. Lorsque la taille limite de grains est atteinte, le taux de déformations diminue légèrement du fait des recombinaisons des dislocations lors de la phase de désorientation des (sous)-grains les uns par rapport aux autres, puis se stabilise (Figure I.3.1.2.b). [1]



**Figure I.12.** Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de broyage, de la taille moyenne des grains (●), et du taux de déformations (○) du fer pur broyé dans un broyeur planétaire. [1]

### I.3.3. Mécanismes de formation :

D'une manière générale, on peut classer les phénomènes de transformation qui surviennent dans la poudre en 4 stades (figure I.13).

#### a) -stade primaire :

Pendant les premières heures de broyage, on observe des lamelles alternées des éléments de départ. La taille des particules peut varier de quelques microns à 100 $\mu$ m. Les éléments de départ peuvent être identifiés dans le composé formé grâce à la dominance du phénomène de fracture. [24]

#### b) -stade intermédiaire :

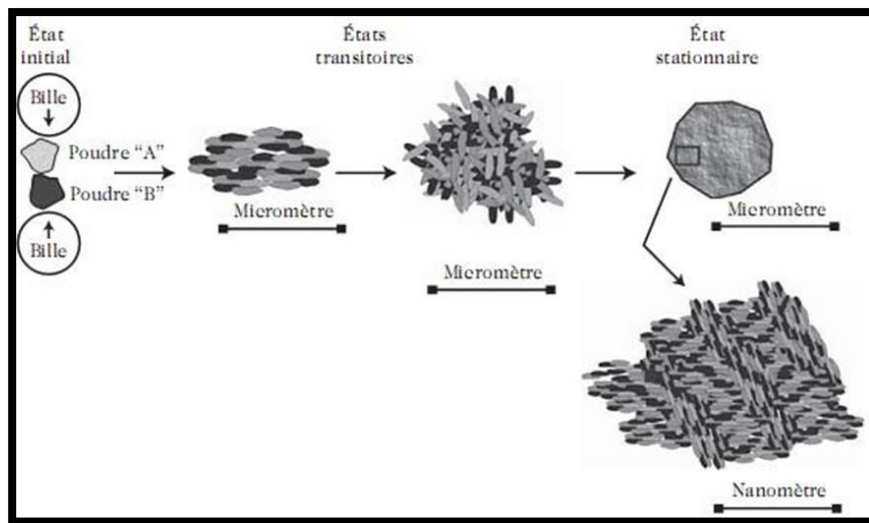
Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage devient plus importante et les particules de poudre sont de plus en plus fines. Les éléments solutés commencent à se dissoudre dans la matrice. L'augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température locale favorise la formation des régions de la solution solide. [44]

#### c)-stade final :

Durant ce stade, la structure lamellaire disparaît définitivement et la microstructure des particules est plus ou moins homogène à l'échelle macroscopique. Le mélange final possède alors une composition proche de celle de départ et ceci grâce à l'homogénéité de la composition chimique des particules. En outre, la dureté des particules de poudre atteint un état de saturation. [15]

#### d)-stade complet :

Les particules de poudre formées durant ce stade présentent une structure métastable extrêmement déformée et la composition de l'alliage est similaire à celle du mélange de départ. [44]



**Figure I.13.** Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.

[24]

### I.3.4. Les différents mélanges de poudres :

#### I.3.4.1. Mélanges de poudres ductiles- ductiles :

C'est la combinaison idéale des matériaux pour la mécanosynthèse. D'après Benjamin (1976), pour réussir à réaliser un alliage par mécanosynthèse, il est nécessaire d'avoir au moins 15% d'un composant ductile. En effet, le phénomène soudage à froid ne peut se produire si les particules ne présentent pas un caractère ductile. Il est constaté qu'au début du broyage, les particules s'aplatissent et forment des structures lamellaires des métaux constitutifs. Au fur et à mesure que la durée du broyage augmente, l'épaisseur des lamelles décroît et le phénomène de soudure devient très compliqué : plutôt que de garder un aspect linéaire, on observe des soudures de formes aléatoires et les particules ne présentent aucune préférence particulière quant à l'orientation des lamelles alternées. A ce stade, l'alliage commence à se former suite à la diffusion, favorisée par une importante élévation de la température et une diminution des distances de diffusion (distantes interlamellaires). [44]

#### I.3.4.2. Mélanges de poudres ductiles-fragiles :

Les alliages traditionnels à dispersion d'oxyde tombent dans cette catégorie puisqu'ils impliquent la dispersion des oxydes fragiles dans des matrices ductiles. Au début du broyage, les particules ductiles s'aplatissent tandis que les particules fragiles se fragmentent. Avec l'augmentation de la durée de broyage, les fragments de particules céramiques tendent à s'insérer et s'emprisonner dans les particules ductiles. Au bout de longues durées de broyage, les particules fragiles se dispersent dans la matrice si

Elles sont insolubles dans celle-ci, la matrice et c'est le cas des alliages ODS. Dans le cas où la phase fragile est soluble dans la matrice, l'alliage se forme entre les composants ductiles-fragiles et il y aura une possibilité d'obtenir une homogénéité chimique ; ce qui est le cas du mélange de zirconium pur (ductile) avec des particules intermétalliques NiZr<sub>2</sub>. [8]

#### **I.3.4.3. Mélanges de poudres fragiles-fragiles :**

Du fait du caractère réfractaire de certains matériaux fragiles, il est très peu probable de produire un alliage en partant d'un mélange de poudres fragiles- fragiles. Ceci à cause de l'absence d'un constituant ductile permettant le phénomène de soudure à froid. La formation d'un « alliage » s'avère donc difficile, voire à écarter. Cependant, des alliages peuvent se former dans des systèmes fragiles-fragiles grâce à un apport énergétique par activation thermique comme c'est le cas dans les systèmes Si-Ge et Mn-Bi [46, 47]. D'un autre côté, le broyage de mélanges intermétalliques fragiles a permis de synthétiser des phases amorphes [48]. A un certain avancement de l'effet broyage, à savoir la diminution de la taille de grains, les particules les moins dures se comportent comme des particules ductiles. Ce phénomène, dit « limite de fragmentation », fait que le composant le plus dur s'incruste dans le composé le moins dur. [44]

#### **I.3.5. Les paramètres du broyage :**

Deux types de paramètres peuvent influencer la nature d'un produit obtenu par mécanosynthèse :

##### **✚ Les paramètres contrôlables :**

- Type de broyeur
- Le rapport massique bille/poudre
- L'intensité de broyage, nature des poudres
- L'énergie du broyeur
- Le nombre Le diamètre et la masse des billes
- Le volume et le diamètre des jarres
- La vitesse de broyage

##### **✚ Les paramètres incontrôlables :**

- La température
- Atmosphère de broyage
- La contamination. [39]

#### **I.3.5.1. Le broyeur :**

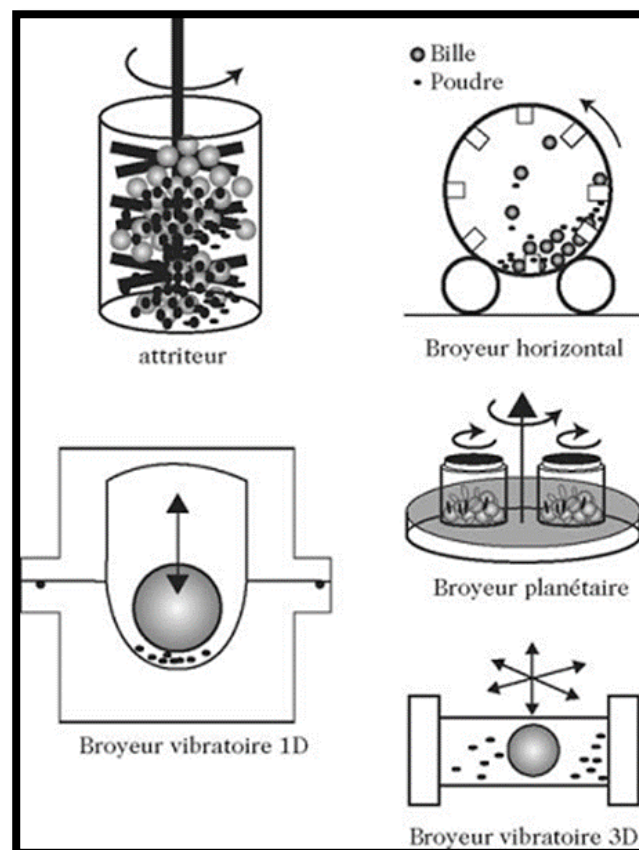
Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à

une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par chocs. [47]

Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de l'intensité de broyage. Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs. [49]

Les trois types de broyeur de laboratoire (ils permettent de fabriquer au maximum quelques dizaines de grammes) les plus courants sont les broyeur planétaire, attriteurs et vibratoires. [48]

Le plus utilisé des broyeurs vibratoires est le SPEX 8000. Il agit, d'un mouvement de plus haute fréquence, la charge constituée des billes et de la poudre dans trois directions orthogonales. Ce broyeur présente l'avantage de produire des poudres nanocristallines dans un temps relativement court. Pour le broyeur vertical à billes, tel l'attriteur, les billes et la poudre sont placées dans une cuve verticale, le mouvement des billes est assuré au moyen de palettes horizontales qui brassent la charge. La capacité des broyeurs attriteurs utilisés varie entre 4 et 400 dm<sup>3</sup>. Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement des jarres par rapport au disque qui est identique à celui des planètes. Leur capacité est comprise entre 10 et 250 cm<sup>3</sup>. [1]



**Figure I.14.** Différents types des broyeurs : attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire. [1]

**I.3.5.2. Nature des poudres :**

La structure, la taille et la forme des particules de poudre du produit final sont fortement liées aux caractéristiques du mélange de poudres initiales, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie ou la dureté dont va dépendre la déformation subie (élastique, plastique) et la composition du mélange initial. Ainsi, il est plus facile d'élaborer des alliages à partir des éléments de propriétés voisins plutôt qu'à partir des éléments de propriétés complètement différentes. [39]

**I.3.5.3. L'énergie du broyeur :**

Elle diffère d'un broyeur à un autre. En effet un broyeur à haute énergie permet l'aboutissement rapide du Processus de broyage. Parmi les broyeurs les plus énergiques, citons le cas des broyeurs planétaires et des Vibro-broyeurs.

Plus la fréquence des chocs de broyage et la vitesse moyenne du mouvement des billes à l'intérieur des jarres sont élevées, l'énergie de broyage est élevée et le rendement meilleur. [48]

**I.3.5.4. Le rapport masse billes/masse poudre :**

Le rapport massique bille/poudre est une variable très importante dans le processus de broyage. Ce rapport peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. De manière générale, un rapport de 10/1 est le plus employé surtout qu'il s'agit d'un broyage dans une petite jarre de capacité (30 à 100 cm<sup>3</sup>). Cependant pour des broyeurs de grandes capacités tels que l'attriteur, le rapport massique doit être plus élevé ; il varie de 50/1 à 100 /1.

Vu que l'énergie de broyage est proportionnelle aux efforts appliqués et à leur fréquence (nombre de collisions par unité de temps), plus le rapport masse des billes/masse de poudre est élevé et plus le temps nécessaire pour obtenir le produit final est moindre. [47]

**I.3.5.5. L'intensité de broyage :**

L'intensité de broyage a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "instrumentés" (afin de pouvoir régler l'intensité de broyage), dans le cas où le broyage n'agit que par chocs. (Dans le cas où il agit par frottements, la cinématique du système est beaucoup plus compliquée.) Il s'agit, d'une part, de deux broyeurs planétaires, les "Pulverisette 5" et "Pulverisette 7", qui ont été rebaptisées G5 et G7 après avoir été instrumentées, d'autre part, d'un broyeur à vibrations verticales, la "Pulverisette 0", que l'on nommera par la suite P0, et qui fut également instrumentée. Ces trois broyeurs ont donc été légèrement modifiés, entre autres en étant reliés à des boîtiers électroniques, afin de pouvoir maîtriser tous les paramètres nécessaires au calcul de l'intensité de broyage. [1]

**I.3.5.6. La température de broyage :**

La température du broyage est un autre paramètre important déterminant l'évolution du processus de broyage puisque des phénomènes de diffusion sont impliqués dans la formation des phases. L'augmentation de la température au cours du broyage résulte essentiellement de l'élévation de la température locale au niveau des particules, des surfaces des billes et de la paroi de la jarre de broyage.

La diffusion des éléments au cours du broyage étant favorisée par une réduction des distances de diffusion et par une élévation de la température, les nouvelles phases apparues au bout d'une certaine durée de broyage présentent des tailles de cristallites très faibles. L'élévation de la température mène à une augmentation de la taille des cristallites suivie d'une diminution des contraintes résiduelles au niveau des phases nouvellement formées et de leurs solubilités à l'état solide. [8]

#### **I.3.5.7. La contamination :**

La contamination, notamment par des agents à l'état gazeux et ceux provenant des billes et jarres de broyage, constitue le souci majeur dans l'élaboration de matériaux par mécanosynthèse. La réduction continue de la taille des particules, engendrant ainsi une importante augmentation de la surface spécifique de la poudre, fixe davantage les agents contaminants. De plus, la fragmentation des particules engendre l'apparition de nouvelles surfaces qui se trouvent directement en contact avec ces agents contaminants.

Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination d'une poudre, on peut citer l'intensité de broyage, l'atmosphère de broyage et la nature des équipements de broyage (billes, jarres). [49]

#### **I.3.5.8. La durée de broyage :**

La durée de broyage est un paramètre important car il est caractéristique de l'énergie totale de broyage communiquée à la poudre. D'après ce qui est spécifié plus haut, l'influence de cette durée de broyage dépend en outre du type de broyeur utilisé, c'est-à-dire de la fréquence et de l'intensité des chocs, du rapport de masse bille/poudre ainsi que de la température de broyage. Ainsi, les durées de broyage sont fixées en fonction de chaque combinaison des paramètres ci-dessous. Notons par ailleurs qu'un accroissement de l'effet de la contamination et la formation de phases indésirables (oxydes ou autres) sont favorisés si le broyage est effectué pour des durées plus élevées que les durées suffisantes. [46]

#### **I.3.5.9. Atmosphère de broyage :**

L'une des limitations du broyage mécanique réside dans les risques de contamination associés à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière qui peuvent être arrachées aux outils de broyage (jarres et billes) au cours des chocs. Pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire, on utilise des outils de nature comparable à celle des mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants sous atmosphère non réactive

(Ar, He) ou sous vide secondaire. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse non neutre (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc...) afin de faire réagir le matériau avec celle-ci ; on parle alors de "broyage réactif". [47]

### I.3.6. Types de broyeurs :

Différents types de broyeurs à haute énergie sont utilisés dans l'industrie et la recherche. Ils diffèrent par leur capacité, leurs efficacités de broyage et leurs options liées aux éventuels systèmes de refroidissement, de chauffage, de contrôle de l'atmosphère, etc. [8]

#### I.3.6.1. Le broyeur attriteur :

Le broyeur attriteur est un broyeur dans lequel une grande quantité de poudre peut être broyée (de 0,5 jusqu'à 40Kg). Il est considéré comme un broyeur à faible énergie contrairement aux autres broyeurs. [52]

Le broyeur attriteur est composé d'un réservoir stationnaire muni d'une tige centrale verticale sur laquelle des baguettes d'aciers sont soudées horizontalement et tournant à des vitesses peuvent atteindre 250 tr/min (Figure I. 15). Le mouvement de rotation des tiges horizontales confère aux billes de broyage des mouvements aléatoires à des degrés de liberté relativement faibles puisque ces billes sont constamment en contact et se gênent mutuellement. La faible taille des particules fait qu'elles ont tendance à remonter en surface tandis que le mouvement des billes et l'existence de volumes libres entre elles fait que les particules ont tendance à descendre vers le bas du broyeur. Le choix judicieux de la vitesse de rotation du broyeur permet d'aboutir à une répartition optimale de la poudre dans l'espace de broyage et améliorer le rendement. Notons que le broyage de la poudre dans ce cas se fait uniquement par frottement des billes sur les particules de poudre et que l'énergie de broyage due aux chocs (contraintes de compression sur les particules) sont relativement faibles [8] La température moyenne du creuset peut atteindre 150°C. [40]

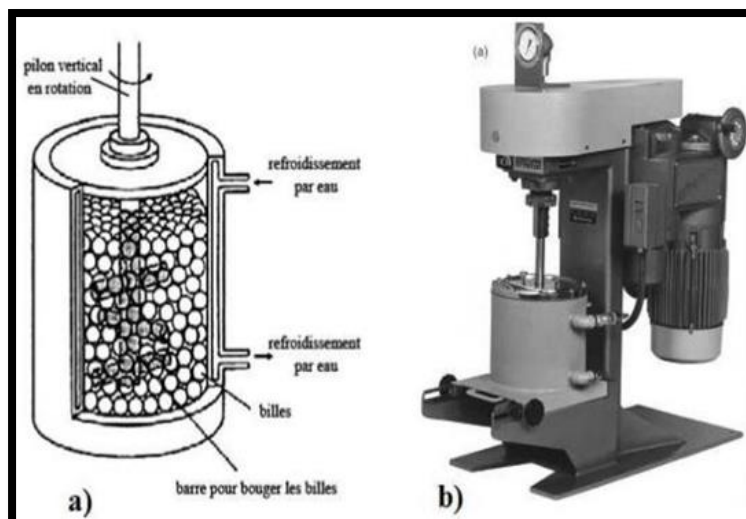


Figure I.15. a) broyeur attriteur b) principe de fonctionnement modèle 1-S. [9]

### I. 3.6.2 Broyeurs vibratoires :

Les broyeurs vibratoires (vibro-broyeurs) disposent d'une ou de plusieurs jarres animées de mouvement vibratoire suivant une, deux ou trois dimensions de l'espace (Fig. I. 16). Les jarres contenant la poudre et les billes de broyage communiquent à ces dernières l'énergie de broyage qui se traduit par des mouvements fréquentiels à trois degrés de liberté [52]. Le mouvement vibratoire à haute fréquence, généralement à plus de 20Hz, dans toutes les Directions de l'espace provoque de violents chocs entre les billes et entre celles-ci et les parois de la jarre. Vu son meilleur rendement, notamment dans les processus de mécanosynthèse, le broyeur dont le mouvement de la jarre est tridimensionnel est le plus utilisé. [8] l'élévation locale de température peut atteindre 200°C. [40]



Figure I.16. Broyeur vibrant Spex 8000. [24]

### I. 3.6.3. Broyeurs planétaires :

Comme son nom le suggère, un broyeur « planétaire » se caractérise par sa constitution et par le mouvement relatif de ses parties constitutives. Comme le montre là (Figure I. 17) illustrant deux types de broyeurs planétaires, une ou plusieurs jarres de broyage sont disposées sur un plateau métallique tournant à grande vitesse dans un sens donné. Lors de ce mouvement du plateau, les jarres tournent autour d'elles-mêmes dans un sens qui peut être le même que celui du plateau ou dans le sens contraire. Les forces centrifuges qui s'exercent sur les plateaux combinés aux forces qui s'exercent sur les billes à l'intérieur des jarres produisent des efforts de compression, d'attrition, de cisaillement ainsi que des chocs sur les particules de poudre. Les vitesses de rotation du plateau et des jarres ainsi que le sens de chaque mouvement déterminent la nature des contraintes mécaniques prédominantes que subissent les particules de poudre. [52,15]

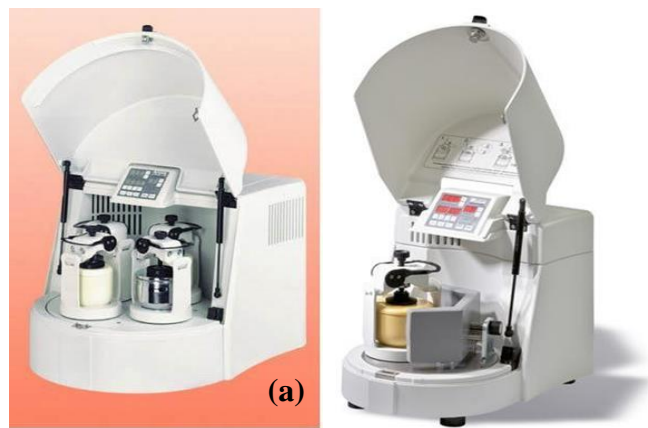


Figure I. 17. Exemple de broyeurs planétaires P5 (a) et MiniMill 2 (b). [8] [57]

La température moyenne des jarres est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes ; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300°C. [40]

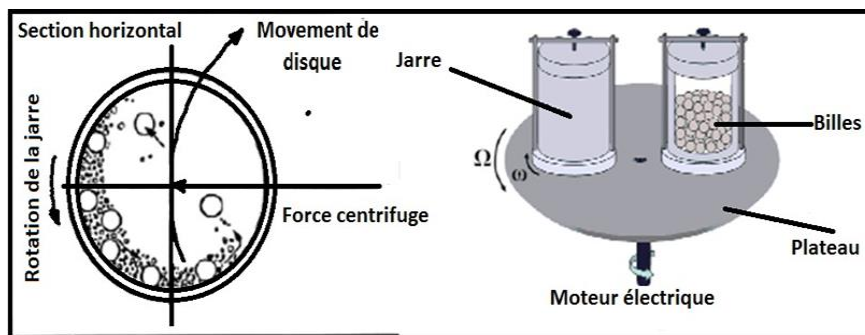


Figure I.18. Broyeur planétaire. [9]

**I. 3.6.4 Broyeur horizontal :**

Dans tel type de broyeur les poudres et les billes (on utilise parfois des barreaux à la place des billes), sont mise dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre en général. Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inferieur à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Voir la (figure I. 19). Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre d'une tonne avec un ajout de 106 billes (avec une masse de 10 tonnes). Cependant, ce broyeur est aussi bien adapté à la production industrielle que pour la recherche et développement.

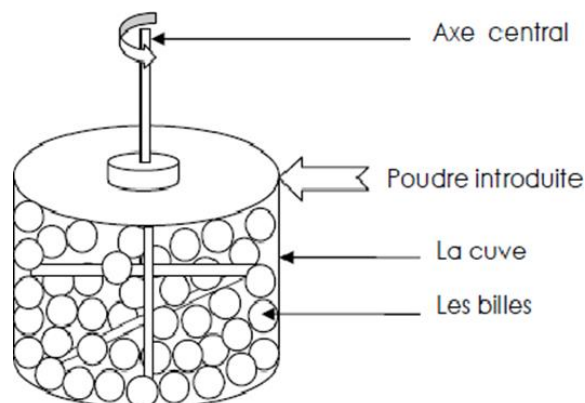


Figure I.19. Schéma d'un broyeur horizontal. [39]

### I. 3.6.5 Broyeur à tambour tournant ou broyeur à boulets :

Ces broyeurs sont des tambours tournants cylindriques à axe horizontal (figure I.20) Contint des billes ont généralement un diamètre de 6 à 25 mm ; en utilisant un adjuvant destiné à empêcher l'agglomération par soudage et limite l'oxydation. [46]

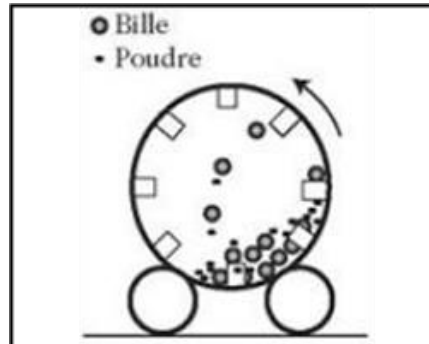


Figure I.20. Broyeur à tambour tournant. [46]

### I.3.7. Les avantages de la mécanosynthèse :

Le processus broyage à haute énergie présente plusieurs avantages associés :

L'homogénéité de la poudre fine est indépendante de la taille initiale de la poudre, ce qui évite les dangers des poudres fines.

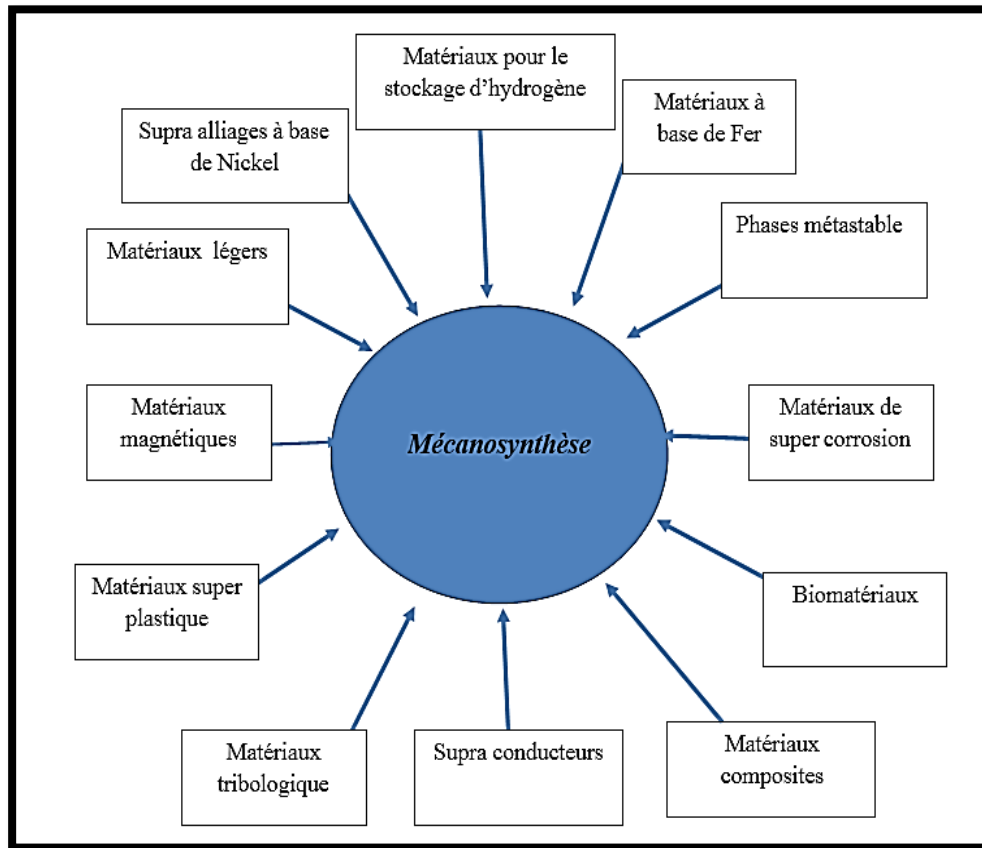
De fines dispersions homogènes peuvent être obtenues dans une granulométrie de 1  $\mu\text{m}$  ou moins à une concentration élevée d'éléments d'alliage sans occlusion d'air, à condition que suffisamment de poudre de métal ductile puisse être introduite.

Les temps de broyage sont réduits au 1/10 ou même moins par rapport à ceux requis dans un broyeur à boulets ou à galets conventionnel. [9]

Les techniques de métal liquide sont les plus pratiques et les moins chères pour développer un alliage. Mais dans le cas où il n'est pas possible d'obtenir un alliage homogène par ces techniques, la métallurgie des poudres est adoptée. La valeur du mécanosynthèse devient évidente lorsque des tentatives de fabrication d'un alliage ne peuvent pas être faites par ces voies conventionnelles. Si les deux métaux forment une solution solide, mécanosynthèse peut être utilisé pour accomplir la même chose à des températures plus basses. Si les deux métaux sont insolubles à l'état solide, c'est-à-dire les solides non miscibles (par exemple Cu-Fe) ou à l'état liquide : c'est-à-dire les liquides non miscibles (par exemple Cu-Pb), une dispersion extrêmement fine de l'un des métaux dans l'autre peut être obtenue. Le broyage à haute énergie représente un processus d'alliage à froid, il convient donc aux opérations dangereuses. Avec des précautions appropriées, même les matériaux inflammables volatils peuvent être manipulés en toute sécurité. [9]

Aujourd'hui, la mécanosynthèse a été utilisé pour développer des alliages à partir de liquides ou de solides non miscibles, dans des phases de fusion congruente, intermétalliques et

métastables, et a émergé et s'est développé en une technologie capable de fournir des matériaux PM uniques avec des propriétés cohérentes pour des applications haute performance sur une large gamme. Divers domaines d'application où la technologie mécanosynthèse a été utilisée sont illustrés dans la (figure I.21)



**Figure I.21.** Domaines d'application de la mécanosynthèse. [9]

### I.3.8. Les inconvénients de la mécanosynthèse :

Malgré les avantages et la simplicité mentionnée de la mécanosynthèse, la technique souffre de quelques problèmes. Ceux-ci peuvent être discutés en trois groupes, à savoir. [9]

#### I. 3.8.1. Contamination de poudre :

La contamination des poudres est une préoccupation. La petite taille des particules de poudre, la disponibilité de grande surface, et formation de nouvelles surfaces pendant le broyage contribue tous à la contamination de la poudre. Dans de plus, les conditions de fraisage (milieu de broyage, heure de mouture, intensité de mouture) et l'atmosphère sous laquelle la poudre est broyée également contribuent au niveau de Contamination. Dans de nombreux cas, en particulier lorsque des métaux réactifs comme le titane et le zirconium sont broyés, les niveaux de contamination sont élevés et non acceptable. Ces niveaux augmentent avec le temps de fraisage. Plusieurs méthodes ont été suggérées pour diminuer le niveau de contamination de la poudre, les plus efficaces semblent être : -

L'utilisation de métaux de haute pureté, - l'utilisation d'atmosphère de haute pureté, - utilisation de billes et de récipients même matériau qui est fraisé. [9]

### **I. 3.8.2. Contenu scientifique limité :**

La base scientifique de la mécanosynthèse a été pauvre. Bien que l'on sache que la technique fonctionne et donc est utile, on ne sait pas très bien comment et pourquoi la technique travaille. En effet, la mécanosynthèse est un processus stochastique complexe et le nombre de variables impliquées est trop grand. Parmi d'autres, ceux-ci incluent le type de moulin : taille, forme, et poids du milieu de broyage ; vitesse, angle et fréquence d'impacts mécaniques ; rapport pondéral bille/poudre ; atmosphère de fraisage sphère ; pureté, taille, forme et dureté des particules de poudre ; temps de fraisage ; température de broyage. [9]

### **I. 3.8.3. Applications limitées :**

Les applications industrielles de la mécanosynthèse ont été rares. Les applications les plus importants semblent représenter environ 350 t de SAO matériaux, 200 t d'alliage de brasure et 5 t de cible PVD alliages par an. Même si d'autres applications potentielles ont été suggérées, beaucoup d'entre elles n'étaient pas industrielles réalités. L'utilisation de réactions mécano-chimiques dans la production des métaux purs, alliages et composés, alliages d'obturation dentaire. Les métaux catalytiques, les pigments inorganiques et les engrais sont connus depuis un certain temps mais doivent être exploités plus loin. Identification de quelques applications devrait accélérer le rythme de croissance dans ce domaine. [9]

## **I.4 Généralités sur les alliages nickel cobalt :**

### **1.4.1. Le nickel :**

Le nickel dans l'environnement naturel représente 0.8 à 0.9% de la croûte terrestre. Sa couleur est gris blanc, dur à cassure fibreuse. Il est malléable, ductile. Parfois légèrement grisâtre, de densité 8,9. Sa masse atomique est de 58.70 g.mol<sup>-1</sup>. Son point de fusion est à 1455°C. Il existe sous deux variétés allotropiques, le Ni $\alpha$  hexagonale instable et le Ni $\beta$  cubique face centrée, variété la plus stable.

Ce corps cristallin de maille cubique est souvent déjà brillant, il possède un bel éclat brillant par polissage. Il fait partie du groupe des métaux non-ferreux, c'est un corps solide assez dur, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable, en particulier plus malléable que le cobalt. Pour le métallurgiste, les propriétés mécaniques du nickel sont voisines de celles du fer. Il se laminent et étirent en fils assez fins. Le nickel est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est ferromagnétique.

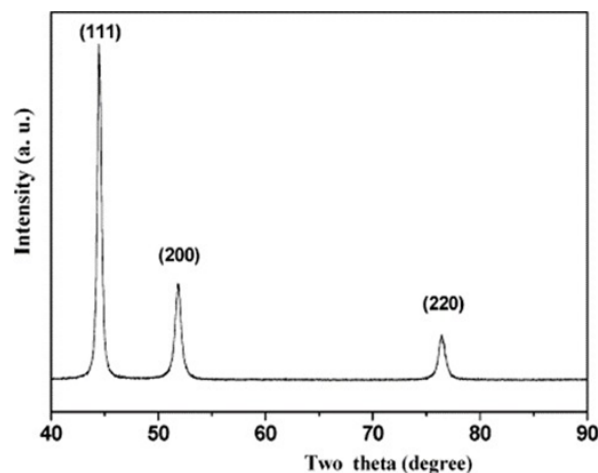
Le nickel est un métal de transition, il cristallise sous deux structures cristallographiques :

- Une structure cubique à faces centrées stable jusqu'à la température de fusion  $T_F = 1450^\circ\text{C}$ . Cette phase, de paramètre de maille  $a_{\text{Ni}} = 0.352 \text{ nm}$  et de groupe d'espace Fm-3m, est

ferromagnétique à température ambiante et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie  $T_c = 368 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Une phase de structure hexagonale compacte (HC) de groupe d'espace  $P63/mmc$ . Cette phase qui n'existe pas dans la nature apparaît à une température qui varie entre  $220$  et  $440^\circ\text{C}$  selon la vitesse de chauffage. Les paramètres de maille de cette phase sont :  $a = 0.2622 \text{ nm}$  et  $c = 0.4321 \text{ nm}$ . Le rapport  $c/a$  du Ni-HC est égal à  $1.729$ , il est  $6 \%$  plus élevé que la valeur idéale de  $1.633$  d'une structure hexagonale compacte. [10].

En 2004, H. Niu et al synthétisent par voie hydrothermale, des nanostructures de Nickel. Ils obtiennent une structure cubique à faces centrées, avec une taille de cristallites autour de  $25\text{nm}$  (Fig. I. 22). [11]



**Figure I.22** : Diffractogramme RX des poudres de Nickel. [11]

#### I.4.2. Le cobalt :

Le cobalt de structure électronique  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$  est le second élément du huitième groupe secondaire, ce métal de transition fait partie du groupe du fer. Le corps simple cobalt a des propriétés physiques assez voisines de celles du fer et du nickel. D'un point de vue chimique, il est moins réactif que le fer. Le cobalt est aussi un élément du groupe 9, dont les trois premiers Co, Rh et Ir constituent le groupe du cobalt.

Le cobalt assez peu malléable, de densité entre  $8,8$  et  $8,9$  à  $25^\circ\text{C}$  et de dureté  $5,5$ . Il est plus dur et plus cassant que le fer. Mais le métal pur est suffisamment ductile et malléable pour pouvoir être forgé, laminé à chaud et à froid, étiré en fil.

Il existe deux variétés allotropiques de cobalt. Le  $\text{Co}_\alpha$  est un cristal métallique de maille hexagonale, avec les paramètres  $a=2,507^\circ\text{A}$  et  $c=4,069^\circ\text{A}$ , de densité  $8,9$  à  $20^\circ\text{C}$ , le plus stable à température ambiante et le  $\text{Co}_\beta$  de maille cubique face centrée,  $a=3,544^\circ\text{A}$ , moins compacte et nettement moins stable en dessous de  $400^\circ\text{C}$ .

Le cobalt existe sous deux formes allotropiques : la structure hexagonale compacte, HC, à basses

Températures et la structure cubique à faces centrées, CFC, à hautes températures (Figure I.14). La température de transition HC - CFC est de l'ordre de 420°C. [10]

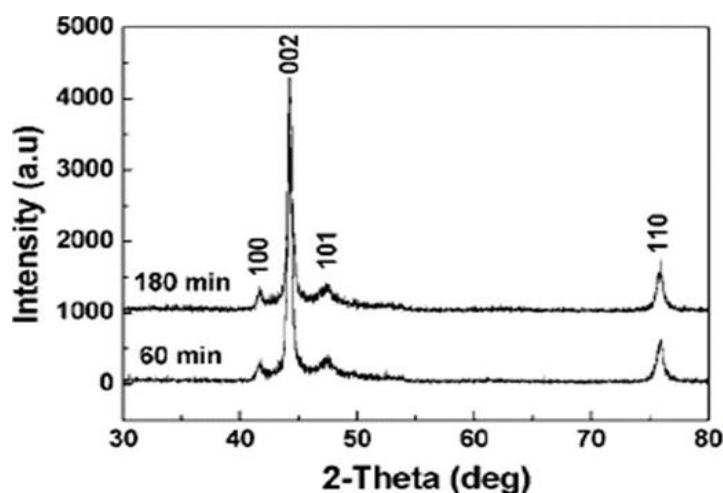
La transformation allotropique du cobalt CFC→HC par broyage mécanique a été déjà étudiée par plusieurs auteurs. Puisque la phase CFC du cobalt est stable à haute température (en dessus de 695 K) et pression.

Donc elle est métastable à température ambiante. La transformation inverse HC→CFC induite par broyage mécanique a été observée pour la première fois par Cardellini et Mazzone en 1993, quand le cobalt HC a été broyé dans un broyeur Spex 8000 avec des jarres et billes en acier dur. Ils ont proposé que la phase CFC a été formée suite à la contamination des poudres en fer à partir des outils de broyage. Cependant, Huang et Wu ont signalé qu'une certaine quantité de cobalt CFC pourrait également être obtenue après le broyage en utilisant des jarres et billes en agate.

Ils ont relié la formation de Co-CFC aux défauts structuraux produits dans la structure HC pendant le broyage. [10]

L-P. Zhu et al ont utilisé la méthode hydrothermale pour synthétiser des superstructures de Co. Des chlorures de cobalt sont utilisés comme précurseur auxquels ils ajoutent des citrates de sodium et du NaOH. Le mélange obtenu est réduit à l'hydrazine et recuit à 110°C

Pendant 1h dans un autoclave. Le diffractogramme des RX (Figure I. 23) montre une structure polycristalline hexagonale compacte avec une orientation préférentielle le long de l'axe. [11]



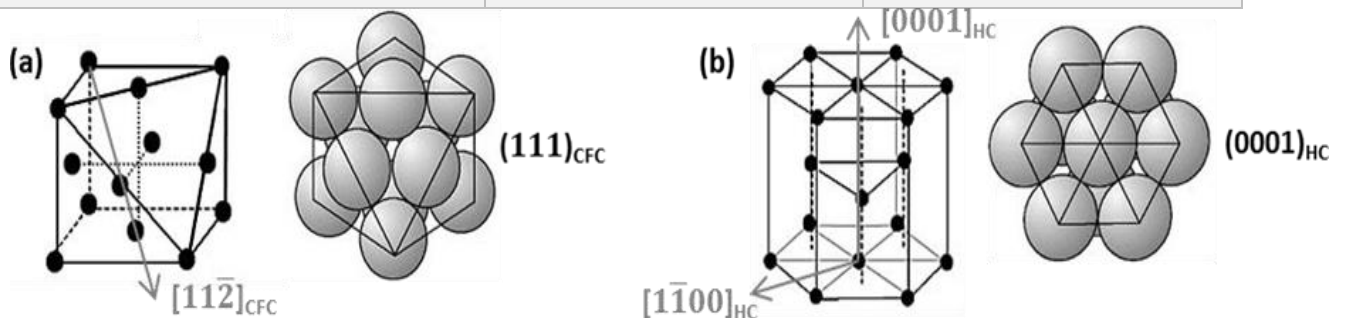
**Figure I.23 :** Diffractogrammes RX d'échantillons de Co préparés à 60 et 180 min. [11]

#### I.4.3. Données sur les métaux purs Co et Ni :

Dans la classification périodique des éléments le Ni et le Co se trouvent dans des positions successives impliquant des propriétés physiques et chimiques très ressemblantes. Le tableau I.2 regroupe les différentes constantes et propriétés de chaque élément. [11]

Le tableau I.2. Données sur les métaux purs Co et Ni

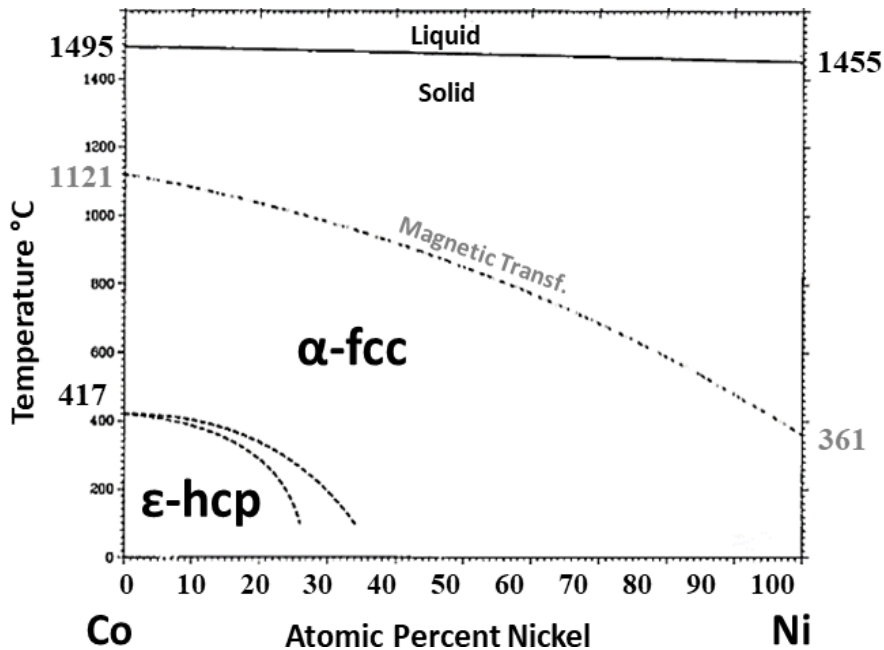
	Cobalt	Nickel
Solubilité	dans HCl + $H_2O_2$	dans $HNO_3$ , HCl + $H_2O_2$
Point de fusion (°C)	1495	1455
Point d'ébullition (°C)	2927	2913
Rayon métallique(Å)	1.26	1.24
Température de curie (°C)	1115	350
Aimantation à saturation (Emu/g)	162	54
Numéro atomique	27	28
Couleur	Blanc argenté, reflet gris	Blanc argenté, reflet gris
Configuration électronique	[Ar] 3d7 4s2	[Ar] 3d8 4s2
Masse molaire (g/mol)	58.93	58.70
Masse volumique (g/ml)	8.9	8.9
Résistivité électrique ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	6.24 (20 °C)	6.84 (20 °C)
Structure cristalline à $T_{\text{amb}}$ (298 K)	HC	CFC
Comportement magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique
Température de Curie TC (°C) [23]	1121	361
Module de Young (GPa)	209	200
Conductivité thermique (W/(m.K))	100	90.9



**Figure I.24 :** Représentation éclatée et compacte des structures (a) cubique faces centrées (CFC) et (b) hexagonale (HC). [12]

#### I.4.4. Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co :

Le diagramme de phases de l'alliage binaire  $Ni_xCo_{1-x}$  établi en 1983 par Nishizawa et Ishida Est présenté en Figure I. 25. Les alliages Ni-Co forment une solution solide de substitution en toutes proportions, c'est-à-dire qu'aucun composé intermétallique ne se forme quelle que soit la composition de l'alliage. Dans les années 60/70, il a toutefois été question de l'existence du composé  $CoNi_3$ . Finalement, les anomalies observées (notamment lors de mesures de résistivité électrique) pour la composition Ni-25Co sont probablement dues à un ordre à courte distance, qui, s'il existe, est très faible selon les mesures de Thompson par la technique de Mössbauer. [12]

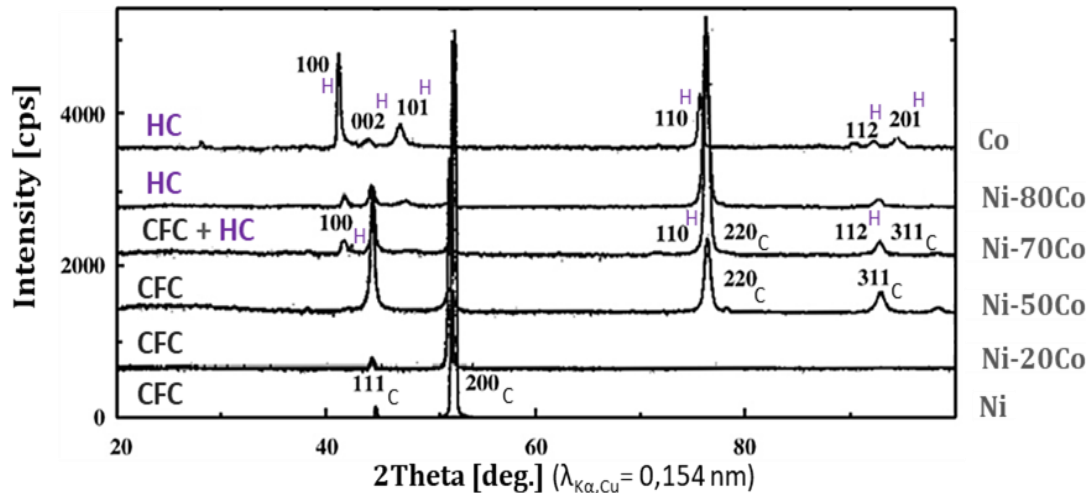


**Figure I.25.** Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co. [12]

Une transformation magnétique continue opère entre les TC des deux métaux purs, en dessous des quelles les alliages ont un comportement ferromagnétique. Un étroit fuseau de solidification de quelques degrés est présent sur toute la largeur du diagramme, tendu entre les TF des deux métaux. Entre le solidus et la température de transformation allotropique du cobalt ( $\sim 417$  °C), une phase CFC s'impose (phase  $\alpha$ ). L'ajout d'environ 35 %at Ni abaisse la température de transition structurale en dessous de  $T_{amb}$ . Ainsi, la phase HC (phase  $\epsilon$ ) est stable uniquement pour les compositions d'alliages les plus riches en cobalt (65 - 100 %at Co). Par ailleurs, le paramètre de maille augmente de façon linéaire avec le taux de cobalt. Les solutions solides Ni-Co obéissent à la loi de Vegard, qui veut que le paramètre du réseau  $a$  varie linéairement avec la composition. [12] selon :

$$a(Ni(1-x)Co_x) = (1-x)a(Ni) + xa(Co)$$

La Figure I.26 montre une caractérisation DRX d'alliages Ni-Co élaborés par Électrodéposition

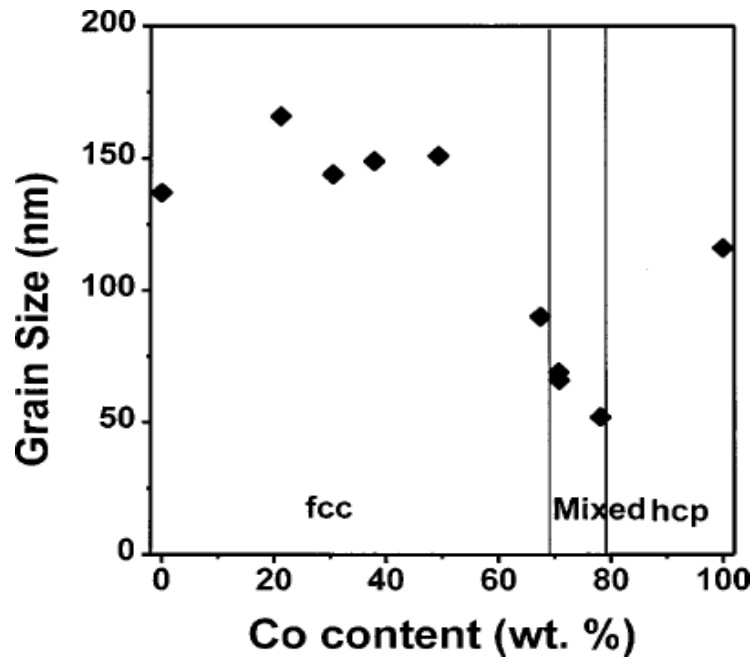


**Figure I.26.** Diffractogrammes d'alliages Ni-Co (0, 20, 50, 70, 80 et 100 %m Co) élaborés par électrodéposition dans un bain électrolytique contenant des sulfamates de nickel et de cobalt (PH 3) avec une densité de courant imposée de 15 mA/cm<sup>2</sup>. [12]

Les alliages présentent une unique phase CFC jusqu'à 50 %m Co. Les réflexions issues des plans caractéristiques (111), (200), (220), (311) sont respectivement observées à  $2\theta \approx 44^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $76^\circ$ ,  $92^\circ$ . Pour l'alliage Ni-70Co, une combinaison de structures CFC et HC est révélée avec l'émergence des pics (100), (110) et (112) relatifs à la structure hexagonale. Au-delà de 80 %m Co, une unique structure HC est visible, affirmée par la disparition du pic (200) propre à la structure CFC. L'étude complémentaire de Karpuz et al, qui porte sur des alliages Ni-Co élaborés dans des conditions très similaires, indique que la phase mixte (CFC + HC) apparaît en réalité vers 64 %m Co. [12]

#### I.4.5 Taille des grains :

N. V. Myung et K. Nobe ont étudié également la taille des grains des alliages Ni-Co préparés à partir des bains de chlorure avec différentes concentrations de cobalt comme le montre la (figure I. 27) ; la taille des grains était assez constante, la teneur en Co étant passée de 0 à 50 % Co. Cependant, la taille des grains a considérablement diminué dans la région de phase mixte (72-78% Co). Les dépôts de cobalt pur (hcp) avaient une taille des grains plus gros. Selon Bai et Hu au cours de l'électrodéposition, les ions Co(II) et Ni(II) réagissent avec l'ion OH<sup>-</sup>, entraînant la formation de mono-hydroxydes métalliques qui s'adsorbent sur la surface de dépôt. Normalement, en raison de la plus grande adsorption de Co(OH)<sup>+</sup>, la teneur en Co dans l'alliage était plus élevée, ce qui a conduit à la formation de gros grains et une structure fibrillaire (comme -Co). [13]



**Figure I.27.** Variation de la granulométrie des revêtements Ni–Co en fonction de cobalt. [13]

---

# CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

*Ce chapitre est consacré, dans une première partie, à la présentation de la méthode d'élaboration et de caractérisation des échantillons*

*Dans une seconde étape, nous parlerons d'abord des différentes techniques de caractérisation et d'analyse que nous avons utilisée pour une détermination structurale et morphologique « Classique » des poudres obtenues, principalement la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).*

**1<sup>ère</sup> Partie****II.1 Elaboration des nanomatériaux et techniques de caractérisation :****II.1.1 Préparation des échantillons :**

Le broyage mécanique est une technique très puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle atomique. Le processus de synthèse par broyage a été décrit comme étant une succession d'évènements au cours desquels les particules de poudres sont soudées, fracturées et ressoudées. Cela conduit à un mélange intime à une échelle extrêmement fine avec la possibilité de former une variété de phases à l'équilibre et hors équilibre entre autres les solutions solides sursaturées, les phases intermédiaires cristallisées et métastables et des phases amorphes. Les matériaux élaborés par broyage mécanique sont caractérisés par une matrice à taille de grains submicronique. Des renforts de taille nanométrique (borures, oxydes, carbures, etc.) peuvent être introduits dans le matériau soit par addition directe de poudre céramique soit par réaction avec un adjuvant. Le rôle des dispersoïdes est d'éviter le grossissement des grains à haute température.

**II.1.2. Méthode d'élaboration des poudres**

Les poudres élémentaires Co (taille des particule 1 $\mu$ m, la pureté est de 99.0%) et Ni (taille des particules entre 5  $\mu$ m, la pureté 99.7%) ont été broyés dans un broyeur planétaire « Fritsch P7 »

**Tableau II.1:** Paramètres impliqués dans le processus de broyage

Vitesse de rotation des jarres $\omega$ (tr/min)	400
Diamètre des billes (mm)	12
Nombre de billes	<b>5</b>
Rapport de masse billes/masse poudre	35 / 4
Durée de broyage (h)	0, 3, 12, 24, 48
Cycle de broyage	30 min de broyage pour 15 min de pause

**II.1.3. Description du broyeur Fritsch P7**

C'est un broyeur constitué d'un disque animé d'un mouvement de rotation avec une vitesse  $\Omega$ , sur lequel on dépose deux jarres tournant avec une vitesse  $w$ , dans le sens opposé du mouvement de disque. Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur les poudres dans ces jarres par des phénomènes répétés de soudage, de fracture et de dessoudage

des particules par une succession de chocs entre bille-poudre-bille et bille- poudre-paroi de la jarre ce qui permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastabl

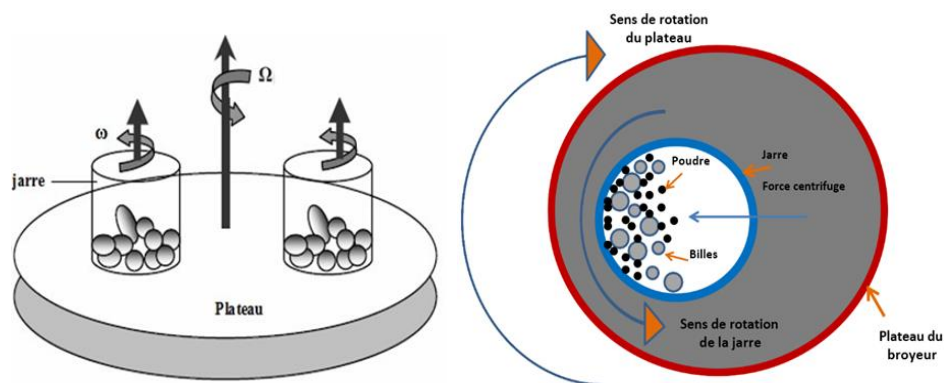
La conjonction de ces événements permet d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.

En effet, l'énergie d'impact des billes, lors du broyage, dépend essentiellement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau.

La vitesse du disque exerce une force radiale qui accentue la déformation. Pour notre étude, l'utilisation du broyeur planétaire P7 n'est pas fortuite car il est muni d'un index de rotation permettant de contrôler la vitesse de rotation. Plusieurs études ont été effectuées pour modéliser la fréquence de chocs. [57]



**Figure II.1.** Broyeur planétaire P7



**Figure II.2.** Principe de fonctionnement du broyeur planétaire

#### II.1.4. Description de la boîte à gants :

Une boîte à gants est une enceinte étanche en plexiglas transparente de forme rectangulaire qui permet des manipulations dans une atmosphère particulière pour éviter la contamination par oxydation de la poudre (Figure II.3). Elle comprend deux gants en caoutchouc montant jusqu'aux épaules, fixés à une des parois à travers deux orifices circulaires, qui servent à manipuler les jarres, elle est également munie d'une sortie reliée à une pompe pour provoquer un vide de  $10^{-3}$  mbar et une entrée pour injecter l'argon



**Figure II.3.** Boîte à gants

## II.2. Techniques de caractérisation des nanopoudres de Co-Ni

### II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, générés par une source et accélérés par un champ électrique pouvant varier de 1 à 40 kV

Est un microscope électronique à balayage comme schématisé sur la figure II.4, est essentiellement constitué :

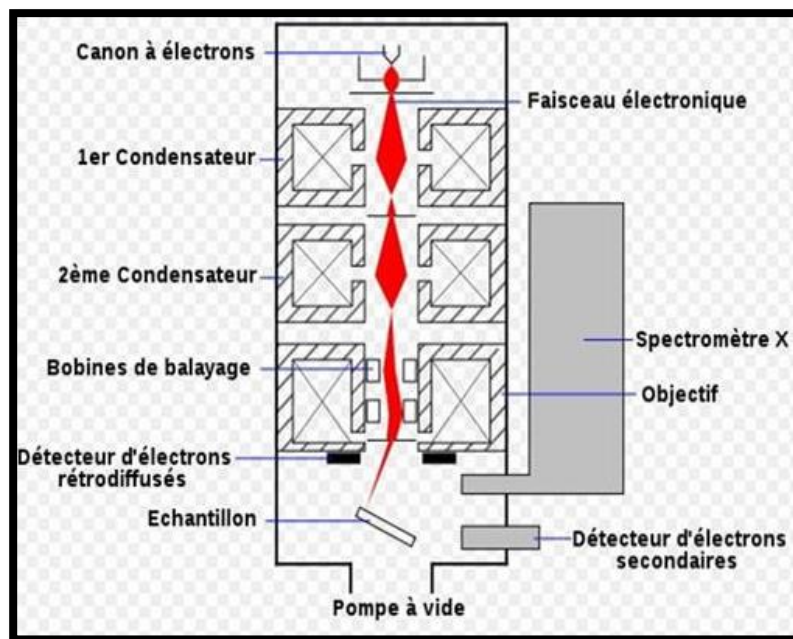
- ✚ D'un canon à électrons.
- ✚ D'une colonne maintenue sous vide secondaire.
- ✚ D'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs.
- ✚ D'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions.
- ✚ De détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
- ✚ D'un système de visualisation d'images.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue l'A la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif. [58]

Enfin, des bobines défléctrices déplacent le spot du faisceau électronique à la surface de l'échantillon.

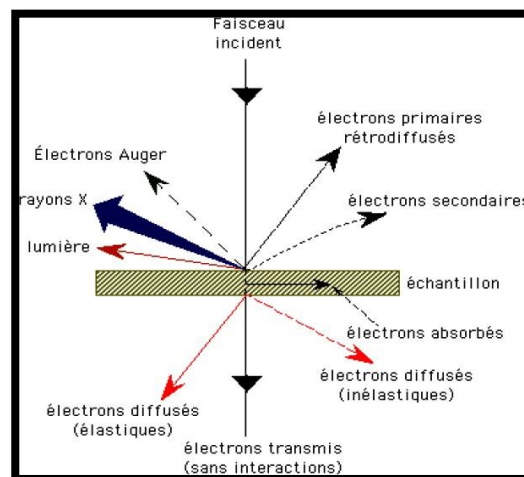
Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui

Explore la surface de l'échantillon en la balayant point par point et ligne par ligne. Le signal recueilli par le détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec le balayage du faisceau incident. Le canon à électrons focalisé sur le matériau par des lentilles et balaie la surface de l'échantillon à analyser lequel, en réponse, réémet certaines particules, rayonnements et électrons de différentes énergies. Des détecteurs permettent ensuite de les recueillir et de les analyser ainsi que de reconstruire une image de la surface. [35]



**Figure II.4.** Schéma représentatif d'un MEB équipé d'un détecteur EDS. [37]

La figure II.5 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.



**Figure II.5.** Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon. [36]

Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume ainsi créé dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, générant de nombreux phénomènes secondaires tels que la réémission d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, le courant induit, le potentiel électrique, l'élévation locale de la température et la vibration du réseau.

Le microscope électronique à balayage possède trois (03) types de détecteurs : un pour les électrons secondaires, un autre pour les électrons rétrodiffusés et un troisième pour les photons X.

Les émissions non détectées se dissipent sous forme de chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre. [32].

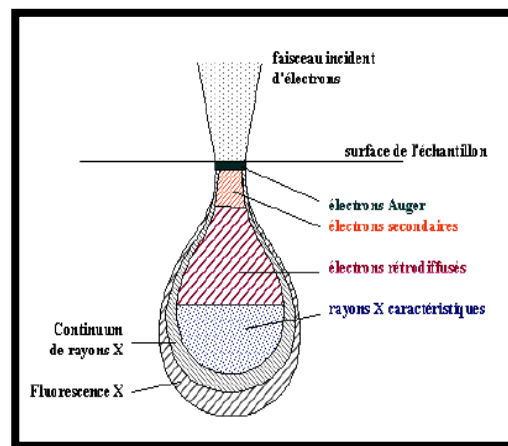


Figure II.6. Poire de diffusion. [38]

### II.2.2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h,k,l) appelés indices de Miller. [26]

Les changements structuraux et microstructuraux des mélanges de poudres broyées peuvent être suivis par la diffraction des rayons X. Ces changements proviennent de l'affinement des tailles des grains où on remarque l'élargissement des pics diffractés et de la formation d'une solution solide de substitution ou d'insertion par diffusion qui peut être détectés par le décalage des pics de Bragg ; ou bien, la formation des nouvelles phases qui se manifestent, sur les diffractogrammes des rayons X, par l'apparition des nouveaux pics de diffraction

Les changements structurels et microstructuraux dans les poudres broyées ont été caractérisés

par des mesures DRX sur le diffractomètre Siemens D500 dans une géométrie  $(\theta, 2\theta)$ . Le type de radiation mise en jeu dans ce diffractomètre est de type anticathode en cuivre; avec une longueur d'onde  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$



Figure II.7. DRX diffractomètre Siemens D500

### II.2.3. Le principe de la diffraction des rayons X :

Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux. Ainsi, en éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, (figure. II.8), on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est-à-dire l'angle de diffraction  $\theta$ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant, cet angle vérifie la relation de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Où  $d_{(hkl)}$  est la distance interréticulaire (distance entre deux plan successifs de la même famille d'indices  $(hkl)$ ),  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,  $n$  un nombre entier représentant l'ordre de la réfraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X (de l'ordre des distances interatomiques). [26]

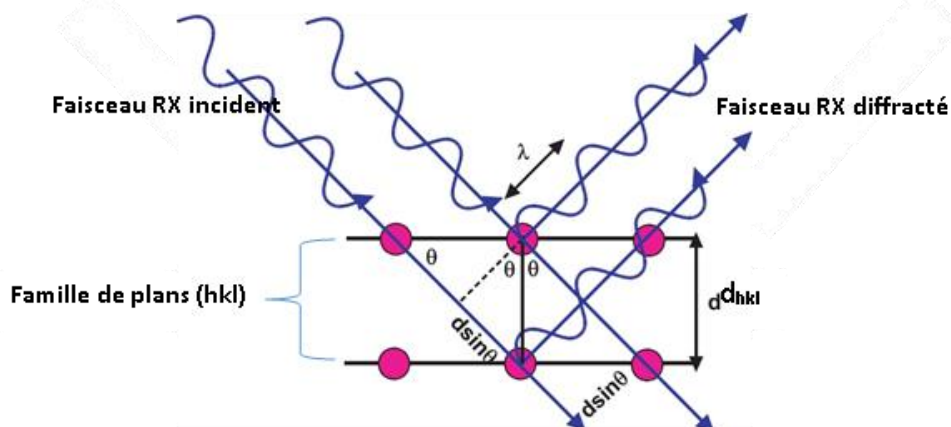


Figure II.8. Diffraction d'un faisceau de RX par une famille de plans  $(hkl)$ . [29]

### II.2.3.1. Calcul du paramètre de maille

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plane  $d$  dans l'espace réciproque. Ces plans parallèles sont indexés par trois coordonnées  $(h,k,l)$  dans l'espace défini par les axes cristallographiques.

Pour les symétries cubiques, la relation reliant les distances inter réticulaires des plans  $(hkl)$  aux paramètres de maille cristallographiques est la suivante :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$d_{hkl}$  : Distance réticulaire.

$a$  : paramètre de maille. [10]

La combinaison de cette relation avec l'équation de Bragg donne (1) et (2) [29] :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} \quad (3)$$

### II.2.4. Les différents effets susceptibles d'entraîner un élargissement des pics de Bragg

Dans un spectre de diffraction des rayons X, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de microdistorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution de Dirac. Dans le cas des microdistorsions, c'est une variation des distances interréticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale  $h$  du profil d'une raie de diffraction peut donc être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon ( $f$ ) et à l'instrument ( $g$ ).

$$h \text{ expérimental} = f \text{ taille} * f \text{ distorsion} * g \text{ instrument} \quad (4)$$

Comme le montre l'équation (4), la détermination de la valeur réelle de la taille des cristallites nécessite la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction et donc une déconvolution de la fonction expérimentale  $h$ .

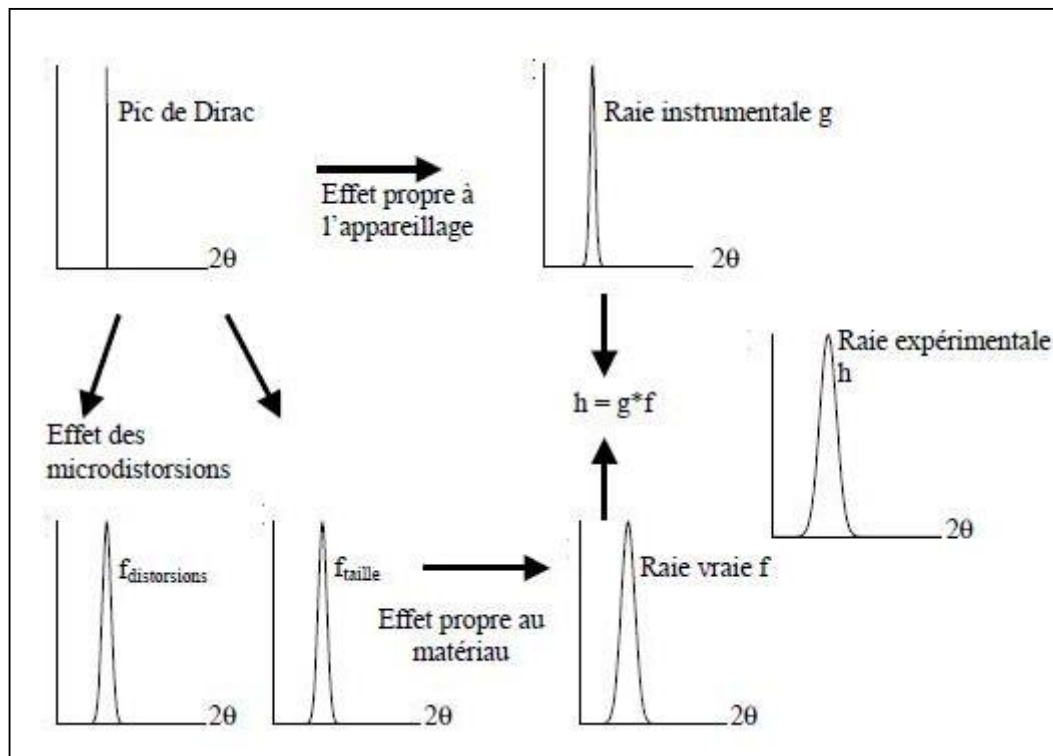
Sur la figure (II.9) nous montrons schématiquement les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions des rayons X. [27]

En général, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes :

- être chimiquement et structuralement bien caractérisé,

- ne présenter qu'un minimum de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction.

Les échantillons de références les plus utilisées pour la correction instrumentale sont la poudre LaB6 ou le silicium polycristallin massif (Si). [27]



**Figure II.9.** Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction. [27]

#### II.2.4.1. Méthodes d'analyses de profil de raies

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la taille moyenne des grains en tenant compte ou non des effets de contraintes. Parmi les méthodes les plus utilisées, nous citerons : la méthode de Scherrer, Williamson-Hall et Halder Wagner. [27]

##### a) Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des grains (cristallites) car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale. Le diamètre moyen,  $D$ , des grains diffractants est donné par la formule suivante :

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Avec :

$D$  : est la taille des cristallites en nm,

$\beta$  : largeur intégrale vraie égale à  $[(\beta \text{ (observée)} - \beta \text{ (instrumentale)})]$ ,  $\beta \text{ (observée)}$  est la largeur

Intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et  $\beta$  (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée

$\theta$  : angle de diffraction,

K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). [27]

### b) Méthode de Williamson-Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions. Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante :

$$\beta * L = \frac{1}{\langle D \rangle} + \mathcal{E} * d * \quad (6)$$

Où :  $\beta * L$  est la largeur en coordonnées réduites égale à  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ ,  $\beta$  représente la largeur

Intégrale physique (vraie) qui est égale à [ $\beta$  (observée) -  $\beta$  (instrumentale)],

$d * = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$  (Distance inter-réticulaire en coordonnées réduites)

$\mathcal{E}$  : taux de microdistorsions. [49]

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des microdistorsions, Il faut

Donc tracer l'évolution de  $\beta * L = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$  en fonction de  $d * = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$  pour tous les pics de diffraction du spectre. L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine

Correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites,  $1/\langle D \rangle$  (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microdistorsions  $\mathcal{E}$  (%). [50]

#### II.2.4.2. Calcul la taille des cristallites et des micro-contraintes

L'analyse du profil radiologique est un outil simple et puissant pour estimer la taille des cristallites et le réseau. Parmi les méthodes utilisées pour estimer la taille des cristallites et la déformation du réseau, L'analyse de Williamson-Hall (W-H) est une méthode simplifiée de largeur intégrale où à la fois, l'élargissement induit par la taille et l'élargissement induit par la déformation sont déconvolués en considérant la largeur du pic comme une fonction de  $2\theta$ . [28]

Le profil observé  $h(2\theta)$  d'une raie de diffraction est la convolution de deux fonctions : une fonction  $f(2\theta)$  due à la microstructure de l'échantillon et une fonction  $g(2\theta)$  qui caractérise l'élargissement instrumental :

$$h(2\theta) = g(2\theta) \times f(2\theta) \quad (2)$$

La convolution est une opération permettant de corriger les profils de raies observés  $h(2\theta)$  de L'élargissement instrumental. A partir des valeurs de  $h(2\theta)$  et  $g(2\theta)$ , la convolution fournit la

fonction  $f(2\theta)$ .

Dans la présente étude, l'analyse W-H est utilisée pour estimer la taille des cristallites et la déformation du réseau. Bien que l'analyse de profil aux rayons X soit une méthode moyenne, elle occupe toujours une place incontournable pour la détermination de la taille des cristallites. La taille moyenne des cristaux se calcul en utilisant la méthode de Scherrer suivante :

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Où  $D$  est taille cristalline,  $K$  est le facteur de forme (0,94), et  $\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement  $\text{CuK}\alpha$ .  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur : elle représente la distance angulaire entre deux points. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points. Cette distance entre ces deux points est connue sous la nom de largeur à mi-hauteur et-elle noté aussi FWHM (Full of With at Half Maximum). [28]

Les effets de micro-contraintes proviennent des défauts de réseau, de l'inhomogénéité de composition dans les solutions solides et des contraintes extérieures qui produisent des déformations cristallines non uniformes. Il en résulte des variations de la moyenne des distances réticulaires  $d_{hkl}$ . La déformation induite dans les poudres en raison de l'imperfection et de la distorsion des cristaux a été calculée à l'aide de la formule :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (7)$$

A partir des équations (7) et (8), il a été confirmé que la largeur du pic de la taille des cristallites varie en  $1/\cos \theta$  et la déformation varie en  $\tan \theta$ . [28]

En supposant que les contributions de la taille des particules et de la déformation à l'élargissement de la raie sont indépendantes l'une de l'autre, la largeur de raie observée est simplement la somme des équations (5) et (7)

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (8)$$

Par réarrangement des deux parties de l'équation (8) on aura :

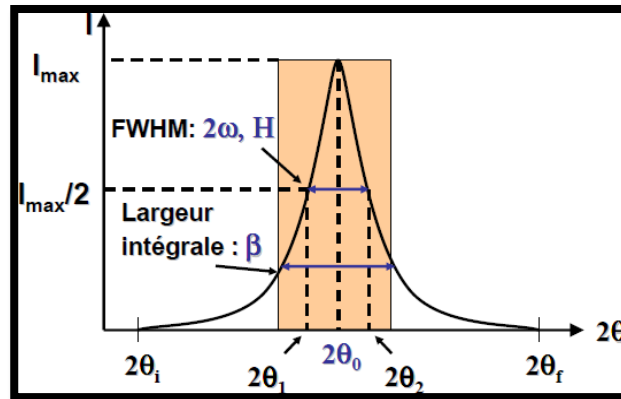
$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (9)$$

L'équation (9) ci-dessus est l'équation de W-H. Un graphique est tracé avec  $4\sin\theta$  le long de l'axe des x et  $\beta_{hkl} \cos\theta$  le long de l'axe des y pour les nanoparticules de Co-Ni.

À partir de l'ajustement linéaire des données, la taille des cristallites est estimée à partir de l'ordonnée à l'origine, et la déformation  $\varepsilon$ , à partir de la pente de l'ajustement. On suppose que la déformation est uniforme dans toutes les directions cristallographiques, considérant ainsi la nature isotrope du cristal, où les propriétés sont indépendantes de la direction dans laquelle elles sont mesurées.

$$\beta = [\beta^2_{\text{mesuré}} - \beta^2_{\text{instrumental}}]^{1/2} \quad (10)$$

L'élargissement des pics de diffraction observé sur le spectre du Si standard ( $\beta_{instrumental}$ ) est alors seulement dû à l'appareillage (sans effet de la taille des grains ni des contraintes). Cet élargissement instrumental sera éliminé en premier lors de traitement des spectres par le logiciel HighScore Plus. [28]



**Figure II.10.** Représentation des largeurs intégrale (notée  $\beta$ ) et à mi-hauteur FWHM(notée  $2\omega$  ou  $H$ ) d'un profil de raie. [45]

### II.3. Traitement d'image par WebPlotDigitizer

#### II.3.1. Introduction

Une grande quantité de données techniques n'est disponible que sous forme de tracés et d'images. Dans ces images, il est facile de visualiser la relation entre les variables impliquées, mais la récupération des valeurs numériques exactes des données est généralement un processus fastidieux et sujet aux erreurs. Pour faciliter cette tâche fastidieuse de récupération de données, de nombreux outils de numérisation ont été développés au fil des ans, mais cette tâche reste ardue et sujette aux erreurs. Les plaintes courantes avec les outils existants sont les suivantes :

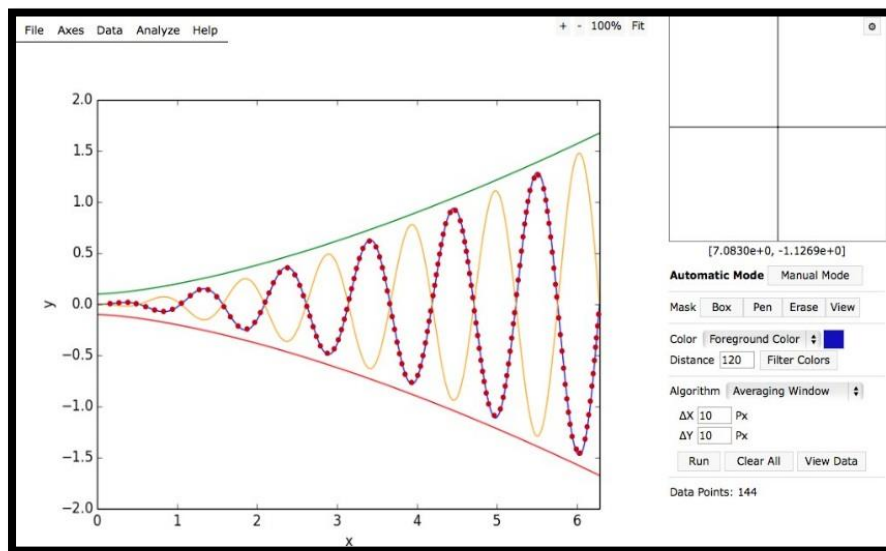
- Fonctionnalités limitées, ne prenant souvent en charge que quelques types de tracés spécifiques.
- Compatible uniquement avec certains systèmes d'exploitation spécifiques.
- Difficile à utiliser ou sujet aux erreurs.
- N'est plus maintenu par le développeur d'origine.
- Source fermée ou aucune liberté de modifier le code

En raison des limitations ci-dessus avec les outils de numérisation actuels, WebPlotDigitizer a été développé pour faciliter l'extraction de données facile et précise à partir d'une variété de types de parcelles. Ce programme a été construit à l'aide de HTML5 ce qui lui permet de s'exécuter dans les navigateurs Web les plus courants et ne nécessite pas d'être installé par l'utilisateur (des versions de bureau sont également disponibles pour une utilisation hors ligne) Celui-ci est distribué gratuitement en tant que logiciel open source et depuis sa création en

2011 cet outil a gagné des milliers d'utilisateurs et a été cité dans de nombreux articles publiés. Une capture d'écran d'une session typique du logiciel est illustrée à la figure II.11. [31]

### II.3.2. Manuel d'utilisation :

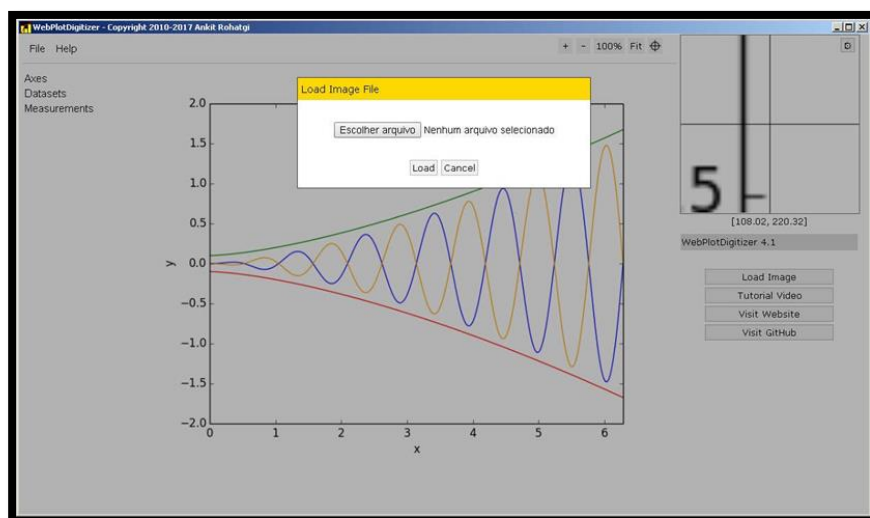
Ce manuel d'utilisation décrit les différentes fonctionnalités du logiciel et vise à aider l'utilisateur à utiliser efficacement le logiciel.



**Figure II.11.** Capture d'écran de WebPlotDigitizer montrant les points de données récupérés sur une parcelle via la détection automatique. [31]

### II.3.3. Formats d'images pris en charge :

WebPlotDigitizer s'appuie sur les formats d'image pris en charge par l'élément canvas HTML5. La plupart des navigateurs prennent en charge les formats d'image courants tels que JPEG, PNG, BMP et GIF. Étant donné que la prise en charge d'un format d'image dépend du navigateur utilisé pour accéder au logiciel, veuillez-vous reporter au manuel de votre navigateur pour plus de détails. [31]



**Figure II.12.** Pour ouvrir le fichier image souhaité, accédez simplement à l'onglet "Fichier" et sélectionnez l'option "charger l'image".



Figure II.13. Sélectionnez l'image à l'aide du bouton "Choisir un fichier"

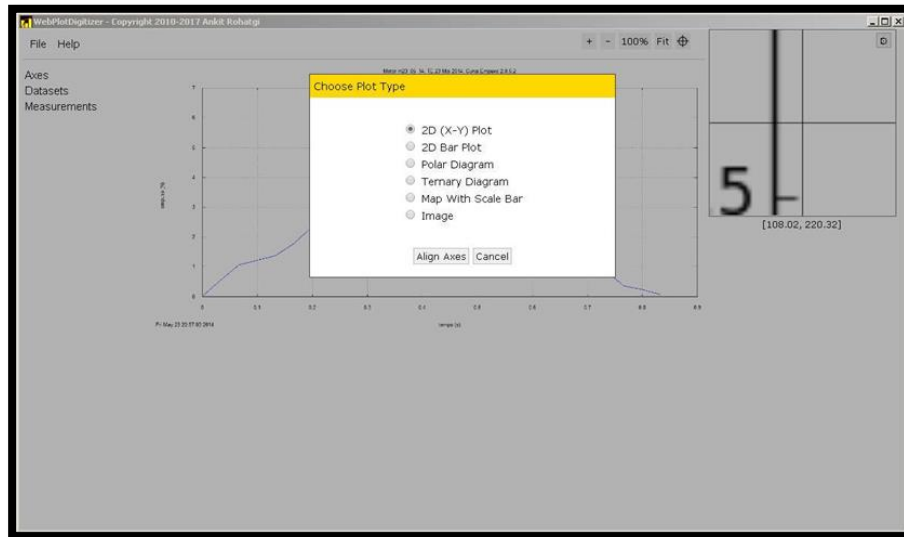


Figure II.14. Les types de tracés pris en charge dans le logiciel. [31]

### II.3.4. Axes de calibrage :

Après avoir chargé l'image souhaitée, vous devez spécifier le type d'axes utilisé dans le tracé. Cette étape est nécessaire pour que le logiciel mappe correctement les pixels de l'image aux valeurs de données correspondantes dans l'image. Selon le type de tracé, vous devrez sélectionner quelques points connus sur les axes. En cliquant sur l'élément de menu Axes → Calibrate Axes, le menu illustré à la figure II.15 devrait s'afficher. [31]

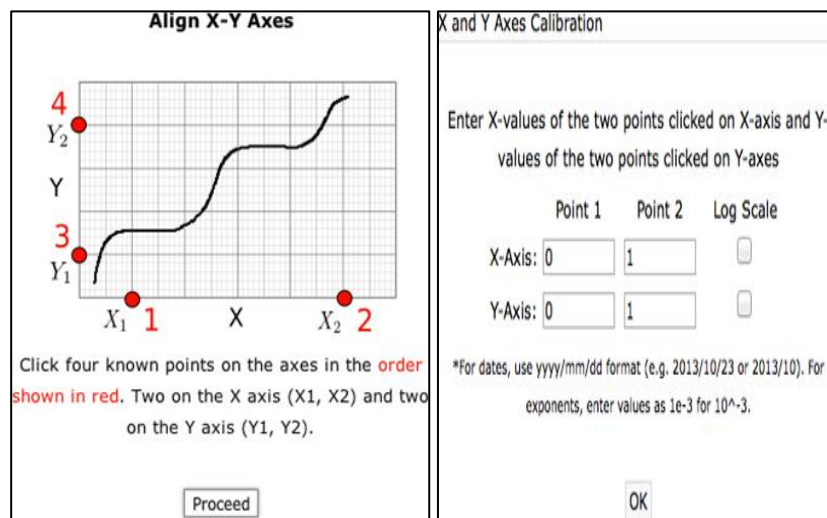


Figure II.15. Étalonnage d'un tracé 2D (X-Y). [31]

Comme le chiffre utilisé est un chiffre de force en fonction du temps, la première option est "2D (X-Y) Plot", appuyez donc sur le bouton "Align Axes". Ensuite, la fenêtre suivante

apparaîtra

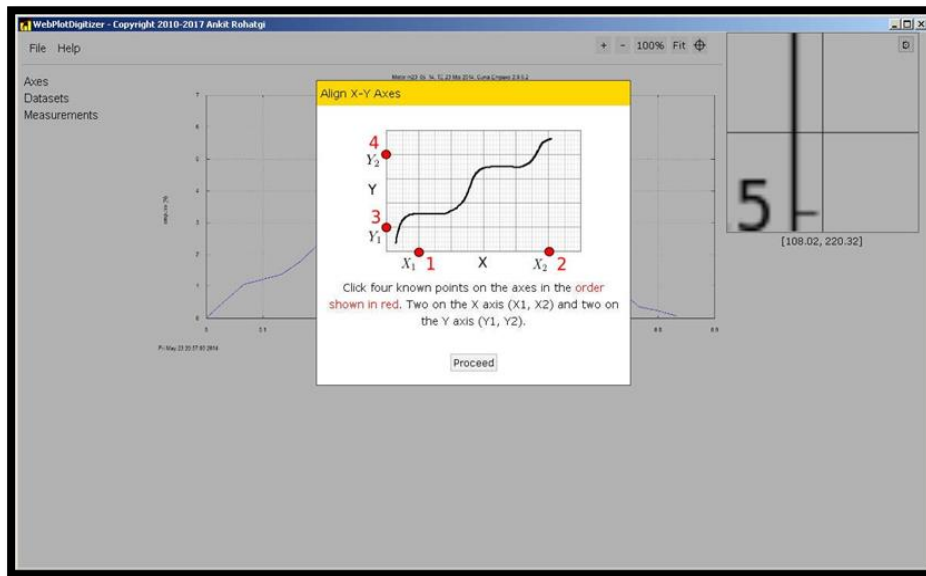


Figure II.16. Étalonnage d'un tracé 2D (X-Y).

**II.3.5. Traitement des données numérisées :**

Une fois que les points de données requis sont marqués sur l'image en utilisant le mode manuel, le mode automatique ou une combinaison des deux, les valeurs numérisées peuvent être vues en cliquant sur le bouton Afficher les données. Cela présente une fenêtre contextuelle comme illustré à la Figure II.17. Ici, les valeurs numérisées peuvent être triées par variable ou par ordre de distance entre les points (Nearest Neighbor). Les valeurs peuvent également être copiées et utilisées dans des logiciels d'analyse de données courants. [31]

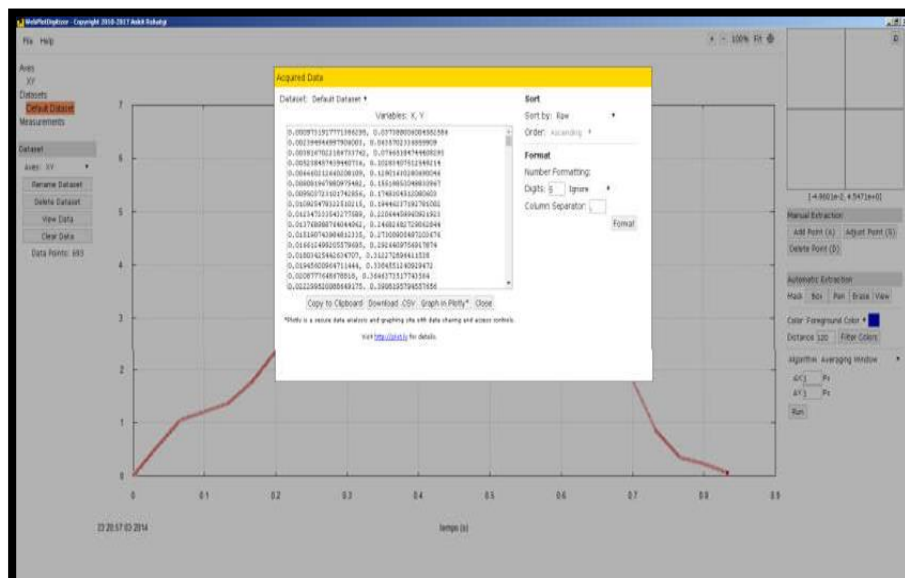


Figure II.17 : Données numérisées au format CSV. Cela peut être trié, collé dans un fichier .CSV ou représenté graphiquement dans Plotly. [31]

**II.3.6. Exporter vers un fichier CSV :**

Les fichiers au format CSV (Comma-Separated Values) sont de simples fichiers texte

Contenant des données tabulaires. Chaque ligne de ligne correspond à une ligne de tableau et les valeurs des colonnes sont séparées par un caractère ou une chaîne (généralement juste une virgule). En raison de sa simplicité, le format CSV est pris en charge dans la plupart des logiciels d'analyse de données comme Microsoft Excel, Matlab, etc.

Pour enregistrer les valeurs de WebPlotDigitizer dans un fichier CSV, il vous suffit d'ouvrir votre éditeur de texte préféré (par exemple, le Bloc-notes sous Microsoft Windows) et de copier-coller les valeurs affichées. Dans la fenêtre contextuelle des résultats. Enregistrez le fichier avec une extension de fichier CSV Vous pouvez maintenant utiliser ce fichier dans votre logiciel d'analyse de données préféré. [31]

### II.3.7. Conclusion :

Lors de la comparaison des résultats du numériseur Webplot avec les données réelles utilisées pour obtenir le graphique, une comparaison est obtenue comme indiqué dans la figure ci-dessous. Graphiquement, les données obtenues par le logiciel coïncident avec les originaux. Lors du calcul de l'impulsion totale, l'erreur par rapport aux données d'origine était de 0,003 %

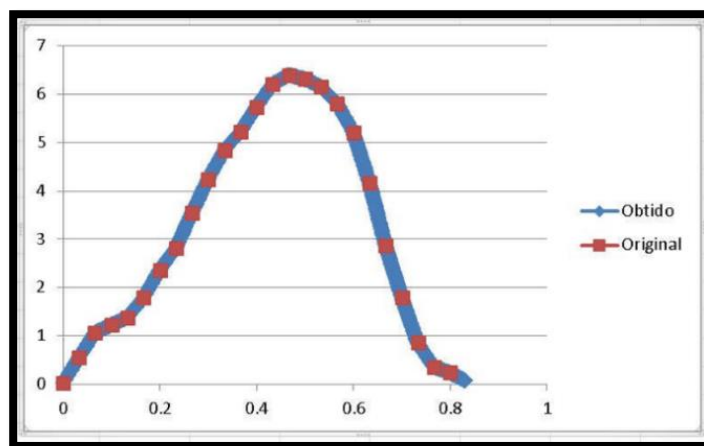


Figure II.18 : Comparaison entre un graphe original et un graphe extrait

### II.4. Etude morphologique :

Les distributions granulométriques en fonction de temps broyage ont été faites avec un logiciel d'analyse d'image (ImageJ)

ImageJ est un des logiciels les plus utilisés pour le traitement d'images acquise par microscopie

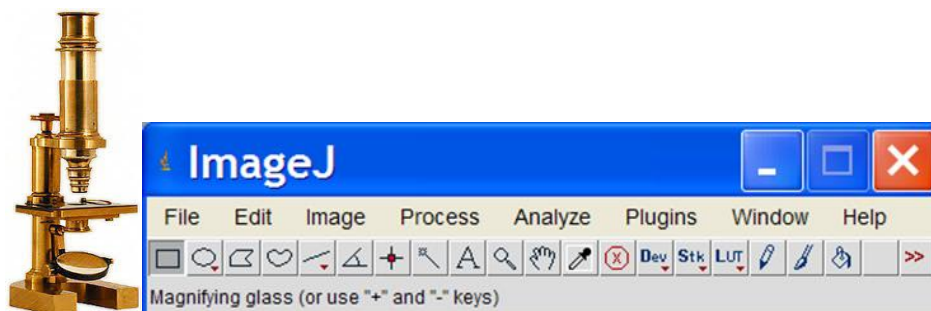
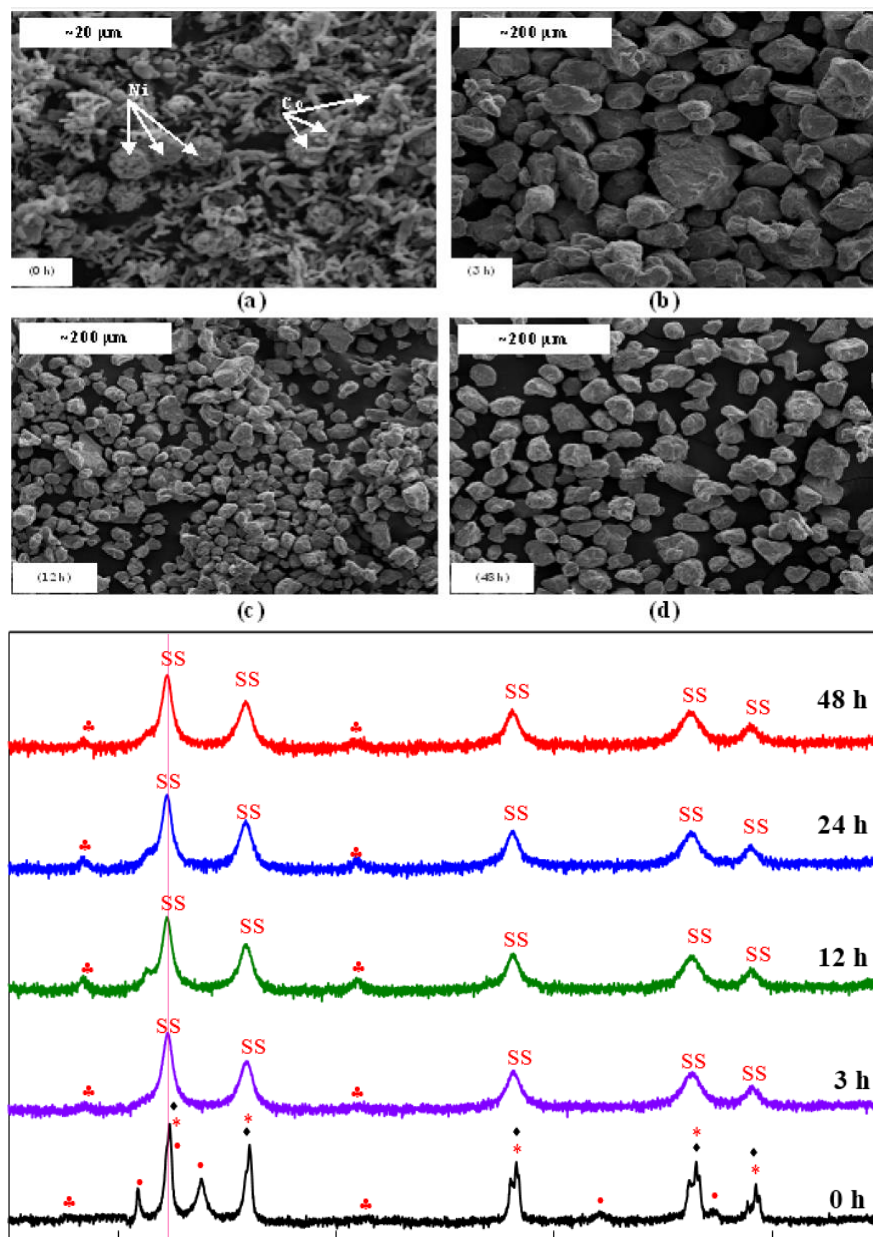


Figure II.19 : Interface d'ImageJ

**2<sup>ème</sup> Partie (Résultats et Discussions)**

Au cours de cette étude scientifique, nous avons choisi la prise de deux photos issues de la recherche scientifique original [33] Dans cette étude, nous avons faire :

- 1) Analyse de l'image de MEB à l'aide du programme image j et analyser l'évolution de la distribution de la taille des particules de mélange poudre  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  en fonction du temps de broyage.
- 2) Analyse de la deuxième image DRX à l'aide d'un programme WebPlotDigitizer et exporter les données sous forme une fichier numérique Excel CSV, pour faire des études structurales par la méthode de Williamson-Hall.



**Figure II.20 :** Figure du MEB et DRX issu d'un travail original

### II.5 Etude morphologique :

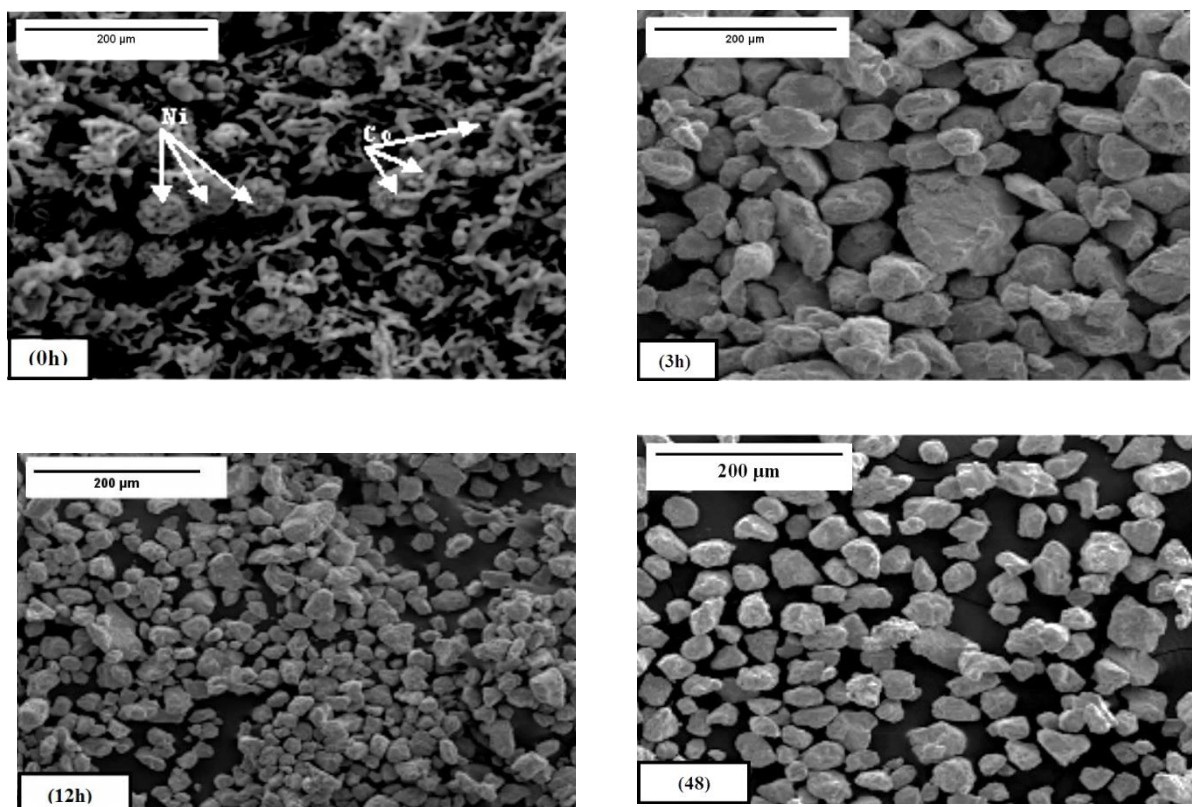
La figure II.22 montre le changement de la forme morphologique et la distribution granulométrique correspondante des poudres obtenues après 3, 12 et 48 h de broyage.

Les distributions granulométriques en fonction de temps broyage ont été faites avec un logiciel d'analyse d'image (ImageJ). ImageJ est un des logiciels les plus utilisés pour le traitement d'images acquise par microscopie [64].

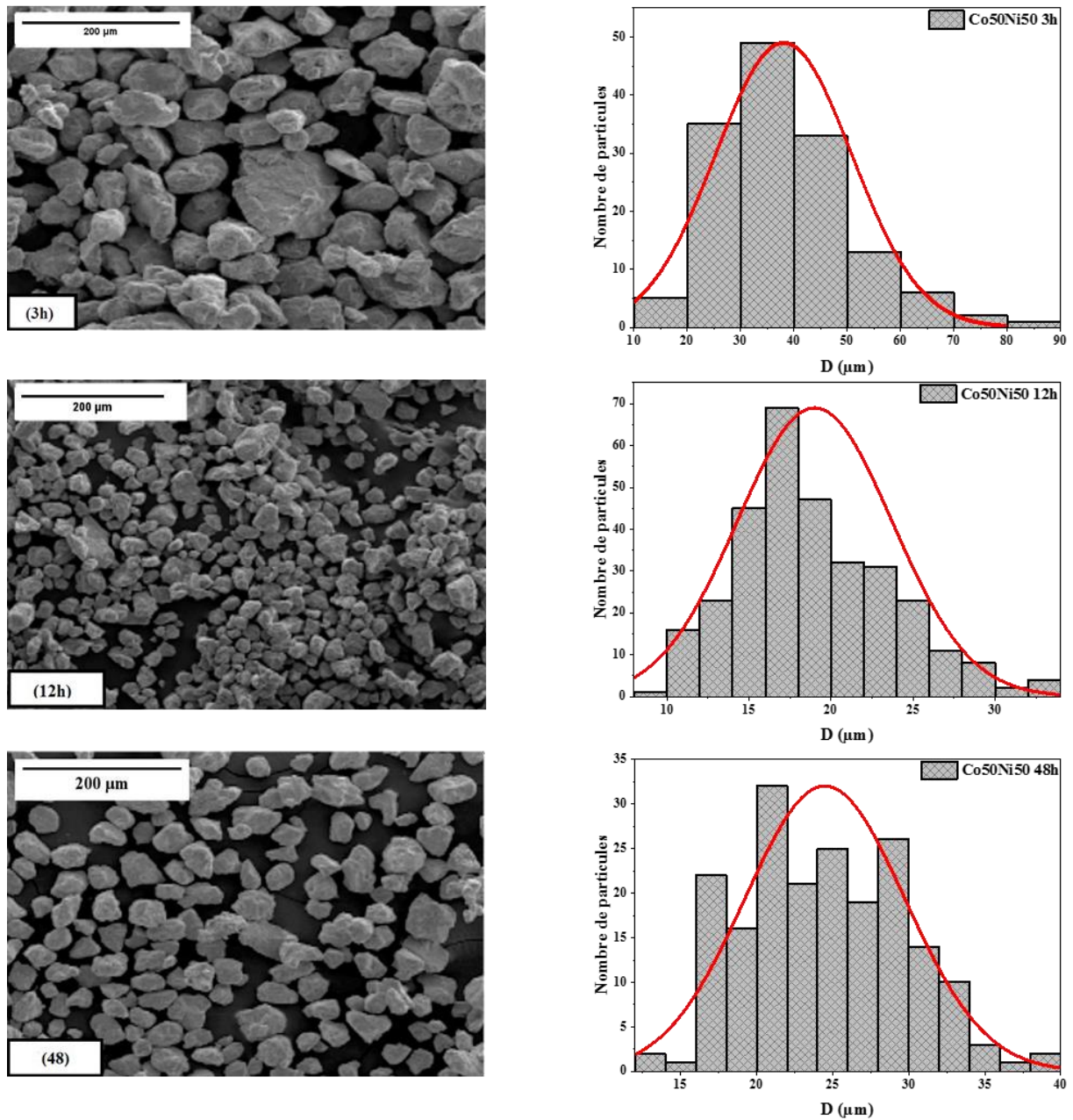
L'histogramme des tailles de particules révèle une large distribution de la taille des particules allant de 10 à 80  $\mu\text{m}$  après quelques heures de broyage (3h, Fig. 1a). Les particules sont gros et aplaties par la déformation plastique provoquée par les forces progressives induites par les contacts bille-poudre-bille et/ou bille-poudre-paroi de la jarre.

Lorsque le temps de broyage atteint 12 h (Fig. 1b), la fracturation devient l'événement le plus pertinent en raison de la nature intrinsèquement fragile des particules de Co [33], réduisant ainsi la taille globale de la poudre et rétrécissant la distribution granulométrique (10-30 $\mu\text{m}$ ).

Une légère croissance des particules est observée dans la figure 1c pour le broyage jusqu'à 48h (15-35 $\mu\text{m}$ ), ce qui peut s'expliquer par le fait que les grains sont soudés entre eux et que les particules fines sont incorporées dans la matrice du mélange formée. En conséquence, la distribution des tailles de particules est plus étroite car un équilibre est atteint entre les processus de fracture et de soudure.



**Figure II.21 :** Evolution morphologique des particules de poudres du mélange Co50Ni50 broyé pendant différents temps de broyage

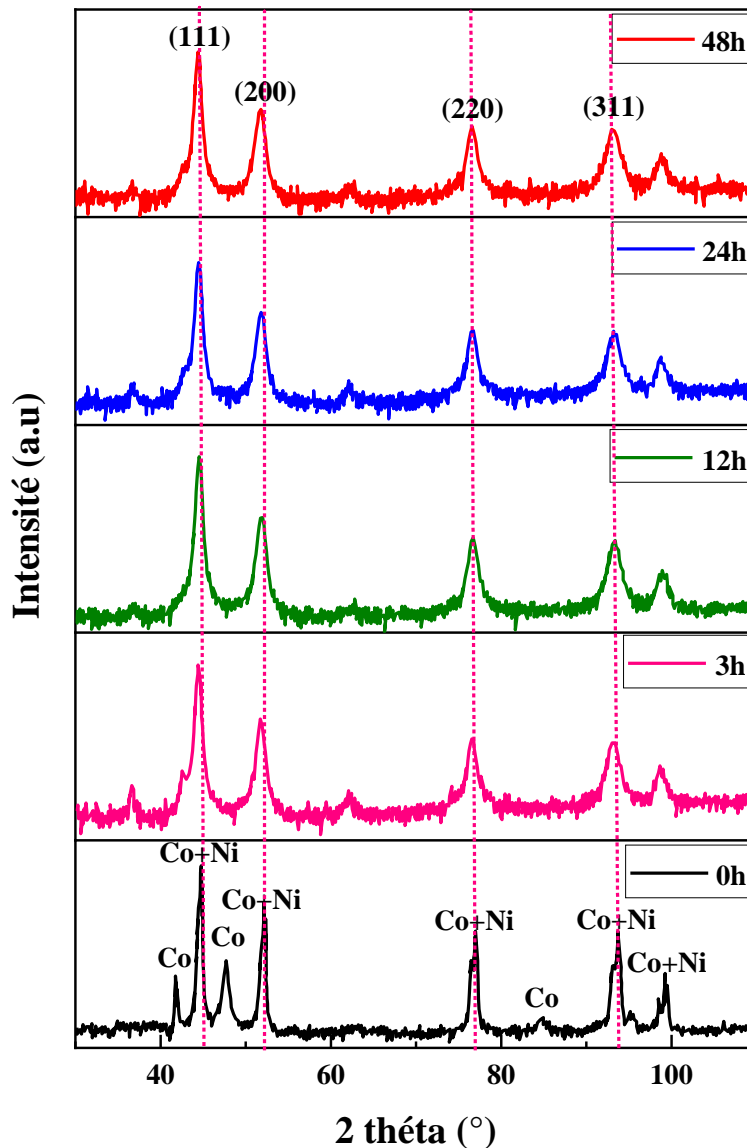


**Figure II.22:** Evolution de la distribution de la taille des particules en fonction de temps de broyage.

### II.6 Analyse par diffraction des rayons X :

La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type Siemens D500 où un rayonnement X provenant de l'émission  $K\alpha$  du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda=0.15406$  nm

La principale méthode utilisée pour l'investigation de la formation des phases, leurs structures et microstructures est la diffraction des rayons X. La caractérisation structurale des alliages nanocristallins



**Figure II.23 :** Diffractogrammes de rayons X des poudres  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  en fonction de temps de broyage d'après les données obtenues par Digitizer

La figure montre les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange de poudres  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  avant et après différents temps de broyage. Avec la progression du processus de broyage, il est observé la disparition de certains pics de Bragg attribués à la formation de phases intermédiaires. L'élargissement des différents pics et la diminution de leurs intensités, qui sont caractéristiques des poudres broyées, sont dus à l'affinement de la taille des cristallites et l'introduction des défauts cristallins (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.). A partir de 3 h de broyage, les diffractogrammes présentent pratiquement les mêmes pics de diffraction. Le broyage prolongé, jusqu'à 48 h, conduit à l'amorphisation du composé. L'analyse des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales et microstructurales induites par le processus de broyage. En effet, il existe deux

catégories d'imperfections structurales ou effet susceptibles de modifier de façon significative le profil du pic de diffraction : l'effet de taille et l'effet de distorsion. L'élargissement des raies est dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. L'effet de distorsion a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement, etc.), dilatations ou contractions thermiques, etc. Ainsi, leur présence se traduit, quelle que soit son origine, par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne  $\langle d \rangle$  entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique. étant donné la complexité des diffractogrammes X du mélange étudié et afin de tenir compte des effets des microcontraintes et de l'anisotropie de forme, nous avons utilisé un programme d'affinement basé sur la méthode de Gaussain (programme originlab).

L'indexation des pics de diffractions ont été faite à l'aide du logiciel X'Pert HighScore qui contient une base de données correspondante aux cartes JCPDS des différents matériaux existants. En analysant les diffractogrammes présentés dans la figure II.23, nous avons observé qu'aucun pic de superstructure n'a été observé (pas de phase ordonnée), de même que l'absence de pics correspondants aux éléments purs (Co-Ni) ou aux éléments d'impureté (O, Cr). Dans le même temps, nous avons constaté que tous les spectres de diffraction RX présentent les pics (111), (200), (220) et (311) correspondants à la phase  $\alpha$ -Co(Ni) désordonnée de structure cfc. Nous avons également constaté que lorsque temps de broyage augmente, les pics de diffraction sont décalés vers les positions des faibles angles. Pour mieux illustrer cette évolution, nous avons également représenté l'évolution des raies correspondant aux pics du plan (111) sur la figure II.23. Ce décalage angulaire traduit une diminution des distances interatomiques (paramètre de maille) lorsque le temps de broyage augmente.

## II.7. Analyse des spectres :

### II.7.1. Calcul des paramètres cristallographiques (0h) broyage :

L'analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de maille en utilisant les relations Suivante :

$$\text{Pour calculer la Distances inter réticulaires} \quad 2.d(hkl). \sin\theta = n.\lambda \quad (1)$$

$$\text{Pour calculer le paramètres de maille} \quad d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

$$\text{Plans (111): } d=0.15406/2*\sin(22.3706) \Rightarrow d=0,202392918 \text{ nm}$$

$$a= 0,202392918 * \sqrt{3} \Rightarrow a=0,350554818 \text{ nm}$$

**Tableau II.2 :** Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> broyé 0h.

Co50Ni50	Plans	Position Peak	Theta	Distances inter réticulaires	Paramètres	Paramètres
	(hkl)	2θ(°)	θ (radians)	d <sub>(hkl)</sub> (nm)	a(nm)	a moy(nm)
	(100)	41,98489	0,366387283	0,21502054		
	(002)	44,74125	0,390441062	0,202392918	<b>0,404785837</b>	
	(111)	44,74125	0,390441062	0,202392918	<b>0,350554818</b>	
	(101)	47,71604	0,416401002	0,190445997	<b>0,269331313</b>	
0h	(200)	52,06839	0,454382421	0,175503957	<b>0,351007914</b>	
	(110)	76,51031	0,667678411	0,124409567		<b>0,351148708</b>
	(220)	76,51031	0,667678411	0,124409567	<b>0,351883393</b>	
	(103)	84,32707	0,73589251	0,114756227		
	(110)	93,01178	0,811680902	0,106183082		
	(220)	93,01178	0,811680902	0,106183082		
	(201)	98,57949	0,860268338	0,101620331		
	(311)	98,57949	0,860268338	0,101620331		

### II.7.2 Taille des cristallites et microdéformations (0h) broyage :

Afin de séparer l'effet de la taille et de la microdéformation de l'élargissement de raie nous avons utilisé un programme conçu pour l'analyse des poudres et basé sur la méthode de Williamson-Hall qui permet de séparer les effets liés aux micro-contraintes et à la taille des cristallites : ce programme est dénommé Originlab.

Ainsi le diagramme de Williamson-Hall permet de déterminer :

- ✚ La taille moyenne des cristallites  $d$  à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- ✚ La déformation  $\epsilon$  du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

La détermination des micro-contraintes et de la taille des cristallites nécessite la déconvolution du profil expérimental. La résolution expérimentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement.

Pour les profils gaussien et lorentzien, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentale et instrumentale

Pour éclairer les procédures suivies pour le calcul de la taille moyenne des cristallites et le taux de Microdéformation après l'introduction de la fonction de résolution dans les calculs, nous avons préféré de représenter la courbe de Williamson-Hall pour le mélange Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>. L'équation qui s'est affichée en bas de cette courbe permettra de remonter à la taille moyenne

Des cristallites  $\langle D \rangle$  qui n'est autre que l'inverse de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite représente le taux de microdéformations

Les courbes illustrés sur les figure (II.24), représente le tracé de Williamson-Hall (W-H). Le courbe représenté sur la figure est tracé avec le  $4 \sin\theta$  des pics de diffraction en abscisse, en fonction de  $\beta \cos\theta$  dans l'axe des ordonnées. L'ensemble des points sont représenté par une droite de régression  $Y = mx + c$ .

A travers cette droite en remonte à la taille moyenne des cristallites qui est de 116.51(nm) et la microdéformation qui est de 0 %. Cette courbe nous montre bien qu'on a des phases cristallines, ainsi que des micro- contraintes de compression.

$$Y = mx + c$$

$$y = \beta t \cos\theta$$

$$x = 4 \sin\theta$$

$$\epsilon = m$$

$$C = K\lambda \div D$$

Slope =  $0,000212 \pm 7,02653E-4$  contrainte de dilatations des cristallites de poudre Co50Ni50  
0h broyage

Microdéformation : ( $\epsilon$ )  $m = \epsilon = 0,000212 \Rightarrow \epsilon = 0 \%$

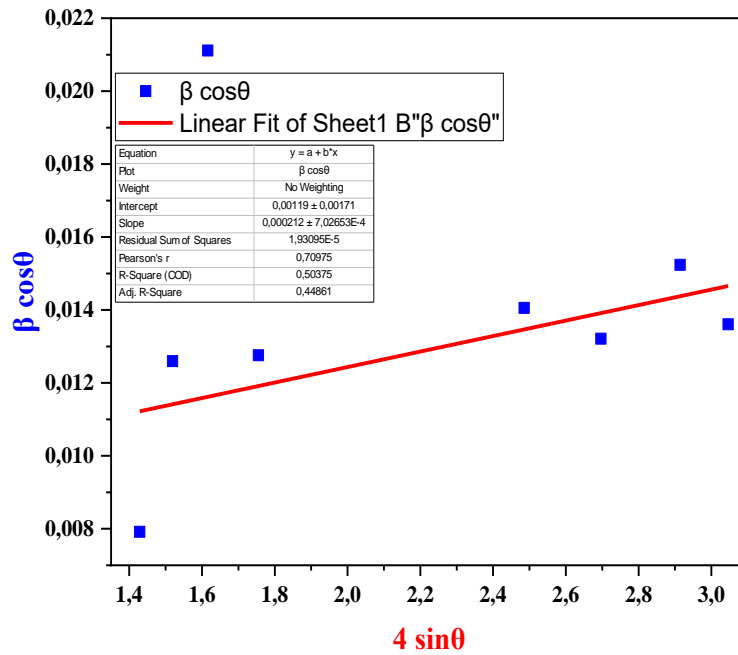
Intercept =  $0,00119 \pm 0,00171$  On obtient la valeur de la taille des grains (taille des cristallites) pour l'échantillon test (0h)

$$C = 0,00119 \Rightarrow D = K\lambda \div C \Rightarrow D = 116,5159664 \text{ nm}$$

**Tableau II.3** Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 0h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation

$\langle \epsilon \rangle$  (%)

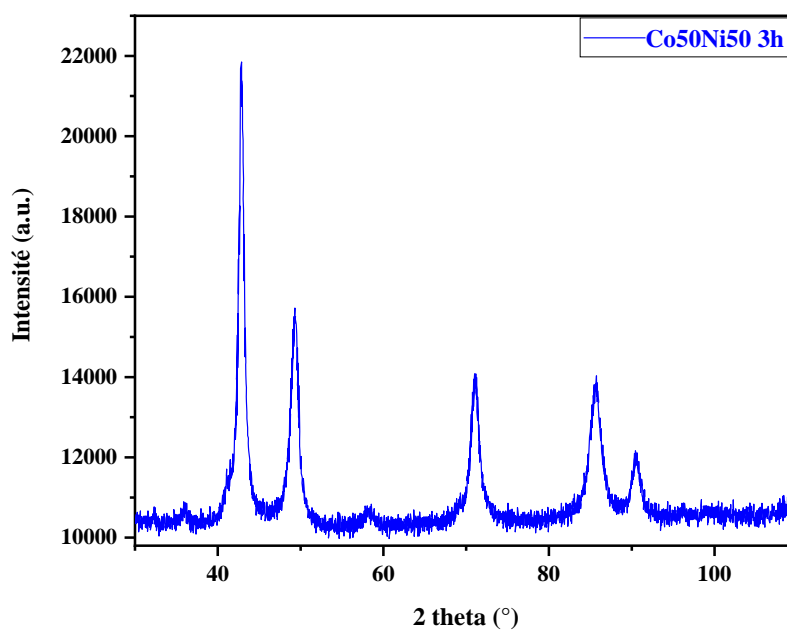
Co50Ni50	X-axis	Y-axis	Intercept	Slope	Microdéformation ( $\epsilon$ )	Diamètre
	$4 \sin\theta$	$\beta \cos\theta$	$C = k\lambda \div D$	$m = \epsilon$	%	D (nm)
	1,428837319	0,00791811	0,0019	0,000212	0	
	1,518991091	0,012597167				
	1,518991091	0,012597167				
	1,615776341	0,021112144				
	1,755300594	0,012756435				
<b>0h</b>	2,485437974	0,014055406				<b>116,5159664</b>
	2,485437974	0,014055406				
	2,696415007	0,013209808				
	2,914105418	0,015237807				
	2,914105418	0,015237807				
	3,046143954	0,013605809				
	3,046143954	0,013605809				



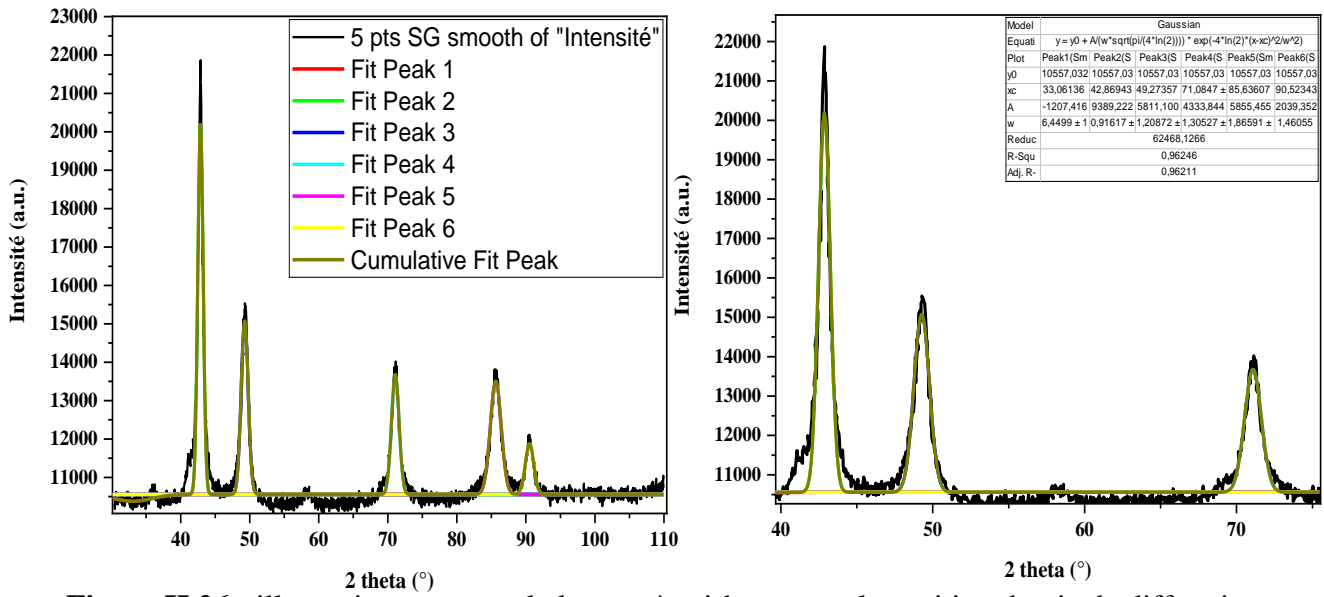
**Figure II.24 :** Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 0h broyage

### II.7.3. Analyse des spectres (3h) broyage :

Une partie de ch-Co subit une transformation allotropique en cfc et l'autre est dissoute dans le réseau de Ni. Après 3 h de broyage, la dissolution progressive de Ni dans le réseau de Co et par conséquent la formation de Co(Ni) SS sont confirmées par l'augmentation significative de la proportion de Ni



**Figure II.25 :** Diagramme de diffraction de rayons X du mélange Co50Ni50 broyé pendant 3 h avec une seule phase cfc d’après les données obtenues par Digitizer.



**Figure II.26 :** illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction (111) et (200) et (220) à son fit Gaussian pour les nanopoudres de Co50Ni50 broyé 3h 1phase.

**II.7.4 Calcul des paramètres cristallographiques (3h) broyage :**

L’analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de maille en utilisant les relations Suivante :

Pour calculer la Distances inter réticulaires  $2 \cdot d(hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$  (1)

Pour calculer la Paramètres de maille  $d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K^2 + l^2}}$  (2)

**Tableau II.4 :** Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co50Ni50 broyé 3h 1phase

Co50Ni50	Plans	Position Peak	Theta	Distances inter réticulaires	Paramètres	Paramètres
	(hkl)	2θ(°)	θ (radians)	d <sub>(hkl)</sub> (nm)	a(nm)	a moy (nm)
3h	(111)	44,7843	0,390816744	0,202208357	<b>0,350235147</b>	
	(200)	51,95357	0,453380427	0,175864794	<b>0,351729587</b>	<b>0,350671081</b>
	(220)	76,9847	0,671818244	0,123760837	<b>0,350048509</b>	
	(311)	92,99343	0,811520768	0,106199219	<b>0,352222961</b>	

**II.7.5. Taille des cristallites microdéformations (3h) broyage :**

La figure (II. 27) représente la courbe de Williamson-Hall, on constate bien que la taille moyenne des cristallites évolue à 15,91853042 (nm) et que la microdéformation est de 0,512%. Cette courbe nous montre bien une croissance des phases cristallines nanométriques, ainsi qu’augmentation des micro-contraintes de compression

$$Y = mx+c$$

$$y = \beta t \cos\theta$$

$$x = \sin\theta$$

$$\text{Slope} = 0,00512 \pm 0,00484$$

$$\text{Microdéformation } :(\epsilon) m = \epsilon = 0,00512$$

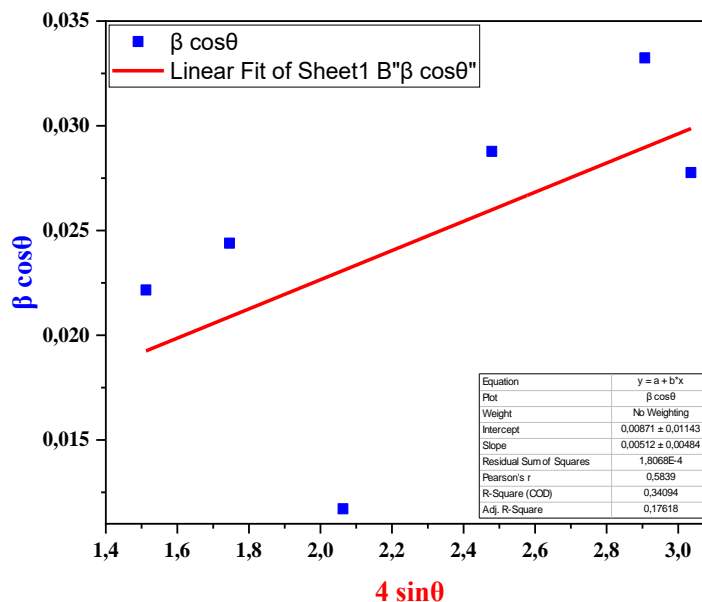
$$\text{Intercept} = 0,00871 \pm 0,01143$$

$$C = 0,00871 \Rightarrow D = K\lambda \div C \Rightarrow D = 15,91853042$$

**Tableau II.5 :** Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 3h-1ph et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation

$\langle \epsilon \rangle$  (%)

Co50Ni50	X-axis	Y-axis	Intercept	Slope	Microdéformation (ε)	Diamètre
	4 sinθ	β cosθ	C=kλ÷D	m=ε	%	D (nm)
3h	1,461763343	0,014884215	0,01203	0,00512	0,512	
	1,667457814	0,019175734				
	2,325218192	0,018536793				15,91853042
	2,718688907	0,023887881				
	2,841317229	0,017942624				



**Figure II.27 :** Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> après 3 h broyage

**II.7.6 Analyse des spectres (12h) broyage :**

Deux phases cfc, conçues ici par cfc-Co(Ni) et cfc-Ni(Co), doivent être pris en compte. L'existence des Structures à deux cfc peut être liée à la formation de solutions solides non homogènes avec des environnements riches en Ni et riches en Co

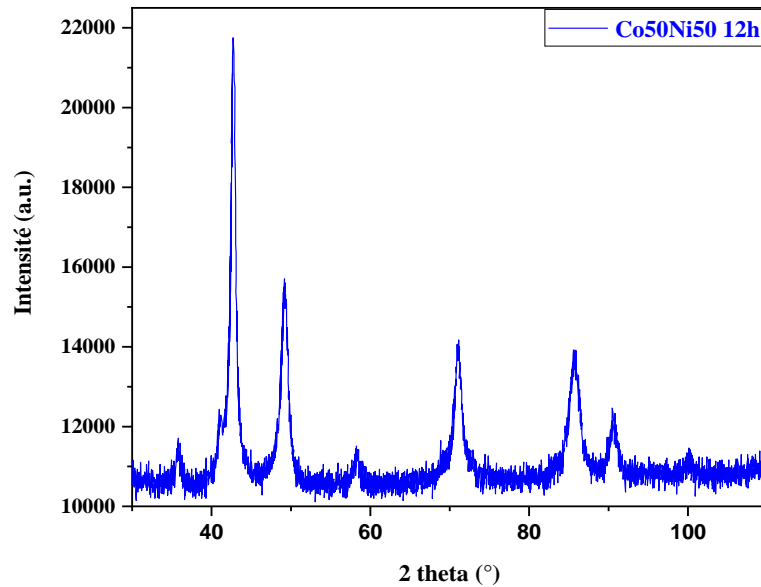


Figure II.28 : Diagramme de diffraction de rayons X du mélange Co50Ni50 broyé pendant 12 h d’après les données obtenues par Digitizer

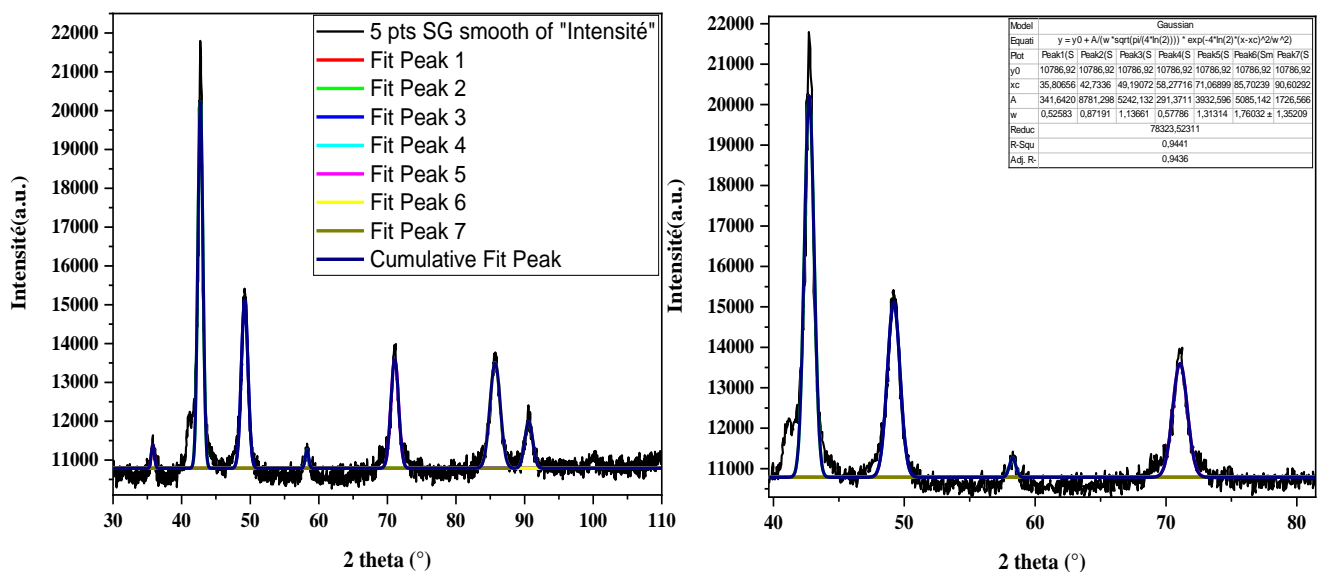


Figure II.29 : illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction (111) et (200) et (220) à son fit Gaussian pour les nanopoudres de Co50Ni50 broyé 12h.

II.7.7 Calcul des paramètres cristallographiques (12h) broyage :

L’analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de maille en utilisant les relations Suivante :

Pour calculer la Distances inter réticulaires  $2 \cdot d(hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$  (1)

Pour calculer la Paramètres de maille  $d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K^2 + l^2}}$  (2)

Tableau II.6 : Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co50Ni50 broyé 12h

Co50Ni50	Plans	Position Peak	Theta	Distances inter réticulaires	Paramètres	Paramètres
	(hkl)	2 $\theta$ (°)	$\theta$ (radians)	d <sub>(hkl)</sub> (nm)	a(nm)	a moy (nm)
	(111)	44,7936	0,390897902	0,202168534	<b>0,350166173</b>	
<b>12h</b>	(200)	52,19072	0,455449951	0,175121338	<b>0,350242676</b>	<b>0,350145679</b>
	(220)	76,98999	0,671864408	0,123753653	<b>0,35002819</b>	
	(311)	91,98292	0,802702405	0,107099718	<b>0,35520958</b>	

### II.7.8 Taille des cristallites microdéformations (12h) broyage :

La figure (II.30) représente la courbe de Williamson-Hall, on constate bien que la taille moyenne des cristallites évolue à 12,314 (nm) et que la microdéformation est de 0,00592%. Cette courbe nous montre bien une croissance des phases cristallines nanométriques, ainsi que diminution des micro-contraintes de compression

$$Y = mx + c$$

$$y = \beta \cos \theta$$

$$x = \sin \theta$$

$$\text{Slope} = 0,00592 \pm 0,00234$$

$$\text{Microdéformation } : (\epsilon) m = \epsilon = 0,00592$$

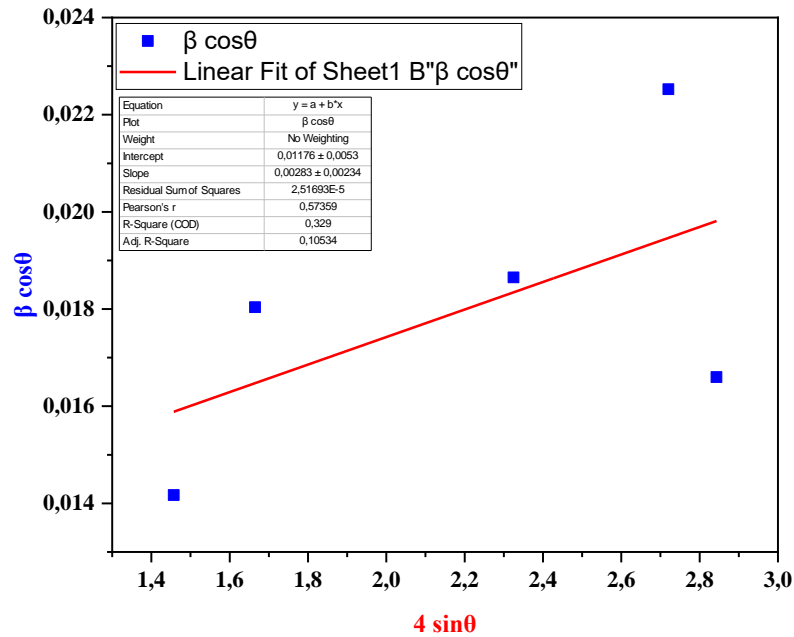
$$\text{Intercept} = 0,01176 \pm 0,0053$$

$$C = 0,01176 \Rightarrow D = K\lambda \div C \Rightarrow D = 12,314 \text{ nm}$$

**Tableau II.7 :** Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 12h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation

< $\epsilon$ > (%)

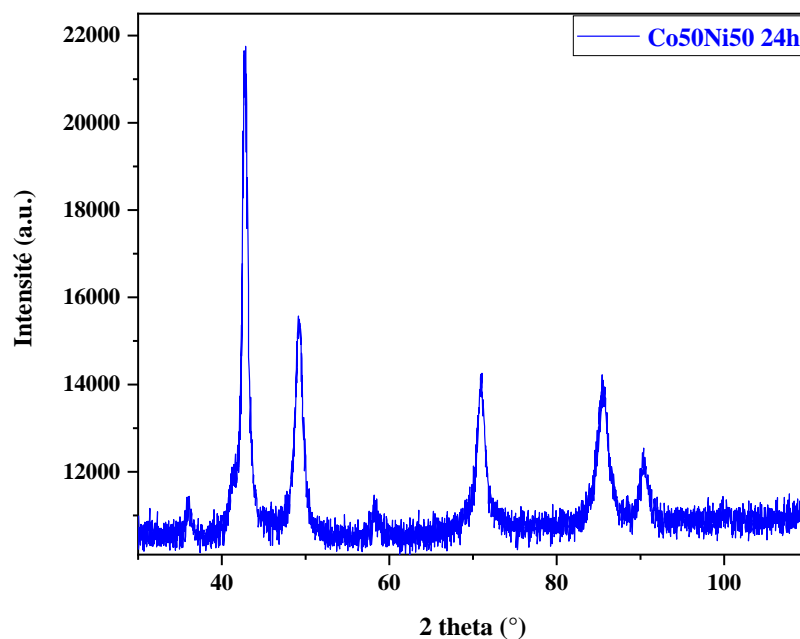
Co50Ni50	X-axis	Y-axis	Intercept	Slope	Microdéformation ( $\epsilon$ )	Diamètre
	4 sin $\theta$	$\beta \cos \theta$	C=k $\lambda$ ÷D	m= $\epsilon$	%	D (nm)
	1,457348894	0,014171743	0,01176	0,00592	0,592	
	1,664828632	0,018037719				
<b>12h</b>	1,947694492	0,008809177				<b>12,314</b>
	2,324771959	0,018650385				
	2,720386545	0,022524				
	2,84326959	0,016598578				



**Figure II.30 :** Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 12 heures de broyage

### II.7.9 Analyse des spectres (24h) broyage :

La poudre Co50Ni50 broyée pendant 12 h, 24 h, 48 h est obtenue avec les mêmes phases : cfc-Ni(Co), cfc-Co(Ni) solutions solides et ch-Co avec différents paramètres microstructuraux



**Figure II.31 :** Diagramme de diffraction de rayons X du mélange Co50Ni50 broyé pendant 24 heures d'après les données obtenues par Digitizer.

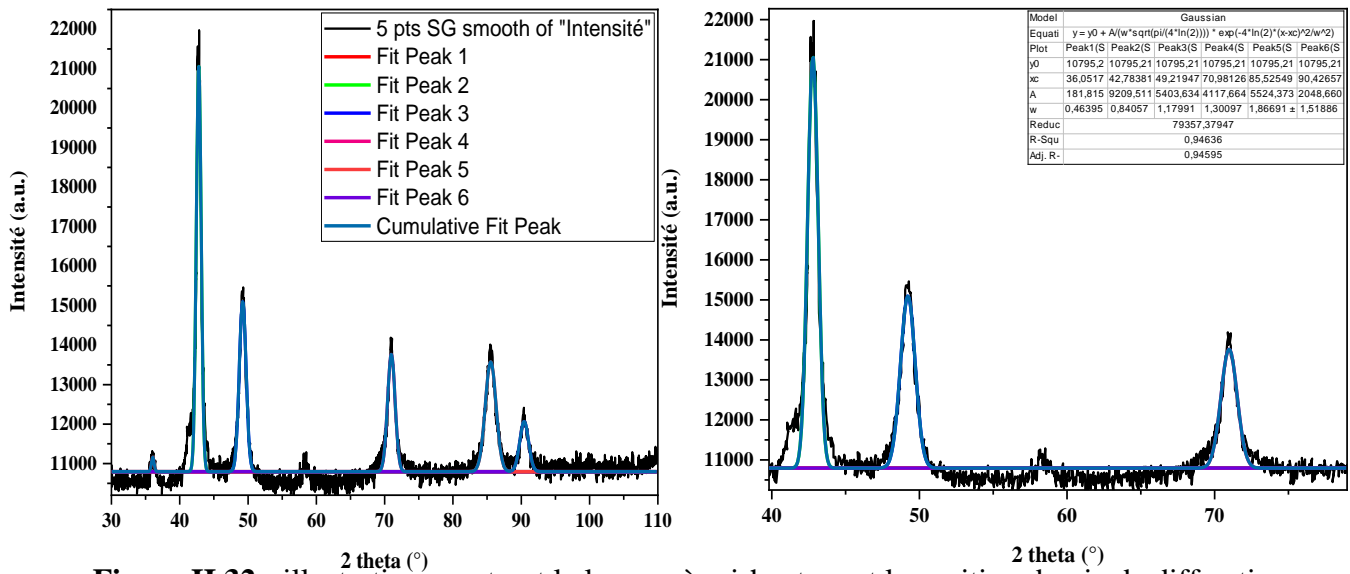


Figure II.32 : illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction (111) et (200) et (220) à son fit Gaussien pour les nanopoudres de Co50Ni50 broyé 24h.

**II.7.10. Calcul des paramètres cristallographiques (24h) broyage**

L’analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de maille en utilisant les relations Suivante :

Pour calculer la Distances inter réticulaires  $2 \cdot d(hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$  (1)

Pour calculer la Paramètres de maille  $d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K^2 + l^2}}$  (2)

Tableau II.8 : Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co50Ni50 broyé 24h

Co50Ni50	Plans	Position peak	Theta	Distances inter réticulaires	Paramètres	Paramètres
	(hkl)	2θ(°)	θ (radians)	d <sub>(hkl)</sub> (nm)	a(nm)	a moy (nm)
	(111)	44,78788	0,390847985	0,202193025	<b>0,350208592</b>	
<b>24h</b>	(200)	52,22647	0,455761929	0,175009873	<b>0,350019745</b>	<b>0,350096687</b>
	(220)	76,98126	0,671788225	0,12376551	<b>0,350061724</b>	
	(311)	92,42657	0,806573981	0,106701471	<b>0,353888744</b>	

**II.7.11 Taille des cristallites microdéformations (24h) broyage :**

La figure (II.33) représente la courbe de Williamson-Hall, on constate bien que la taille moyenne des cristallites évolue à 11,16519969 (nm) et que la microdéformation est de 0,663%. Cette courbe nous montre bien une croissance des phases cristallines nanométriques, ainsi qu’augmentation des micro-contraintes de compression

$Y = mx + c$

$y = \beta t \cos\theta$

$x = \sin\theta$

Slope =  $0,00663 \pm 0,00127$

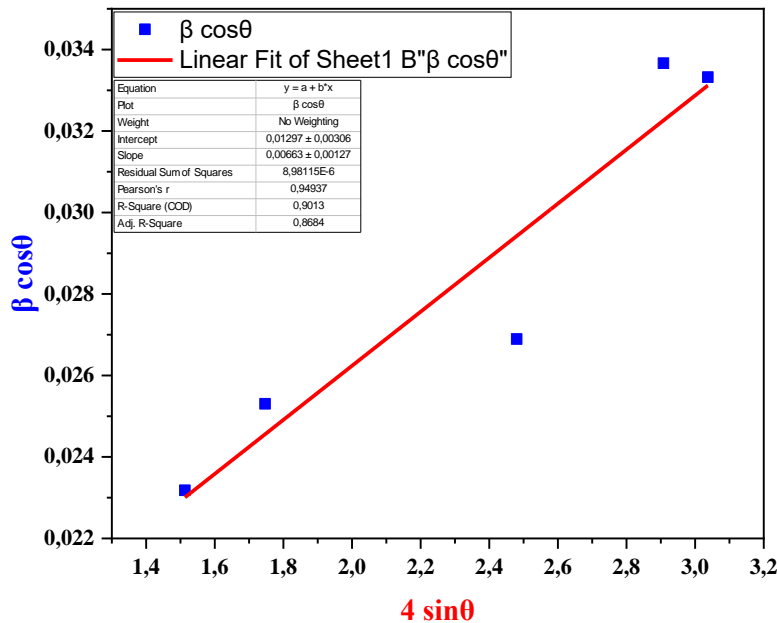
Microdéformation :  $(\epsilon) m = \epsilon = 0,00663$

Intercept =  $0,01297 \pm 0,00306$

$C = 0,01297 \Rightarrow D = K\lambda \div C \Rightarrow D = 15,25949842 \text{ nm}$

**Tableau II.9 :** Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 24h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation  $\langle \epsilon \rangle$  (%)

Co50Ni50	X-axis	Y-axis	Intercept	Slope	Microdéformation ( $\epsilon$ )	Diamètre
	$4 \sin\theta$	$\beta \cos\theta$	$C = k\lambda \div D$	$m = \epsilon$	%	D (nm)
	1,513145041	0,023180111	0,01297	0,00663	0,663	
<b>24h</b>	1,74654583	0,025304458				
	2,479874043	0,026895232				<b>11,16519969</b>
	2,907921166	0,033664436				
	3,037045248	0,033320533				



**Figure II.33 :** Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 24 heures de broyage

II.7.12 Analyse des spectres (48h) broyage :

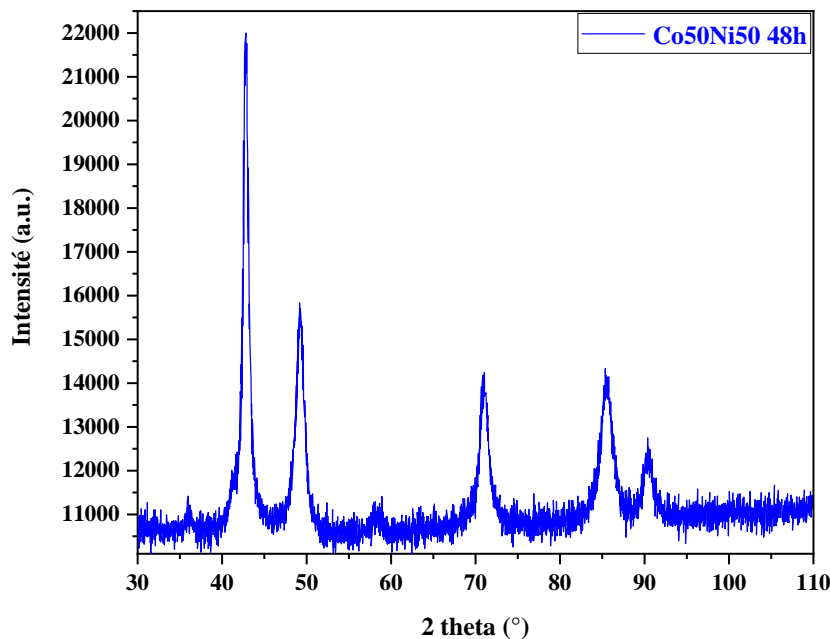


Figure II.34 : Diagramme de diffraction de rayons X du mélange Co50Ni50 broyé pendant 48 h d’après les données obtenues par Digitizer.

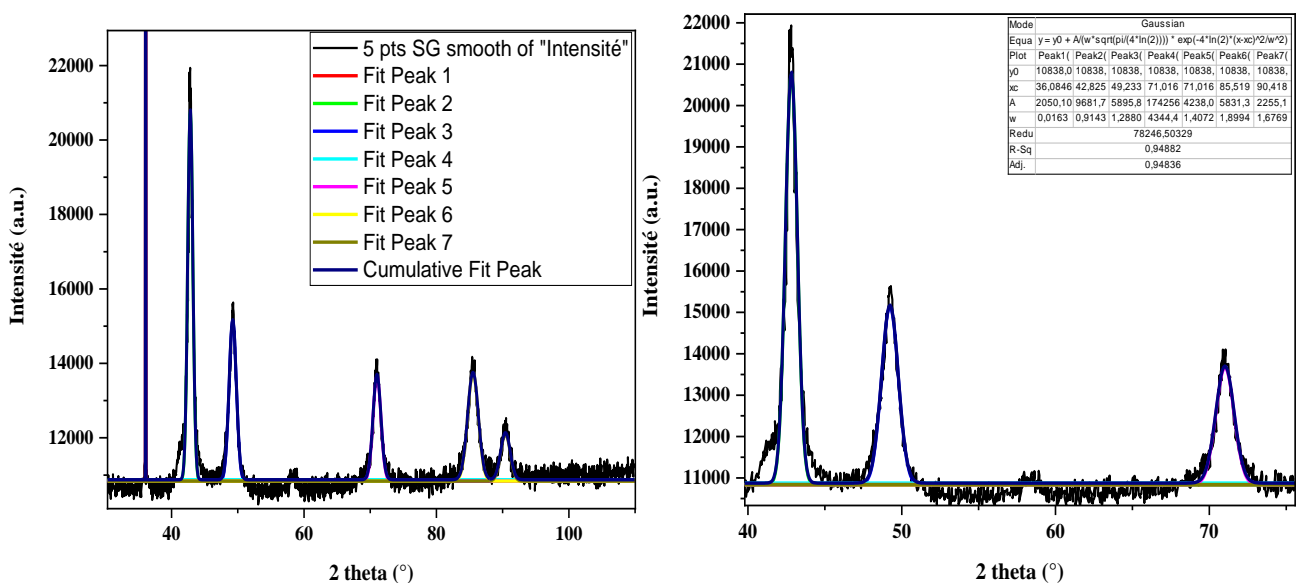


Figure II.35 : illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction (111) et (200) et (220) à son fit Gaussian pour les nanopoudres de Co50Ni50 broyé 48h.

II.7.13 Calcul des paramètres cristallographiques (48h) broyage :

L’analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de maille en utilisant les relations Suivante :

Pour calculer la Distances inter réticulaires  $2.d(hkl). \sin\theta=n.\lambda$  (1)

Pour calculer la Paramètres de maille  $d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K^2 + l^2}}$  (2)

**Tableau II.10 :** Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de du mélange Co50Ni50 broyé 48h

Co50Ni50	Plans	Position peak	Theta	Distances inter réticulaires	Paramètres	Paramètres
	(hkl)	2 $\theta$ (°)	$\theta$ (radians)	d <sub>(hkl)</sub> (nm)	a(nm)	a moy (nm)
	(111)	44,81521	0,391086485	0,202076066	<b>0,350006013</b>	
<b>48h</b>	(200)	52,22697	0,455766292	0,175008315	<b>0,35001663</b>	<b>0,350017098</b>
	(220)	76,98987	0,671863361	0,123753816	<b>0,350028651</b>	
	(311)	91,91816	0,802137267	0,107158234	<b>0,355403656</b>	

**II.7.14 Taille des cristallites microdéformations (48h) broyage :**

La figure (II.36) représente la courbe de Williamson-Hall, on constate bien que la taille moyenne des cristallites évolue à 10,01470539 (nm) et que la microdéformation est de 0,685%. Cette courbe nous montre bien une croissance des phases cristallines nanométriques, ainsi qu'augmentation des micro-contraintes de compression

$$Y = mx + c$$

$$y = \beta \cos \theta$$

$$x = \sin \theta$$

$$\text{Slope} = 0,00685 \pm 8,54513E-4$$

$$\text{Microdéformation } : (\epsilon) m = \epsilon = 0,00685$$

$$\text{Intercept} = 0,01446 \pm 0,00205$$

$$C = 0,01446 \Rightarrow D = K\lambda \div C \Rightarrow D = 13,0815393 \text{ nm}$$

**Tableau II.11 :** Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 48h et taille moyenne des grains et le taux de microdéformation  $\langle \epsilon \rangle$  (%)

Co50Ni50	X-axis	Y-axis	Intercept	Slope	Microdéformation ( $\epsilon$ )	Diamètre
	4 $\sin \theta$	$\beta \cos \theta$	C = $k\lambda \div D$	m = $\epsilon$	%	D (nm)
	1,510966262	0,023860531	0,01446	0,00685	0,685	
<b>48h</b>	1,74342777	0,027562624				
	2,479096951	0,025799117				<b>10,01470539</b>
	2,905565153	0,033781349				
	3,03833246	0,035600608				

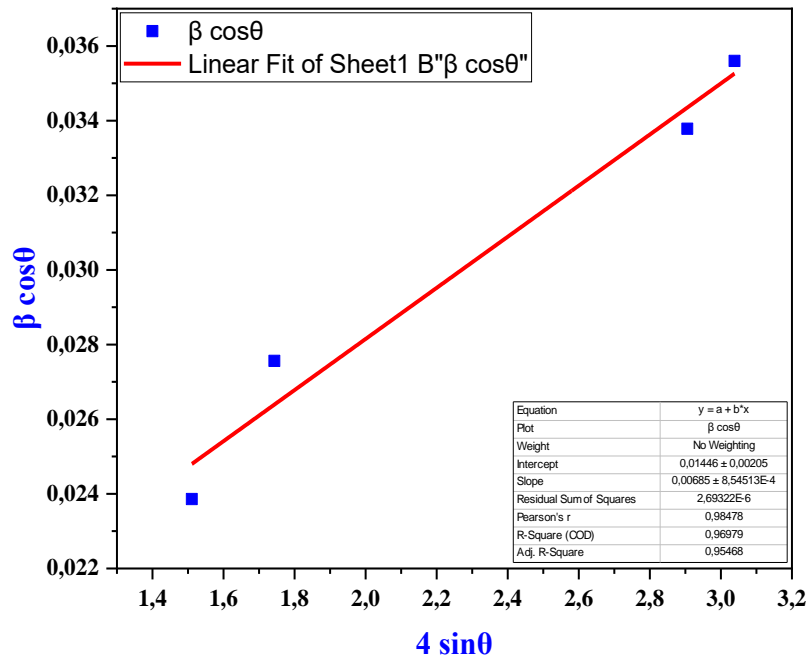
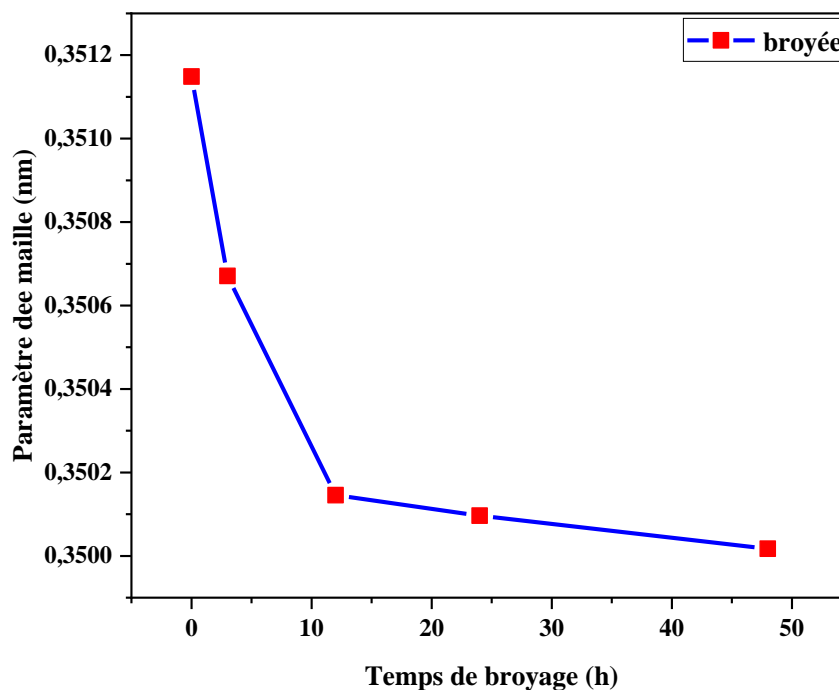


Figure II.36 : Diagramme de Williamson-Hall pour les échantillons Co50Ni50 après 48 heures de broyage

### II.8. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage

La Figure II.4 montre l'évolution du paramètre cristallin de l'alliage Co50Ni50 en fonction du temps de broyage. La valeur du paramètre de maille diminue rapidement avec le temps de broyage. Car il y a une diffusion des atomes de Co dans le réseau de Ni [65].

Le broyage prolongé jusqu'à 24 h conduit à la dissolution de plus en plus d'atomes de soluté dans la solution solide pour obtenir une valeur ultime du paramètre de maille. L'obtention de la saturation s'explique par un équilibre dynamique entre les effets du broyage (défauts, distorsion du réseau cristallin, réduction de taille des cristallites, etc...) et la restauration du matériau (élimination des défauts).



**Figure II.37 :** Evolution du paramètre de maille, en fonction de temps de broyage.

### II.9. Evolution de la taille des grains et des microdéformations en fonction du temps de broyage :

A partir de la courbe ci-dessous on peut constater que la taille des grains diminue rapidement au début de broyage (stade I), puis se stabilise à partir de 3 h de broyage (stade II). Simultanément, le taux de microdéformation augmente pendant le premier stade de broyage, et devient presque constant à partir de 24 h de broyage. Le premier stade est dû aux chocs répétés des particules de poudres avec les outils de broyage → augmentation de la densité → déformation plastique sévère ( $\epsilon \uparrow$ ) → formation des sous joints → nouvelles surfaces → partition des grains en sous grains ( $D \downarrow$ ) [66].

Le second stade correspond généralement à un état stationnaire, qui est atteint lorsque la contrainte de déformation des cristallites, devient supérieure à celle induite par le broyage. L'apparition de deux stades dans l'évolution des paramètres microstructuraux  $\langle D \rangle$  et  $\langle \varepsilon \rangle$  est caractéristique des matériaux élaborés par broyage mécanique [67].

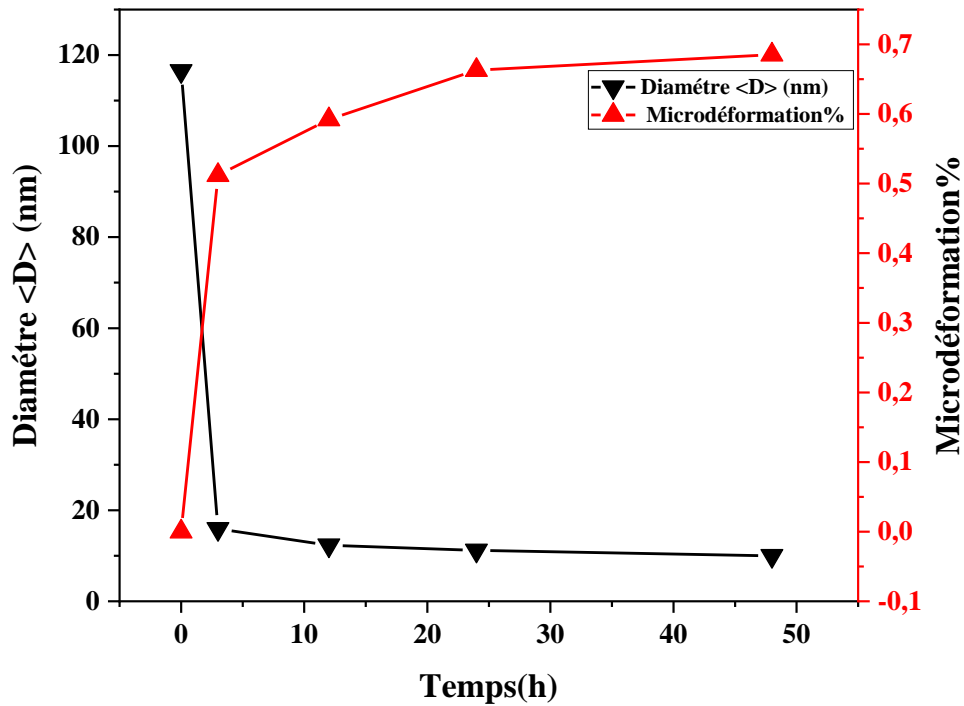


Figure II.38 : Evolution de  $\langle D \rangle$ , et de  $\langle \varepsilon \rangle$  en fonction du temps de broyage

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude est basée sur des données extraites d'une publication sur les poudres  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  nanostructurées préparées par broyage à billes à haute énergie, avec des temps de broyage différents entre 0 et 48 heures.

Certaines tâches de recherche nécessitent l'extraction de points de données à partir des graphes. A l'aide de WebPlotDigitizer, nous avons cherché à savoir si les données extraites correspondent aux descriptions numériques du graphique que l'auteur original peut avoir présentées dans des tableaux ou texte.

Les phénomènes répétés de soudage et de fracture assurés par l'action des chocs billes-poudres-billes et billes-poudres-paroi de la jarre pendant le broyage conduit à un changement observable dans la forme.

L'étude de la morphologie a montré, qu'après 12h de broyage, le phénomène de fracture est plus dominant que le soudage. En prolongeant le temps de broyage à 48 h, nous avons observé la distribution des tailles des particules est plus étroite, car un équilibre est atteint entre la fracture et la soudure.

La formation d'une solution solide désordonnée de  $\text{Co}(\text{Ni})$  est obtenue dans les 12 premières heures de broyage comme l'a montré par la diffraction des rayons X. Il a été estimé une diminution de paramètre de maille jusqu'à 12 h de broyage en raison de la dissolution de plus en plus d'atomes de soluté dans la solution solide pour obtenir une valeur ultime du paramètre de maille.

La taille des grains décroît rapidement pendant les 3 premières heures de broyage puis montre une tendance à la saturation lors de la poursuite du broyage. La microdéformation augmente continuellement et atteint un état d'équilibre après 24h de broyage.

L'apparition de deux stades dans l'évolution des paramètres microstructuraux est une caractéristique des matériaux élaborés par broyage mécanique

L'augmentation du temps de broyage provoque l'augmentation de la fraction volumique occupée par les joints de grains qui est une conséquence directe du raffinement des grains et de la densité de dislocations.

Ces résultats suggèrent que les chercheurs peuvent utiliser les données extraites avec un degré élevé de confiance qu'ils sont presque identiques aux données originales.

# Références bibliographiques

- [1] M. Gherib. Université badji mokhtar-annaba. Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructurés et leurs propriétés (physiques et mécaniques). Thèse doctorat 2013
- [2] F. Boukhatem. Université Djillali Liabes de Sidi bel abbes. Contribution à l'étude de la stabilité thermique et de la vibration libre des nano-structures incorporée dans un milieu polymère. Thèse doctorat. Le 01/07/2021.
- [3] M. Ghers. Cours nanomatériaux (Semestre 2 Master Chimie-Physique). Université Badji Mokhtar-ANNABA. Année Universitaire 2019-2020.
- [4] M. Ricau, W. Olivier. Les nanomatériaux, Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention ; INRS, Ed 6050, 2012].
- [5] H. C. Riad. Université Djillali Liabes de Sidi bel-abbes. Analyse de la vibration d'un nanotube de carbone dans un environnement thermique. Thèse de doctorat en sciences Année Universitaire 2019/2020.
- [6] K. Mrad. Université Paris 13 école Doctorale Galilee. Elaboration de nano-fils 1D ferromagnétiques de cobalt à travers le procédé polyol et étude théorique du pouvoir réducteur de BEG (1,2-butanediol). Thèse de doctorat. Le 28 Novembre 2019.
- [7]. H. Said. Université Abou - Beker Belkaid de Tlemcen. Synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'or pour des applications en optoélectroniques. Diplôme de master en physique. Année universitaire : 2014 – 2015.
- [8] S. Enteghar. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Elaboration d'un matériau Fe-Cr nanostructuré par mécanosynthèse : étude de la stabilité de la nanostructure. Master Académique en Génie Mécanique. Le 29 septembre 2016.
- [9] M. Benhadda, H. Bouzourine. Université Saad Dahleb Blida. Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructurés (Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20-x</sub>) Cx. Diplôme de Master en Physique Le 13 / 10 / 2020.
- [10] K. TAYEBI. F. GASMI. Université Ahmed Draia –ADRAR. Étude morphologique, microstructurale et magnétique d'un alliage nanostructuré Ni<sub>80</sub>Co<sub>17</sub>Mo<sub>3</sub>. Diplôme de Master en Chimie (Chimie de l'environnement). Année 2020.
- [11] A. BENSOUILAH. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B Synthèse et propriétés magnétiques des nanostructures hiérarchiques de CoNi. Diplôme de doctorat 3ème cycle (LMD) spécialité physique des matériaux. Le 12/12/2017.
- [12] J. Dorenlor. Université de Caen Normandie. Contribution à l'étude du comportement en corrosion et des évolutions microstructurales d'alliages Ni-Co : application au cas d'un alliage Ni-20Co utilisé dans l'aéronautique. Thèse doctorat spécialité chimie. Soutenue publiquement le 25/01/2021
- [13] O. HERZALLAH. Université Khider- BISKRA Mohamed. Elaboration et caractérisation de matériaux composites électrodéposés à matrice métallique renforcée. Doctorat en Sciences Option Sciences des matériaux. Soutenue publiquement le 09/03/2021
- [14] A. Dequesnes. Université Clermont Auverne UFR de Pharmacie. Les nanotechnologies : applications biomédicales et réglementation en Europe. Diplôme d'état de docteur en pharmacie. Le 19 juin 2019

- [15] L. Saidi, S.A.H. Djaidja. Université Mohamed Boudiaf - M'SILA. Etude des propriétés structurales et microstructurales des nanoparticules FeCoSi élaborés par broyage mécanique à haute énergie. Année Universitaire 2019 / 2020.
- [16] N. Abdellaoui. Université LYON Croissance, structuration et analyse de films synthétisés par PLD couplant des ions terres rares luminescents et des nanostructures métalliques (Al, Ag) en vue d'application à la conversion spectrale UV-Visible. L'Université Claude Bernard – Diplôme de Doctorat. Soutenu Le 18 Apr 2016. 133 page.
- [17]. P. Simon. Université Paris Sud XI. Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique. Diplôme doctorat. Soutenu le 09 Novembre 2011. 209 page.
- [18]. H. Hidalgo. Université de Limoges. Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde. Thèse doctorat. Le 11 Septembre 2003
- [19] M.M. Şovar. Institut national polytechnique de Toulouse et de l'université polytechnique de BUCAREST. Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : Procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus. Docteur. Soutenu le 15 Décembre 2006.
- [20] A. ALILI, A BELHOUT. Université Mohamed Boudiaf - M'SILA. Synthèse des nanomatériaux d'oxydes métallique par la méthode solvothermale. Diplôme Master Académique. 2019/2020.
- [21] R. MESSADIA. Université Badji Mokhtar- ANNABA. Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par Co-précipitation Application à la photo dégradation de méthyle orange. Juin 2018. 44 page.
- [22]. S. LYZIDI. Université Ferhat Abbas-SETIF Etude théorique des matériaux composites et nanomatériaux pour instrument spatiaux. Diplôme de magister. 2011.
- [23] F. MOULAÏ. Université Ferhat ABBAS-SETIF Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO<sub>2</sub> massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial. Option Chimie Appliquée. Soutenu le 01/12/2010.
- [24] S. GHRIEB. Université Badji Mokhtar- ANNABA Elaboration et Etude des Poudres Nanostructurées de FeS<sub>2</sub> Obtenues par Broyage Haute Energie. Diplôme de Doctorat en Sciences. Option Chimie Physique des matériaux .2018.
- [25] B. FONGANG. Université de Yaoundé I. Etude par simulation numérique des propriétés structurales et magnétiques des systèmes ioniques nanostructurés : description des joints de grains. Docteur de l'Université du Maine et Docteur/PhD. Spécialité Physique des Matériaux et des Surfaces. Le 30 juin 2009.
- [26] M. NECHICHE, S. AMIROUCHE. Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU. Elaboration de matériaux nanostructurés Fe-Cr par mécanosynthèse et frittage : étude structurale des produits par diffraction des rayons X. Option Sciences des matériaux. Master Académique Promotion 2016/2017.
- [27] N. BOUKHERROUB. Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES. Couches minces et hétérostructures. Elaboration et étude des propriétés structurales et hyperfines des nanomatériaux Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>. Mémoire de magister. Option : Physique des matériaux, Soutenu le 06 / 05 / 2010.
- [28] H. BALIT. Université Abderrahmane Mira BEJAIA Elaboration et caractérisation de poudres métalliques constituées de nanoparticules à base de TiNi. Master filière Génie mécanique. Spécialité Fabrication mécanique et productique. Soutenu le 03/10/2021.

- [29] R. MAKHLOUFI, Cours de Radiocristallographie chapitre III : Méthodes de diffraction sur poudres. Univ-BISKRA.
- [30] S. REZGOUN. Université Badji Mokhtar-ANNABA. Caractérisation structurale et microstructurale de nanomatériaux à mémoire de forme de type TiNiCu produits par broyage mécanique à haute énergie. Doctorat Option Génie des matériaux et contrôle non destructif 2020/2021.
- [31]. A. Rohatgi. WebPlotDigitizer User Manual Version 4.6. November 22, 2022.
- [32] S. Benalia. Ecole nationale supérieure des mines et métallurgie. Département science et génie des matériaux. Ingénieur. Elaboration et caractérisation de poudres nanostructurées - cas des alliages (Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>) et (Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>)<sub>90</sub>Cr<sub>10</sub>. Le 04 juin 2016.
- [33] N. Loudjani, N. Bensebaa, S. Azzaza, J.J. Suñol, J.M. Grenèche. Thermal and structural properties of ball milled Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> powders. *Matériaux & Techniques* 99, 707–716 (2011). Article in *Matériaux & Techniques* · January 2011. Faculty of Science, University Badji Mokhtar of Annaba, Algeria
- [34] Galdeano, thèse doctorat- paris7, (2001)
- [35] Y. Dahmane, thèse doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1. 2007.
- [36] J.I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, Jr., Ch. E. Lyman, Ch. Fiori, E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, second edition 1992
- [37] M. D. Chermahini, M. Zandrahimi, H. Shokrollahi, S. Sharafi. The effect of milling time and composition on microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe–Co alloys". *Journal of Alloys and Compounds*, 477(1), (2009).
- [38] C. Fabry. Université Joseph-Fourier - Grenoble I Etude structurale par microscopie électronique et cristallographie aux rayons x de la capsid des adenovirus. *Biochimie [q-bio.BM]*., 2008. Français. Fftel-00340464f
- [39] O. Tinguali. Université Saad Dahleb Blida 1. Elaboration des nanoparticules de silicium Master en Physique. Soutenu le 26/ 10 / 2020.
- [40] A. Guittoum. Université ferhat abbas-setif. Etude des propriétés structurales microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi. Doctorat ès sciences Option : Matière et Rayonnement. Soutenu le 30/06/ 2008. 127 page
- [41] D. Ben Abdesselam. Université mouloud mammeri de Tizi-Ouzou. Elaboration de matériaux nanostructurés Fe-Cr par mécanosynthèse et frittage étude structurale des produits par diffraction des rayons X. master académique. Option Sciences des matériaux. 2016/2017.
- [42] Y. Abderrahmane. Université de saad dahleb de blida. Détermination des paramètres nanostructuraux à base de Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub> et alliages par des méthodes de contrôles non destructif (cnd). Mémoire de magistère. Spécialité Science Des Matériaux.
- [43] W. Tebib. Université Badji Mokhtar Annaba. Caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe-8P élaboré par broyage haute énergie. Diplôme de Doctorat. Option Physique des Matériaux.
- [44] S. Mimouche. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène. élaboration et caractérisation d'un alliage de mémoire de forme Cu<sub>84</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub> obtenu par mécanosynthèse. Spécialité Génie des Matériaux. Soutenu le 05/06/2011.

- [45] A. Grine. Université des frères mentouri. Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes sous forme de couches minces. Diplôme de Magister en physique. Soutenu le 28/12/2015.
- [46] A. Hebbaz. Ecole nationale supérieure des mines et métallurgie ENSMM-Annaba. Elaboration et caractérisation de l'alliage TI-NI-CU. Génie des matériaux. Juin 2016. 66 page
- [47] S. Mehraz. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Elaboration et caractérisation Du carbure de silicium à partir des éléments silicium et carbone.
- [48] A. Boumezoued. Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi. Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications. Doctorat - LMD- en Sciences physique. Soutenu le 14/12/ 2020. 143 page
- [49] A. Debabeche, S. Thabet. Université Mohamed Boudiaf - M'SILA. Evolution de la Structure dans les alliages FECOSI obtenues par frittage flash (SPS). MASTER Génie des Matériaux. Année Universitaire 2021/2022
- [50] M. Hocine. Université M'hamed Bougara- Boumerdes. Elaboration et étude des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux ternaires FeCoSi élaborés par mécanosynthèse. Thèse de Doctorat Physique des Matériaux. Année universitaire 2017/2018
- [51] K. Deghiche, N. Djillali. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Mélange d'extrait d'algue avec le chlorure ferrique : vers la synthèse de nano-objets à base de fer. Master. Option Chimie environnement. Soutenu le 29/09/2016
- [52] S. Lamrani. Université M'Hamed Bougara- Boumerdes. Propriétés structurales et spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> élaborés par mécanosynthèse. Magister Physique des Matériaux. Année universitaire 2010/2011
- [53] H. Khelloufe, Z. Khalidada. Centre universitaire belhadj bouchaib d'aïn-temouchent. Synthèse et activité biologique de nanoparticule d'argent. Master Chimie Macromoléculaire. Soutenu en 2019
- [54] A. Chaoua, K. Litim. Université Larbi Ben M'hidi (Oum el Bouaghi). Synthèse et caractérisation des nanopoudres de ZNO pur par sol-gel et hydrothermale. Master en physique Des matériaux. Soutenu le 07/10 /2020
- [55] O. Mahia, M. Belbagrat. Centre universitaire de Tissemsilt. Le modèle mathématique dans la physique des nanomatériaux. Master Nano-Physique. Année universitaire 2018/2019
- [56] A. Mahroug. Université Mohamed Boudiaf - M'sila. Nanomatériaux et ses applications. Cours. Deuxième année Master Physique Appliquée
- [57] O.F. Ouramdane. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. Propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules et nanostructures de ferrites de ZINC : ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Doctorat Physique des matériaux. Soutenu le 07 septembre 2013
- [58] Y. Messaoudi. Université Ferhat Abbas-Setif. Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique. Doctorat en sciences Option Chimie Appliquée. Soutenu le /06/2014
- [59] R. Hamzaoui. Université de technologie de Belfort- Montbéliard. Docteur de l'université de Franche-Comté et de l'université de technologie de Belfort- Montbéliard en sciences pour l'ingénieur. Mécanosynthèse et propriétés magnétiques d'alliages Fe-Ni. Année 2004

- [60] W. Ben Mbarek. Université de Sfax. Universitat de Girona. Synthèse, caractérisation et Application des alliages à base de Mn-X-Y (X = Al ; Y= Fe, Co) et  $\gamma$ -Al dans la dégradation d'un colorant azoïque "Black 5" utilisé dans l'industrie de textile. Doctorat en Chimie Université de Sfax Doctorat Medi ambient Universitat de Girona. 2018
- [61] T. Plouvier. Institut national de médecine agricole. Les Nanomatériaux dans le Secteur Agricole en 2019 À propos des résultats publiés de l'étude R-Nano 2017. Mémoire pour l'obtention du diplôme de médecine agricole. Octobre 2018
- [62] O. Haddad, M. Rechededdine. Université de Larbi Tébessi. Tébessa  
L'étude des effets toxiques et protecteurs des nanoparticules métalliques. Master Sciences biologiques. Soutenance 06/06/2021
- [63] Z. Chalane. Université mouloud mammeri de tizi-ouzou. Mélange d'extrait d'ortie et sulfate d'argent : vers la synthèse des nanomatériaux à base d'argent et leurs activités biologiques. MASTER Chimie pharmaceutique. Soutenu le 14 / 09 / 2017
- [64] F. Chandez, G. Montarou, Analyse avec le logiciel ImageJ d'un lot d'images en Microscopie, PCCF RI 1004, 24 Juillet 2010
- [65] Y.-W. Cui, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma, J. Phase Equilibria Diff. 29(2008)2–10
- [66] N. Ammouchi, A. Otmani, Structural, Microstructural and Magnetic Characterizations of Mechanically Alloyed Fe<sub>65</sub>Si<sub>20</sub>Cr<sub>15</sub> Powders Mixture, J Supercond Nov Magn (2015) 28:3651–3661
- [67] H. Moumeni, S. Alleg, J.M. Greneche, Structural properties of Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> nanostructured powder prepared by mechanical alloying, J. Alloys. Compd. 386 (2005) 12–19.

## Annexe

## Travail originale

*Matériaux & Techniques* **99**, 707-716 (2011)  
 © EDP Sciences, 2012  
 DOI: 10.1051/mattech/2011126  
 www.mattech-journal.org

**Matériaux  
& Techniques**

## Matériaux émergents – Nanomatériaux / Emerging Materials – Nanomaterials

### Thermal and structural properties of ball milled Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> powders

N. Loudjani<sup>1</sup>, N. Bensebaa<sup>1</sup>, S. Azzaza<sup>1</sup>, J.J. Suñol<sup>2</sup> and J.M. Grenèche<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Magnetism and Spectroscopy of Solids LM2S, Department of Physics,  
Faculty of Science, University Badji Mokhtar of Annaba, Algeria  
e-mail: loudjani\_nadia@yahoo.fr

<sup>2</sup> Department of Physics, EPS (P II), Girona University, 17071 Girona, Spain

<sup>3</sup> Laboratoire de Physique de l'État Condensé - UMR CNRS 6087, Université du Maine,  
Faculté des Sciences, 72085 Le Mans Cedex 9, France

**Key words:**

Nanomaterials; Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy;  
scanning electron microscopy;  
X-ray diffraction; differential  
scanning calorimetry

**Abstract** – Nanostructured Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> powders were mechanically alloyed from elemental Co and Ni powders using a planetary ball mill type Fritsch P7 under argon atmosphere. The milled powders were characterized by scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). The SEM micrographs show a progressive refinement of the particles size with milling time. For longer milling time, the particles morphology is homogenous indicating the formation of the alloy. The XRD reveals the interdiffusion of the Ni and Co elements as milling proceeds and the formation of an heterogeneous solid solutions with two structures: fcc-Ni(Co) and fcc-Co(Ni), having different structural and microstructural parameters. The XRD patterns refinement reveals also the Co allotropic transformation from the hcp to fcc structure form at the early stage of milling. DSC results show a broad exothermic reaction indicating a strain relaxation and a recovery process.

**Mots-clés :**

Nanomatériaux ; l'alliage Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> ;  
microscopie électronique à  
balayage ; diffraction de rayons X ;  
analyse thermique différentielle

**Résumé – Propriétés thermiques et structurales de la poudre Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> obtenue par broyage mécanique.** La poudre nanostructurée de composition Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> a été réalisée par broyage mécanique avec un broyeur planétaire de type pulvérisette P7 sous atmosphère d'argon à partir de poudres élémentaires de Co et de Ni. Les poudres broyées obtenues caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X (DRX). La stabilité thermique des alliages obtenus a été examinée par analyse thermique différentielle (DSC). Les micrographies MEB montrent une évolution progressive de la taille des particules avec le temps de broyage. Pour le long temps de broyage, la morphologie de particules est homogène indiquant la formation de l'alliage. L'analyse des profils des raies de DRX révèle l'interdiffusion des deux éléments Co et Ni conduisant à la formation de deux solutions hétérogènes de structures : fcc-Ni(Co) et fcc-Co(Ni) ayant différents paramètres structuraux et microstructuraux. L'affinement de DRX montre également la transformation allotropique hcp-fcc dans les premiers temps de broyage. L'analyse DSC montre une large réaction exothermique indiquant une relaxation des contraintes.

Received 31 May 2011  
accepted 7 September 2011

Nanocrystalline materials have been synthesized by number of techniques starting from the vapor phase, liquid and solid state such as mechanical alloying (MA) [1–5]. The main advantage of using this later technique is due to its ability to produce large quantities (from a few hundreds of mg up to tons) of material in the solid state with the same physical properties [2]. In addition, this route al-

lows producing materials usually prepared by means of high temperature synthesis (as ceramic method). Consequently, MA has attracted much attention because of its promising results and its wide application and was thus developed as a technique for synthesis of a variety of alloy phase including solid solutions (SS), quasicrystalline and crystalline intermetallics and amorphous phases [2–4].

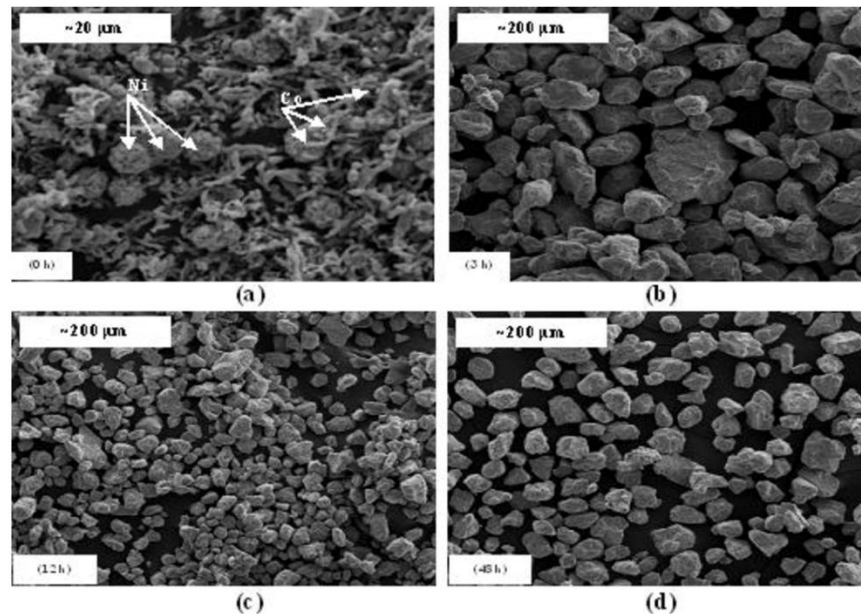


Fig. 1. SEM micrographs of  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  powder mixtures before and after different milling times.  
 Fig. 1. Les micrographies MEB de l'alliage  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  avant et après différents temps de broyage.

10 °C/min. A second heating run was performed on each sample without removing it from the calorimeter.

## 2 Results

### 2.1 SEM observations

The SEM technique was employed to follow the change in size and shape of the mechanically alloyed  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  powders after several milling times (Fig. 1). Before milling, the particles of Ni powders have roughly spherical and rounded shapes whereas the Co particles have thin plate like morphology (Fig. 1a). After 3 h of milling, the force of the impact plastically deforms the powder particles leading to work hardening and fracture (Fig. 1b). Thus, the new surfaces created enable the particles to weld together, leading thus to an increase in particle size. With increasing milling time, heavy deformation is introduced into the particles which get work hardened and fracture by a fatigue failure mechanism and/or by the formation

of fragile flakes (Fig. 1c). This mechanism engenders fragments which may continue to reduce in size in the absence of strong agglomerating forces. Thus, the fracture is predominating at this stage of milling. Further milling time (up to 48 h), the particles have nearly uniform size with a narrow size distribution caused by the tendency of small particles to weld together and large particles to fracture under steady-state conditions (Fig. 1d).

### 2.2 Structural investigation

The XRD patterns of the initial and the milled  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  powder mixtures are shown in Figure 2. As milling progresses, the broadening of the peaks and consequently the decrease of their intensities are the result of three contributions which are the continuous decrease of the crystallite size, the increase of the atomic level strain as well as the stacking faults induced by plastic deformations and fracturing processes. The slight shift of the main Ni and/or Co diffraction peaks towards smaller  $2\theta$  angles can be correlated to

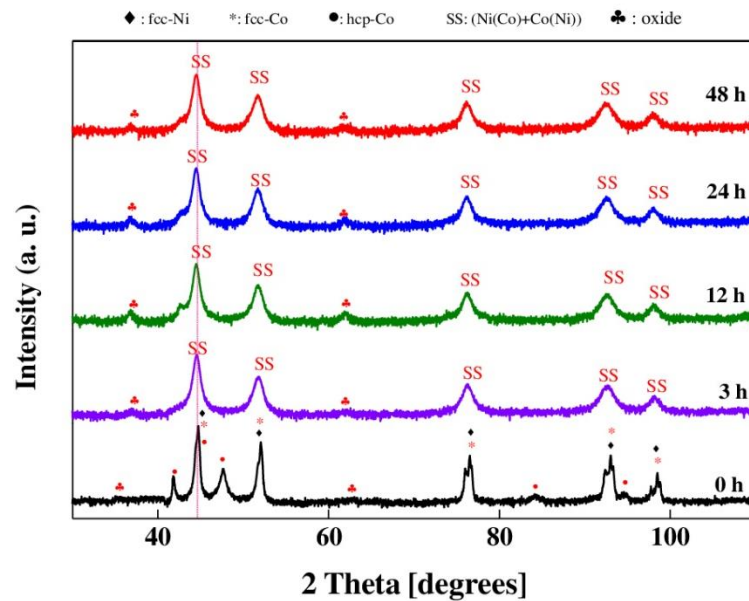


Fig. 2. XRD patterns of the as-milled and milled  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  powder mixtures for various milling times.

Fig. 2. Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X du mélange  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  en fonction du temps de broyage.

the lattice distortion of Ni and/or Co arising from their interdiffusion.

The as-milled elemental blend (0 h) shows the presence of the fcc-Ni ( $a = 0.3528$  nm), fcc-Co ( $a = 0.3545$  nm) and hcp-Co ( $a = 0.2507$  nm,  $c = 0.4068$  nm) peaks. The additional peaks in the XRD pattern may be assigned to the existence of the cobalt and/or nickel oxides. These oxides (CoO/NiO) were present in the starting powder and remain in the milled powders. One does also mention that the NiO and CoO oxides have nearly lattice parameters which are of about 0.4168 and 0.4266 nm, respectively, preventing their resolution on the X-ray pattern

After 3 h of milling (Fig. 3), the complete disappearance of the hcp-Co Bragg peaks, as evidenced by the absence of its peaks in the XRD pattern, is linked to the allotropic transformation of Co from hcp to fcc form. It seems to be absent, but the refinement of the XRD patterns using the Rietveld method reveals the existence of this phase with a small proportion (4%). The allotropic transformation of Co from hcp to fcc structure, which has been extensively investigated [13–16],

is found to be caused by the accumulation of structural defects induced by the severe plastic deformation. As a result, the best Rietveld refinement of the XRD pattern cannot be obtained by means of a single fcc phase as shown in Figure 4. Therefore, to well describe the inhomogeneous broadening of Bragg peaks two fcc phases, designed here by fcc-Co(Ni) and fcc-Ni(Co) having lattice parameters of about  $0.354 \pm 0.0002$  nm and  $0.3537 \pm 0.0003$  nm, respectively, have to be considered.

The existence of the two-fcc structures can be linked to the formation of non-homogeneous solid solutions with Ni-rich and Co-rich environments. Such result was observed in  $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$  where Ni(Cu) and Cu(Ni) SS were formed by the diffusive mixing process [17]. In fact, the best Rietveld refinement of the XRD patterns of  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  powder milled for 12 h (Fig. 5), 24 h (Fig. 6), 48 h (Fig. 7) is obtained with the same phases: fcc-Ni(Co), fcc-Co(Ni) solid solutions and hcp-Co with different microstructural parameters. During milling process, the diffusivity of elements

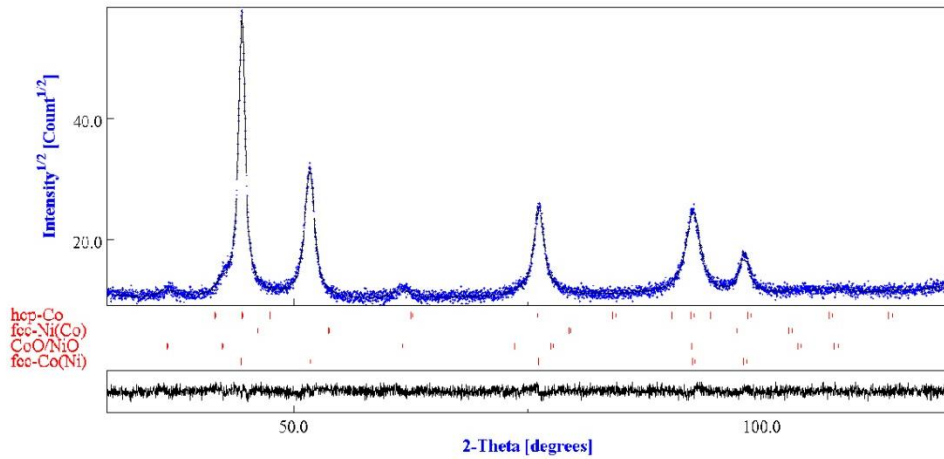


Fig. 3. Rietveld refinements for XRD pattern of  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  mixture milled for 3 h with two fcc phases ( $GOF = 1.08$ ;  $R_{wp}(\%) = 8.01$ ;  $R_b(\%) = 6.21$  and  $R_{exp}(\%) = 7.32$ ).

Fig. 3. Affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X du mélange  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  broyé pendant 3 h avec deux phases fcc ( $GOF = 1,08$ ;  $R_{wp}(\%) = 8,01$ ;  $R_b(\%) = 6,21$  et  $R_{exp}(\%) = 7,32$ ).

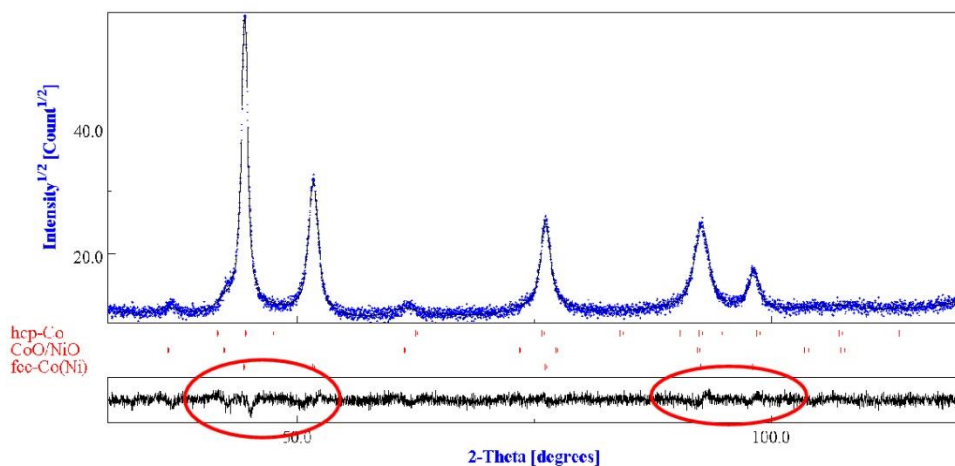


Fig. 4. Rietveld refinements for XRD pattern of  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  mixture milled for 3 h with one fcc phase ( $GOF = 1.14$ ;  $R_{wp}(\%) = 8.43$ ;  $R_b(\%) = 6.46$  and  $R_{exp}(\%) = 7.32$ ).

Fig. 4. Affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X du mélange  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  broyé pendant 3 h avec une seule phase fcc ( $GOF = 1,14$ ;  $R_{wp}(\%) = 8,43$ ;  $R_b(\%) = 6,46$  et  $R_{exp}(\%) = 7,32$ ).

high density of defects induced by the high plastic deformation.

The dependence of phase proportion with milling time is shown in Figure 8. Before 3 h of milling, hcp-Co and fcc-Ni phase proportions decrease while that of fcc-Co phase is increased. It seems obvious that a

part of hcp-Co undergo an allotropic transformation to fcc form and the other one is dissolved into the Ni lattice. After 3 h of milling, the progressive dissolution of Ni into the Co lattice and consequently the formation of the Co(Ni) SS are confirmed by the significant increase of Ni proportion at

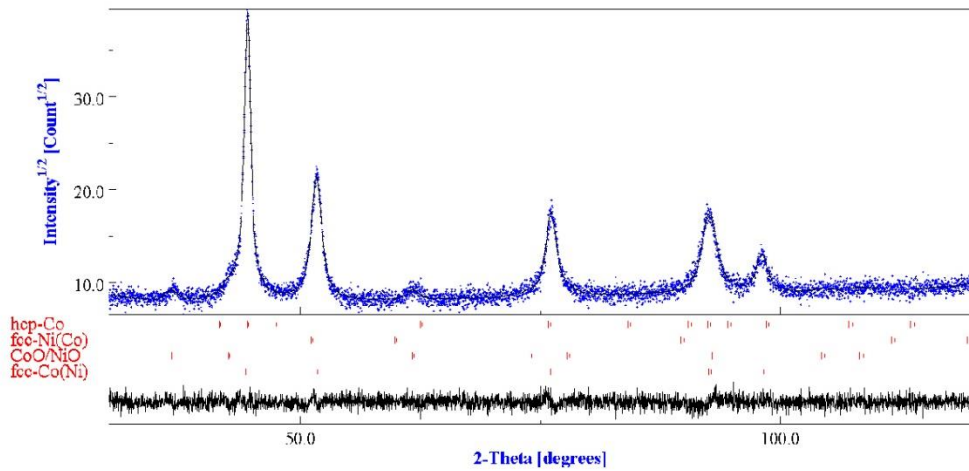


Fig. 7. Rietveld refinements for XRD pattern of  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  mixture milled for 48 h.

Fig. 7. Affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X du mélange  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  broyé pendant 48 h.

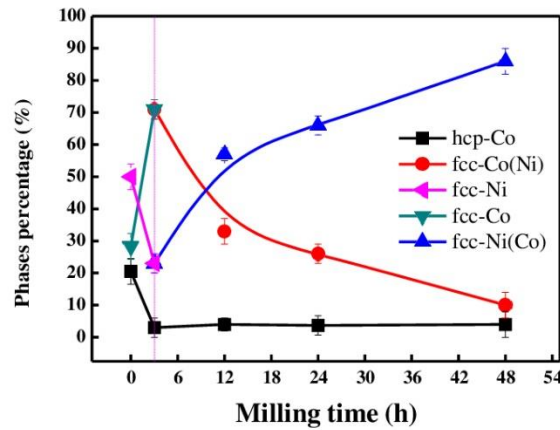


Fig. 8. Phases proportions in the  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  powders mixture on several milling times.

Fig. 8. Évolution des fractions volumiques de  $\text{Ni}(\text{Co})$  et  $\text{Co}(\text{Ni})$  en fonction du temps de broyage.

milling will not produce more dislocations, due to the difficulty of generating dislocations at very small grain sizes, but the existing dislocations will be rearranged and some will be annihilated. Generally, microstrains values achieved during milling are of about 1.5% [2].

Simultaneously, the crystallite size,  $L$  ( ) increase with increasing milling time as shown in Figure 10. One can observe the important decrease in the crystallite size (less than 30 nm) for both SS within the first three hours of milling, followed by a

plateau which is related to the formation of an atomic disordered solid solution. For example, in  $\text{Co}(\text{Ni})$  SS, ( $L_{220}$ ) and ( $L_{200}$ ) reach a value of about 12 nm and 10 nm respectively after 48 h of milling. This result is in a good agreement with those reported for the milled  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  alloy in a Spex mixer mill model 8000 where the crystallite size decreases down to 12 nm [15]. Nonetheless, the obtained crystallite sizes values of  $\text{Co}(\text{Ni})$  SS are much larger than those of  $\text{Ni}(\text{Co})$  SS. This may be due to high dislocation density which reaches a maximum value of about

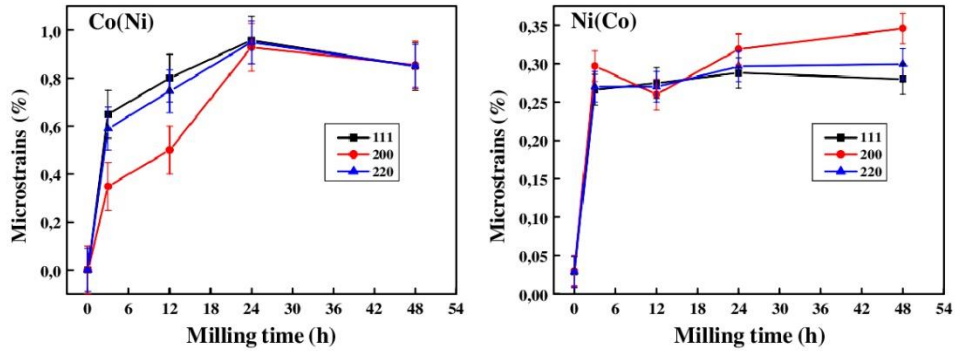


Fig. 9. Milling time dependence of the mean microstrains,  $(\sigma^2)^{1/2}$ , of fcc-Ni(Co) and fcc-Co(Ni) structures, for different  $[hk l]$  directions.

Fig. 9. Évolution de taux de microdéformations,  $(\sigma^2)^{1/2}$ , de fcc-Ni(Co) et fcc-Co(Ni) pour différents plans  $[hk l]$ .

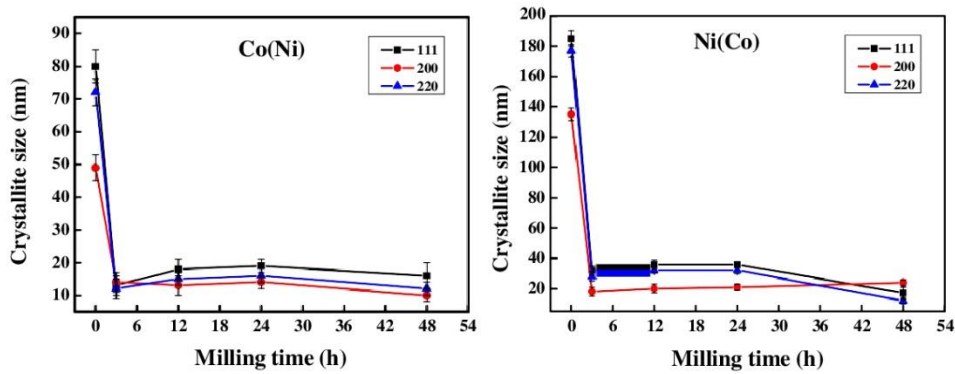


Fig. 10. Milling time dependence of the mean crystallite size,  $L$ , of fcc-Ni(Co) and fcc-Co(Ni) structures, for different  $[hk l]$  directions.

Fig. 10. Évolution de la taille moyenne des cristallites,  $(L)$ , de fcc-Ni(Co) et fcc-Co(Ni) pour différents plans  $[hk l]$ .

$12.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  in Co(Ni) along [200] direction after 48 h of milling as shown in Figure 11. This latter is related to crystallite size,  $(L)$ , and strain effect,  $(\sigma^2)^{1/2}$ , as:

$$\rho = 2 \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{\sigma^2}{(L) b}$$

where  $b$  is the burgers vector, which is equal to  $a/2$  for the  $(110)$  direction of the face centred cubic (fcc) structure.

The variation of the dislocations density is linked to the ball-to-powder weight ratio which characterizes the collision number, the energy impact and then the amount of defects introduced in the lattice.

Figure 12 shows the variation of the lattice parameter of the two SS formed in the Co-Ni 50:50 wt.% alloy as a function of

the milling time. The lattice parameter of fcc-Ni(Co) increases from that of pure Ni (0.3528 nm) suggesting that the fcc SS is being formed by diffusion of Co atoms into the Ni fcc lattice. The lattice expansion may

be due to the heavily cold work and the plastically deformed state of powders. Indeed, it is well established that the substi-

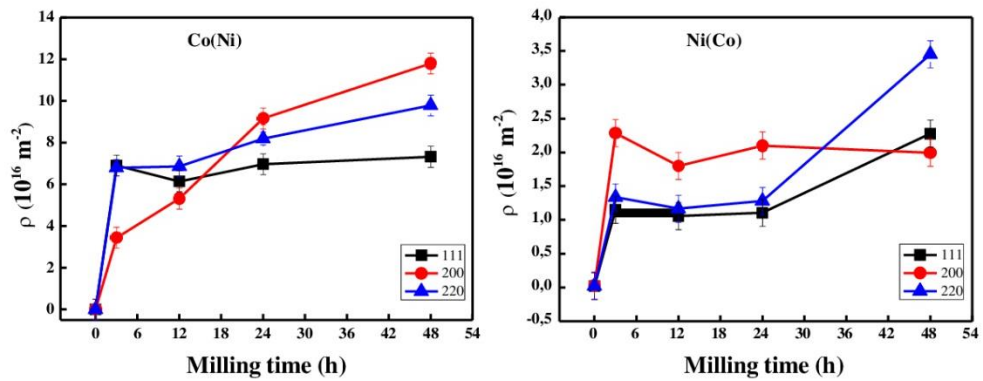


Fig. 11. Variation of the dislocation density of fcc-Ni(Co) and fcc-Co(Ni) structures, for different  $[hkl]$  directions.  
 Fig. 11. Évolution de la densité des dislocations de fcc-Ni(Co) et fcc-Co(Ni) pour différents plans  $[hkl]$ .

in Co and consequently the formation of fcc-Co(Ni) solid solution. Generally, the increase of lattice parameters has been found leading to the solid solution formation or the amorphous phase formation. Otherwise, the decrease of the lattice parameter has been found to be followed by the formation of nanocrystalline intermetallics [2]. With decreasing the crystallite size, the volume fraction of grain boundaries increases. Consequently, the less dense structure of grain boundaries can result in some negative pressure on the interfaces and this can lead to an increase in lattice parameter. In addition, the grain-boundary thickness ( $E$ ) as listed in Table 1 was estimated on the formula  $E = L \sqrt[3]{\frac{100}{P_{ph}}}$  where  $L$  denotes the mean crystallite size and  $P_{ph}$  is the volume fraction of the crystalline phase.

The obtained values of ( $E$ ) are relatively high compared to the values found by Rawers et al. [20] (between 0.5 and 1 nm) found in his study of the effect of attrition milling on grain boundary structure development and the effects of the grain boundary structure on nano-size grains.

### 2.3 Thermal properties

The DSC scans of the powder mixture are reported as a function of milling time in Figure 13. These curves show a broad exothermic hump composed of three main peaks located at about 300 °C, 450 °C and 650 °C.

The first sharp exothermic peak, around 300 °C, may be attributed to the presence

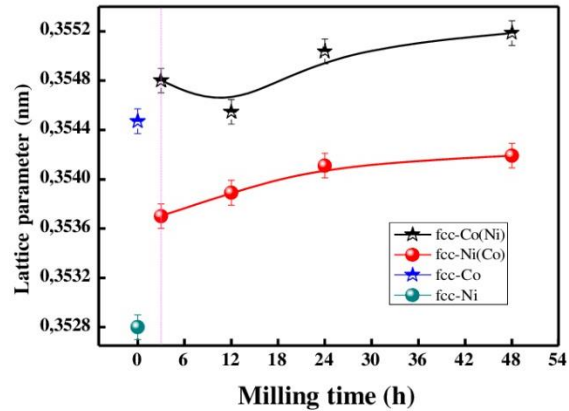


Fig. 12. Lattice parameter as a function of milling time for fcc Co(Ni) and Ni(Co).

Fig. 12. Évolution des paramètres cristallins des solutions solides Ni(Co) et Co(Ni) en fonction du temps de broyage.

Table 1. Boundary thickness in nanocrystalline Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy for fcc Co(Ni) and Ni(Co).

Tableau 1. Épaisseur des joints de grain dans l'alliage Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> pour les deux solutions fcc Co(Ni) et Ni(Co).

Milling time (h)	$(E)$ (nm)	
	fcc-Co(Ni)	fcc-Ni(Co)
3	2.50	10.87
12	5.81	7.62
24	7.93	4.23
48	10.38	3.61

of cobalt oxide [21], and/or to the structural relaxation of the system. While the second exothermic feature in the temperature range 450–500 °C can be attributed to the Co allotropic transformation from hcp to

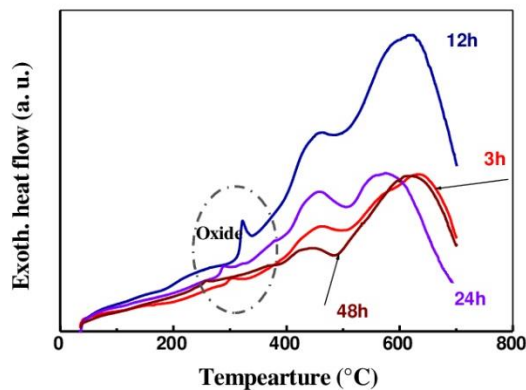


Fig. 13. DSC traces of mechanically alloyed  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  (heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ ).

Fig. 13. Thermogrammes DSC du mélange  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  broyé pour différents temps (vitesse de chauffage  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

fcc [22, 23]. The prominent peak appeared in the temperature range between  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  do not result in a structural change, but originate from the relaxation of the heavily deformed powders, as proved by the XRD investigations of the powders after many milling times (about 0.9%). Moreover, it is found in our powder alloys obtained by MA that the relaxation under heat treatment also occurs in a large temperature interval and is often overlapped with growth or crystallization process of pre-existing nuclei.

### 3 Conclusion

$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  alloy was prepared by mechanical alloying technique in a high-energy planetary ball mill. The SEM images taken at different milling times allowed us to follow the morphology of the powder particles at different stages. The as-milled samples characterized by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The XRD patterns display that the Co transforms from hcp to fcc structure in the early stage of milling. On further milling time, the formation of the fcc Ni(Co) and fcc-Co(Ni) solid solutions occur by the interdiffusion of Ni and Co elemental powders. Within the first 12 h of milling, the dramatic increase in the microstrain (up to 0.9%) and the reduction of the crystallite size ( $<30\text{ nm}$ ) due to the dislocation generation are observed. DSC results

show a broad exothermic reaction suggesting the allotropic transformation from hcp to fcc structure with a structural relaxation and a recovery process.

### References

- [1] G.W. Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel, *Scripta Metall.* **23** (1989) 2013
- [2] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 1-184
- [3] C. Cheung, G. Palumbo, U. Erb, *Scripta Metall. Mater.* **31** (1994) 735
- [4] A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **36** (1995) 924
- [5] H. Hahn, R.S. Averback, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 228
- [6] O. Renata, T. Andrea, K. Daniel, G. Miriam, R.M. Smith, *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006) 957
- [7] E. Gomez, J. Ramirez, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 71
- [8] M.A. Dominguez-Crespo, M. Plata-Torres, A.M. Torres-Huerta, E.M. Arce-Estrada, J.M. Hallen-Lopez, *Mater. Characterization* **91** (2005) 55
- [9] P. Nash, M.F. Singleton, J.L. Murray, in: P. Nash (Ed.), *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1991, P. 3
- [10] L. Lutterotti, MAUD CPD, Newsletter (IUCr), 2000, p. 24
- [11] N.C. Popa, *J. Appl. Cryst.* **31** (1998) 176
- [12] J.Y. Huang, Y.K. Wu, H.Q. Ye, *Nanostruct. Mater.* **6** (1995) 723
- [13] J. Sort, N.M. Mateescu, J. Nogués, S. Suriñach, M.D. Baró, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **12** (2002) 126
- [14] J. Sort, A. Zhilyaev, M. Zielinska, J. Nogués, S. Suriñach, J. Thibault, M.D. Baró, *Acta Mater.* **51** (2003) 6385
- [15] L. Aymard, B. Dumont, G. Viau, *J. Alloys Compd.* **242** (1996) 108
- [16] F. Cardellini, G. Mazzone, *Philo. Mag.* **67A** (1993) 1289
- [17] S.K. Pabi, J. Joardar, I. Manna, B.S. Murty, *Nanostruct. Mater.* **9** (1997) 149
- [18] Y.W. Cui, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, *J. Phase Equilibria Diffusion* **29** (2008) 2
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1966
- [20] J. Rawers, D. Cook, *NanoStructured Mater.* **11** (1999) 331
- [21] C. Xie, J. Hu, R. Wu, H. Xia, *Nanostructured Mater.* **11** (1999) 1061
- [22] P. Elumalai, H.N. Vasan, M. Verelst, P. Lecante, V. Carls, P. Tailhades, *Mater. Res. Bulletin.* **37** (2002) 353
- [23] L.D. Rafailović, D.M. Minić, *Hem. ind.* **63** (2009) 557