

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté de Technologie**

**Thèse de Doctorat**

Présentée par :

**M. AMIROUCHE Saifi**

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

**Filière : Science et Génie des Matériaux.**

**Spécialité : Physique et mécanique des matériaux.**

**Elaboration des nanostructures par mécanosynthèse dans les mélanges Fe-Cr et étude de l'influence du mode de frittage et d'ajouts sur la stabilité des cristallites.**

**Devant le jury composé de :**

|             |          |     |       |               |
|-------------|----------|-----|-------|---------------|
| M SAFI      | Brahim   | Pr. | UMBB  | Président     |
| M AZEM      | Said     | Pr. | UMMTO | Rapporteur    |
| M BEZZAZI   | Boudjema | Pr. | UMBB  | Co-Rapporteur |
| M DILMI     | Hamid    | MCA | UMBB  | Examineur     |
| M CHAOUCHI  | Ahcène   | Pr. | UMMTO | Examineur     |
| M BELKHALFA | Hakim    | MRA | CRAPC | Examineur     |
| M NECHICHE  | Mustapha | MCA | UMMTO | Invité        |

Année Universitaire 2024/2025

# Dédicaces

A :

- La mémoire de mon père.
- Ma très chère mère
- Mon frère et sa famille
- Mes sœurs et leurs familles respectives
- Mes oncles et tantes
- Mes neveux et nièces
- Mes amis

# Remerciements

A l'achèvement de cette thèse de Doctorat, j'ai une pensée particulière à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont encouragé et facilité la tâche, la rendant souvent passionnante et gratifiante. Je veux, à travers ces quelques lignes, exprimer mes remerciements à toutes et à tous.

Ces travaux ont été réalisés à l'Unité de Recherches Matériaux, Procédés et Environnement de l'Université M'hamed BOUGARA de Boumerdès, au Centre de Recherches scientifique et technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC) et à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou. Je remercie les collègues et les responsables de ces structures de m'avoir facilité la tâche.

Je tiens à remercier particulièrement le Professeur AZEM Said qui a su me faire susciter ma « curiosité » scientifique en me proposant de mener un travail de recherche sur les alliages nanostructurés ; travail qu'il a dirigé de très près tout en m'accordant la liberté de l'initiative. Nos échanges et discussions, scientifiques et autres, ont été fructueux et très enrichissants.

Que le Professeur BEZZAZI Boudjema, qui a codirigé ce travail et qui a également fait preuve d'un soutien de tout moment et de précieux conseils et encouragements, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'exprime mes remerciements à tous les membres du jury qui ont examiné et évalué le présent travail de recherche. Je remercie le Professeur SAFI Brahim d'avoir accepté de participer au jury de soutenance et de le présider. J'exprime ma reconnaissance au Professeur CHAOUCHI Ahcène qui a minutieusement examiné cette recherche. Aussi, mes remerciements s'adressent au Docteur DILMI Hamid et au Docteur BELKHALFA Hakim pour avoir expertisé mon travail de thèse. Merci également à mon collègue et ami NECHICHE Mustapha qui a émis des remarques utiles pour la bonne présentation et interprétation de nos résultats.

J'exprime ma gratitude à mes amis et collègues du LPCM, Tahar MERZOUK, Salem BOUDINAR, Hamza KELLOU et Karim MADJOUR qui ont rendu les journées de travail si agréables.

Que les enseignants chercheurs, les techniciens, les ingénieurs et les doctorants de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et environnement (URMPE) de l'Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdes trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

J'exprime ma gratitude et reconnaissance à âami Said, Chouaib et Fatiha de L'URMPE pour leur disponibilité et leur soutien indéfectible.

A tous ceux que je n'ai pu citer, MERCI.

# Sommaire

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

## **Chapitre I : Les matériaux nanostructurés**

|   |    |
|---|----|
| I.1. Introduction .....   | 4  |
| I.2. Historique .....   | 5  |
| I.3. Terminologie associée aux nanomatériaux .....                  | 6  |
| I.4. Synthèse des nanomatériaux .....                               | 8  |
| I.4.1. Elaboration par voie physique .....                          | 9  |
| I.4.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....                  | 10 |
| I.4.1.2. Pulvérisation cathodique.....                              | 10 |
| I.4.1.3. L'évaporation laser.....                                   | 11 |
| I.4.1.4. Plasma radiofréquence .....                                | 11 |
| I.4.1.5. L'ablation laser.....                                      | 12 |
| I.4.2. Elaboration par voie chimique .....                          | 12 |
| I.4.2.1. Décomposition thermique (thermolyse) .....                 | 13 |
| I.4.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....                 | 13 |
| I.4.2.3. Les procédés hydrothermal et solvothermal.....             | 14 |
| I.4.2.4. La méthode sol-gel .....                                   | 15 |
| I.4.2.5. Les méthodes de gabaritage souple et rigide.....           | 16 |
| I.4.3. Elaboration par transformations-déformations mécaniques..... | 17 |
| I.4.3.1. Mécanosynthèse et broyage mécanique à haute énergie .....  | 17 |
| I.4.3.2. La forte déformation .....                                 | 21 |
| I.5. Caractéristiques des nanomatériaux.....                        | 21 |
| I.6. Stabilité thermique des nanostructures.....                    | 21 |
| Références bibliographiques du chapitre I                           |    |

## **Chapitre II : Les alliages Fe-Cr nanostructurés : Elaboration et stabilité de la nanostructure**

|   |    |
|---|----|
| II. 1. Introduction.....  | 25 |
| II. 2. Elaboration des alliages Fe-Cr nanostructurés par broyage à haute énergie.....                     | 26 |
| II. 3. Amorphisation partielle des mélanges nanostructurés Fe-Cr au cours du broyage à haute énergie..... | 29 |
| II. 4. Stabilité des nanostructures Fe-Cr au cours du broyage et pendant le frittage .....                | 30 |

|  |    |
|--|----|
| II. 4.1. Evolution de la microstructure des mélanges Fe-Cr au cours du broyage mécanique à haute énergie .....   | 30 |
| II.4.2. Influence de la température et durée du frittage sur la microstructure des mélanges Fe-Cr nanostructurés .....   | 32 |
| II.4.3. Rôle des éléments d'addition dans la stabilisation de la nanostructure des alliages Fe-Cr au cours du frittage : cas du zirconium et de l'yttrium..... | 34 |
| II.4.4. Modélisation du durcissement par stabilisation de la nanostructure des alliages Fe-Cr : influence des éléments d'addition.....                         | 41 |
| Références bibliographiques du chapitre II   |    |

## **Chapitre III : Matières premières, procédures et techniques expérimentales**

|   |    |
|---|----|
| III.1. Matières premières .....   | 45 |
| III.1.1. Analyse microstructurale de la matière première par MEB .....                                  | 45 |
| III.1.2. Microanalyses EDS des poudres de départ.....   | 47 |
| III.1.3. Analyse des poudres initiales par DRX.....   | 48 |
| III.1.4. Analyse granulométrique .....  | 49 |
| III.2. Procédures d'élaboration .....   | 50 |
| III.2.1. Elaboration des mélanges nanostructurés .....  | 50 |
| III.2.2. Optimisation des paramètres de broyage .....   | 51 |
| III.2.3. Procédures de broyage .....  | 52 |
| III.3. Densification par compaction uniaxiale à froid et frittage .....                                 | 54 |
| III.3.1. La compaction uniaxiale à froid.....   | 54 |
| III.3.2. Densification par frittage .....   | 54 |
| III.3.3. Polissage mécanique .....  | 56 |
| III.4. Techniques de caractérisation.....   | 57 |
| III.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....  | 57 |
| III.4.1.1. Introduction .....   | 57 |
| III.4.1.2. Principe de fonctionnement.....  | 58 |
| III.4.1.3. Les différentes parties d'un diffractomètre à rayons X .....                                 | 60 |
| III.4.1.3.1. La source des rayons X .....   | 60 |
| III.4.1.3.2. Le compteur ou détecteur.....  | 61 |
| III.4.1.3.3. Le goniomètre.....   | 61 |
| III.4.1.4. Détermination de la distance inter réticulaire $d_{hkl}$ .....                               | 62 |
| III.4.1.5. Calcul des tailles moyennes des cristallites et microdéformations.....                       | 63 |
| III.4.1.5.1. Effet de la taille des cristallites .....  | 63 |
| III.4.1.5.2. Effet des microdéformations .....  | 63 |
| III.4.1.5.3. Effet de l'appareillage (contribution instrumentale) .....                                 | 64 |
| III.4.1.6. Méthodes d'analyses des profils des raies.....   | 65 |
| III.4.1.6.1. Méthode de Waren-Averbach.....   | 65 |
| III.4.1.6.2. Méthode de Halder-wagner.....  | 66 |
| III.4.1.6.3. Méthode de la largeur intégrale.....   | 67 |
| III.4.1.7. Correction des contributions instrumentales aux élargissements des pics de diffraction ..... | 69 |
| III.4.1.7.1. Descriptif de la méthode.....  | 69 |

|   |    |
|---|----|
| III.4.1.7.2. Détermination de la fonction de résolution de l'appareil.....    | 70 |
| III.4.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage .....        | 72 |
| III.4.2.1. Introduction .....   | 72 |
| III.4.2.2. Historique .....   | 73 |
| III.4.2.3. Principe de fonctionnement d'un MEB.....                           | 74 |
| III.4.2.4. Parties essentielles d'un microscope électronique à balayage ..... | 75 |
| III.4.2.4.1. Canon à électrons.....   | 75 |
| III.4.2.4.2. La colonne électronique .....                                    | 77 |
| III.4.2.4.3. Le détecteur des électrons secondaires .....                     | 77 |
| III.4.2.4.4. Détecteur d'électrons rétrodiffusés .....                        | 78 |
| III.4.2.4.5. Détecteur de rayons X par dispersion d'énergie (EDS).....        | 78 |
| III.4.2.5. Interaction électrons-matière.....                                 | 79 |
| III.4.2.5.1. Notion de poire d'interaction .....                              | 79 |
| III.4.2.5.2 Emission des électrons secondaires .....                          | 81 |
| III.4.2.5.3. Emission des électrons rétrodiffusés .....                       | 81 |
| III.4.2.5.4. Emission de rayons X.....  | 81 |
| III.4.3. Caractérisation par granulométrie laser .....                        | 82 |
| III.4.3.1. Principe de fonctionnement d'un granulomètre laser .....           | 82 |
| III.4.3.2. Principe de fonctionnement.....                                    | 82 |
| Références bibliographiques du chapitre III                                   |    |

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

|  |     |
|--|-----|
| IV.1. Elaboration et caractérisation des nanostructures Fe <sub>20</sub> %Cr.....  | 84  |
| IV.1.1. Caractérisation microstructurale par MEB .....   | 84  |
| IV.1.2. Analyse granulométrique.....   | 86  |
| IV.1.3. Caractérisation structurale par DRX .....  | 87  |
| IV.1.3.1. Analyse par DRX du mélange Fe <sub>20</sub> %Cr en fonction du temps de broyage. ....                                | 87  |
| IV.1.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée du broyage .....  | 89  |
| IV.1.3.3. Microanalyse EDS X. ....   | 92  |
| IV.1.3.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites et les microdéformations .....  | 93  |
| IV.I.4. Evolution de la nanostructure du mélange Fe <sub>20</sub> %Cr en fonction de la température de frittage .....          | 94  |
| IV.I.4.1. Analyse des échantillons frittés par DRX.....  | 95  |
| IV.I.4.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites et taux de microdéformations....  | 96  |
| IV.I.4.3. Caractérisation microstructurale par MEB des frittés.....  | 97  |
| IV.2. Effet de l'ajout du carbone et du zirconium sur la stabilité de la nanostructure des mélanges Fe <sub>20</sub> %Cr. .... | 99  |
| IV.2.1. Effet de l'ajout de 1 et 2% de C dans le mélange Fe <sub>20</sub> %Cr.....   | 99  |
| IV.2.1.1. Evolution de la microstructure des mélanges Fe <sub>20</sub> %CrX%C (X=1 .....                                       | 99  |
| IV.2.1.2. Analyse granulométrique .....  | 101 |
| IV.2.1.3. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....  | 102 |
| IV.2.1.3.1. Evolution de la nanostructure en fonction du temps de broyage .....  | 102 |
| IV.2.1.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée du broyage.....   | 105 |
| IV.2.1.3.3. Microanalyses EDS X.....   | 108 |

|  |     |
|--|-----|
| IV.2.1.3.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites .....   | 109 |
| IV.2.1.4. Evolution de la nanostructure en fonction de la température de frittage des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) broyés 50h .....  | 111 |
| IV.2.1.4.1. Analyse des échantillons frittés par DRX .....   | 111 |
| IV.2.1.4.2. Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de frittage. ....                            | 113 |
| IV.2.1.4.3. Caractérisation microstructurale des frittés par MEB .....   | 114 |
| IV.2.2. Effet de l'ajout de zirconium sur la stabilité de la nanostructure du mélange Fe20%Cr .....                                    | 116 |
| IV.2.2.1. Evolution de la microstructure des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage. ....                  | 116 |
| IV.2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X.....  | 119 |
| IV.2.2.2.1. Evolution de la nanostructure élaborée par broyage dans les deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) .....                     | 119 |
| IV.2.2.2.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée du broyage.....   | 121 |
| IV.2.2.2.3. Microanalyse EDS X .....   | 124 |
| IV.2.2.2.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites .....   | 126 |
| IV.2.2.3. Evolution de la nanostructure des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) broyés 50h en fonction de la température de frittage ..... | 127 |
| IV.2.2.3.1. Analyse structurale par DRX .....  | 127 |
| IV.2.2.3.2. Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de frittage. ....                            | 129 |
| IV.2.2.3.3. Caractérisation microstructurale des frittés par MEB .....   | 132 |
| IV.2.2.3.4. Cartographie X des mélanges frittés .....  | 133 |
| Références bibliographiques du chapitre IV   |     |
| Conclusion générale.....   | 134 |

# Liste des figures

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figure I.1.</b> Approche ascendante et approche descendante .....   | <b>9</b>  |
| <b>Figure I.2.</b> Schéma du procédé de pulvérisation cathodique magnétron à courant continu .....   | <b>11</b> |
| <b>Figure I.3.</b> Schéma illustrant la croissance de structures hétérogènes de graphène et de nitrure de bore hexagonal (hBN) coplanaires selon différentes techniques .....          | <b>14</b> |
| <b>Figure I.4.</b> Etapes de la méthode sol-gel appliquée à deux exemples de synthèse .....  | <b>15</b> |
| <b>Figure I.5.</b> Schématisation des différents types de gabarits (moules) utilisés dans la méthode de gabaritage souple et rigide .....  | <b>17</b> |
| <b>Figure I.6.</b> Schématisation des étapes du broyage à haute énergie et de la mécanosynthèse .....  | <b>20</b> |
| <b>Figure II.1.</b> Diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la durée du broyage des mélanges de poudres Fe-Cr.....   | <b>28</b> |
| <b>Figure II.2.</b> Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température et la durée du recuit des mélanges de poudres Fe-Cr .....                                    | <b>29</b> |
| <b>Figure II.3.</b> Superposition des diffractogrammes de RX des mélanges Fe-x%Cr (7, 11, 15 et 19%) : décalage des pics (110) vers les petits angles .....                            | <b>31</b> |
| <b>Figure II.4.</b> Evolution du paramètre de maille de la solution solide du Fe dans les mélanges Fe-x%Cr (7, 11, 15 et 19%) broyés pendant 25 heures .....                           | <b>31</b> |
| <b>Figure II.5.</b> Evolution de la taille des cristallites et de la dureté de la solution solide du Fe dans les mélanges Fe-x%Cr (7, 11, 15 et 19%) broyés pendant 25 heures. ....    | <b>32</b> |
| <b>Figure II.6.</b> Evolution de la taille moyenne des cristallites du fer dans les alliages nanocristallins au cours du frittage à différentes températures .....                     | <b>33</b> |
| <b>Figure II.7.</b> Evolution de la dureté de la solution solide du Fe dans les mélanges nanocristallins avec la température de frittage .....   | <b>33</b> |
| <b>Figure II.8.</b> Influence de la teneur en Zr sur les intensités et l'élargissement des pics de diffraction de la solution solide du Fe dans les mélanges Fe-Cr-Zr .....            | <b>35</b> |
| <b>Figure II.9.</b> Formation de la phase intermétallique Fe <sub>2</sub> Zr dans les alliages nanostructurés Fe-Cr-Zr frittés .....   | <b>36</b> |
| <b>Figure II.10.</b> Influence de la teneur en Zr sur l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de frittage des alliages Fe-7Cr-xZr et Fe-15Cr-xZr ..... | <b>37</b> |
| <b>Figure II.11.</b> Formation des phases de Laves C15 et C14/C36 dans les alliages nanostructurés à 4%Zr frittés.....   | <b>38</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figure II.12.</b> Image en constance de canalisation obtenue sur MEB-FIB des échantillons (a) Fe-10Cr-2Zr et (b) Fe-10Cr-4Zr.....   | <b>39</b> |
| <b>Figure II.13.</b> Micrographie MET de l'échantillon Fe-10Cr-2Zr recuit à 900 °C.....  | <b>39</b> |
| <b>Figure II.14.</b> Influence de l'ajout de Zr (1, 2 et 4%) sur l'évolution de la taille des cristallites (à gauche) et de dureté (à droite) avec la température de frittage des nanostructures Fe-10Cr ..... | <b>40</b> |
| <b>Figure II.15.</b> Influence de l'ajout de Zr (1, 2 et 4%) sur l'évolution de la taille des cristallites (à gauche) et de dureté (à droite) avec la température de frittage des nanostructures Fe-18Cr ..... | <b>40</b> |
| <b>Figure II.16.</b> Evolution de la dureté d'alliages Fe-10Cr (avec et sans ajout de 2%Zr) et application de la relation de Hall-Petch .....  | <b>42</b> |
| <b>Figure III.1.</b> Micrographies MEB des poudres initiales .....   | <b>46</b> |
| <b>Figure III.2.</b> Micrographies MEB des poudres de graphite et de zirconium .....   | <b>47</b> |
| <b>Figure III.3.</b> Microanalyses EDS des poudres de fer, chrome, carbone et zirconium .....  | <b>48</b> |
| <b>Figure III.4.</b> Diffractogrammes des poudres initiales (Fe, Cr, C et Zr) .....  | <b>49</b> |
| <b>Figure III.5.</b> Analyses granulométriques des poudres initiales (Fe, Cr, C et Zr).....  | <b>50</b> |
| <b>Figure III.6.</b> Broyeur planétaire à billes de type pulverisette P6.....  | <b>51</b> |
| <b>Figure III.7.</b> Jarre de broyage et ses accessoires. ....   | <b>53</b> |
| <b>Figure III.8.</b> Installation de mise sous vide de la jarre .....  | <b>53</b> |
| <b>Figure III.9.</b> Presse hydraulique utilisée pour la compaction des échantillons. ....   | <b>54</b> |
| <b>Figure III.10.</b> Four de frittage à atmosphère contrôlée.....   | <b>55</b> |
| <b>Figure III.11.</b> Polisseuse mécanique à disque.....   | <b>56</b> |
| <b>Figure III.12.</b> Diffractomètre de type Bruker D8.....  | <b>58</b> |
| <b>Figure III.13.</b> Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans (hkl) .....  | <b>59</b> |
| <b>Figure III.14.</b> Schéma d'un tube à rayons X.....   | <b>60</b> |
| <b>Figure III.15.</b> Goniomètre à deux cercles avec les deux configurations.....  | <b>61</b> |
| <b>Figure III.16.</b> Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.....   | <b>64</b> |
| <b>Figure III.17.</b> Largeur à mi-hauteur et intégrale d'une raie de diffraction.....   | <b>67</b> |
| <b>Figure III.18.</b> analyse DRX de l'échantillon standard de Silicium.....   | <b>71</b> |
| <b>Figure III.19.</b> Représentation du carré de la largeur intégrale instrumentale.....   | <b>72</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Figure III.20.</b> Microscope électronique à balayage de type Quanta 250 .....  | <b>73</b>  |
| <b>Figure III.21.</b> Schéma de principe d'un MEB.....   | <b>75</b>  |
| <b>Figure III.22.</b> Différents types de canons à électrons.....  | <b>76</b>  |
| <b>Figure III.23.</b> Schéma d'un détecteur d'électrons secondaires de type .....  | <b>78</b>  |
| <b>Figure III.24.</b> Poire d'interaction et les différents signaux émis par la cible. ....  | <b>79</b>  |
| <b>Figure III.25.</b> Volume de la poire d'interaction en fonction du numéro atomique Z.....   | <b>80</b>  |
| <b>Figure III.26.</b> Evolution de la poire d'interaction en fonction de la tension .....  | <b>80</b>  |
| <b>Figure IV.1.</b> Images MEB des mélanges Fe20%Cr en fonction du temps de broyage. ....  | <b>85</b>  |
| <b>Figure IV.2.</b> Distribution de la taille des particules en fonction du temps de broyage ...   | <b>87</b>  |
| <b>Figure IV.3.</b> Superposition des diffractogrammes et zooms du pic (110) du fer en fonction du temps de broyage.....   | <b>88</b>  |
| <b>Figure IV.4.</b> Paramètre de maille en fonction du temps de broyage.....   | <b>89</b>  |
| <b>Figure IV.5.</b> Déconvolutions des pics de diffraction (110) de fer et du chrome et micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés du mélange Fe20%Cr broyé. ....     | <b>91</b>  |
| <b>Figure IV.6.</b> Cartographies de répartition des éléments chimiques Fe et Cr en fonction du broyage .....  | <b>92</b>  |
| <b>Figure IV.7.</b> Taille moyenne des cristallites et taux de microdéformations en fonction du temps de broyage .....   | <b>93</b>  |
| <b>Figure IV.8.</b> Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr en fonction de la température de frittage et zoom du pic le plus intense (110).....                                  | <b>96</b>  |
| <b>Figure IV.9.</b> Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations du mélange Fe20%Cr broyé 50h en fonction du temps de broyage ...         | <b>97</b>  |
| <b>Figure IV.10.</b> Image MEB du mélange Fe20%Cr fritté à 1100, 1200 et 1300°C.....   | <b>98</b>  |
| <b>Figure IV.11.</b> Evolution de la microstructure des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.....   | <b>100</b> |
| <b>Figure IV.12.</b> Evolution de la granulométrie des particules des deux mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage. ....                           | <b>102</b> |
| <b>Figure IV.13.</b> Superpositions des diffractogrammes des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction du temps de broyage et zoom du pic le plus intense (110) du Fe. .... | <b>103</b> |
| <b>Figure IV.14.</b> Superposition des diffractogrammes des mélanges Fe20%CrX%C (X=0 ; 1 et 2) broyé 50h .....   | <b>104</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Figure IV.15.</b> Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée du broyage des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> C (X=0, 1 et 2) .....   | <b>105</b> |
| <b>Figure IV.16.</b> Déconvolution du pic (110) du fer et celui du chrome en fonction de la durée du broyage.....  | <b>107</b> |
| <b>Figure IV.17.</b> Cartographies X des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> C (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.....  | <b>109</b> |
| <b>Figure IV.18.</b> Influence de la teneur en carbone sur l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la durée du broyage.....   | <b>110</b> |
| <b>Figure IV.19.</b> Influence du carbone sur les diffractogrammes en fonction de la température de frittage .....   | <b>112</b> |
| <b>Figure IV.20.</b> Influence de la teneur en carbone sur la stabilité de la nanostructure des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> C (X=0, 1 et 2) frittés à de différentes températures.....   | <b>113</b> |
| <b>Figure IV.21.</b> Images MEB des deux mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> C (X=1 et 2) en fonction de la température de frittage .....  | <b>115</b> |
| <b>Figure IV.22.</b> Evolution de la microstructure des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.....  | <b>117</b> |
| <b>Figure IV.23.</b> Répartition granulométrique des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage .....  | <b>119</b> |
| <b>Figure IV.24.</b> Diffractogrammes des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée de broyage et zoom du pic le plus intense (110) du Fe.....   | <b>121</b> |
| <b>Figure IV.25.</b> Influence des ajouts de carbone et de zirconium sur l'évolution du paramètre de maille du fer des mélanges broyés.....  | <b>122</b> |
| <b>Figure IV.26.</b> Déconvolution du pic (110) du fer et du chrome en fonction de la durée du broyage.....  | <b>124</b> |
| <b>Figure IV.27.</b> Cartographies X des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.....   | <b>125</b> |
| <b>Figure IV.28.</b> Evolution de la taille moyenne des cristallites au cours du broyage des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr, Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> C (X=1 et 2) et Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> Zr (X=1 et 2) .....   | <b>126</b> |
| <b>Figure IV.29.</b> Diffractogrammes des mélanges en fonction de la température de frittage .....   | <b>128</b> |
| <b>Figure IV.30.</b> Influence des ajouts de zirconium et de carbone sur l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de frittage des mélanges Fe <sub>20</sub> Cr, Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> C (X=0, 1 et 2) et Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> Zr (X=0, 1 et 2) ..... | <b>129</b> |
| <b>Figure IV.31.</b> Images MEB des deux mélanges Fe <sub>20</sub> Cr <sub>X</sub> Zr (X=1 et 2) en fonction de la température de frittage.....  | <b>133</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Figure IV.32.</b> Cartographies X des deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) frittés à 1200°C..... | <b>134</b> |
| <b>Figure IV.33.</b> Image en électrons rétrodiffusés du mélange Fe20%Cr2%Zr fritté à 1200°C .....  | <b>135</b> |

## Liste des tableaux

|   |            |
|---|------------|
| <b>Tableau I.1 :</b> Définitions associées aux nanomatériaux .....  | <b>7</b>   |
| <b>Tableau II.1 :</b> Evolution de la taille des cristallites et du paramètre de maille de la solution solide du Fe dans les mélanges Fe-Cr-Zr [6]..... | <b>35</b>  |
| <b>Tableau III.1 :</b> Caractéristiques des poudres de fer et de chrome utilisées.....  | <b>45</b>  |
| <b>Tableau III.2 :</b> Paramètres du broyage.....   | <b>52</b>  |
| <b>Tableau III.3 :</b> Distances inter réticulaires en fonction des paramètres des mailles. ....  | <b>62</b>  |
| <b>Tableau.III.4 :</b> Correction des effets instrumentaux .....  | <b>70</b>  |
| <b>Tableau IV.1 :</b> Mode des distributions et tailles des particules pour chaque mode .....   | <b>102</b> |
| <b>Tableau IV.2 :</b> Mode des distributions granulométrique et valeurs modales pour les durées de broyage 1, 6, 10 et 50h. ....                        | <b>119</b> |

# Introduction

## générale

## Introduction générale

Depuis la Révolution industrielle et l'usage massif des matériaux métalliques et autres céramiques techniques et polymères, de véritables prouesses technologiques ont été accomplies par les chercheurs en Science des matériaux. Elles ont permis de satisfaire de nouveaux besoins en matériaux plus performants pour les industries du transport (l'aéronautique, le ferroviaire, l'aérospatial), de l'énergie (le nucléaire), de la santé, de l'armement, etc. Au cours de ces développements technologiques, une nouvelle famille de matériaux, caractérisée par l'échelle à laquelle leur élaboration et étude des propriétés, a vu le jour : *les nanomatériaux et matériaux nanostructurés*

Comme leur nom le suggère, les nanomatériaux sont des matériaux dont la taille est de l'ordre du nanomètre, soit le millionième du millimètre ( $10^{-9}$  m) ; donc invisibles à l'œil nu. Ce sont leurs propriétés remarquables, très différentes des matériaux classiques et mises en lumière par H. Gleiter [1] (de l'Université de Saarlandes, Allemagne), qui ont ouvert le champ de recherche dans ce domaine. Des matériaux nanostructurés, essentiellement métalliques, caractérisés par leur organisation cristalline à l'échelle nanométrique, sont développés et utilisés pour leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques très élevées. Ces dernières étant directement dépendantes de cette échelle nanostructurelle, une définition plus consensuelle est donnée depuis 2011 : « les matériaux nanocristallins sont à base d'éléments structuraux, des molécules, des cristallites ou des amas avec des dimensions comprises entre 1 à 100 nm » [2].

C'est de ce concept qu'a germé l'idée d'élaborer des matériaux massifs nanocristallins, notamment les aciers et alliages métalliques, pour des applications industrielles aussi nombreuses que variées. Pour les aciers, la méthode d'élaboration la plus indiquée relève de la métallurgie des poudres : broyage à haute énergie de mélanges Fe-élément (s) d'alliage jusqu'à l'obtention de poudres nanostructurées. Ces dernières seront ensuite consolidées-densifiées par frittage jusqu'à l'obtention du massif compacte ayant des grains

nanocristallins. Il se trouve que la densification par frittage, donc par des mécanismes impliquant la diffusion, s'accompagne d'un grossissement des grains et de la perte du caractère nanocristallin du matériau.

Dans le cas des alliages fer-chrome, donc des aciers inoxydables, des éléments métalliques au rayon atomique relativement élevé tels que le niobium, le zirconium, le hafnium ... sont utilisés comme inhibiteurs du grossissement de grains au cours du frittage [3-6]. Au cours du frittage, les atomes de ces éléments gênent considérablement, de par leur taille élevée, l'inter-diffusion du Fe et du Cr et limitent la croissance des grains nanocristallins.

Une autre alternative consiste en l'ajout d'un élément au faible diamètre atomique, à savoir le carbone qui se trouve facilement en position interstitielle dans le fer. Une telle configuration ferait que les amas Fe-Cr-C auraient un rôle comparable à celui des atomes de Nb, Zr, Sc... dans la nanostructure soumise au chauffage.

Cette thèse porte sur l'élaboration d'alliages Fe-Cr nanocristallins par broyage à haute énergie en nous focalisant sur l'influence de l'ajout du carbone et du zirconium sur la stabilité de la nanostructure suite au frittage. Nos matériaux nanostructurés Fe-Cr, Fe-Cr-C et Fe-Cr-Zr sont élaborés par broyage à haute énergie, sous atmosphère neutre, en utilisant un broyeur planétaire. Ils sont ensuite densifiés par frittage à différentes températures. L'évolution de la nanostructure de chaque matériau élaboré est suivie par des techniques d'analyse microstructurale notamment la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

Le présent manuscrit est subdivisé en deux parties : une première partie consacrée à une étude bibliographique et une deuxième partie rapportant le travail de recherche réalisé. L'étude bibliographique porte sur les matériaux nanostructurés (chapitre I) et sur l'élaboration et l'étude de la stabilité de la nanostructure dans le cas d'alliages Fe-Cr (chapitre II). Cette partie expose notamment un bref historique et l'évolution des nanomatériaux et matériaux

nanostructurés, les principales méthodes de leur élaboration et un aperçu sur la stabilité de leurs nanostructures. Les principaux résultats obtenus dans le cas des alliages Fe-Cr, objet de notre propre étude, sont rapportés en montrant l'effet des ajouts d'éléments métalliques à diamètre atomique élevé sur la stabilité de la nanostructure.

La deuxième partie est dédiée au travail expérimental objet de cette thèse. Les méthodes d'élaboration de nos matériaux (mode opératoire du broyage à haute énergie et paramètres de frittage des poudres nanostructurées) ainsi que les techniques de caractérisation utilisées (mesure de la taille des cristallites par DRX et mise en évidence par MEB-EDXS...) sont exposées dans le chapitre III. Dans le chapitre IV, nous rapportons l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus : sur les mélanges Fe-Cr d'abord, ensuite avec l'ajout de carbone (1 et 2% en masse) et, enfin, avec l'ajout du zirconium. L'investigation poussée dans les résultats des caractérisations microstructurales ayant mis en évidence une remarquable stabilisation de la nanostructure dans les alliages Fe-Cr-C et Fe-Cr-Zr, les mécanismes inhibiteurs du grossissement de grains dans notre cas sont exposés et discutés. Une conclusion générale et des perspectives clôturent ce mémoire.

## Références bibliographiques

- [1] **C. Suryanarayana**, « Nanocrystalline materials », *Int. Mater. Rev.*, vol. 40, n° 2, p. 41-64, janv. 1995, doi: 10.1179/imr.1995.40.2.41.
- [2] **P. Moriarty**, « Nanostructured materials », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 64, n° 3, p. 297-381, mars 2001, doi: 10.1088/0034-4885/64/3/201.
- [3] **V. M. S. Muthaiah, C. C. Koch, et S. Mula**, « Thermal stability and mechanical properties of Fe-Cr-Zr alloys developed by mechanical alloying followed by spark plasma sintering », *J. Alloys Compd.*, vol. 856, p. 158266, mars 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158266.
- [4] **V. M. S. Muthaiah, L. H. Babu, C. C. Koch, et S. Mula**, « Feasibility of formation of nanocrystalline Fe-Cr-Y alloys: Mechanical properties and thermal stability », *Mater. Charact.*, vol. 114, p. 43-53, avr. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.02.005.
- [5] **J. Si, Y. Wu, T. Wang, Y. Liu, et X. Hui**, « Composition-controlled active-passive transition and corrosion behavior of Fe-Cr(Mo)-Zr-B bulk amorphous steels », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 445, p. 496-504, juill. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.186.
- [6] **S. Pasebani, P. Samimi, et M. Saber**, « Effects of scandium and hafnium solute additions on microstructure thermal stability in nanostructured ferritic alloys », *Mater. Charact.*, vol. 151, p. 216-220, mai 2019, doi: 10.1016/j.matchar.2019.02.037.

# Partie I

Etude bibliographique

« Etat de l'art »

# Chapitre I

Les matériaux  
nanostructurés

# Chapitre I

## Les matériaux nanostructurés

### I. 1. Introduction

Les nanomatériaux constituent une classe de matériaux relativement récente présentant des propriétés intéressantes. La caractéristique spécifique de ces matériaux est liée à l'échelle nanométrique de leur dimensionnalité, c'est-à-dire qu'au moins une dimension est de l'ordre de quelques nanomètres, généralement moins de 50 nm. La recherche dans le domaine des nanomatériaux, leur élaboration, caractérisation et étude de leurs propriétés, est devenue multidisciplinaire au vu du nombre élevé d'applications potentielles et émergentes. Dans certains cas, les propriétés d'un nanomatériau donné sont très différentes de celles qui caractérisent un matériau de même composition chimique mais dont la dimensionnalité est à l'échelle micro ou macroscopique. Cette différence significative des propriétés, souvent dans le sens de leur amélioration, constitue alors l'élément suscitant la curiosité et stimulant la recherche dans le domaine des nanomatériaux. Bien que l'utilisation de dimensions nanométriques pour optimiser certaines propriétés ne soit pas nouvelle, la visibilité et la définition actuelle des nanomatériaux sont principalement attribuables aux travaux pionniers de Gleiter qui datent du début des années 1980 [1].

De nos jours, des nanomatériaux aux propriétés physiques (magnétiques, électriques et optiques) et mécaniques exceptionnelles sont produits et utilisés dans des domaines aussi larges que variés. Certaines des propriétés de ces matériaux peuvent être ajustées en contrôlant la taille et la forme des domaines cristallins à travers la maîtrise des conditions de synthèse et, par la même, la fonctionnalisation appropriée.

Ce chapitre est consacré à un bref historique retraçant l'apparition et l'évolution des nanomatériaux ainsi qu'un aperçu de certaines avancées dans le développement de cette classe de matériaux et de la nanotechnologie. Des

méthodes de synthèse et certaines caractéristiques spécifiques des nanomatériaux seront également mises en évidence.

## I. 2. Historique

L'histoire de l'utilisation d'objets nanométriques par l'homme est difficile à élucider. En effet, l'usage des nanomatériaux est très ancien puisque l'homme en a eu recours, sans le savoir, il y a longtemps et ce pour diverses applications. En effet, il y a environ 4 500 ans, les humains utilisaient les nanofibres d'amiante pour renforcer des mélanges céramiques [2]. Les anciens Égyptiens connaissaient les nanoparticules de PbS il y a environ 4 000 ans et les utilisaient dans une ancienne formule de teinture capillaire [3,4]. La coupe de Lycurgue est un autre exemple fascinant de l'utilisation très ancienne des nanomatériaux. Il s'agit d'une coupe en verre, minutieusement travaillée, datant de l'époque romaine et qui présente la capacité étonnante de changer de couleur selon la façon dont elle est éclairée. Cette coupe en verre, qui dépeint une scène avec le roi Lycurgue de Thrace, ressemble au jade lorsqu'elle est éclairée en lumière directe alors qu'elle présente une couleur rubis translucide en cas de lumière transmise. Ces variations de couleur qui apparaissent sont dues à la présence de nanoparticules d'argent et d'or [5].

Cependant, le terme nanomètre, une longueur qui correspond à 5 atomes de silicium ou à 10 atomes d'hydrogène alignés, a été utilisé pour la première fois en 1914 par Richard Adolf Zsigmondy [6]. Le physicien américain et lauréat du prix Nobel Richard Feynman a introduit le concept spécifique de nanotechnologie en 1959 dans son discours lors du congrès annuel de l'American Physical Society. Il s'agit du premier discours universitaire sur la nanotechnologie. Lors de cette conférence, intitulée « Il y a beaucoup de place en bas », le concept présenté se résumait à la question : "Pourquoi ne pouvons-nous pas écrire l'intégralité des 24 volumes de l'Encyclopédie Britannica sur une tête d'épingle ?" La vision était de développer des machines plus petites, jusqu'aux dimensions des molécules. Feynman a expliqué que les lois de la nature ne limitent pas notre capacité à travailler au niveau atomique et moléculaire, mais c'est plutôt le manque d'équipements et de techniques appropriées qui limite cette capacité. C'est ainsi que le concept de la technologie moderne a vu le jour et que Feynman est

considéré comme le père de la nanotechnologie. Cependant, Norio Taniguchi est peut-être le premier à avoir utilisé le terme nanotechnologie, en 1974, en déclarant : « la nanotechnologie consiste principalement en le traitement, la séparation, la consolidation et la déformation des matériaux par un atome ou une molécule ». Avant les années 1980, ce domaine constituait seulement un sujet de discussion, mais depuis, ses concepts ont colonisé l'esprit des chercheurs à tel point que les avancées majeures en sciences et technologies trouvent leurs origines dans les nanotechnologies et nanomatériaux. En 1981, H. Gleiter [1], de l'Université de Saarlandes (Allemagne) est l'un des premiers à avoir synthétisé un matériau nanostructuré et ce depuis des phases vitreuses.

L'invention de diverses techniques spectroscopiques a accéléré la recherche et les innovations dans ce domaine. En 1982, les chercheurs d'IBM ont développé la microscopie à effet tunnel (STM), et grâce à cette technique, il est devenu possible d'obtenir des images d'atome unique sur des surfaces « plates » (c'est-à-dire sans pointe). En 1986, la microscopie à force atomique (AFM), une technique basée sur l'effet « sonde », a été inventée. La motivation de développer des disques durs à haute densité de stockage a stimulé la mesure des forces électrostatiques et magnétiques. Cela a conduit au développement de la microscopie à sonde Kelvin, de la microscopie électrostatique et de la microscopie à force magnétique. Actuellement, la nanotechnologie et les nanomatériaux évoluent rapidement et deviennent une partie intégrante de presque tous les domaines liés à la physique et à la chimie des matériaux. De puissants outils de synthèse et de caractérisation sont désormais disponibles pour produire des nanomatériaux avec des dimensions mieux contrôlées et des propriétés ajustées. Les applications actuelles, trop nombreuses pour les citer toutes, vont des peintures anti-rayures, les revêtements de surface, l'électronique, les cosmétiques, la dépollution environnementale, les équipements sportifs, les capteurs et les dispositifs de stockage d'énergie.

### **I. 3. Terminologie associée aux nanomatériaux**

La définition des nanomatériaux n'est pas si simple. Dans la littérature, les nanomatériaux sont perçus de différentes manières en raison de l'absence

d'une définition rigoureuse. Les définitions et les termes associés sont sujets à débat et ne sont toujours pas définitifs. Pour cette raison, une grande marge de manœuvre a été laissée pour l'interprétation et la classification des nanomatériaux. De nombreux chercheurs ont utilisé le terme nanomatériau lorsque la phase considérée est de quelques nanomètres ou inférieure à quelques dizaines de nanomètres de taille, tandis que d'autres ont même utilisé le terme nanomatériau pour tout ce qui est inférieur à un micromètre. Une définition rigoureuse et unique des nanomatériaux acceptée internationalement est difficile à trouver ; elle est encore en discussion au sein de la communauté scientifique. Les définitions et descriptions des termes associés aux nanomatériaux sont fournies dans le tableau I.1. Cependant, ces termes ne sont pas rigoureux et fournissent plutôt une perception générale tirée de la littérature disponible.

Les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux ainsi que leur influence sur la santé dépendent de leur composition précise, de leur forme et de leur taille.

**Tableau I.1** : définitions associées aux nanomatériaux et matériaux nanostructurés

| Terme            | Définition courante   | Réf  |
|------------------|---|------|
| Nanotechnologie  | La nanotechnologie se réfère à la technologie au niveau nanométrique dans laquelle des matériaux, dispositifs ou systèmes sont développés en contrôlant la matière à l'échelle nanométrique pour stimuler les propriétés uniques du matériau à ce niveau. | [8]  |
| Nanofabrication  | La nanofabrication se réfère à la fabrication au niveau nanométrique et est réalisée via des méthodes ascendantes (bottom-up) ou descendantes (top-down).   | [9]  |
| Nano-échelle     | Une échelle couvrant de 1 à 100 nm.   | [10] |
| Nanomatériau     | Un matériau est appelé nanomatériau s'il possède au moins une dimension dans la plage nanométrique de 1 à 100 nm.   | [7]  |
| Nano-objet       | Un nano-objet est une pièce discrète de matériau ayant une, deux ou trois dimensions externes dans la plage nanométrique.   | [4]  |
| Nanoparticule    | Une particule est appelé nanoparticule lorsque toutes ses dimensions se situent dans la plage nanométrique.   | [11] |
| Rapport d'aspect | Le rapport d'aspect d'un nano-objet est défini comme le rapport entre la longueur de l'axe principal et la largeur de l'axe mineur.   | [12] |

|                            |   |      |
|----------------------------|---|------|
| Nanosphère                 | Une nanosphère est une nanoparticule qui a un rapport d'aspect de 1, ce qui signifie que ses dimensions sont égales dans toutes les directions, formant ainsi une sphère.   | [12] |
| Nanobâton                  | Le terme "nanorod" (nano-tiges) est utilisé lorsque les axes les plus courts et les plus longs ont des longueurs différentes. Les nanorods ont une largeur comprise entre 1 et 100 nm et un rapport d'aspect supérieur à 1.         | [4]  |
| Nanofeuille                | Un nano-objet avec deux dimensions dans la plage nanométrique et une troisième dimension qui est significativement plus grande est souvent appelé une nanofeuille ou une nanostructure à deux dimensions avec une épaisseur accrue. | [12] |
| Nanofil                    | Les nanofils sont analogues aux nanobâtons, mais avec un rapport d'aspect plus élevé.   | [11] |
| Nanofibre                  | Les nanofibres (ou nanotiges) creuses sont appelées nanotubes.  | [11] |
| Matériaux nanostructurés   | Matériaux ayant des éléments structuraux, des molécules, des cristallites ou des amas avec des dimensions comprises entre 1 à 100 nm.   | [13] |
| Nanomatériau               | Matériau possédant au moins une dimension dans la plage nanométrique de 1 à 100 nm.   | [12] |
| Nanotube                   | Ce sont des nanofils creux, généralement d'épaisseur d'un seul plan atomique qui se referme sur lui-même.   | [11] |
| Nanocomposites             | Matériaux à plusieurs composants avec plusieurs domaines de phase différents, dans lesquels au moins l'une des phases a des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres.   | [14] |
| Nanomatériaux manufacturés | Matériaux intentionnellement produits et qui ont une ou plusieurs dimensions de l'ordre de 100 nm, au maximum. Ils sont aussi dits nanomatériaux d'ingénierie.  | [8]  |

#### I. 4. Synthèse des nanomatériaux

Plusieurs méthodes permettent d'élaborer des matériaux nanostructurés. La taille et la forme de ces matériaux sont des paramètres essentiels de l'élaboration et doivent être maîtrisés pour aboutir au matériau désiré. Deux grandes approches des méthodes d'élaboration existent dans le domaine des nanomatériaux. La première, qualifiée de «Top-Down» c'est-à-dire de haut en bas, consiste à miniaturiser les matériaux en question par les moyens de réduction de taille. Une approche inverse qualifiée de «Botton-up» ou du bas vers le haut,

consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques (Figure I.1).

Les procédés actuels permettant la construction de nano-objets sont classés en trois grandes catégories : les voies physiques, les voies chimiques et les méthodes mécaniques.

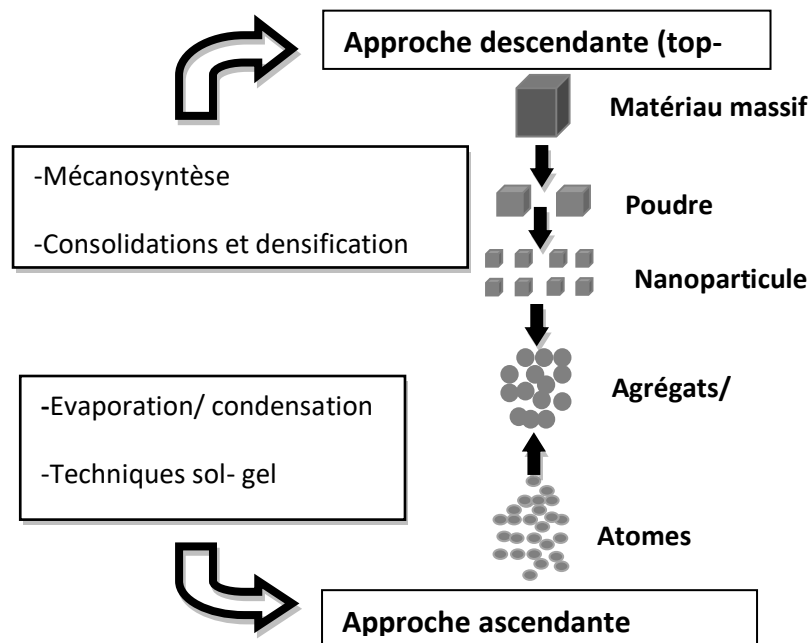


Figure I.1. Approche ascendante et approche descendante [15]

#### I.4.1. Elaboration par voie physique

Globalement, les méthodes d'élaboration par voie physique sont classées selon des approches du procédé d'élaboration : approches « descendantes » (*top-down*) et « ascendantes » (*bottom-up*).

Dans l'approche descendante, les matériaux de grande taille sont réduits en particules plus petites par une technique de broyage mécanique [16]. Le principal inconvénient dans ce cas est la difficulté d'aboutir à des tailles et formes de particules telles que souhaitées. De plus, les propriétés physiques peuvent être nettement modifiées par introduction d'importantes concentrations de défauts cristallins suite au processus de broyage [17]. Dans l'approche ascendante (*bottom-up*), qu'il s'agisse d'une phase liquide ou gazeuse, les nanoparticules se

forment par condensation ; les matériaux plus gros étant créés par la combinaison chimique d'ions plus petits.

#### I.4.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

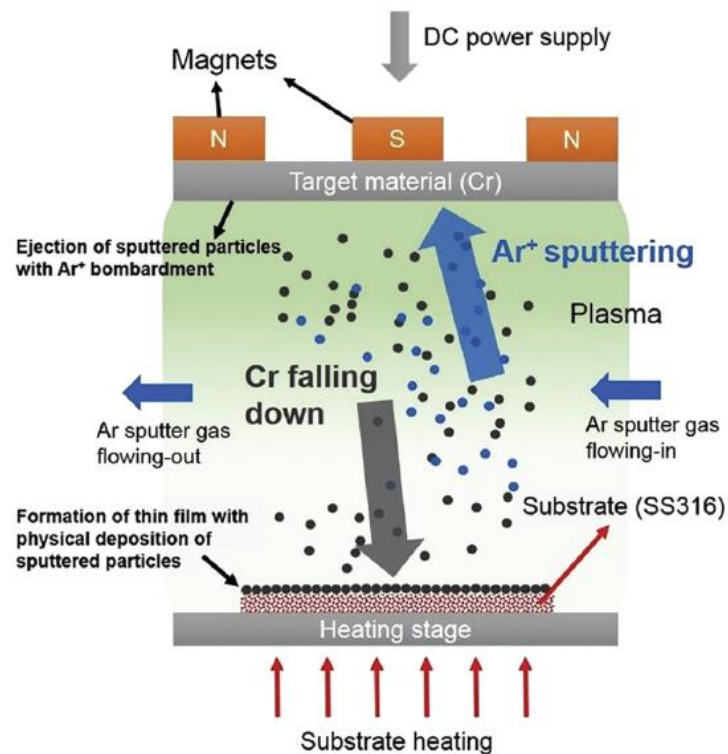
Ce procédé repose sur l'éjection de particules en phase vapeur à partir d'un matériau massif sublimé. La sublimation résulte d'une élévation importante de la température grâce à des résistances électriques ou par faisceau laser. Le principal inconvénient de ces méthodes est la contamination des poudres. Certains appareils d'élaboration disposent d'un SAS réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Cette méthode permet la synthèse d'une faible quantité de nanoparticules monométalliques ou bimétalliques de grande pureté. Des couches minces d'épaisseurs nanométriques peuvent également être réalisées par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou par croissance épitaxiale.

Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique.

#### I.4.1.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (sputtering) est un procédé utilisé pour produire des nanomatériaux en bombardant des surfaces solides avec des particules à haute énergie, telles que du plasma ou des gaz. Cette technique est considérée très efficace pour la production de couches minces de nanomatériaux. Lors du processus de dépôt par pulvérisation cathodique, des ions gazeux énergétiques bombardent la surface de la cible, entraînant l'éjection physique de petits amas d'atomes, en fonction de l'énergie des ions gazeux incidents (voir Figure I.2). Ce procédé peut être réalisé de différentes manières, notamment par l'utilisation de la pulvérisation magnétron, de la diode à radiofréquence ou de la diode à courant continu (DC) [18]. En général, pulvérisation cathodique est réalisée dans une chambre sous vide poussé, dans laquelle on introduit un gaz de pulvérisation. Une haute tension est appliquée à la cible cathodique, et les électrons libres entrent en collision avec le gaz pour produire des ions gazeux. Les ions, chargés positivement, sont fortement accélérés dans le champ électrique vers la cible cathodique, qu'ils percutent en continu, provoquant ainsi l'éjection

d'atomes depuis la surface de la cible. Cette technique est intéressante car la composition du nanomatériau pulvérisé reste identique à celle du matériau cible, avec moins d'impuretés.



**Figure I.2.** Schéma du procédé de pulvérisation cathodique magnétron à courant continu (DC) [18].

#### I.4.1.3. L'évaporation laser

L'évaporation laser est une méthode ascendante (*bottom-up*) prometteuse pour la préparation de nanopoudres magnétiques. Le laser est utilisé pour évaporer les oxydes métalliques bruts, qui constituent les matériaux de départ de la synthèse. Ainsi, les nanoparticules se forment en dehors de la zone d'évaporation par condensation rapide et nucléation, en raison du fort gradient de température [19]. En ajustant la puissance du laser et la composition de l'atmosphère dans la chambre d'évaporation, il est possible de modifier la taille des particules ainsi que la phase magnétique [20].

#### I.4.1.4. Plasma radiofréquence

Une autre technique basée sur l'utilisation du plasma radiofréquence (RF) nécessite la création d'une zone à température très élevée dans une zone de vide

poussé. En utilisant des bobines RF à haute tension enroulées autour d'une enceinte sous vide secondaire, le métal est chauffé au-delà de son point d'évaporation. Du gaz hélium est ensuite introduit dans l'enceinte, et les bobines créent une zone de très haute température. La nucléation de la vapeur métallique se produit sur les atomes de gaz hélium. Par diffusion, cette vapeur atteint une tige collectrice plus froide, où les nanoparticules se forment et s'agglomèrent [21].

#### **I.4.1.5. L'ablation laser**

La synthèse des nanoparticules par ablation laser est basée sur l'utilisation d'un faisceau laser puissant dirigé vers un matériau cible. Sous l'effet de l'irradiation laser à haute énergie, le matériau cible (précurseur) se vaporise dans une enceinte sous vide poussée, entraînant la formation de nanoparticules. Ce procédé est considéré non polluant dans la mesure où il ne nécessite ni agents stabilisants ni produits chimiques supplémentaires. L'ablation laser permet ainsi de produire une grande variété de nanomatériaux, notamment des nanoparticules de métaux nobles, des nanomatériaux carbonés, des composites d'oxydes et des céramiques [7].

Ces méthodes sont des plus répandues, que ce soit dans l'industrie ou dans les laboratoires de recherches. D'autres techniques mettant à profit les changements d'état physique du matériau sous certaines conditions thermodynamiques, ne sont pas rapportées ici mais sont développées et utilisées par les chercheurs dans le domaine des nanomatériaux et matériaux nanostructurés.

#### **I.4.2. Elaboration par voie chimique**

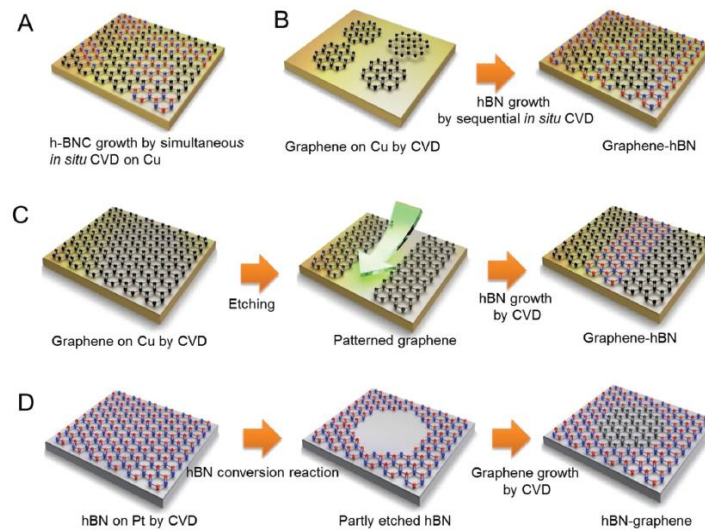
Plusieurs techniques de fabrication par voie chimique sont utilisées telles que les réactions en phase vapeur, dont le simple dépôt (CVD), les réactions en milieu liquide et les techniques sol-gel. La méthode CVD est notamment employée pour réaliser des matériaux nanostructurés.

#### I.4.2.1. Décomposition thermique (thermolyse)

Une méthode, considérée par voie physique et chimique à la fois, consiste en une décomposition thermique (thermolyse) d'un composé précurseur, par chauffage à haute température. Les liaisons chimiques du composé, généralement un organométallique, sont rompues au point de le transformer en produits plus simples, souvent sous forme de nanoparticules solides. Cette synthèse s'accompagne du dégagement de gaz libérés à cause de la chaleur excessive d'une réaction endothermique [16].

#### I.4.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont principalement utilisées pour les nanomatériaux à base de carbone. Dans le procédé CVD, un film mince se forme à la surface d'un substrat par réaction chimique de précurseurs présents en phase vapeur [22]. Un précurseur est considéré adapté au CVD s'il possède une volatilité suffisante, une grande pureté chimique, une bonne stabilité lors de l'évaporation, un faible coût, une nature non dangereuse, et une longue durée de conservation. A titre d'exemple, lors de la production de nanotubes de carbone par CVD, un substrat est placé dans un four et chauffé à haute température. Ensuite, un gaz contenant du carbone (un hydrocarbure) est lentement introduit dans le système en tant que précurseur. À haute température, la décomposition du gaz libère des atomes de carbone, qui se recombinent pour former des nanotubes de carbone sur le substrat [23]. Il apparaît évident que le choix du catalyseur joue un rôle déterminant dans la morphologie et le type de nanomatériau obtenu. Dans l'ensemble, le CVD est une excellente méthode pour la production de nanomatériaux de bonne pureté et elle est particulièrement reconnue pour la fabrication de nanomatériaux bidimensionnels. La figure I.3 schématise la croissance de deux nanostructures élaborées par CVD.



**Figure I.3.** Schéma illustrant la croissance de structures hétérogènes de graphène et de nitrure de bore hexagonal (hBN) coplanaires selon différentes techniques [7]

- (A) croissance simultanée in situ par CVD, (B) croissance séquentielle in situ par CVD,
- (C) croissance assistée par lithographie et (D) croissance par conversion.

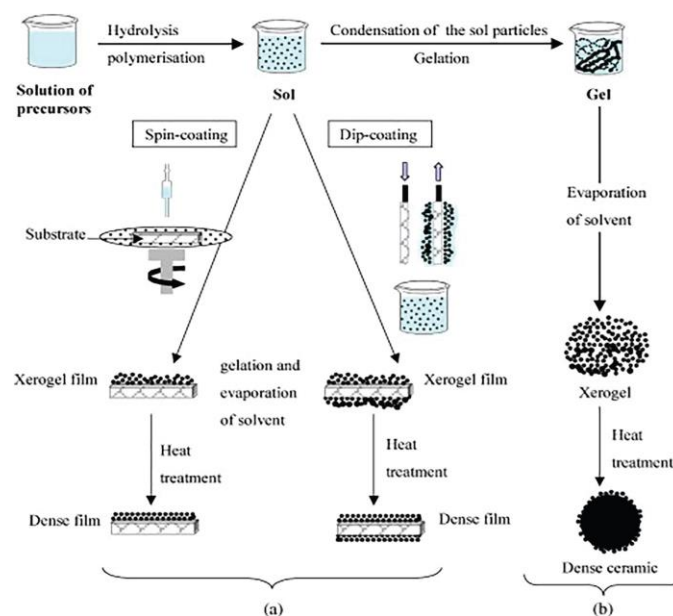
#### I.4.2.3. Les procédés hydrothermal et solvothermal

Le procédé hydrothermal est l'une des méthodes les plus utilisées pour la production de matériaux nanostructurés. Dans cette technique, ces matériaux sont obtenus par une réaction hétérogène réalisée dans un milieu aqueux, à haute pression et à une température élevée, dans un autoclave hermétiquement fermé [23]. La méthode solvothermale est similaire à la méthode hydrothermale, à la différence qu'elle est réalisée dans un milieu non aqueux, mais toutes les deux effectuées dans des systèmes fermés. La méthode hydrothermale assistée par micro-ondes a récemment suscité un grand intérêt pour la synthèse de nanomatériaux, car elle combine les avantages du procédé hydrothermal et micro-ondes [24]. Les procédés, hydrothermal et solvothermal, sont efficaces pour produire diverses morphologies de nanomatériaux telles que les nanofils, les nanobâtonnets, les nanofeuillets et les nanosphères. Les matériaux les plus élaborés par ces techniques sont respectivement des nanoparticules d'oxydes métalliques ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, des cristaux inorganiques BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, des perovskites (pour le procédé hydrothermal) et les nanomatériaux poreux à base de métaux et ligands organiques appelés MOFs (Metal-Organic

Frameworks), les quantum dots CdSe, ZnS, PbS et les sulfures métalliques MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (pour le procédé solvothermal).

#### I.4.2.4. La méthode sol-gel

La méthode sol-gel a été développée pour préparer des matériaux vitreux et céramiques à basse température. Dans cette technique, une solution d'alkoxyde métallique subit d'abord une hydrolyse avec de l'eau ou des alcools, en présence d'un acide ou d'une base, suivie d'une polycondensation. La polycondensation transforme la phase liquide en phase gel, par élimination des molécules d'eau contenues dans la solution, ce qui entraîne également une augmentation de la viscosité. Cette étape aboutit à la formation de structures poreuses laissées en vieillissement (aging) et des ponts hydroxo (M–OH–M) ou oxo (M–O–M) se forment. Les molécules d'eau sont alors condensées et la phase gel se retrouve, après un traitement de calcination, à l'état de poudre fine ou de film [7,16]. Il apparaît que les principaux paramètres d'élaboration par cette méthode sont liés à nature du précurseur, la vitesse d'hydrolyse, la durée du vieillissement, le pH de la solution de départ et le rapport molaire eau/précurseur. La figure I.4 schématise les différentes étapes de la méthode sol-gel appliquée pour l'élaboration de matériaux nanocristallins.



**Figure I.4.** Etapes de la méthode sol-gel appliquée à deux exemples de synthèse [25]

- (a) des films obtenus à partir d'une solution colloïdale
- (b) une poudre issue d'une solution colloïdale transformée en gel.

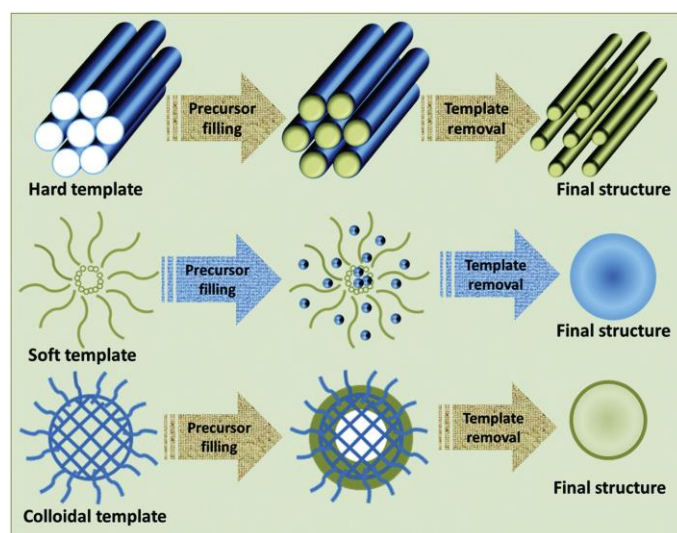
#### I.4.2.5. Les méthodes de gabaritage souple et rigide (soft and hard templating)

Les méthodes de gabaritage (ou moulage) souple et rigide sont largement utilisées pour la production de matériaux nanostructurés et nanoporeux. Elle est avantageuse en raison de la facilité de sa mise en œuvre et de la possibilité de développer des matériaux aux morphologies variées. Dans cette méthode, les matériaux nanostructurés sont produits à l'aide d'un grand nombre de gabarits souples, tels que les copolymères massifs, les molécules organiques flexibles, ainsi que les tensioactifs anioniques, cationiques et non ioniques. Les interactions les plus importantes entre les gabarits (moules) souples et les précurseurs se produisent principalement par liaisons hydrogène, par forces de van der Waals et par forces électrostatiques [26]. Les moules souples sont constitués de micelles cristallines liquides disposées en 3D et utilisés pour synthétiser des structures mésoporeuses ordonnées (ce sont des structures sphériques formées par l'auto-assemblage de molécules amphiphiles, comme des tensioactifs, dans l'eau). Les matériaux les plus synthétisés par cette méthode sont des structures ordonnées de type lamellaire (MCM-50), cubique (MCM-48) et hexagonale (MCM-41), obtenues à l'aide de tensioactifs alkyltriméthylammonium [27,28].

En général, deux approches sont adoptées dans cette méthode : l'auto-assemblage coopératif et le gabaritage par cristal liquide. Les paramètres d'élaboration sont liés aux concentrations du tensioactif et du précurseur, aux quantités relatives tensioactif/précurseur et à la structure du tensioactif. La taille des pores des matériaux nanoporeux peut être ajustée en faisant varier la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif ou en introduisant des agents auxiliaires d'expansion de pores. Les matériaux nanostructurés produits par cette méthode sont des nanosphères polymériques carbonées mésoporeuses, des nanobâtonnets monocristallins, des alumines poreuses et du graphène mésoporeux dopé à l'azote [7]. La figure I.5 schématise les principales étapes de cette méthode.

Notons que la méthode à gabarit rigide est également appelée nano-coulée (nanocasting). Des matériaux solides bien conçus sont utilisés comme moules et les

pores de ces moules solides sont remplis de molécules précurseurs afin d'obtenir des nanostructures adaptées aux applications visées. Le choix du moule (gabarit) rigide est crucial pour le développement de matériaux mésoporeux bien ordonnés. Il est souhaitable que ces moules conservent leur structure mésoporeuse durant le processus de conversion du précurseur et qu'ils soient faciles à éliminer sans perturber la nanostructure obtenue ni laisser des substances résiduelles. Les matériaux les plus utilisés comme gabarits rigides sont le noir de carbone, la silice, les nanotubes de carbone, les cristaux colloïdaux et les coquilles de bois.



**Figure I.5.** Schématisation des différents types de gabarits (moules) utilisés dans la méthode de gabaritage souple et rigide [26].

### I.4.3. Elaboration par transformations-déformations mécaniques

Elles figurent parmi les méthodes de l'approche descendante. On considère principalement les techniques suivantes :

- La synthèse par broyage mécanique à haute énergie, souvent désignée par mécanosynthèse
- La forte déformation.

#### I.4.3.1. Mécanosynthèse et broyage mécanique à haute énergie

La mécanosynthèse, qui fait l'objet de notre travail et dont l'application au cas des alliages Fe-Cr sera abordée au chapitre II, est un procédé de synthèse de matériaux nanocristallins par broyage à haute énergie. De manière générale, le

broyage à haute énergie fait référence au procédé mécanique de traitement d'un mélange de poudres de métaux, d'alliages ou de composés distincts, par broyage intensif de particules de poudres générant de fortes contraintes de compression-cisaillement à haute fréquence. Si le broyage d'un mélange de poudres de métaux purs A et B donnent naissance à une phase d'alliage uniforme, on parle alors de mécanosynthèse. Ce procédé implique nécessairement des transferts de matière entre les constituants pour atteindre l'homogénéité recherchée en termes de répartition des éléments chimique, au niveau des atomes. En revanche, lorsque les poudres initiales, présentant une composition chimique homogène, qu'il s'agisse de métaux purs, d'intermétalliques ou de poudres pré-alliées, ne donnent pas naissance à de nouvelles phases, le broyage effectué, même à haute énergie, relève du simple broyage mécanique (*Mechanical Milling*). Dans ce cas, aucun transfert de matière ne se produit et le procédé se limite à la réduction de la taille des particules, à l'affinement des grains ou à l'augmentation de la surface spécifique, sans modification de la distribution chimique des constituants [29].

Le procédé de broyage mécanique (MA, pour *Mechanical Alloying*) a été mis au point à la fin des années 1960 par John Benjamin, au sein de la société INCO International, dans le but de développer des superalliages à base de nickel renforcés par des particules dispersées d'oxydes métalliques (ODS) [30]. Cette technique consiste à introduire un mélange de poudres métalliques élémentaires dans une enceinte en acier dur et hermétiquement fermée contenant des billes massives et dures puis à soumettre l'ensemble à une agitation mécanique intense et à fréquence élevée. Au cours du traitement, les particules subissent des cycles répétés et alternés de déformations, fragmentation, soudages à froid, favorisant ainsi une homogénéisation progressive de la microstructure. Afin de limiter le soudage excessif des particules, notamment dans le cas de matériaux ductiles, un agent de contrôle du procédé (PCA), généralement un composé organique, peut être ajouté à hauteur de 1 à 2 % en masse. Celui-ci s'adsorbe à la surface des particules, réduisant leur adhérence mutuelle. Cette opération peut être réalisée à l'aide de broyeurs vibratoires à haute énergie, de broyeurs planétaires à boulets (à énergie relativement faible) ou d'attriteurs (énergie encore plus faible). Les difficultés de limiter les phénomènes survenant lors du broyage à ceux cités

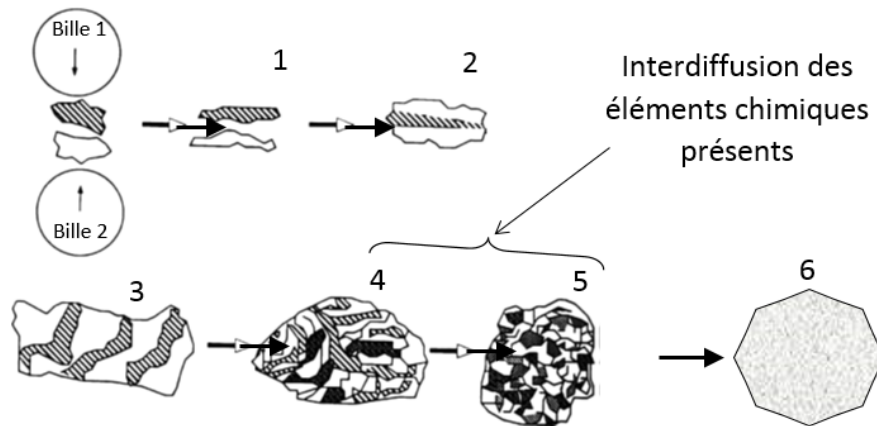
précédemment, - ceci d'autant plus que les élévations de température suite aux chocs énergiques et répétés sont considérables et provoquent des réactions et transformations de phases-, ont plutôt mis en évidence les possibilités d'en tirer profit pour la synthèse de nouveaux matériaux. Toutefois, pour empêcher notamment les réactions de combustion de survenir, des dispositifs cryogéniques permettant de refroidir les poudres à très basse température et de maintenir certaines conditions d'atmosphère durant le broyage, sont désormais disponibles [31].

Le broyage mécanique à haute énergie est utilisé pour la synthèse de phases métastables telles que des solutions solides sursaturées [32-34], des phases intermétalliques et quasi-cristallines [35,36] ainsi que des alliages métalliques amorphes [37-41]. Toutefois, les avancées les plus marquantes de ce procédé consistent en les possibilités de réduire la taille des grains à l'échelle nanométrique et la production de nanocomposites contenant une fraction volumique élevée de renforts ultrafins (de taille nanométrique) [42,43]. Cette technique de traitement, à la fois simple et efficace, a depuis été appliquée à divers types de matériaux : métaux, céramiques, polymères et composites.

#### **a. Description générale de la formation des phases par mécanosynthèse**

La figure I.6 montre une schématisation du processus de formation d'une phase par mécanosynthèse, inspirée de celle formulée par E. Gaffet et al. [44]. Lors du broyage, les particules de poudre subissent de fortes contraintes entraînant ainsi l'apparition et la multiplication de divers défauts cristallins tels que les dislocations, les lacunes, les défauts d'empilement et, par conséquent l'augmentation du nombre de joints de grains par succession de fragmentations/soudages des particules (étapes 1 à 3). Les contraintes résiduelles emmagasinées dans les réseaux cristallins des poudres broyées augmentent avec la durée de broyage. Durant cette opération, des ruptures/fragmentations des particules, diminuant de plus en plus de volume (étapes 4 et 5), améliorent la diffusivité réciproque des éléments chimiques présents d'autant plus que la température, aussi, augmente avec la durée de broyage. L'interdiffusion des éléments aboutit, au bout d'une durée suffisante de broyage, à l'homogénéisation

de la distribution des éléments chimiques à l'échelle des atomes et, par conséquent, à la formation d'une nouvelle phase, caractérisée par une composition chimique et une structure cristalline différentes de celles des constituants de départ.



**Figure I.6.** Schématisation des étapes du broyage à haute énergie et de la mécanosynthèse (inspirée de [26] et [44]).

Elle consiste à broyer des poudres afin d'aboutir à un mélange de particules nanométriques. Benjamin et *al.* [30] ont décrit le processus de mécanosynthèse comme une succession d'événements au cours desquels les particules se fracturent, puis se ressoldent. Ces successions répétées de fracture-soudure conduisent à une distribution nanométrique de structures et d'hétérogénéités chimiques à l'intérieur des particules micrométriques qui seront formées au bout du processus. Contrairement aux autres techniques d'élaboration des nanostructures, le broyage à haute énergie permet d'obtenir des poudres nanostructurées en quantités relativement importantes. Des matériaux massifs nanostructurés peuvent être fabriqués par compactage et frittage de poudres nanométriques. Le frittage classique ne peut être mis en œuvre car il conduit à un grossissement de grains. Il faut donc faire appel à des techniques particulières comme le pressage isostatique à chaud ou la compaction par électro-décharge sous hautes pressions.

### I.4.3.2. La forte déformation

La forte déformation d'un matériau cristallin (métal, céramique) provoque un affinement de sa structure jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nm. De différentes techniques peuvent être utilisées comme la torsion, l'extrusion etc... Cet affinement permet généralement d'améliorer les propriétés de ténacité et de ductilité du matériau.

## I. 5. Caractéristiques des nanomatériaux

Les matériaux nanocristallins sont des matériaux polycristallins avec des tailles de grains allant au maximum jusqu'à 100 nm. En raison de leurs dimensions extrêmement petites, une grande fraction des atomes qui les constituent se trouve aux joints des grains, ce qui confère des propriétés spécifiques à ces matériaux.

Les propriétés des matériaux nanocristallins sont très souvent supérieures à celles des matériaux polycristallins conventionnels, c'est-à-dire à grains micrométriques. Leur résistance mécanique/dureté est très élevée bien qu'associée à une ductilité/résilience améliorée. Leur densité est relativement réduite, leur module d'élasticité peut être ajusté selon la taille des cristallites. Du point de vue propriétés physiques, leur résistivité électrique et leur chaleur spécifique ainsi que leurs coefficients de dilatation thermique sont plus élevés. Leurs conductivités thermiques sont généralement plus faibles tandis que leurs propriétés magnétiques sont relativement meilleures que celles des matériaux polycristallins conventionnels [1].

## I.6. Stabilité thermique des nanostructures

L'évolution de la structure nanocristalline avec la diminution de l'excès de l'énergie libre  $\Delta G$  peut se produire non seulement par la migration habituelle des joints de grains, mais aussi par la rotation des grains. Ce dernier mécanisme n'est pas observé dans les matériaux à gros grains, mais son importance augmente avec la diminution de la taille des grains. Ainsi, de nouveaux résultats sur la rotation des grains dans les matériaux nanocristallins ont été rapportés [45-48].

En effet, lors de la rotation des grains, des frontières à faible angle et faible énergie se forment, et la nanostructure peut être convertie en états métastables. La simulation par dynamique moléculaire (DM) a démontré que la migration des frontières de grains et la rotation des grains peuvent se produire simultanément, en particulier pour de petites tailles de grains [45]. Par conséquent, le taux de rotation des grains et sa contribution à la croissance globale des grains sont devenus moins importants en raison de la migration des frontières de grains, qui a entraîné une augmentation des tailles de grains. Upmanyu et al. [45] ont suggéré que l'importance relative de la rotation et de la migration dans l'évolution de la nanostructure à différentes tailles de grains nécessite des investigations supplémentaires [49]. L'importante influence de la géométrie du réseau de frontières des grains sur la migration de ces mêmes frontières et la rotation des grains doit également être prise en compte [46].

Une analyse détaillée de la vitesse de croissance des grains en relation avec le mécanisme de rotation/migration n'a toujours pas été rapportée ; ainsi, la vitesse de croissance des grains  $v$  est généralement exprimée par une relation du type Arrhénius :

$$v = M \cdot P = M_0 e^{-Q/RT} \frac{2\gamma_g}{r_g} \dots\dots\dots(I.1)$$

Où

- $M$  est la mobilité de la frontière de grain,
- $P$  est la force motrice,
- $M_0$  est un facteur pré-exponentiel,
- $Q$  est l'énergie d'activation,
- $\gamma_g$  est l'énergie de la frontière de grain, et
- $r_g$  est le rayon moyen des grains.

Il est évident que la stabilisation de la nanostructure et la diminution de la croissance des grains peuvent être obtenues en réduisant soit la mobilité des atomes (la méthode dite cinétique), soit la force motrice de la croissance des grains (la méthode dite thermodynamique). Dans le premier cas, de nombreux obstacles tels que les nanoinclusions, les nanopores, l'ordre de cristallinité

(macles), les jonctions triples et les points quadruples contribuent à ralentir la croissance des grains. La seconde approche inclut la réduction de l'énergie de la surface du grain par la ségrégation des solutés [49].

L'approche cinétique la plus connue est le contrôle de la croissance des grains par des particules, ou ce que l'on appelle l'ancrage de Zener (ou épinglage Zener), qui est exprimé par :

$$P_Z = \frac{3V_r\gamma_g}{2r_i} \dots\dots\dots(I.2)$$

Où

- $P_Z$  est la force de traînée de Zener et
- $V_r$  est la fraction volumique de particules sphériques distribuées aléatoirement avec un rayon  $r_i$ .

Cette relation suppose que les particules dispersées sont immobiles.

La croissance des grains en présence de nanoinclusions mobiles a été étudiée par Novikov [50,51] qui a eu recours à une modélisation numérique et a montré l'existence de deux situations distinctes, selon la vitesse de migration des frontières. La première se distingue par une diminution de la mobilité des nanoinclusions réduisant ainsi la mobilité des frontières. La deuxième consiste en une diminution de la force motrice de la migration des frontières.

De différentes approches de l'influence des inclusions mobiles/immobiles sur la croissance des grains ont été étudiées, et il a été montré que celles ayant une faible mobilité (mais non nulle) sont les plus aptes à ralentir l'augmentation de la taille des grains. Parallèlement, il s'avère que la fraction volumique des inclusions et leur distribution dans le volume du polycristal constituent un paramètre des plus déterminants. Novikov et al. [51] ont montré qu'un polycristal d'Al avec un diamètre moyen de grain initial de 3,5  $\mu\text{m}$  et des fractions volumiques des inclusions sphériques (avec un rayon de 5 nm) distribuées aléatoirement subit une augmentation du nombre de gros grains, c'est-à-dire qu'elle était associée à une croissance anormale des grains et à la formation d'une microstructure duplex.

L'influence des jonctions entre les surfaces des grains en tant qu'obstacles à la croissance des grains dans les matériaux à gros grains et les matériaux nanostructurés ont été largement étudiés [52-54]. Il a été montré que les effets des jonctions triples et des points quadruples sur la valeur de  $v$  ( $v$  étant la vitesse de croissance des grains) pour une frontière de grain individuelle peuvent être décrits comme suit [53] :

$$v = \frac{\gamma_g M K}{1 + 1/\Lambda + 1/\Lambda^*} \dots\dots\dots(I.3)$$

où

- $K$  est le rayon de courbure de la frontière de grain,
- $\Lambda = a.M_T/K$  et  $\Lambda^* = a^2.M_Q/M$
- $a$  est l'espacement entre les lignes triples, et
- $M_T$  et  $M_Q$  sont respectivement les mobilités des jonctions triples et des points quadruples.

Les résultats obtenus à partir de simulations numériques, confrontées à ce modèle, montrent que les jonctions triples et les points quadruples contribuent sensiblement à la stabilisation des nanostructures et que cette contribution augmente avec la diminution de la taille des cristallites. Cette augmentation est observée aux basses températures ; cependant, le chauffage entraîne l'effet inverse, les joints de grains aux jonctions devenant plus mobiles. La tension de ligne triple à l'intersection de trois frontières dans le cuivre a été déterminée, elle est de  $6,0 \pm 3,0 \times 10^{-8}$  J/m (avec un signe positif). De plus, il a été montré que, pour le cuivre ayant une taille moyenne de grains de  $\sim 55$  nm, l'énergie de la ligne triple doit être prise en compte lors du calcul de la valeur de  $P$  de l'équation (I.1) pour la croissance des grains.

## Références bibliographiques

- [1] **C. Suryanarayana**, « Nanocrystalline materials », *Int. Mater. Rev.*, vol. 40, n° 2, p. 41-64, janv. 1995, doi: 10.1179/imr.1995.40.2.41.
- [2] **F. J. Heiligtag et M. Niederberger**, « The fascinating world of nanoparticle research », *Mater. Today*, vol. 16, n° 7-8, p. 262-271, juill. 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.07.004.
- [3] **P. Walter et al.**, « Early Use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula », *Nano Lett.*, vol. 6, n° 10, p. 2215-2219, oct. 2006, doi: 10.1021/nl061493u.
- [4] **J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, et M. K. Danquah**, « Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, p. 1050-1074, avr. 2018, doi: 10.3762/bjnano.9.98.
- [5] **I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, et C. Higgitt**, « The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology », *Gold Bull.*, vol. 40, n° 4, p. 270-277, déc. 2007, doi: 10.1007/BF03215599.
- [6] **A. Santamaria**, « Historical Overview of Nanotechnology and Nanotoxicology », in *Nanotoxicity*, vol. 926, J. Reineke, Éd., in *Methods in Molecular Biology*, vol. 926, Totowa, NJ: Humana Press, 2012, p. 1-12. doi: 10.1007/978-1-62703-002-1\_1.
- [7] **N. Baig, I. Kammakam, et W. Falath**, « Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges », *Mater. Adv.*, vol. 2, n° 6, p. 1821-1871, 2021, doi: 10.1039/D0MA00807A.
- [8] **W. G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, et Q. Chaudhry**, « A complementary definition of nanomaterial », *Nano Today*, vol. 5, n° 3, p. 165-168, juin 2010, doi: 10.1016/j.nantod.2010.03.004.
- [9] **B. Bhushan**, « Introduction to Nanotechnology », in *Springer Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan, Éd., in *Springer Handbooks*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, p. 1-19. doi: 10.1007/978-3-662-54357-3\_1.
- [10] **M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, et Z. Issaabadi**, « An Introduction to Nanotechnology », in *Interface Science and Technology*, vol. 28, Elsevier, 2019, p. 1-27. doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8.
- [11] **F. Trotta et A. Mele**, « Nanomaterials: Classification and Properties », in *Nanosponges*, 1<sup>re</sup> éd., F. Trotta et A. Mele, Éd., Wiley, 2019, p. 1-26. doi: 10.1002/9783527341009.ch1.

- [12] C. J. Murphy et N. R. Jana, « Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires », *Adv. Mater.*, vol. 14, n° 1, p. 80-82, janv. 2002, doi: 10.1002/1521-4095(20020104)14:1<80::AID-ADMA80>3.0.CO;2-#.
- [13] P. Moriarty, « Nanostructured materials », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 64, n° 3, p. 297-381, mars 2001, doi: 10.1088/0034-4885/64/3/201.
- [14] B. Chen *et al.*, « A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites », *Chem Soc Rev*, vol. 37, n° 3, p. 568-594, 2008, doi: 10.1039/B702653F.
- [15] P. Khanna, A. Kaur, et D. Goyal, « Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications », *J. Microbiol. Methods*, vol. 163, p. 105656, août 2019, doi: 10.1016/j.mimet.2019.105656.
- [16] L. A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, et Y. L. N. Murthy, « Review on nanomaterials: Synthesis and applications », *Mater. Today Proc.*, vol. 18, p. 2182-2190, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.371.
- [17] S. Dutz *et al.*, « Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, n° 2, p. 305-312, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.06.005.
- [18] H. H. Son, G. H. Seo, U. Jeong, D. Y. Shin, et S. J. Kim, « Capillary wicking effect of a Cr-sputtered superhydrophilic surface on enhancement of pool boiling critical heat flux », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 113, p. 115-128, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.05.055.
- [19] H.-D. Kurland *et al.*, « Magnetic iron oxide nanopowders produced by CO<sub>2</sub> laser evaporation—'In situ' coating and particle embedding in a ceramic matrix », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, n° 10, p. 1381-1385, mai 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.02.042.
- [20] C. Stötzel *et al.*, « Control of the Crystal Phase Composition of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Nanopowders Prepared by CO<sub>2</sub> Laser Vaporization », *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, n° 11, p. 4868-4876, nov. 2013, doi: 10.1021/cg4010533.
- [21] C. P. Poole et F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. New York: Wiley, 2003.
- [22] A. C. Jones, H. C. Aspinall, et P. R. Chalker, « Chapter 8. Chemical Vapour Deposition of Metal Oxides for Microelectronics Applications », in *Chemical Vapour Deposition*, A. C. Jones et M. L. Hitchman, Éd., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008, p. 357-412. doi: 10.1039/9781847558794-00357.
- [23] J. Li, Q. Wu, et J. Wu, « Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods », in *Handbook of Nanoparticles*, M. Aliofkhazraei, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2015, p. 1-28. doi: 10.1007/978-3-319-13188-7\_17-1.

- [24] L.-Y. Meng, B. Wang, M.-G. Ma, et K.-L. Lin, « The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials », *Mater. Today Chem.*, vol. 1-2, p. 63-83, oct. 2016, doi: 10.1016/j.mtchem.2016.11.003.
- [25] L. Znaidi, « Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, n° 1-3, p. 18-30, oct. 2010, doi: 10.1016/j.mseb.2010.07.001.
- [26] R. R. Poolakkandy et M. M. Menamparambath, « Soft-template-assisted synthesis: a promising approach for the fabrication of transition metal oxides », *Nanoscale Adv.*, vol. 2, n° 11, p. 5015-5045, 2020, doi: 10.1039/D0NA00599A.
- [27] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, et J. S. Beck, « Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism », *Nature*, vol. 359, n° 6397, p. 710-712, oct. 1992, doi: 10.1038/359710a0.
- [28] J. S. Beck et al., « A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, n° 27, p. 10834-10843, déc. 1992, doi: 10.1021/ja00053a020.
- [29] C. Suryanarayana, « Mechanical Alloying of Nanocrystalline Materials and Nanocomposites », *Madridge J. Nanotechnol. Nanosci.*, vol. 4, n° 1, p. 127-134, mars 2019, doi: 10.18689/mjnn-1000126.
- [30] J. S. Benjamin, « Mechanical Alloying », *Sci. Am.*, vol. 234, n° 5, p. 40-49, mai 1976, doi: 10.1038/scientificamerican0576-40.
- [31] C. Suryanarayana, « Mechanical alloying and milling », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 1-2, p. 1-184, janv. 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [32] D. K. Mukhopadhyay, C. Suryanarayana, et F. H. Froes, « Extended solid solutions in Cd-Zn powders by mechanical alloying », *Scr. Metall. Mater.*, vol. 30, n° 1, p. 133-137, janv. 1994, doi: 10.1016/0956-716X(94)90372-7.
- [33] C. Suryanarayana, E. Ivanov, et V. V. Boldyrev, « The science and technology of mechanical alloying », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 304-306, p. 151-158, mai 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01465-9.
- [34] A. A. Al-Joubori et C. Suryanarayana, « Synthesis of stable and metastable phases in the Ni Si system by mechanical alloying », *Powder Technol.*, vol. 302, p. 8-14, nov. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2016.08.033.
- [35] C. Suryanarayana et H. Jones, « Formation and characteristics of quasicrystalline phases - A review », *Indian J. Radio Space Phys.*, vol. 3, n° 4, p. 253-293, janv. 1988.

- [36] A. A. Al-Joubori et C. Suryanarayana, « Synthesis of metastable NiGe<sub>2</sub> by mechanical alloying », *Mater. Des.*, vol. 87, p. 520-526, déc. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.08.051.
- [37] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*. in Materials engineering, no. 22. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [38] C. Suryanarayana et A. Inoue, *Bulk metallic glasses*, Second edition. in Materials science and engineering. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018.
- [39] S. Sharma, R. Vaidyanathan, et C. Suryanarayana, « Criterion for predicting the glass-forming ability of alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 11, p. 111915, mars 2007, doi: 10.1063/1.2713867.
- [40] U. Patil, S.-J. Hong, et C. Suryanarayana, « An unusual phase transformation during mechanical alloying of an Fe-based bulk metallic glass composition », *J. Alloys Compd.*, vol. 389, n° 1-2, p. 121-126, mars 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.08.020.
- [41] C. Suryanarayana, T. Klassen, et E. Ivanov, « Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying », *J. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 19, p. 6301-6315, oct. 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5287-0.
- [42] H. Gleiter, « Nanocrystalline materials », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 4, p. 223-315, 1989, doi: 10.1016/0079-6425(89)90001-7.
- [43] C. Suryanarayana et E. Ivanov, « Mechanochemical synthesis of nanocrystalline metal powders », in *Advances in Powder Metallurgy*, Elsevier, 2013, p. 42-68. doi: 10.1533/9780857098900.1.42.
- [44] E. Gaffet et G. Caër, « Mechanical Processing for Nanomaterials », in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, 2004, p. 91-129.
- [45] N. Bernstein, « The influence of geometry on grain boundary motion and rotation », *Acta Mater.*, vol. 56, n° 5, p. 1106-1113, mars 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2007.11.002.
- [46] M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, A. E. Lobkovsky, J. A. Warren, et W. C. Carter, « Simultaneous grain boundary migration and grain rotation », *Acta Mater.*, vol. 54, n° 7, p. 1707-1719, avr. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2005.11.036.
- [47] I. Zizak, N. Darowski, S. Klaumünzer, G. Schumacher, J. W. Gerlach, et W. Assmann, « Grain rotation in nanocrystalline layers under influence of swift heavy ions », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 267, n° 6, p. 944-948, mars 2009, doi: 10.1016/j.nimb.2009.02.018.
- [48] R. Chaim, « Grain coalescence by grain rotation in nano-ceramics », *Scr. Mater.*, vol. 66, n° 5, p. 269-271, mars 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.11.007.

- [49] **R. A. Andrievski**, « Review of thermal stability of nanomaterials », *J. Mater. Sci.*, vol. 49, n° 4, p. 1449-1460, févr. 2014, doi: 10.1007/s10853-013-7836-1.
- [50] **V. Yu. Novikov**, « On grain growth in the presence of mobile particles », *Acta Mater.*, vol. 58, n° 9, p. 3326-3331, mai 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.02.006.
- [51] **V. Yu. Novikov**, « Microstructure evolution during grain growth in materials with disperse particles », *Mater. Lett.*, vol. 68, p. 413-415, févr. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.10.101.
- [52] **G. Gottstein et L. Shvindlerman**, « A novel concept to determine the mobility of grain boundary quadruple junctions », *Scr. Mater.*, vol. 52, n° 9, p. 863-866, mai 2005, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.01.008.
- [53] **V. Yu. Novikov**, « Impact of grain boundary junctions on grain growth in polycrystals with different grain sizes », *Mater. Lett.*, vol. 62, n° 14, p. 2067-2069, mai 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2007.11.017.
- [54] **B. Zhao, G. Gottstein, et L. S. Shvindlerman**, « Triple junction effects in solids », *Acta Mater.*, vol. 59, n° 9, p. 3510-3518, mai 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.02.024.

# Chapitre II

Les alliages Fe-Cr  
nanostructurés :  
élaboration et stabilité de  
la nanostructure

## Chapitre II

### Les alliages Fe-Cr nanostructurés : Elaboration et stabilité de la nanostructure

#### II. 1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les alliages Fe-Cr nanostructurés ont suscité une attention particulière vu la possibilité de les utiliser en remplacement des aciers inoxydables fortement alliés dans des applications structurelles à haute température [1-3]. Les innombrables travaux de recherche ont permis de démontrer que les matériaux nanocristallins peuvent présenter une résistance mécanique et une ténacité très élevée. Cependant, ces matériaux possèdent une grande énergie de surface en raison des valeurs élevées des rapports surface/volume de leurs grains. Ce qui les rend relativement instables pendant le processus d'élaboration et provoque un grossissement des grains suite au frittage [4,5].

Ceci étant, ces matériaux nanocristallins, notamment ceux à base de fer et de chrome (Fe-Cr), doivent maintenir une certaine stabilité de leur nanostructure pendant le frittage pour mettre à profit leurs propriétés mécaniques propices pour des applications structurelles. Pour ce faire, il a été suggéré et mis en pratique une solution métallurgique : l'ajout d'un ou plusieurs éléments métalliques à atomes surdimensionnés (par rapport à ceux de Fe et de Cr), tels que l'Yttrium, le Niobium, le Zirconium, le Hafnium..., à dissoudre dans la matrice Fe-Cr pour limiter la croissance des grains pendant le frittage, même à des températures élevées [6-8]. La présence de ces atomes de soluté crée des tensions dans le réseau cristallin et ralentit la diffusion, à l'origine du mécanisme de croissance des grains. De ce fait, des techniques de traitement des poudres de départ, dites techniques hors équilibre, telle que le broyage mécanique à haute énergie, pourraient être utilisées pour dissoudre les atomes de soluté surdimensionnés dans la matrice [9]. Ces atomes sursaturent la solution solide désordonnée et peuvent se ségréger le long des joints de grains vu que c'est au

niveau de ces zones que se concentrent les défauts cristallins comme les lacunes et les dislocations. Ce qui favorise la diffusion des atomes de soluté et/ou les précipiter pour former des particules de seconde phase lors du frittage ou d'un traitement ultérieur à une température appropriée [10]. La limitation de la croissance des grains à haute température peut être assurée par deux méthodes :

- ✓ la première est appelée mécanisme cinétique, qui implique la précipitation de particules d'une deuxième phase, pouvant freiner la mobilité des joints de grains par un ancrage dit de Zener.
- ✓ La deuxième méthode est le mécanisme thermodynamique, qui est associé aux atomes de soluté surdimensionnés, pouvant se ségréger le long des joints de grains pendant le frittage à une température élevée. Ainsi, cette ségrégation pourrait réduire l'énergie des joints de grains. Ce qui fait que la stabilisation de la nanostructure dans les alliages Fe-Cr, lors du frittage, pourrait être obtenue par ces deux mécanismes liés à la nature et à l'évolution de la phase (c'est-à-dire phase intermétallique/céramique/solution solide, etc.) [11-15].

Dans ce chapitre, nous rapporterons les principaux résultats expérimentaux et de modélisation portant sur l'élaboration et l'étude de la stabilité de la nanostructure des alliages à base de Fe et de Cr.

## **II. 2. Elaboration des alliages Fe-Cr nanostructurés par broyage à haute énergie**

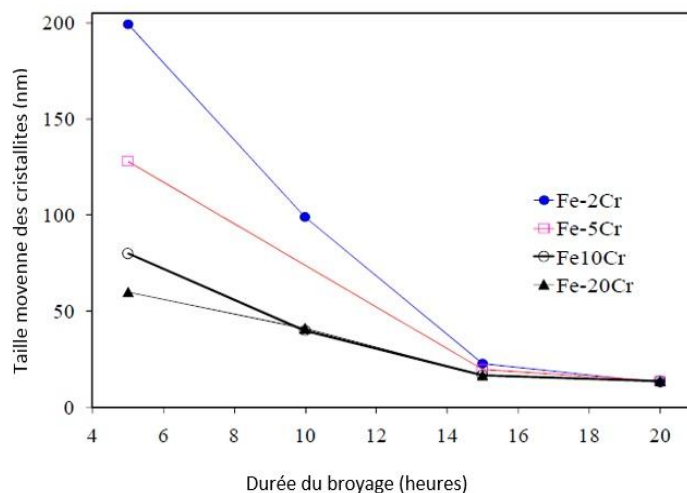
Plusieurs techniques d'élaboration sont utilisées pour la synthèse d'alliages Fe-Cr nanocristallins. Citons, entre autres, le broyage mécanique à haute énergie, l'électrodéposition, la déformation plastique sévère, la pulvérisation cathodique, l'évaporation par faisceau d'électrons, l'ablation par laser pulsé, la condensation gazeuse et le procédé sol-gel [16]. Certaines de ces techniques (à savoir la pulvérisation cathodique, l'évaporation par faisceau d'électrons, l'ablation par laser pulsé, la condensation gazeuse et le procédé sol-gel) présentent des limites liées notamment aux quantités de matériau élaboré et ne permettent d'obtenir que des films minces ou de petites quantités de massif.

Cependant, pour plusieurs applications, le matériau est soumis à de sévères conditions de température et de pression ; doit présenter une résistance mécanique suffisante et une bonne tenue à l'oxydation et à la corrosion. Il doit donc être massif, parfois volumineux et de structure monolithique. Quelques métaux [17] et alliages binaires (Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Cr, Fe-Al) [18-23], figurent parmi les premiers matériaux métalliques nanocristallins synthétisés par électrodéposition pulsée qui favorise la nucléation de germes de cristal nanométriques tout en évitant la croissance des grains déposés. Afin de privilégier la nucléation, des additifs organiques sont ajoutés à l'électrolyte utilisé pour l'électrodéposition [21]. Ces additifs sont souvent éliminés par décomposition thermique post-synthèse mais peuvent bien subsister en faibles quantités et fragiliser le matériau.

Le matériau consolidé est soumis à un frittage pour le densifier davantage et approcher sa densité théorique. La stabilité thermique du matériau nanocristallin détermine le choix de la température et la durée du frittage. Une brève revue bibliographique, inspirée, entre autres, de celle publiée par R. K. Singh Raman [5], rapporte les principaux résultats obtenus dans le cas du système Fe-Cr ainsi que les défis associés et les solutions pour les surmonter.

Ainsi, dans le but d'étudier le rôle de la structure nanocristalline des alliages Fe-Cr et leur résistance à l'oxydation et à la corrosion, des mélanges à différentes teneurs en Cr (2, 5, 10 et 20 % en masse) ont été broyées à haute énergie pendant de différentes durées (5, 10, 15 et 20 heures). Les poudres élémentaires utilisées sont pures à 99,9 %, à particules de tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$ . Le broyage a été réalisé en utilisant un broyeur planétaire et une jarre avec des billes de carbure de tungstène dans un environnement inerte de toluène. La vitesse de rotation du plateau est de 300 tr/min tandis que le rapport massique poudre/billes est de 1:10. A la fin de chaque opération, la taille des cristallites a été déterminée périodiquement à partir de l'élargissement des pics de diffraction des rayons X (XRD) en utilisant l'équation de Scherrer [24]. La figure II.1 met en évidence la diminution de la taille moyenne des cristallites avec l'augmentation

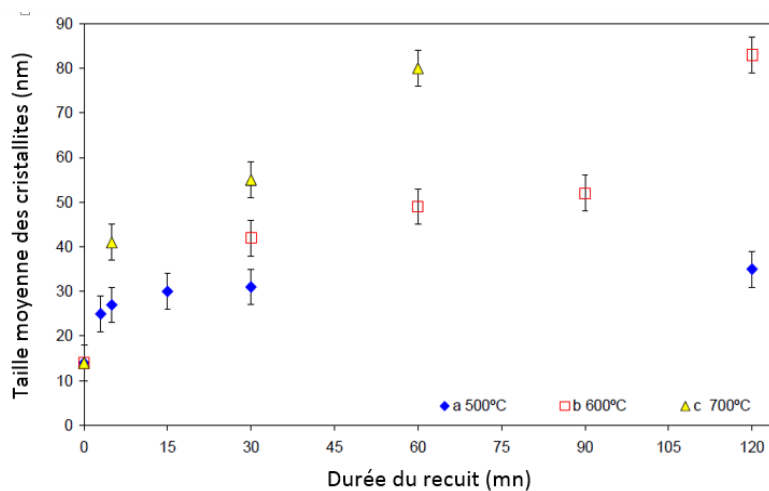
de la durée de broyage. Une stabilisation de cette taille, dans le régime nanocristallin ( $\sim 20$  nm), intervient à partir de 15 heures de broyage.



**Figure II.1.** Diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la durée du broyage des mélanges de poudres Fe-Cr [25]

La nécessité d'élaborer des échantillons massifs monophasés requiert le compactage des poudres broyées avant de procéder au frittage. Cependant, cette opération s'avère complexe vu que les alliages Fe-Cr, de structure cristalline cubique centrée, sont très résistants à la déformation plastique, donc au compactage à froid. En effet, Siegel [26] a rapporté que, pour provoquer la déformation plastique du fer nanocristallin (NC) de 10 nm (ayant une dureté de 10 GPa), la pression appliquée doit être supérieure à sa limite d'élasticité, c'est-à-dire environ 3,5 GPa ( $\sim 1/3$  de la dureté), valeur excessivement élevée. Par conséquent, pour réaliser la compaction sous des charges modérées, il est nécessaire d'augmenter la température de compaction afin de favoriser l'écoulement plastique. Cependant, la température de compaction ne doit pas être trop élevée, car cela entraînerait une croissance excessive des grains et une perte de la nanocristallinité. Il devient donc essentiel d'identifier une fenêtre de température et de durée permettant de réaliser la compaction sans provoquer une croissance excessive des cristallites et une altération de la structure nanocristalline. Ceci étant, Malow et al. [27] ont réussi à compacter du fer NC à près de 100 % de la densité théorique, en appliquant une pression de 2,7 GPa à 475 °C. Cependant, lorsque la poudre d'alliage Fe-10Cr NC préparée comme

décrit précédemment a été compactée à 2 GPa et 515 °C, seulement 92 % de la densité théorique a pu être atteinte, ce qui suggère la nécessité d'augmenter la température de compactage. Bien que les tailles des cristallites augmentent rapidement pendant la première phase du frittage pour toutes les températures, la vitesse de cette croissance est plus rapide à des températures plus élevées. Cette croissance se stabilise relativement après 15 min à 500 °C alors qu'elle se poursuit au-delà de cette durée pour les températures 600 et 700 °C. En effet, à 700 °C, cette évolution est si rapide qu'après 60 min, les cristallites ont tendance à dépasser le stade nanocristallin. La figure II.2 compare les données de croissance des grains pour la poudre nanocristalline Fe-10Cr broyée à haute énergie, extraite de la figure II.1 et comparée avec celles rapportées dans la littérature [5], [28-33]



**Figure II.2.** Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température et la durée du recuit des mélanges de poudres Fe-Cr [5]

### II. 3. Amorphisation partielle des mélanges nanostructurés Fe-Cr au cours du broyage à haute énergie

Les modifications structurales des alliages  $\alpha$ -FeCr quasiment équimolaire, broyés à haute énergie au moyen d'un broyeur vibratoire sous vide et sous argon, ont été suivies en fonction de la durée de broyage par Loureiro et al. [34]. En plus de la phase  $\alpha$ , la phase  $\sigma$  apparaît au bout de 20 heures de broyage sous argon et sous vide en utilisant un broyeur vibratoire [14,15]. Une amorphisation partielle se produit dans ces cas et il a été conclu que la présence de l'oxygène, même en

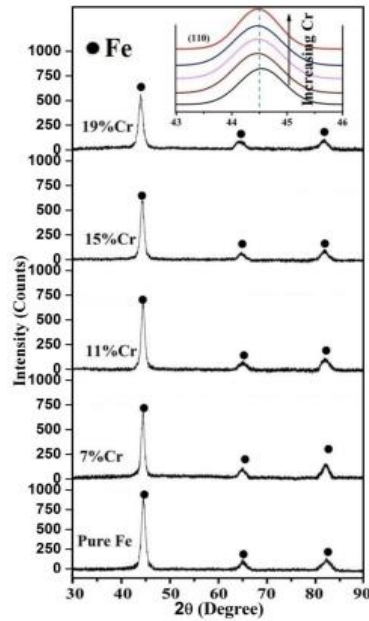
très faible quantité, augmente la vitesse d'amorphisation de la phase  $\sigma$  broyée. Loureiro et al. [34] qualifient cette amorphisation de l'alliage  $\alpha$ -FeCr de phénomène intrinsèque accéléré par la présence de l'oxygène. Une cristallisation de la phase amorphe en une phase cubique de structure cubique centrée (CC) riche en Cr et une autre phase CC riche en Fe se produit par de courts traitements de frittage.

## **II. 4. Stabilité des nanostructures Fe-Cr au cours du broyage et pendant le frittage**

Muthaiah et al. [6,7] ont étudié la stabilité thermique et les propriétés mécaniques des alliages Fe-Cr-Zr élaborés par mécanosynthèse suivie d'un frittage flash (SPS pour Spark Plasma Sintering).

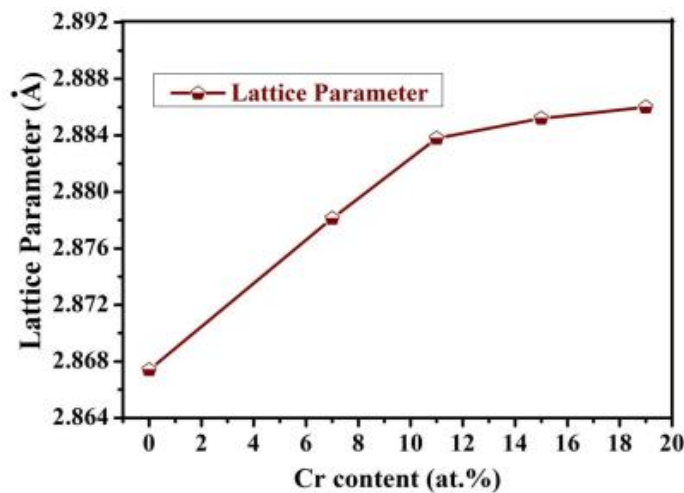
### **II. 4.1. Evolution de la microstructure des mélanges Fe-Cr au cours du broyage mécanique à haute énergie**

Dans leurs travaux, Muthaiah et al. [6,7] ont réalisé des mélanges Fe- $x\%$ Cr ( $x = 7, 10, 15$  et  $19\%$  en atomes) broyés pendant des durées allant jusqu'à 25 heures. Les résultats montrent que les pics de diffraction du Fe diminuent progressivement d'intensité et s'élargissent avec l'augmentation de la concentration en Cr. Comme illustré sur la figure II.3, de légers déplacements des pics de diffraction du Fe vers les petits angles (ici le pic (110)) traduisent une augmentation du paramètre de maille du Fe suite à la dissolution des atomes de Cr dans la solution solide à base de Fe. La figure II.4 montre l'évolution du paramètre de maille moyen de la solution solide  $\alpha$ -Fe obtenue pour différentes compositions (7, 11, 15 et 19%) après 25 heures de broyage.



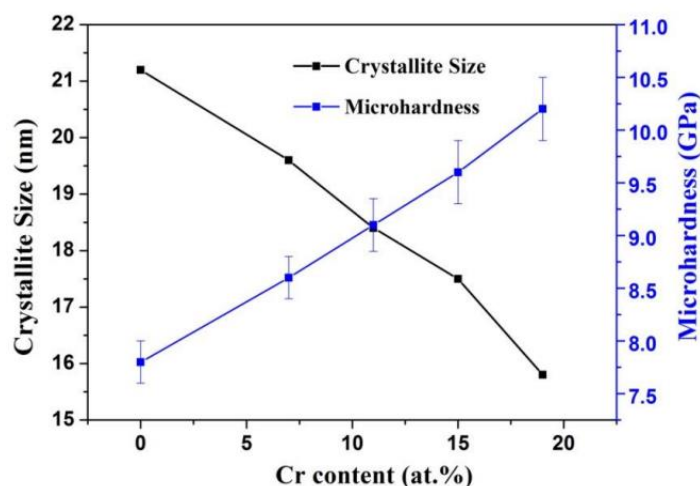
**Figure II.3.** Superposition des diffractogrammes de RX des mélanges Fe-x%Cr (7, 11, 15 et 19%) : décalage des pics (110) vers les petits angles [7].

La figure 2.4 montre l'évolution du paramètre de maille moyen de la solution solide en fonction de la teneur en Cr. Les auteurs constatent que ce paramètre augmente de 2,8674 à 2,8781 Å en raison de la dissolution de 7 % de Cr dans la solution solide à base de Fe. L'augmentation maximale de ce paramètre est observée pour l'alliage contenant 19 % de Cr. Etant donné qu'aucun pic de Cr n'a été détecté sur les diffractogrammes (bien que la détectabilité de la DRX soit limitée), l'augmentation du paramètre de maille du Fe est uniquement due à la dissolution complète du Cr après 25 heures de broyage mécanique.



**Figure II.4.** Evolution du paramètre de maille de la solution solide du Fe dans les mélanges Fe-x%Cr (7, 11, 15 et 19%) broyés pendant 25 heures [7].

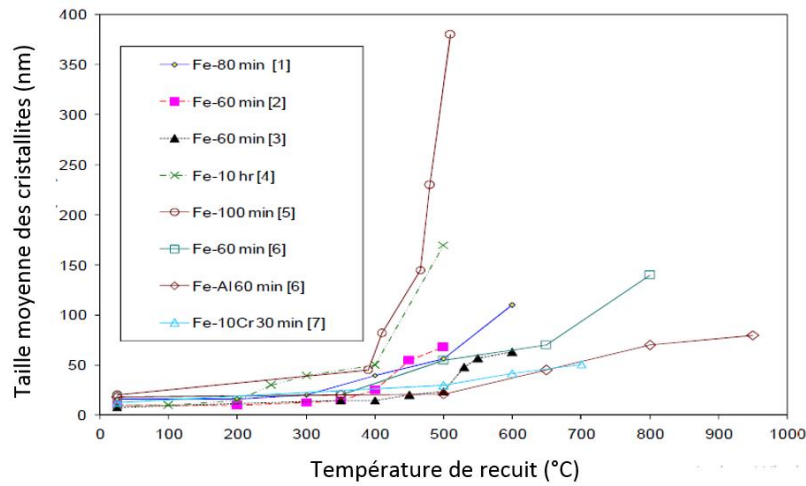
La figure II.5 représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites et de la dureté de la solution solide en fonction de la teneur en Cr. Ces résultats montrent que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en Cr, atteignant une valeur moyenne de 16 nm pour l'alliage contenant 19 % de Cr. La microdureté correspondante est relativement élevée (~10 GPa). Pour les autres compositions, la taille des cristallites est légèrement plus élevée à mesure que la teneur en Cr diminue, tandis que les valeurs de microdureté diminuent également avec la réduction de la teneur en Cr.



**Figure II.5.** Evolution de la taille des cristallites et de la dureté de la solution solide du Fe dans les mélanges Fe-x%Cr (7, 11, 15 et 19%) broyés pendant 25 heures [7].

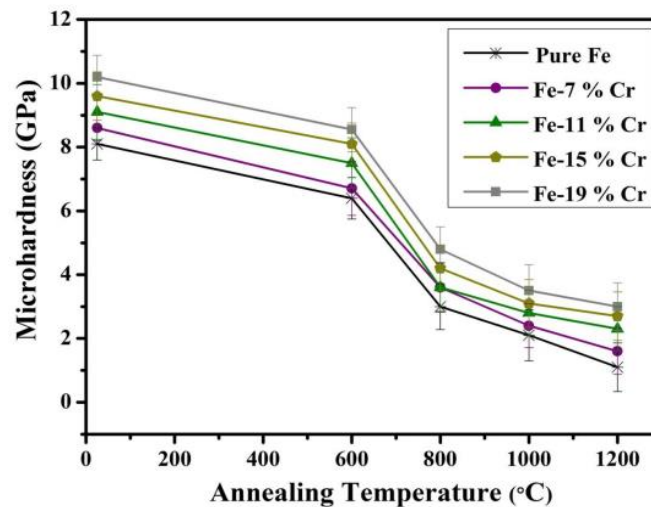
#### II.4.2. Influence de la température et durée du frittage sur la microstructure des mélanges Fe-Cr nanostructurés

Il est connu que la température et la durée de frittage, opéré dans le but de consolider le matériau nanostructuré pulvérulent, ont une influence considérable sur l'évolution de la nanostructure par un effet de grossissement de grains. Dans le cas du Fe et deux de ces alliages (Fe-Cr et Fe-Al), Singh Raman [5], rapporte que le grossissement des grains devient significatif dès que la température de frittage dépasse 400°C (Figure II.6).



**Figure II.6.** Evolution de la taille moyenne des cristallites du fer dans les alliages nanocristallins au cours du frittage à différentes températures [9], [27-33].

Muthaiah et al. [7] ont étudié la stabilité thermique de nanostructures Fe-Cr en réalisant des frittages à différentes températures (de 600 à 1200°C) pendant 1 heure sous atmosphère d'argon mélangée à 2% d'hydrogène. La figure II.7 montre l'évolution de la dureté de la solution solide en fonction de la température de frittage. Les auteurs constatent que, pour toutes les compositions, les valeurs de la microdureté diminuent d'abord lentement jusqu'à 600°C, puis plus rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à 1200°C. Ce qui est principalement dû à la croissance des cristallites au cours du frittage traduisant une faible stabilité thermique des alliages nanocristallins Fe-Cr.



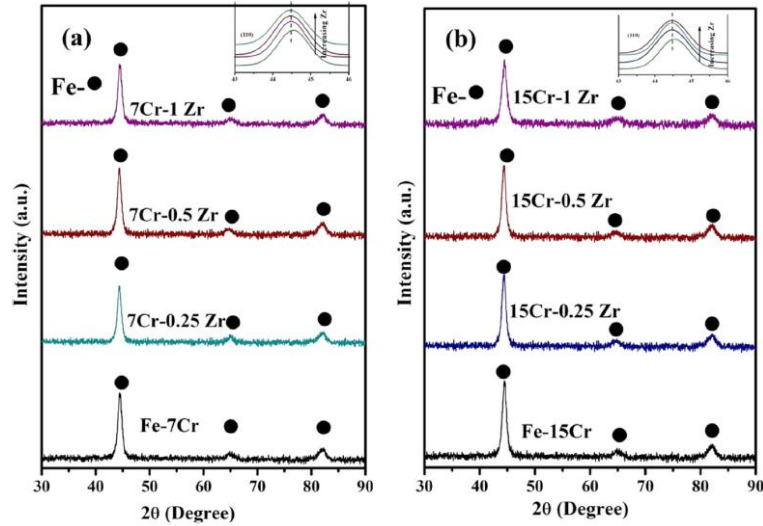
**Figure II.7.** Evolution de la dureté de la solution solide du Fe dans les mélanges nanocristallins avec la température de frittage [7].

### II.4.3. Rôle des éléments d'addition dans la stabilisation de la nanostructure des alliages Fe-Cr au cours du frittage : cas du zirconium et de l'yttrium.

Muthaiah et al. [6] ont étudié le double effet d'ajout du zirconium et de la rapidité du phénomène de frittage sur la stabilisation de la nanostructure de la solution solide à base de Fe obtenue après broyage vibratoire de mélanges Fe-7Cr-xZr et Fe-15Cr-xZr ( $x = 0,25, 0,5$  et  $1$  at.%) pendant 25 heures. Comme le montrent les diffractogrammes des échantillons broyés (Figure II.8), la solution solide de Cr et Zr dans le Fe s'est formée après 25 heures de broyage. Par ailleurs, et comme le montrent les résultats rapportés dans le tableau 2.1, l'ajout du zirconium permet de réduire davantage la taille des cristallites de la solution solide obtenue après 25 heures de broyage en passant de 16 à 11 nm (pour Fe-7%Cr) et de 13 à 7,4 nm pour le Fe-15%Cr. Parallèlement, les paramètres de maille de ces solutions solides évoluent respectivement de 2,884 à 2,889 Å et de 2,893 à 2,902 Å. Il convient de noter qu'avec l'augmentation de la teneur en Zr, l'intensité des pics diminue progressivement, tandis que la largeur des pics (FWHM) augmente. Les encadrés de la figure 2.8, pour le pic (110), mettent en évidence son déplacement vers les petits angles et son élargissement au fur et à mesure que la teneur en Zr augmente. En effet, lorsqu'un élément d'alliage de rayon atomique élevé (ici le Zr, de rayon 159 pm) se dissout dans la matrice (le Fe, de rayon 126 pm), le paramètre de réseau de celle-ci sera augmenté.

Par ailleurs, les auteurs expliquent qu'étant donné la solubilité limitée du Zr dans le Fe, même à haute température ( $<0,1$  at% à  $925$  °C) en raison de la différence élevée des rayons atomiques ( $\sim 27$  %) [35], on peut s'attendre à ce que le Zr stabilise la nanostructure si on arrive à l'introduire dans cette solution solide par une technique de traitement hors équilibre comme le broyage à haute énergie. Cependant, l'augmentation du paramètre de réseau de la solution solide ( $\alpha$ -Fe) obtenue n'est pas seulement due aux atomes de Zr dissous, mais aussi au Cr dissous dans le Fe [36,37]. Il est également constaté que la taille des cristallites diminue en présence et avec l'augmentation de la teneur en Zr : elle est de  $\sim 19,5$  nm pour le Fe-7Cr et  $\sim 17,5$  nm dans le Fe-15Cr (sans Zr) alors qu'elle est comprise entre 7,4 et 16 nm avec l'ajout de Zr. Ainsi, une composition

optimale d'éléments Fe-Cr-Zr pourrait constituer une microstructure homogène ayant une quantité optimale de défauts cristallins suffisante pour que les atomes de Zr et de Cr diffusent plus facilement dans la solution solide à base de Fe. Ce qui contribuerait à réduire davantage la taille des cristallites successivement aux déformations plastiques supplémentaires survenues lors du broyage en régime stationnaire.



**Figure II.8.** Influence de la teneur en Zr sur les intensités et l'élargissement des pics de diffraction de la solution solide du Fe dans les mélanges Fe-Cr-Zr [6].

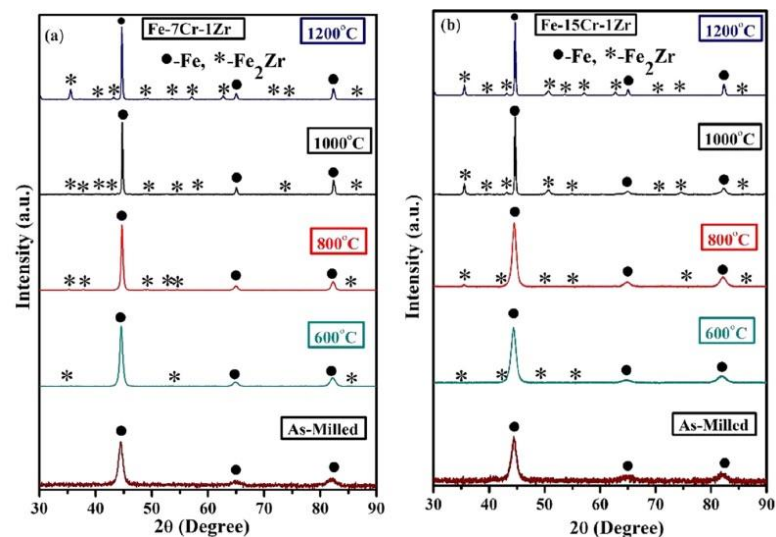
**Tableau II.1 :** Evolution de la taille des cristallites et du paramètre de maille de la solution solide du Fe dans les mélanges Fe-Cr-Zr [6].

| Alliage (% at.) | Taille des cristallites (nm) | Paramètre de maille (Å) |
|-----------------|------------------------------|-------------------------|
| Fe-7Cr-0,25Zr   | 16 ± 0,25                    | 2,884                   |
| Fe-7Cr-0,5Zr    | 12 ± 0,32                    | 2,886                   |
| Fe-7Cr-1Zr      | 11 ± 0,28                    | 2,889                   |
| Fe-15Cr-0,25Zr  | 13 ± 0,27                    | 2,893                   |
| Fe-15Cr-0,5Zr   | 8.5 ± 0,22                   | 2,898                   |
| Fe-15Cr-1Zr     | 7.4 ± 0,31                   | 2,902                   |

Par ailleurs, Saber et al. [36] ont obtenu des tailles de cristallites inférieures à 50 nm après 20 h de broyage des mélanges Fe-Cr contenant 1 à 4 at% de Zr. Sooraj et al. [38] ont obtenu, dans des conditions différentes, une taille moyenne de cristallites d'environ 9,5 nm après 20 h de broyage du mélange Fe-1% en at. de

Zr. Kotan et al. [37] ont également rapporté qu'après 20 h de broyage, la taille moyenne des cristallites n'est que de 10 nm pour l'alliage Fe-Ni-Zr (avec 4 % en at. de Zr). Le frittage naturel opéré par Muthaiah et al. [6] pour les alliages figurant dans le tableau II.1 est réalisé à des températures comprises entre 600 et 1200 °C, sous une atmosphère d'argon (Ar) contenant 2 % d'hydrogène (H<sub>2</sub>) dans un four tubulaire. Pour réduire la durée du traitement thermique et, donc son effet sur le grossissement des grains, les alliages contenant 1% de Zr ont été consolidés par frittage flash (SPS pour Spark Plasma Sintering).

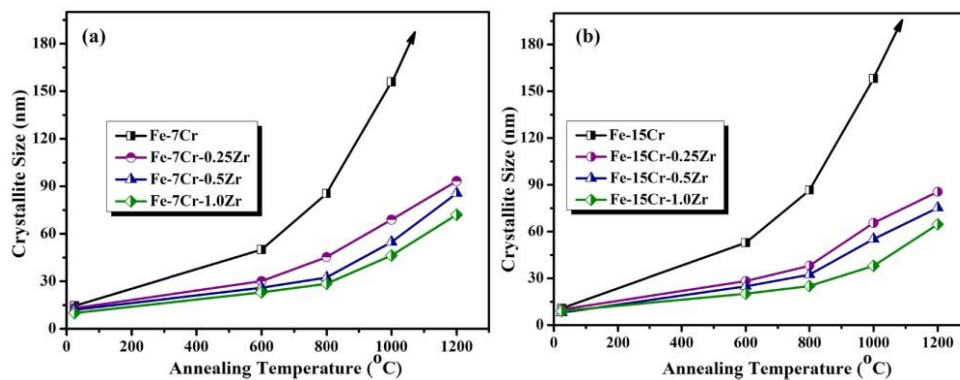
Les auteurs [6] révèlent la formation d'une phase intermétallique Fe<sub>2</sub>Zr (Fig. II.9) bien qu'une solution solide complète soit formée après 25 heures de broyage mécanique. En effet, une partie des atomes de Zr dissous réagit pour former le Fe<sub>2</sub>Zr lorsque l'énergie d'activation suffisante est fournie pendant le frittage. Sooraj et al. [38] suggèrent que la phase Fe<sub>2</sub>Zr pourrait conférer une stabilité thermique supplémentaire à la nanostructure par effet d'épinglage Zener; tandis que les atomes de Zr dissous, ségrégués le long des joints de grains, pourraient stabiliser les cristallites de la matrice par un mécanisme thermodynamique.



**Figure II.9.** Formation de la phase intermétallique Fe<sub>2</sub>Zr dans les alliages nanostructurés Fe-Cr-Zr frittés [6].

Il est également démontré que l'ajout de Zr permet d'atténuer la croissance des cristallites de la solution solide lors du frittage. La variation de la taille des cristallites suit une tendance presque similaire pour les deux alliages (Fe-7Cr-

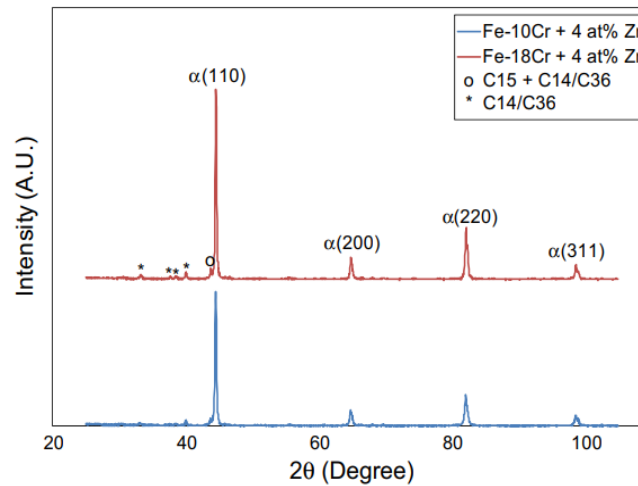
x%Zr et Fe-15Cr-x%Zr) [6]. Il y a lieu de noter que pour des températures supérieures à 600°C, le grossissement des grains au cours frittage est plus rapide (Fig. II.10). Darling et al. [39] ont rapporté une stabilité thermique efficace pour l'alliage Fe-4 at% Zr fritté à 1373 °C (taille des cristallites de 52 nm), alors que le fer pur atteint une taille de grain d'environ 6 µm à 700 °C. Saber et al. [36] rapportent que les alliages Fe-Cr contenant 2 % at. de Zr peuvent conserver une taille nanométrique des cristallites jusqu'à 900 °C. Ainsi, le mécanisme thermodynamique de ségrégation des solutés, en particulier par les atomes de Zr le long des joints de grains, ainsi que le mécanisme cinétique impliquant la phase intermétallique Fe<sub>2</sub>Zr jouent un rôle significatif dans la haute stabilité thermique de ces alliages.



**Figure II.10.** Influence de la teneur en Zr sur l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de frittage des alliages Fe-7Cr-xZr et Fe-15Cr-xZr [6].

Par ailleurs, à 4 at% Zr, des pics de diffraction supplémentaires apparaissent après frittage à des températures élevées. Ces pics (Figure II.11) ont été indexés et correspondent aux phases intermétalliques de Laves C15 et C14/C36, de composition  $Zr(Fe_xCr_{1-x})$  [40,41]. Ces phases sont des composés intermétalliques spécifiques qui apparaissent dans certains alliages métalliques. Elles se caractérisent par leur structure cristallographique particulière, souvent de la formule AB<sub>2</sub>, où A est un atome métallique de grand rayon atomique (par exemple : Zr, Ti, Nb) et B un atome métallique plus petit (par exemple : Fe, Cr, Mn). Dans le cas des phases C15 et C14/C36 identifiées dans les alliages Fe-Cr-Zr correspondent à des structures où le Zr (Zirconium) joue le rôle du grand atome (A), et le Fe (Fer) et Cr (Chrome) celui des petits atomes (B). L'apparition

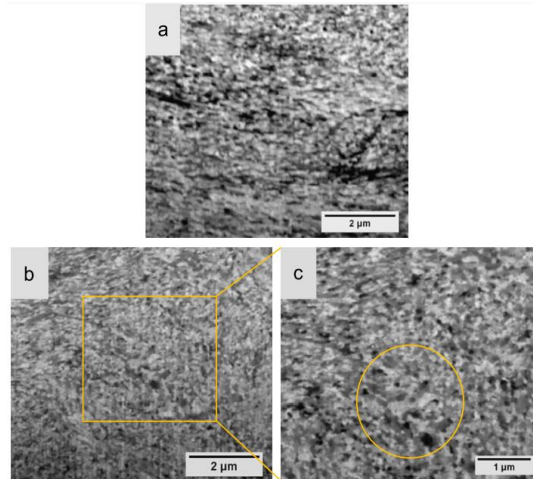
de ces phases après recuit signifie qu'elles pourraient influencer la microstructure de l'alliage, notamment en modifiant la taille des cristallites et en affectant les propriétés mécaniques (durcissement et/ou fragilisation) [42].



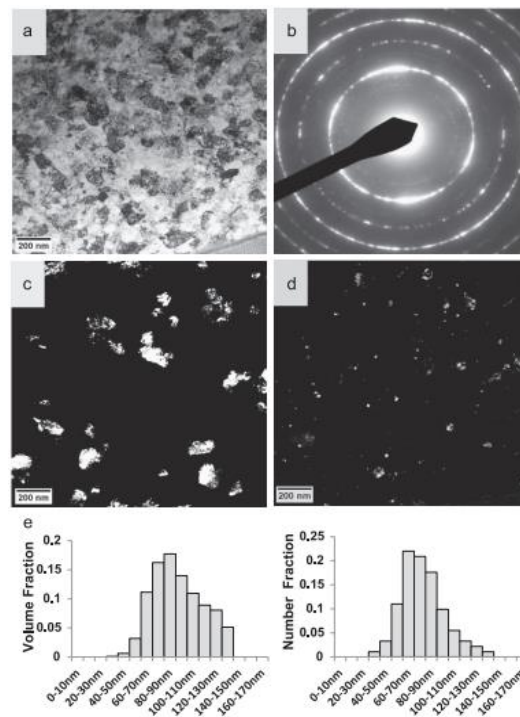
**Figure II.11.** Formation des phases de Laves C15 et C14/C36 dans les alliages nanostructurés à 4%Zr frittés [40,41].

En effet, comme le montrent la figure 2.12, relative aux alliages Fe-10Cr-2Zr et Fe-10Cr-4Zr, traités à 900°C, les cristallites sont de la gamme nanocristalline. Cette image, obtenue en mode contraste de canalisation permet d'observer une large zone avec une résolution relativement élevée mais qui n'est pas suffisante pour des mesures quantitatives. En comparant les images (a) et (b), correspondant respectivement à 2 at% Zr et 4 at% Zr, il apparaît que la taille des devient plus fine avec l'augmentation de la teneur en Zr. Les auteurs [36] montrent, à travers des images MET en champ clair et en champ sombre (Fig. II.13.a et II.13.c) pour l'alliage Fe-10Cr+2 at% Zr fritté à 900 °C que les tailles moyennes des cristallites, obtenues à partir de la mesure de plus de 300 cristallites sont respectivement de 82 nm et 78 nm. Par ailleurs, l'image en champ sombre, obtenue à partir du premier anneau de diffraction correspondant à une cristallite de structure cubique centrée (Fig. II.13.b) a permis de calculer et de comparer les tailles des cristallites à celle obtenue par DRX (en utilisant l'équation de Scherrer) et qui est de 42 nm. Ces différences de tailles (obtenues par DRX et par MET) font dire aux auteurs [36] qu'il y a contribution de contraintes résiduelles à l'élargissement des pics de DRX. Les diagrammes de

diffraction électronique par MET (Fig. II.13.b) montrent qu'en plus des anneaux polycristallins de la solution solide cubique centrée, il existe d'autres anneaux supplémentaires de faible intensité et qui correspondent aux phases de Laves. Ces dernières, visualisées en champ sombre (Fig. II.13.d) ont des tailles de l'ordre de 20 nm.



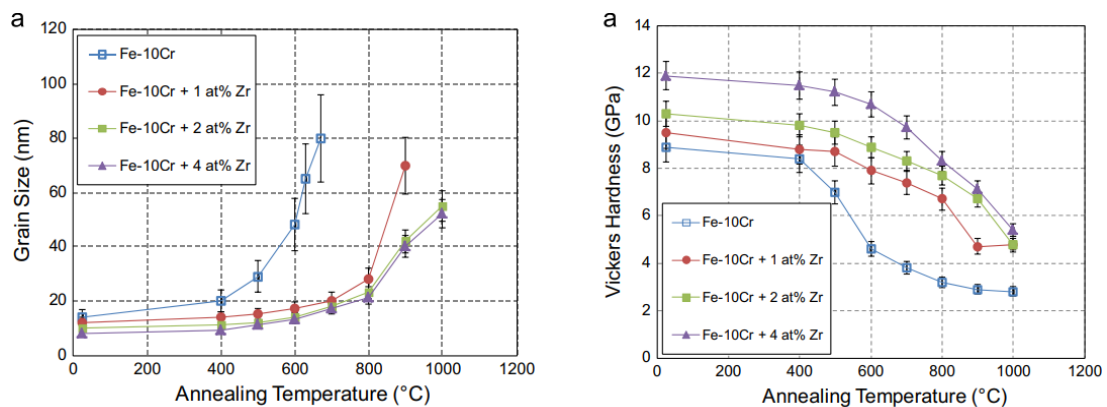
**Figure II.12.** Image en constance de canalisation obtenue sur MEB-FIB des échantillons (a) Fe-10Cr-2Zr et (b) Fe-10Cr-4Zr. [36].



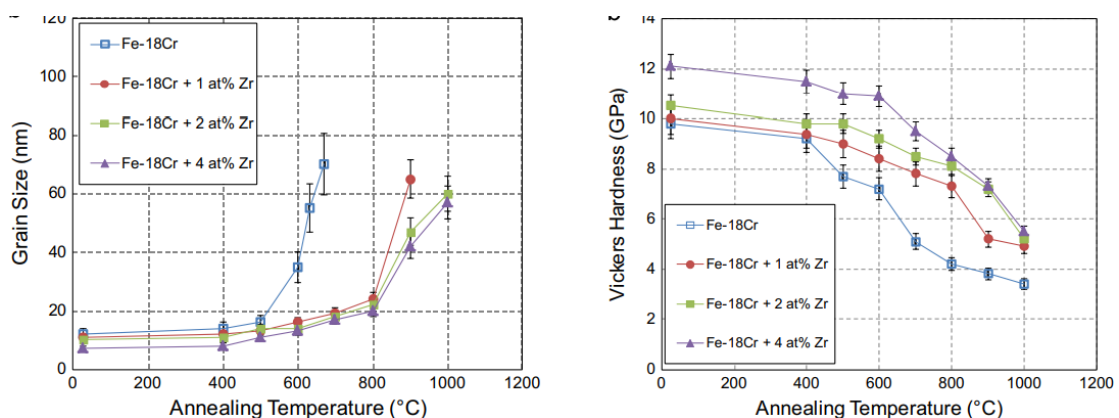
**Figure II.13.** Micrographie MET de l'échantillon Fe-10Cr-2Zr recuit à 900 °C [36] :

(a) Image en champ clair avec histogramme de distribution des tailles des cristallites ; (b) cliché de diffraction électronique, (c) image en champ sombre obtenue à partir du premier anneau de diffraction correspondant à une structure CC et (d) l'image en champ sombre obtenue à partir du premier anneau supplémentaire.

Pour les deux compositions étudiées (10 et 18 %Cr), avec 1 à 4% Zr, ces auteurs [36] ont mis en évidence l'influence de la température de frittage sur l'évolution de la taille des cristallites et de la dureté de l'alliage. Les résultats (Fig. II.14 et II.15) montrent que les tailles des cristallites, pour toutes les compositions étudiées, évoluent d'une dizaine de nm (ordre des tailles moyennes obtenues après 20h de broyage) à une vingtaine de nm pour des températures de frittage inférieures à 800°C. Pour 900°C et 1000°, les valeurs moyennes sont, respectivement de l'ordre de 40 et 55 nm pour les compositions Fe-10Cr contenant 1, 2 et 4%Zr tandis qu'elles évoluent à 42 et 60 nm pour les compositions Fe-18Cr (avec 1, 2 et 4%Zr).



**Figure II.14.** Influence de l'ajout de Zr (1, 2 et 4%) sur l'évolution de la taille des cristallites (à gauche) et de dureté (à droite) avec la température de frittage des nanostructures Fe-10Cr [36].



**Figure II.15.** Influence de l'ajout de Zr (1, 2 et 4%) sur l'évolution de la taille des cristallites (à gauche) et de dureté (à droite) avec la température de frittage des nanostructures Fe-18Cr [36].

#### II.4.4. Modélisation du durcissement par stabilisation de la nanostructure des alliages Fe-Cr : influence des éléments d'addition

Etant donné que le durcissement de l'alliage est la conséquence de la combinaison de deux mécanismes essentiels, à savoir le mécanisme de multiplication du réseau des dislocations, décrit par Bacon et al [42] et le mécanisme dû à la diminution de la taille des cristallites, modélisé par la relation de Hall-Petch [43], Saber et al. [36] ont corrélé l'influence de l'ajout du Zr sur l'évolution de la dureté des deux alliages nanostructurés Fe-10%Cr et Fe-18%Cr. Le durcissement H (pour Hardening) est décrit par une relation de type linéaire (équation II.1)

$$H = H_{Oro} + H_0 + kD^{-1/2} \dots\dots\dots (II.1)$$

Où  $H_{Oro}$  est la contribution au durcissement due à la multiplication du réseau des dislocations tel que décrit par Orowan et  $H_0 + kD^{-1/2}$  exprime l'influence de la taille des cristallites sur le durcissement (relation de Hall-Patch où  $k$  est une constante,  $D$  est le diamètre moyen des cristallites et  $H_0$  la coordonnée à l'origine.

Ces deux contributions sont exprimées respectivement par les équations II.2 et II.3 ci-dessous :

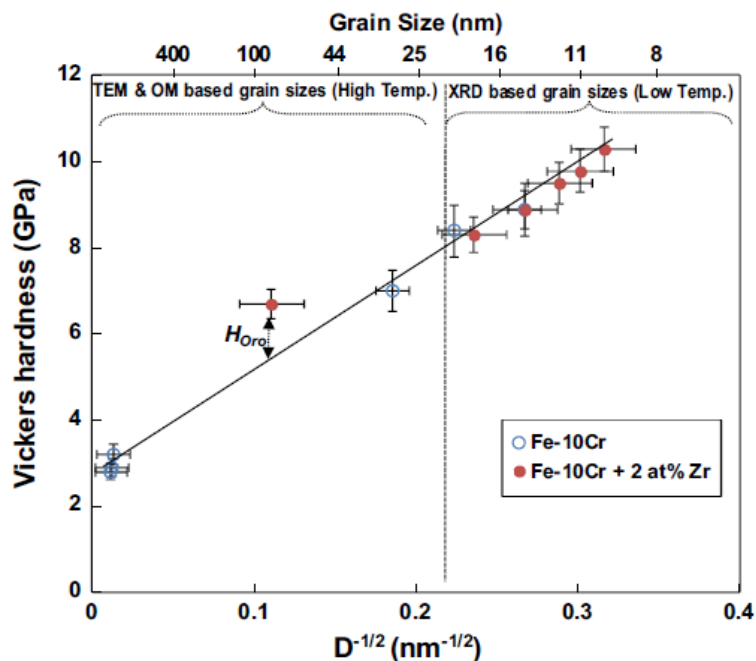
$$\tau_{Oro} = \left( \frac{\ln\left(\frac{d}{r_0}\right)}{\ln\left(\frac{L}{r_0}\right)} \right)^{3/2} \frac{Gb \ln\left(\frac{L}{r_0}\right)}{L \cdot 2\pi} \dots\dots\dots (II.2)$$

Où  $\tau_{Oro}$  est la contrainte de cisaillement résolue due au durcissement d'Orowan,  $d$  la taille moyenne (diamètre) des cristallites,  $L$  la distance moyenne entre particules (non cisailables),  $G$  le module de cisaillement,  $b$  le vecteur de Burgers et  $r_0$  le rayon de courbure de la dislocation. Ce qui, en appliquant la relation de Tabor ( $H = 3 \sigma_y$ ) [44] dans le critère d'écoulement de Von Mises ( $\tau = \sigma_y / \sqrt{3}$ ) [45], permet de déduire que :

$$H_{Oro} = 3\sqrt{3} \left( \frac{\ln\left(\frac{d}{r_0}\right)}{\ln\left(\frac{L}{r_0}\right)} \right)^{3/2} \frac{Gb \ln\left(\frac{L}{r_0}\right)}{L \cdot 2\pi} \dots\dots\dots (II.3)$$

Les auteurs [36] tracent alors un diagramme de dureté (Fig. II.16) des alliages Fe-10Cr et Fe-10Cr-2Zr en fonction des tailles moyennes des cristallites (obtenues par DRX pour les échantillons frittés à basses températures et par MET et Microscopie métallographique pour ceux traités à hautes températures). Tous les points de données correspondant à  $D^{-1/2} \leq 0,28 \text{ nm}^{-1/2}$ , excepté celui pour  $900^\circ\text{C}$  (indiqué par  $H_{Oro}$ ) correspondent aux échantillons traités à des températures comprises entre 600 et  $900^\circ\text{C}$  et concordent avec le modèle de durcissement par effet Hall-Petch. Les trois points correspondant à  $D^{-1/2} > 0,28 \text{ nm}^{-1/2}$  sont relatifs aux échantillons frittés aux températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$  et peuvent inclure une contribution au durcissement par effet de solution solide. En considérant que les précipités intermétalliques Fe-Zr apparaissent dès  $900^\circ\text{C}$ , cette modélisation a permis aux auteurs d'obtenir les résultats suivants (pour le Fe-10Cr-2Zr) :

- Durcissement d'Orowan par effet de précipités intermétalliques à 1,35 GPa ;
- Module de cisaillement  $G = 85,3 \text{ GPa}$
- Vecteur de Burgers  $b = 0,248 \text{ nm}$
- Taille moyenne des cristallites  $d = 20 \text{ nm}$
- Rayon de courbure des dislocations  $r_0=4b$



**Figure II.16.** Evolution de la dureté d'alliages Fe-10Cr (avec et sans ajout de 2%Zr) et application de la relation de Hall-Petch [36].

Par ailleurs, la fraction volumique des particules intermétalliques, servant de points d'ancrage par effet Zener [46] (mécanisme cinétique) pour le cas Fe-10Cr-2Zr est estimée à 0,1 tandis que la distance moyenne entre elles est de 35 nm [36]. Cette même équipe avait étudié l'influence de l'ajout de l'yttrium [7] et avait conclu sur la formation de phases Fe-Cr-Y nanocristallines caractérisées par une métastabilité relative. La confrontation de résultats expérimentaux, notamment ceux de la caractérisation de solutions solides nanostructurées obtenues par broyage à haute énergie d'échantillons Fe-7 et 15 Cr-x%Y ( $x = 0,25 ; 0,5$  et 1% de Y) et frittées à 600, 800, 1000 et 1200°C et l'application de modèles théoriques basés sur le calcul de l'énergie stockée de Gibbs ont permis de mieux appréhender l'influence de l'yttrium sur la stabilité de la nanostructure des deux alliages élaborés. Ainsi, après frittage à 1000°C, la taille moyenne stabilisée des cristallites est de 53 nm tandis que la dureté atteint 8 GPa. Une grande stabilité thermique est obtenue dans ce cas par des mécanismes de durcissement par précipitation de la phase  $Fe_{17}Y_2$  et la ségrégation de l'élément en solution Y et le renforcement par solution solide (par le Cr). La stabilité thermique significative est obtenue pour une quantité suffisante de chrome (15 % en at.) en combinaison avec une faible teneur en yttrium (0,25–1 % en at.).

Les auteurs soulignent que la combinaison d'un mécanisme thermodynamique -lié à la ségrégation des atomes d'yttrium- et d'un mécanisme cinétique -reposant sur l'épinglage Zener assuré par les particules de seconde phase -s'est révélée particulièrement efficace pour la stabilisation des nanostructures de Fe-15Cr. Ce double mécanisme ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux robustes dans des environnements exigeants, tels que les applications à haute température ou les systèmes nucléaires.

Des résultats encore plus encourageants ont été obtenus avec l'ajout de Hafnium [47] et de Scandium [48], deux éléments chimiques dont le rôle attendu pour la stabilisation de la nanostructure a permis de maintenir des tailles de cristallites comprises entre 5 et 25 nm. Une caractérisation fine par microscopie électronique en transmission (MET) a mis en évidence une répartition

différenciée des éléments d'alliage : le hafnium (Hf) se localise préférentiellement dans les précipités de plus grande taille et aux joints de grains, tandis que le scandium se retrouve majoritairement dans les particules plus petites (<10 nm). L'augmentation conjointe des teneurs en Sc et Hf, de 0,5 à 1 at.%, a conduit à une amélioration sensible de la stabilité thermique de la microstructure.

## Références bibliographiques

- [1] **A. Hishinuma, S. Isozaki, S. Takaki, et K. Abiko**, « Attractive Characteristics of High-Chromium Iron-Based Alloys for Nuclear Reactor Application », *Phys. Status Solidi A*, vol. 160, n° 2, p. 431-440, avr. 1997, doi: 10.1002/1521-396X(199704)160:2<431::AID-PSSA431>3.0.CO;2-B.
- [2] **N. R. Baddoo**, « Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities », *J. Constr. Steel Res.*, vol. 64, n° 11, p. 1199-1206, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jcsr.2008.07.011.
- [3] **M. Matijasevic et A. Almazouzi**, « Effect of Cr on the mechanical properties and microstructure of Fe–Cr model alloys after n-irradiation », *J. Nucl. Mater.*, vol. 377, n° 1, p. 147-154, juin 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.02.061.
- [4] **R. A. Andrievski**, « Review of thermal stability of nanomaterials », *J. Mater. Sci.*, vol. 49, n° 4, p. 1449-1460, févr. 2014, doi: 10.1007/s10853-013-7836-1.
- [5] **R. K. Singh Raman**, « Mechanical Alloying of Elemental Powders into Nanocrystalline (NC) Fe-Cr Alloys: Remarkable Oxidation Resistance of NC Alloys », *Metals*, vol. 11, n° 5, p. 695, avr. 2021, doi: 10.3390/met11050695.
- [6] **V. M. S. Muthaiah, C. C. Koch, et S. Mula**, « Thermal stability and mechanical properties of Fe-Cr-Zr alloys developed by mechanical alloying followed by spark plasma sintering », *J. Alloys Compd.*, vol. 856, p. 158266, mars 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158266.
- [7] **V. M. S. Muthaiah, L. H. Babu, C. C. Koch, et S. Mula**, « Feasibility of formation of nanocrystalline Fe-Cr-Y alloys: Mechanical properties and thermal stability », *Mater. Charact.*, vol. 114, p. 43-53, avr. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.02.005.
- [8] **J. Si, Y. Wu, T. Wang, Y. Liu, et X. Hui**, « Composition-controlled active-passive transition and corrosion behavior of Fe-Cr(Mo)-Zr-B bulk amorphous steels », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 445, p. 496-504, juill. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.186.
- [9] **R. Kumar, S. Bakshi, J. Joardar, S. Parida, V. Raja, et R. Singh Raman**, « Structural Evolution during Milling, Annealing, and Rapid Consolidation of Nanocrystalline Fe–10Cr–3Al Powder », *Materials*, vol. 10, n° 3, p. 272, mars 2017, doi: 10.3390/ma10030272.
- [10] **S. P. Ringer, W. B. Li, et K. E. Easterling**, « On the interaction and pinning of grain boundaries by cubic shaped precipitate particles », *Acta Metall.*, vol. 37, n° 3, p. 831-841, mars 1989, doi: 10.1016/0001-6160(89)90010-2.

- [11] **S. Alleg, S. Souilah, et J. Joseph**, « Thermal Stability of the Nanostructured Powder Mixtures Prepared by Mechanical Alloying », in *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*, A. A. Elkordy, Éd., InTech, 2013. doi: 10.5772/54151.
- [12] **F. Ebrahimi et H. Li**, « Structure and properties of electrodeposited nanocrystalline FCC Ni-Fe alloys », *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 5, oct. 2003.
- [13] **B. S. Murty, M. K. Datta, et S. K. Pabi**, « Structure and thermal stability of nanocrystalline materials », *Sadhana*, vol. 28, n° 1-2, p. 23-45, févr. 2003, doi: 10.1007/BF02717124.
- [14] **J. H. Driver**, « Stability of nanostructured metals and alloys », *Scr. Mater.*, vol. 51, n° 8, p. 819-823, oct. 2004, doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.05.014.
- [15] **C. C. Koch**, « Structural nanocrystalline materials: an overview », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 5, p. 1403-1414, mars 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0609-3.
- [16] **N. Baig, I. Kammakakam, et W. Falath**, « Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges », *Mater. Adv.*, vol. 2, n° 6, p. 1821-1871, 2021, doi: 10.1039/D0MA00807A.
- [17] **A. Karimpoor**, « High strength nanocrystalline cobalt with high tensile ductility », *Scr. Mater.*, vol. 49, n° 7, p. 651-656, oct. 2003, doi: 10.1016/S1359-6462(03)00397-X.
- [18] **R. Rofagha, R. Langer, A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, et K. T. Aust**, « The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel », *Scr. Metall. Mater.*, vol. 25, n° 12, p. 2867-2872, déc. 1991, doi: 10.1016/0956-716X(91)90171-V.
- [19] **R. Rofagha, U. Erb, D. Ostrander, G. Palumbo, et K. T. Aust**, « The effects of grain size and phosphorus on the corrosion of nanocrystalline Ni-P alloys », *Nanostructured Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 1-10, janv. 1993, doi: 10.1016/0965-9773(93)90044-C.
- [20] **J. H. Seo, J. K. Kim, T. H. Yim, et Y. B. Park**, « Textures and Grain Growth in Nanocrystalline Fe-Ni Alloys », *Mater. Sci. Forum*, vol. 475-479, p. 3483-3488, janv. 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.3483.
- [21] **G. D. Hibbard, K. T. Aust, et U. Erb**, « Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co alloys », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 433, n° 1-2, p. 195-202, oct. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.06.096.

- [22] L. A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, et Y. L. N. Murthy, « Review on nanomaterials: Synthesis and applications », *Mater. Today Proc.*, vol. 18, p. 2182-2190, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.371.
- [23] G. Le Caër, R. De Araujo Pontès, D. Osso, S. Bégin-Colin, et P. Matteazzi, « Mécanosynthèse de composés et de composites nanocristallins », *J. Phys. IV*, vol. 04, n° C3, p. C3-233-C3-241, févr. 1994, doi: 10.1051/jp4:1994332.
- [24] B. D. Cullity et R. Smoluchowski, « *Elements of X-Ray Diffraction* », *Phys. Today*, vol. 10, n° 3, p. 50-50, mars 1957, doi: 10.1063/1.3060306.
- [25] R. K. Gupta, « Synthesis and corrosion behavior of nanocrystalline Fe-Cr alloys », p. 8823717 Bytes, 2017, doi: 10.4225/03/587C0470C8CCC.
- [26] R. W. Siegel, « Mechanical Properties of Nanophase Materials », *Mater. Sci. Forum*, vol. 235-238, p. 851-860, oct. 1996, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.235-238.851.
- [27] T. R. Malow et C. C. Koch, « Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition », *Acta Mater.*, vol. 45, n° 5, p. 2177-2186, mai 1997, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00300-X.
- [28] H. Moumeni, S. Alleg, et J. M. Greneche, « Structural properties of Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> nanostructured powder prepared by mechanical alloying », *J. Alloys Compd.*, vol. 386, n° 1-2, p. 12-19, janv. 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.05.017.
- [29] R. Gupta, R. K. Singh Raman, et C. C. Koch, « Grain growth behaviour and consolidation of ball-milled nanocrystalline Fe-10Cr alloy », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 494, n° 1-2, p. 253-256, oct. 2008, doi: 10.1016/j.msea.2008.04.019.
- [30] T. R. Malow et C. C. Koch, « Mechanical properties, ductility, and grain size of nanocrystalline iron produced by mechanical attrition », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, n° 9, p. 2285-2295, sept. 1998, doi: 10.1007/s11661-998-0106-1.
- [31] R. K. S. Raman et R. K. Gupta, « Oxidation resistance of nanocrystalline vis-à-vis microcrystalline Fe-Cr alloys », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 2, p. 316-321, févr. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.020.
- [32] R. K. Gupta, R. K. S. Raman, C. C. Koch, et B. S. Murty, « Effect of Nanocrystalline Structure on the Corrosion of a Fe<sub>20</sub>Cr Alloy », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, n° 5, p. 6791-6806, mai 2013, doi: 10.1016/S1452-3981(23)14806-1.

- [33] T. R. Malow, C. C. Koch, P. Q. Miraglia, et K. L. Murty, « Compressive mechanical behavior of nanocrystalline Fe investigated with an automated ball indentation technique », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 252, n° 1, p. 36-43, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00661-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00661-3).
- [34] J. M. Loureiro, B. F. O. Costa, G. L. Caër, et P. Delcroix, « Partial amorphization of an  $\alpha$ -FeCr alloy by ball-milling », *Hyperfine Interact.*, vol. 183, n° 1-3, p. 109-115, avr. 2008, doi: 10.1007/s10751-008-9737-2.
- [35] D. A. Porter, K. E. Easterling, et K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint)*, 0 éd. CRC Press, 2009. doi: 10.1201/9781439883570.
- [36] M. Saber, H. Kotan, C. C. Koch, et R. O. Scattergood, « Thermal stability of nanocrystalline Fe–Cr alloys with Zr additions », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 556, p. 664-670, oct. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.07.045.
- [37] H. Kotan, K. A. Darling, M. Saber, R. O. Scattergood, et C. C. Koch, « Thermal stability and mechanical properties of nanocrystalline Fe–Ni–Zr alloys prepared by mechanical alloying », *J. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 24, p. 8402-8411, déc. 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7652-7.
- [38] S. Sooraj, V. M. S. Muthaiah, P. C. Kang, C. C. Koch, et S. Mula, « Microstructural evolution and thermal stability of Fe–Zr metastable alloys developed by mechanical alloying followed by annealing », *Philos. Mag.*, vol. 96, n° 25, p. 2649-2670, sept. 2016, doi: 10.1080/14786435.2016.1212173.
- [39] K. A. Darling, B. K. VanLeeuwen, C. C. Koch, et R. O. Scattergood, « Thermal stability of nanocrystalline Fe–Zr alloys », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, n° 15, p. 3572-3580, juin 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.02.043.
- [40] S. Scudino, P. Donnadieu, K. B. Surreddi, K. Nikolowski, M. Stoica, et J. Eckert, « Microstructure and mechanical properties of Laves phase-reinforced Fe–Zr–Cr alloys », *Intermetallics*, vol. 17, n° 7, p. 532-539, juill. 2009, doi: 10.1016/j.intermet.2009.01.007.
- [41] J. A. H. Coaquira, H. R. Rechenberg, et J. M. Filho, « Structural and Mössbauer spectroscopic study of hexagonal Laves-phase  $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$  alloys and their hydrides », *J. Alloys Compd.*, vol. 288, n° 1, p. 42-49, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00146-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00146-2).
- [42] D. J. Bacon, U. F. Kocks, et R. O. Scattergood, « The effect of dislocation self-interaction on the orowan stress », *Philos. Mag.*, vol. 28, n° 6, p. 1241-1263, déc. 1973, doi: 10.1080/14786437308227997.
- [43] W. D. Callister et D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 9th edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2014.

- [44] **M. F. Ashby et D. R. H. Jones**, *Engineering materials 1: an introduction to properties, applications, and design*, 4th ed. Amsterdam ; Boston: Butterworth-Heinemann, 2012.
- [45] **G. E. Dieter**, *Mechanical metallurgy*, [3. ed. London Hamburg: McGraw-Hill, 1988.
- [46] **L. L. Hsiung et al.**, « Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 18, p. 184103, nov. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.184103.
- [47] **W. Xu, L. Li, M. Saber, C. C. Koch, Y. Zhu, et R. O. Scattergood**, « Microstructures and Stabilization Mechanisms of Nanocrystalline Iron-Chromium Alloys with Hafnium Addition », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 46, n° 9, p. 4394-4404, sept. 2015, doi: 10.1007/s11661-015-2985-2.
- [48] **S. Pasebani, P. Samimi, et M. Saber**, « Effects of scandium and hafnium solute additions on microstructure thermal stability in nanostructured ferritic alloys », *Mater. Charact.*, vol. 151, p. 216-220, mai 2019, doi: 10.1016/j.matchar.2019.02.037.

# Partie II

## Etude expérimentale

# Chapitre III

Matières premières,  
procédures et  
techniques expérimentales

## Chapitre III

### Matières premières, procédures et techniques expérimentales

#### III.1. Matières premières

Afin de procéder à la synthèse des mélanges nanostructurés, deux poudres métalliques de fer et de chrome ont été utilisées. Pour stabiliser la nanostructure à température, de faibles ajouts de zirconium et de graphite, sous forme de poudre, ont été rajoutées aux mélanges broyés. Les caractéristiques et provenance de ces quatre poudres sont résumées dans le tableau III.1.

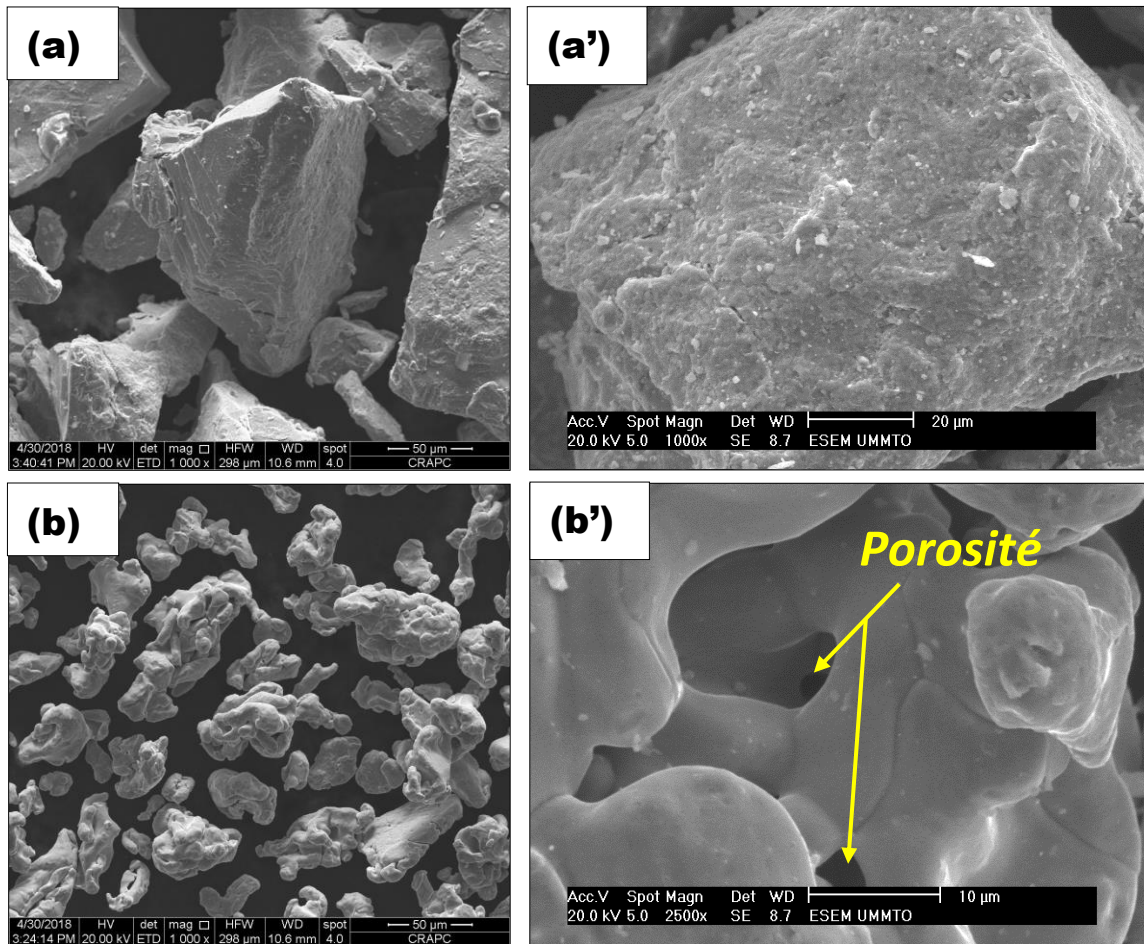
**Tableau III.1 :** Caractéristiques des poudres de fer et de chrome utilisées

| Poudre    | Fournisseur   | Pureté (%) | Impuretés (% massique)   |
|-----------|---------------|------------|--|
| Fer       | Riedel-Dehaën | 99,85      | Cu = 0,02, Pb = 0,02<br>Zn = 0,01, Mn = 0,05, Ni = 0,05                            |
| Chrome    |               | 99,35      | Al = 0,25, Fe = 0,30, C= 0,02,<br>P = 0,01, S=0,025, Si = 0,1                      |
| Zirconium |               | 99,85      | Hf=0,1, Ti=0,035 Fe=0,01,<br>Mg= 0,001, Cu =0,001, Al=0,001,<br>Ag=0,001, Ca=0,001 |
| Graphite  | Sigma Aldrich | 99,95      | Trace metal basis  |

#### III.1.1. Analyse microstructurale de la matière première par MEB

La morphologie des particules de poudres initiales de Fe et de Cr est mise en évidence par microscope électronique à balayage. Les micrographies obtenues sont représentées sur la figure III.1. La poudre de chrome (Figure. III.1.a) présente des particules de forme irrégulière et polyédrique avec des arêtes bien définies. Les particules de Fe (figures III.1.b) ont une forme géométrique aléatoire et semblent constituées d'agglomérats de plus petites particules. Les grandissements de 1000X pour le Cr et 2500X pour le Fe, révèlent des particules

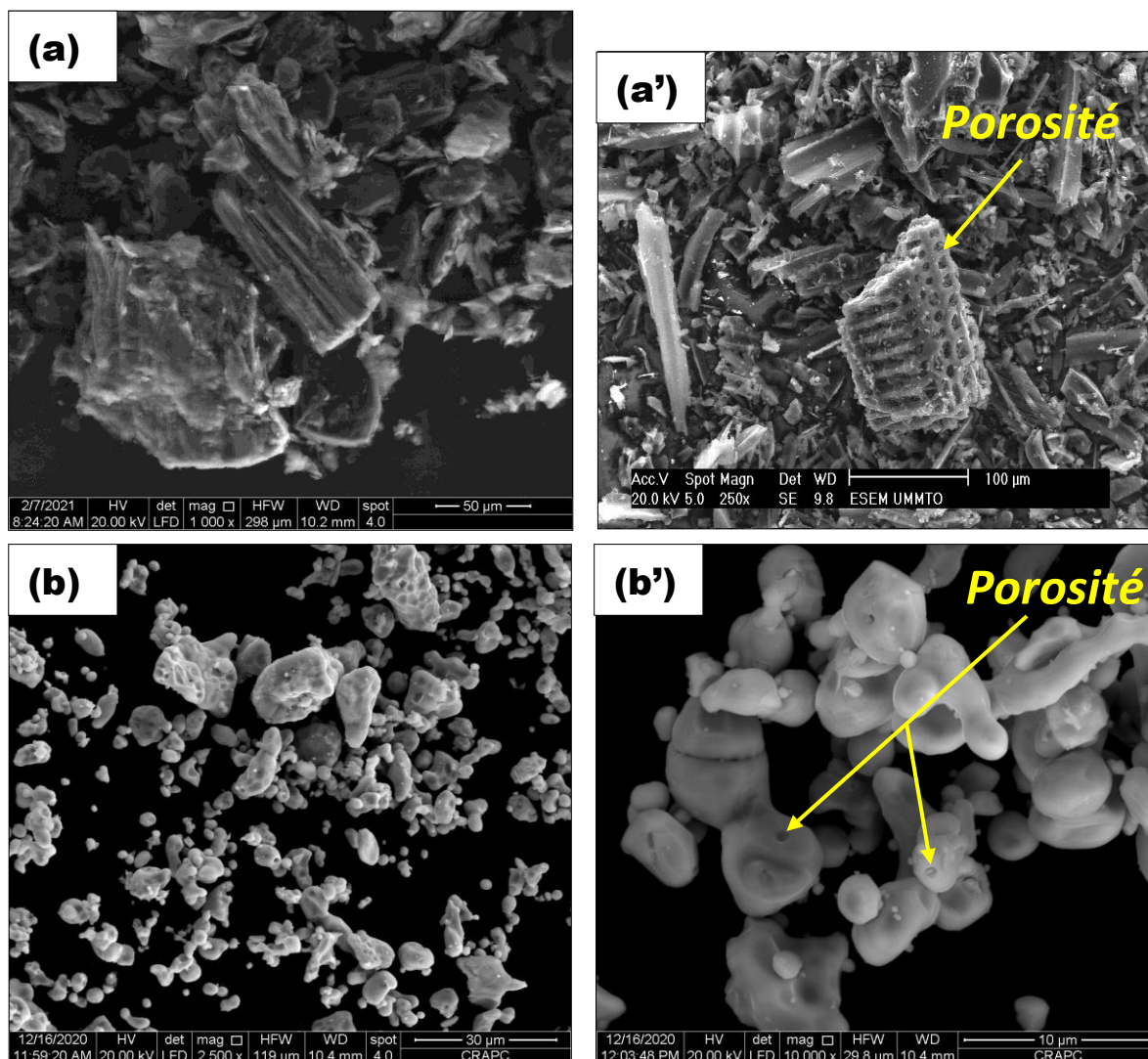
de chrome compactes (figure III.1.a') et celles du fer présentant une porosité de taille variable (Figure III.1.b').



**Figure III.1.** Micrographies MEB des poudres initiales  
Cr : (a) et (a') Fe : (b) et (b')

Les poudres utilisées pour stabiliser les nanostructures à température (Graphite et Zirconium) sont également caractérisées par microscopie électronique à balayage dont les micrographies sont représentées sur la figure III.2.

Les particules de graphite (figure III.2.a) se présentent sous forme d'empilement de feuillets de diverses tailles avec une morphologie aciculaire. Le zirconium (figure III 2.b) est sous forme de fines particules quasi sphériques et de tailles multiples. Une porosité micrométrique en surface des particules de graphite (figure.III.2.a') a été également observée. En revanche, les particules de Zr montrent des surfaces lisses avec une porosité relativement réduite (figure.III.2.b').



**Figure III.2.** Micrographies MEB des poudres de graphite et de zirconium  
C : (a) et (a') Zr : (b) et (b')

### III.1.2. Microanalyses EDS des poudres de départ

Afin d'approcher la composition des poudres de départ, des microanalyses ont été réalisées par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS). Pour ce faire, des zones rectangulaires sont ciblées et analysées. Les résultats montrent (figure.III.3) uniquement des pics relatifs au fer, chrome et carbone ce qui témoigne de la bonne pureté des poudres utilisées. Par contre, dans le cas du zirconium, un pic d'oxygène est révélé et sa quantification a montré un pourcentage massique d'environ 15. La présence de l'oxygène est justifiée par la grande affinité du zirconium à cet élément et au fait que la solubilité de l'oxygène dans le zirconium est assez élevée.

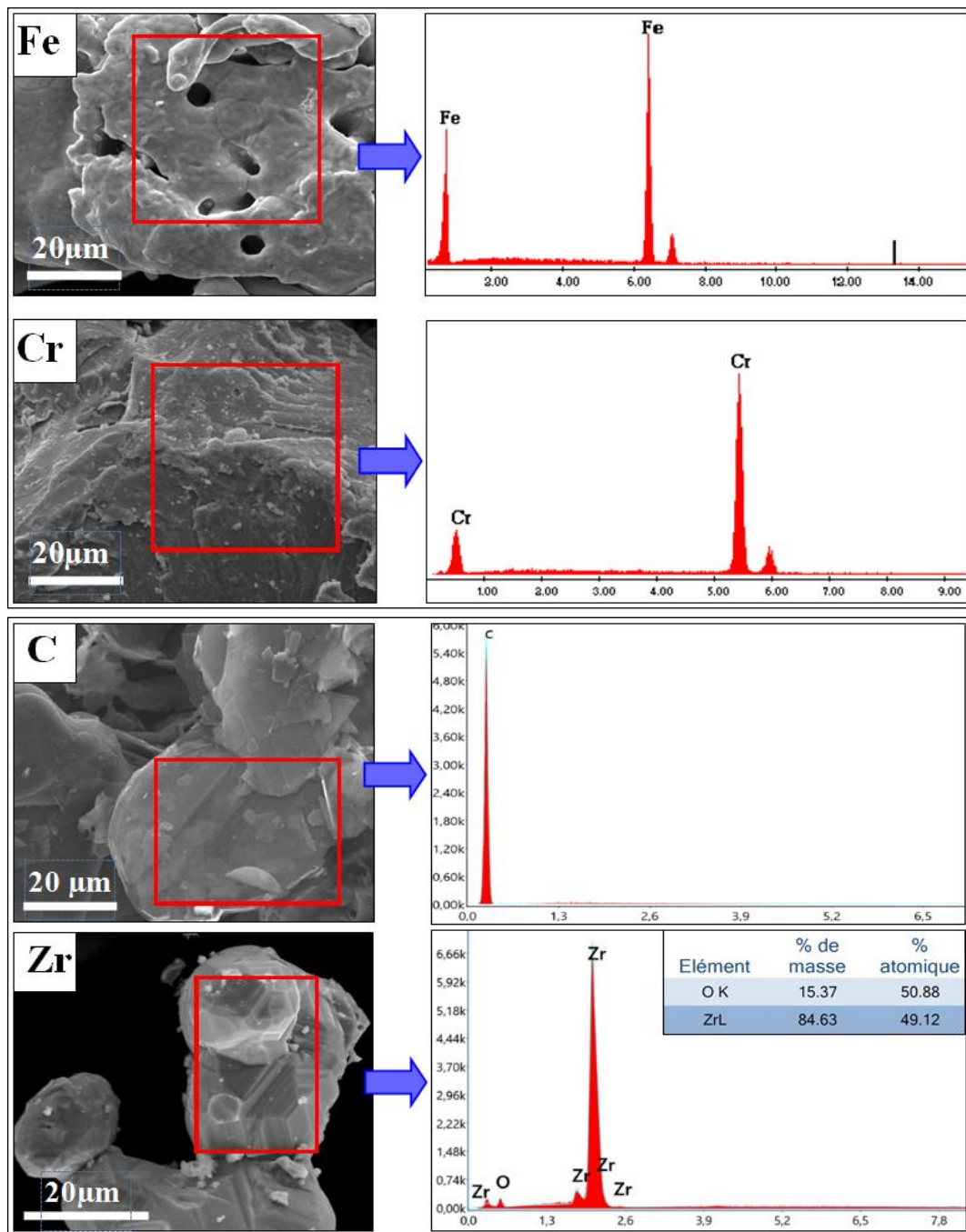


Figure III.3. Microanalyses EDS des poudres de fer, chrome, carbone et zirconium

### III.1.3. Analyse des poudres initiales par DRX

Les poudres initiales ont été analysées par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes obtenus révèlent uniquement les pics de diffraction des éléments chimiques Fe, Cr, C et Zr identifiés en utilisant la base de données PDF2. La figure III.4 montre les raies de diffraction de chaque élément coïncidant avec les fiches JCPDS correspondantes. On remarque, par ailleurs,

qu'aucune autre raie de diffraction n'est mise en évidence sur tous les diffractogrammes ce qui témoigne d'une grande pureté des poudres utilisées.

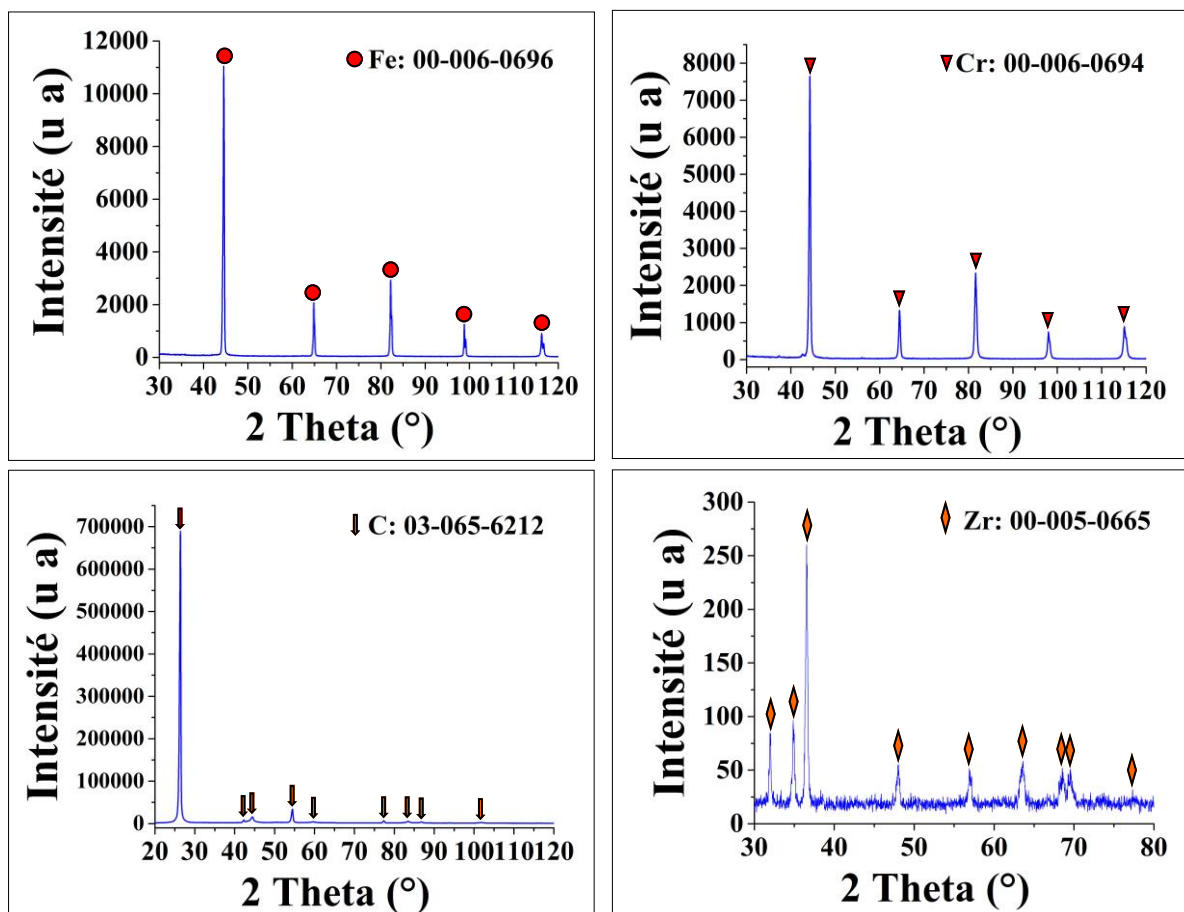


Figure III.4. Diffractogrammes des poudres initiales (Fe, Cr, C et Zr)

#### III.1.4. Analyse granulométrique

La répartition granulométrique des poudres initiales a été effectuée sur le granulomètre de type Coulter LS 1100 ayant permis de révéler la distribution des tailles de particules des poudres. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.5.

Les distributions de tailles des particules des poudres de fer et de chrome sont quasiment identiques avec un profil monomodal de l'ordre de 100 $\mu$ m. Celle du carbone présente un profil bimodal avec des pics se situant à 40 et 150  $\mu$ m. La distribution de la taille des particules du zirconium est trimodale avec des moyennes granulométriques de 40, 60 et 150  $\mu$ m.

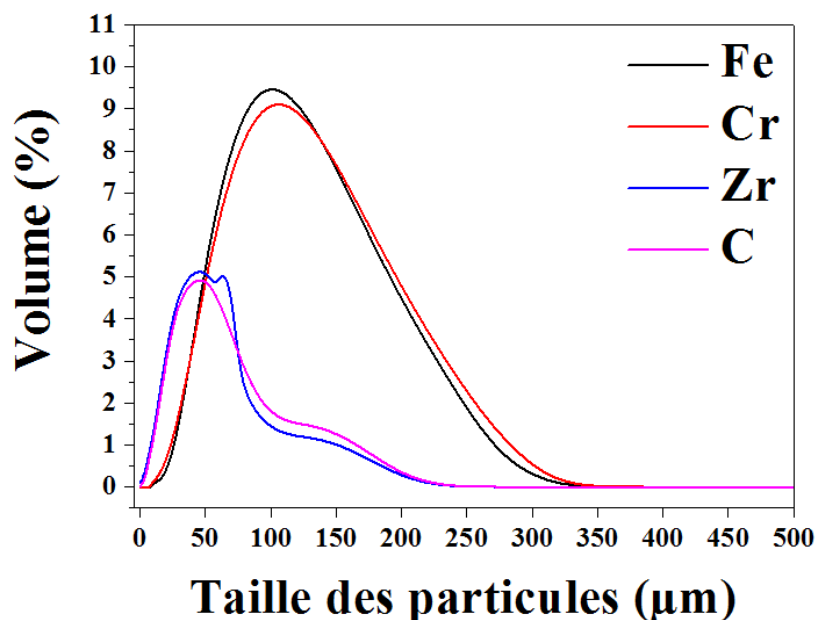


Figure III.5. Analyses granulométriques des poudres initiales (Fe, Cr, C et Zr)

## III.2. Procédures d'élaboration

Dans ce paragraphe, sont présentées les procédures d'élaboration et de densification des nanostructures.

### III.2.1. Elaboration des mélanges nanostructurés

Les différents mélanges nanostructurés ont été élaborés par broyage mécanique à haute énergie en utilisant un broyeur planétaire de type pulverisette 6 montré sur la figure III.6. Ce dernier est semi-automatique et permet de fixer plusieurs paramètres tels que :

- La vitesse de broyage (300 tr/min)
- Le mode de broyage
- Le temps de broyage

Son principe de fonctionnement repose sur la rotation d'un disque dans un sens et d'une jarre, contenant le mélange de poudre et des billes en acier inoxydable, dans l'autre sens. Le mélange définitif est obtenu par déformation plastique engendrée lors des chocs successifs de l'ensemble bille, particules de poudre et parois de la jarre.



**Figure III.6.** Broyeur planétaire à billes de type pulverisette P6.

### III.2.2. Optimisation des paramètres de broyage

Avant de fixer les paramètres de broyage, une étape d'optimisation est observée. Cette étape repose sur le test de différents paramètres afin d'éliminer tout artefact engendrant la perte de temps, de matière et d'énergie. Les volets pris en considération dans cette étape sont les suivants :

- **Colmatage des différents mélanges** : Optimisation de la vitesse de rotation, quantité de poudre, rapport masse des billes / masse de poudre.
- **Chauffage au cours de l'opération du broyage** : Optimiser le type de broyage (durée de fonctionnement et arrêt du broyeur) afin de minimiser le risque de modifications structurale et microstructurale qui pourraient être engendrées par l'élévation de la chaleur à l'intérieur de la jarre.

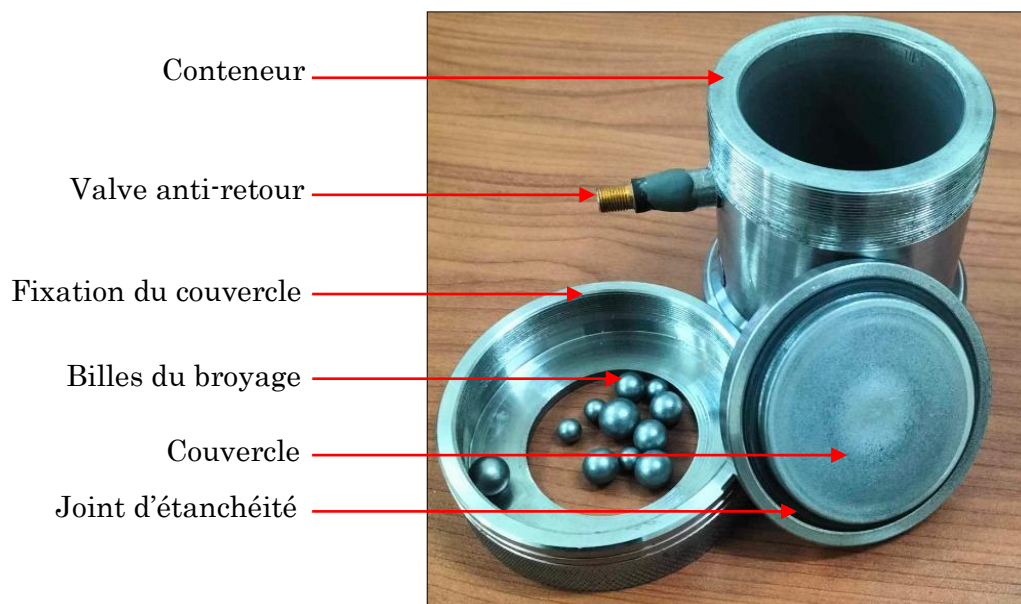
Après optimisation, les mélanges nanostructurés ont été élaborés avec les paramètres résumés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres du broyage.

|   |  |       |     |      |      |
|---|--|-------|-----|------|------|
| Nature de la jarre  | Acier inoxydable (304 L)                             |       |     |      |      |
| Billes de broyage   | Acier inoxydable (304 L)                             |       |     |      |      |
| Diamètres des billes  | 2mm, 5mm et 10mm                                     |       |     |      |      |
| Masse totale des billes   | 180 g  |       |     |      |      |
| Rapport massique, masse poudre/billes                             | 1/10   |       |     |      |      |
| Masse des éléments chimiques constitutifs des différents mélanges | Masse (g)  | Fe    | Cr  | C    | Zr   |
|   | Mélanges   |       |     |      |      |
|   | Fe20%Cr  | 14,4  | 3,6 | -    | -    |
|   | Fe20%Cr1%C   | 14,22 | 3,6 | 0,18 | -    |
|   | Fe20%Cr%1Zr  | 14,22 | 3,6 | -    | 0,18 |
|   | Fe20%Cr2%C   | 14,04 | 3,6 | 0,36 | -    |
|   | Fe20%Cr2%Zr  | 14,04 | 3,6 | -    | 0,36 |
| Atmosphère de broyage   | Atmosphère statique d'argon                          |       |     |      |      |
| Temps de broyage  | 1h, 3h, 6h, 10h, 20h, 30h, 40h et 50h                |       |     |      |      |
| Type de broyage   | Alterné (broyage de 30min suivi d'un arrêt de 15min) |       |     |      |      |

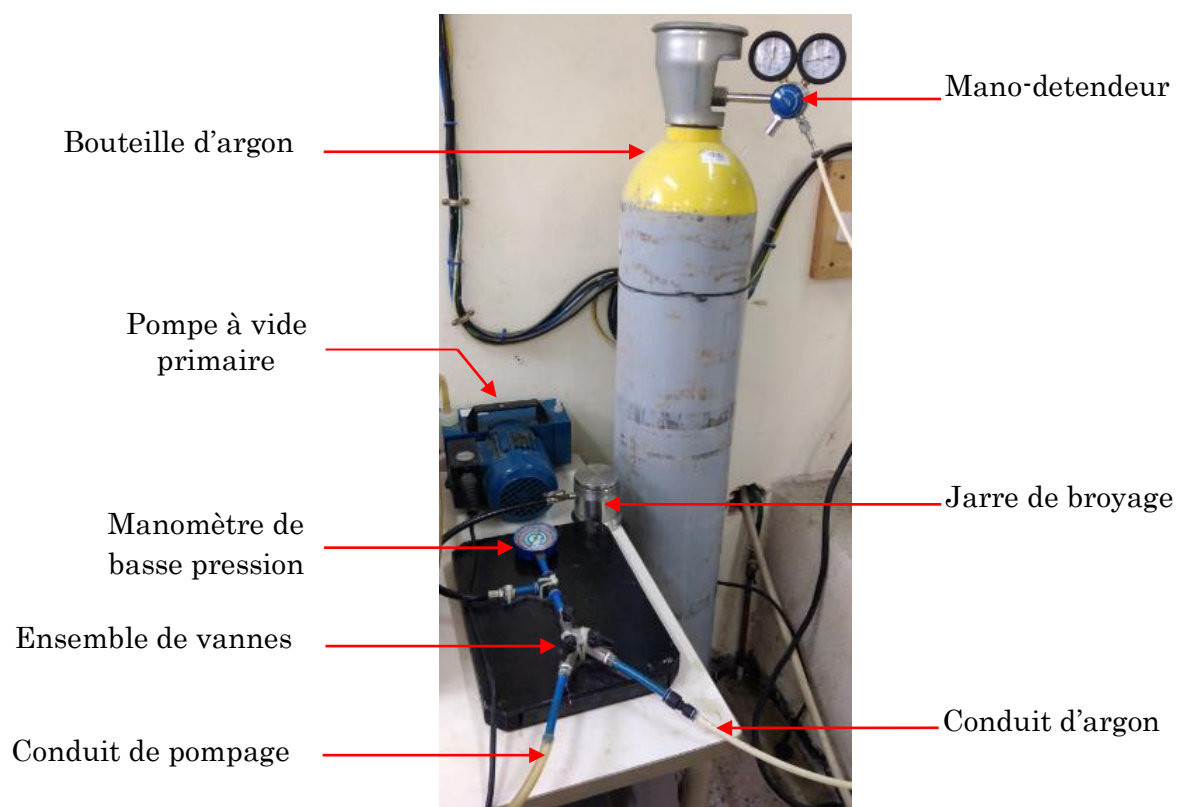
### III.2.3. Procédures de broyage

Les mélanges ont été préparés avec les compositions massiques indiquées en utilisant une balance analytique de type KERN ABT 100-5M avec une précision de  $10^{-5}$ g. Une homogénéisation des mélanges est effectuée, pendant 30min, sur un agitateur turbula. Les mélanges sont ensuite introduits dans les jarres contenant les billes en acier inoxydable en respectant le rapport masse des billes/masse de poudre. Afin d'éviter la formation des oxydes lors de l'opération de broyage, les jarres ont été mises sous vide et remplies ensuite d'argon. Pour assurer une parfaite étanchéité de la jarre, une valve anti retour est installée sur sa surface latérale comme le montre la figure III.7. Il est à noter que les jarres utilisées dans cette étude ont été fabriquées au niveau du hall de technologie de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.



**Figure III.7.** Jarre de broyage et ses accessoires.

L'opération de mise sous argon est assurée par une installation contenant un dispositif, réalisé au niveau du laboratoire, une pompe à vide primaire et une bouteille d'argon de pureté 5N. La figure III.8 montre les différentes parties de cette installation et son branchement.



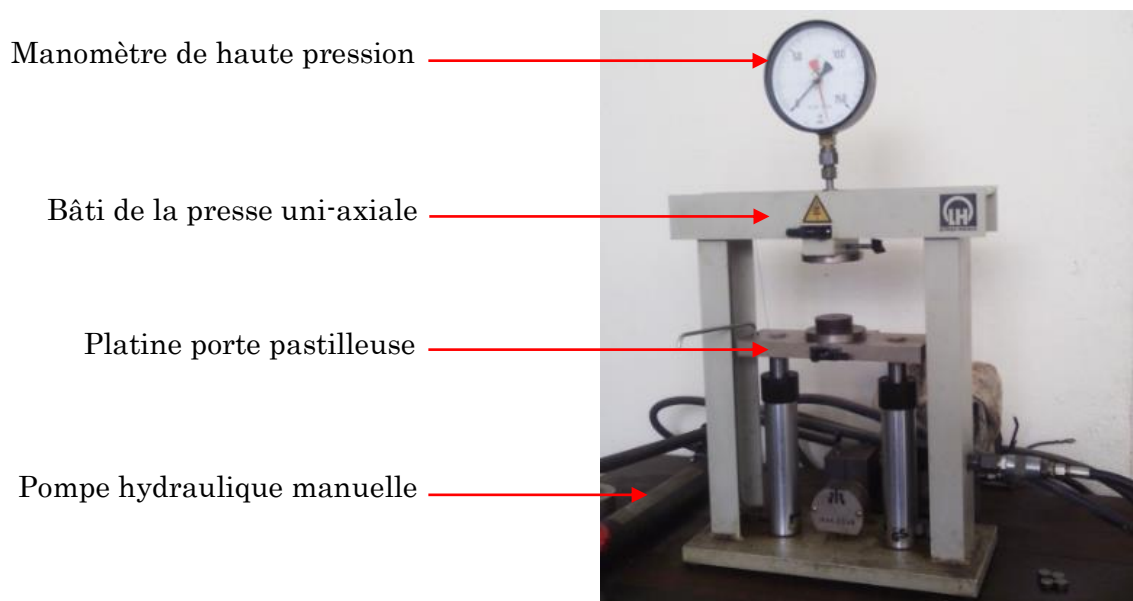
**Figure III.8.** Installation de mise sous vide de la jarre et de son remplissage par de l'argon.

A l'issue de cette opération, la jarre est immédiatement placée dans le broyeur et les paramètres de broyage sont fixés. L'opération de broyage est ensuite lancée pour de différentes durées à savoir 1h, 3h, 6h, 10h, 20h, 30h, 40h, et 50h.

### III.3. Densification par compaction uniaxiale à froid et frittage

#### III.3.1. La compaction uniaxiale à froid.

Après l'opération de broyage, les poudres sont comprimées dans une pastilleuse cylindrique sous l'action d'une presse hydraulique (Figure III.9). Des pastilles, de 13 mm de diamètres, sont obtenues sous une pression de compaction uniaxiale de 450 MPa.



**Figure III.9.** Presse hydraulique utilisée pour la compaction des échantillons.

#### III.3.2. Densification par frittage

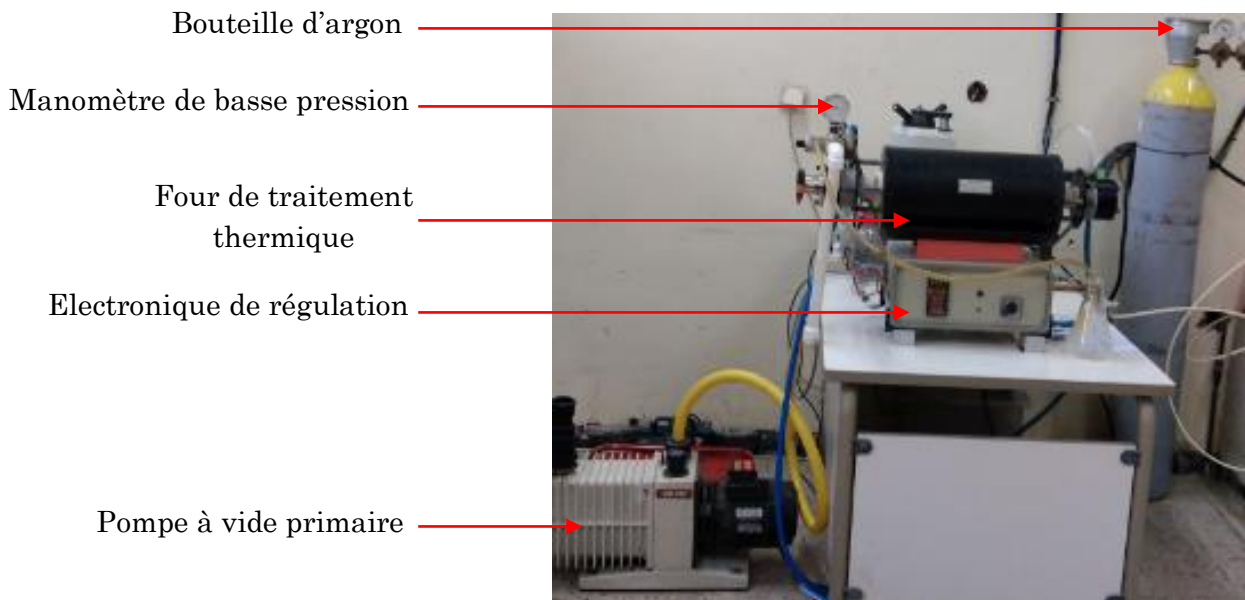
Les comprimés sont soumis à un traitement thermique de frittage dans un four électrique tubulaire pouvant atteindre une température maximale de 1400°C. Il est équipé d'un thermorégulateur offrant la possibilité de choisir la vitesse de chauffe, la température de consigne et le temps de maintien.

Ce four permet de travailler sous trois modes différents :

- Atmosphère oxydante,

- Vide primaire ou secondaire (selon le système de pompage)
- Atmosphère statique ou dynamique de gaz inerte (argon, azote).

Afin d'assurer une parfaite étanchéité du tube du four, des brides équipées de joints toriques sont installées de part et d'autre. Ces brides sont refroidies à l'eau afin d'éviter la dégradation des joints. Une pompe à vide, branchée sur le tube, permet d'y atteindre des pressions de l'ordre de de  $10^{-3}$  millibars (vide primaire) avant l'introduction de l'argon. La figure III.10 montre l'ensemble de l'installation de frittage utilisée dans le cadre de notre étude.



**Figure III.10.** Four de frittage à atmosphère contrôlée

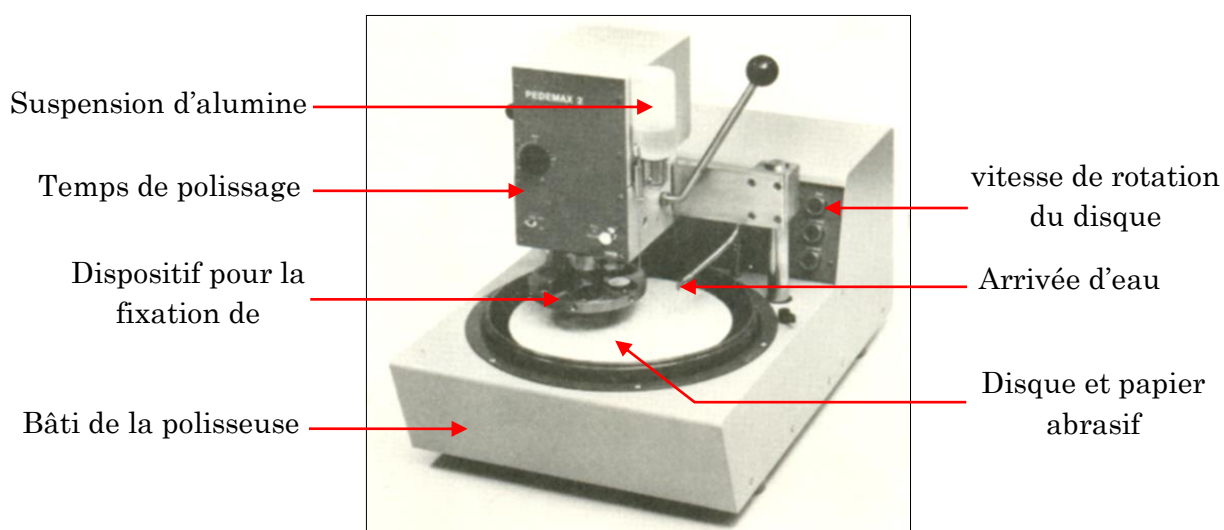
L'opération de frittage est réalisée comme suit :

- Mise en place de l'échantillon dans une nacelle en alumine,
- Lancement du système de refroidissement du four,
- Mise sous vide du tube du four (pompage pendant 30 min).
- Remplissage du tube du four par de l'argon. La pression dans le tube est maintenue légèrement supérieure à une atmosphère de sorte que toute surpression s'échappe à travers une soupape d'huile.
- Introduction des données du cycle thermique sur le régulateur et lancement du programme.

Dans ce travail, les traitements thermiques de frittage des différents échantillons ont été effectués à des températures de 1100°C, 1200°C et 1300°C pendant 1h avec une même vitesse de chauffe de 10°/min.

### III.3.3. Polissage mécanique

Afin de procéder à la caractérisation structurale et microstructurale des échantillons frittés, leurs surfaces doivent être propres et dénuées de toute contamination et rayure. Pour cela, un polissage mécanique est réalisé au moyen d'une polisseuse à disques de type STRUERS représentée sur la figure III.11.



**Figure. III.11.** Polisseuse mécanique à disque.

Les surfaces des échantillons traités thermiquement sont mises en contact avec une série de papiers abrasifs de granulométries décroissantes (200, 300, 400, 500, 800, 1000, 1200, 2400 et 4000). Afin d'éviter la surchauffe des surfaces et engendrer des modifications structurales, le polissage est réalisé sous un courant d'eau froide. Suite à cette opération un polissage de finition est effectué sur un feutre imbibé d'une suspension d'alumine de granulométrie moyenne de 0,05  $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont ensuite lavés et rincés à l'eau courante puis nettoyés dans de l'éthanol en utilisant un bain à ultrasons. Cette opération est immédiatement suivie d'un séchage par jet d'air sec et froid. Les échantillons sont ensuite préserver dans un dessiccateur, sous vide primaire, en présence de gel de silice absorbant toute trace d'humidité.

### III.4. Techniques de caractérisation

Afin de suivre l'évolution de la nanostructure en fonction du broyage et mettre en évidence l'effet des ajouts (C et Zr) sur la stabilité de cette nanostructure à température, des analyses par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage et granulométrie laser ont été utilisées. Ces techniques d'analyse seront décrites dans ce paragraphe.

#### III.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

##### III.4.1.1. Introduction

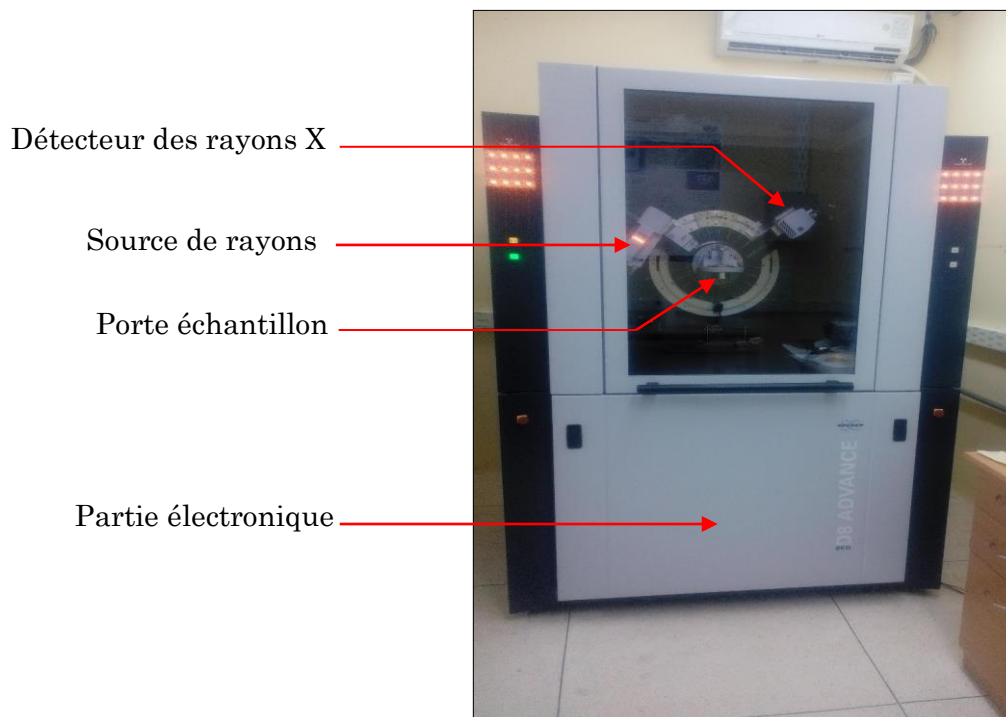
La diffraction des rayons X est l'une des techniques d'analyse structurale les plus puissantes pour l'identification des phases des matériaux cristallins. Elle est très utilisée également afin de mener des calculs des paramètres cristallographiques des espèces chimiques. Cette méthode est non destructive, sélective et quantitative et largement utilisée pour caractériser des matériaux cristallins, semi-cristallins et la texture associée [1,2] La DRX permet, en plus de l'analyse chimique, l'analyse mécanique par détermination des contraintes internes à différentes échelles dans les matériaux cristallins [3]. Les contraintes mécaniques pouvant être déterminées par diffraction des rayons X sont :

- **Macroscopiques** : Contraintes et déformations résiduelles du matériau étudié.
- **Mésoscopiques** : Contraintes dans la phase métallurgique ou dans un grain.
- **Microscopiques** : Champs de déformations et contraintes à l'échelle du réseau cristallin.

Les rayons X [4], depuis leur découverte en 1895 par Wilhelm Röntgen, Professeur de physique à l'université de Würzburg, n'ont pas cessé d'être utilisés dans plusieurs domaines. Dans le domaine des sciences des matériaux et caractérisation, il a fallu attendre 1912 pour que Max Von Laue [5] réalise l'expérience qui fait apparaître le premier cliché de diffraction des rayons X par un cristal de Blende. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion

élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée à l'échelle subatomique. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome.

Dans cette étude, le diffractomètre de rayons X utilisé est de type Bruker D8 ADVANCE (figure.III.12). Il permet l'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. Il offre la possibilité d'analyser en configuration  $\theta$ - $\theta$ .



**Figure. III.12.** Diffractomètre de type Bruker D8

#### III.4.1.2. Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X est un phénomène physique fondamental qui permet d'étudier la structure cristalline des matériaux. Elle repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec les atomes de la matière cristallisée. La diffusion cohérente (diffraction) résultante permet l'obtention d'un diffractogramme et la détermination des distances inter-réticulaires des différents plans (hkl) diffractant.

Les échantillons à analyser sont, donc, bombardés par un rayonnement X filtré par un monochromateur afin d'obtenir une seule longueur d'onde. La surface

irradiée de l'échantillon contient suffisamment de cristallites orientées d'une manière aléatoire.

Ces cristallites peuvent donner un signal diffracté si la relation de Bragg (III.1) est vérifiée.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (III.1)$$

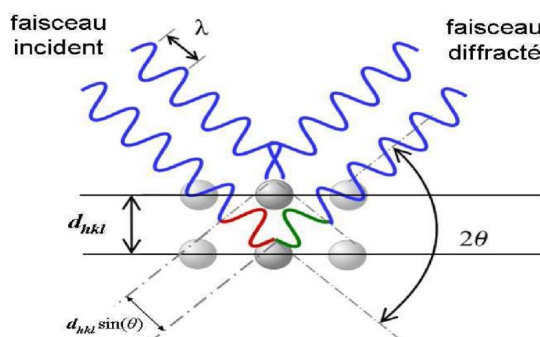
$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å). Dans cette étude, l'anticathode utilisée est celle de Cu avec  $\lambda=1,540598$  Å

$\theta$ : Angle de diffraction (degré)

$d_{hkl}$ : Distance inter-réticulaire (Å)

$n$ : Ordre de diffraction (entier positif)

La figure III.13 montre le schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans hkl.



**Figure. III.13.** Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans (hkl)

Le dépouillement des diffractogrammes repose sur la comparaison des positions des pics expérimentaux avec celles données par des fichiers de référence rassemblés dans plusieurs bases de données. Les bases de données utilisées pour l'identification des diffractogrammes obtenus dans cette étude sont :

- PDF2 : Powder Diffraction Files, version 2004
- COD : Crystallography Open Databases, version 2023
- ICDD: Inorganic Crystal Structure Database, version 2011

L'utilisation de ces bases de données ne peut être efficace sans l'utilisation d'un logiciel approprié. Dans cette étude, deux logiciels ont été utilisés, Highscore plus de PANalytical et EVA de Bruker.

### III.4.1.3. Les différentes parties d'un diffractomètre à rayons X

Le diffractomètre de rayons X en tant qu'équipement est composé de trois parties essentielles :

- La source des rayons X.
- Le compteur (détecteur).
- Le goniomètre.

#### III.4.1.3.1. La source des rayons X

Elle est composée d'un générateur de haute tension et d'un tube à rayons X. La génération des rayons X est un phénomène qui se produit lorsqu'une haute tension électrique (entre 20 et 100 kV) est établie entre deux électrodes. L'une, appelé cathode, constituée d'un filament de tungstène chauffé, et l'autre anode, généralement une plaque de cuivre. Il se produit alors un courant d'électrons de la cathode vers l'anode (parfois appelée anticathode ou cible). Les électrons sont freinés par les atomes de la cible (Cu) provoquant ainsi un rayonnement continu de freinage dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X. Le rendement de ce processus est très faible (environ 1%), la plus grande partie de l'énergie engendrée est dissipée sous forme de chaleur. Pour cette raison et afin d'éviter la détérioration du tube à rayons X, un système de refroidissement à eau est mis en place. La figure. III.14 illustre le schéma de principe d'un tube à rayons X.

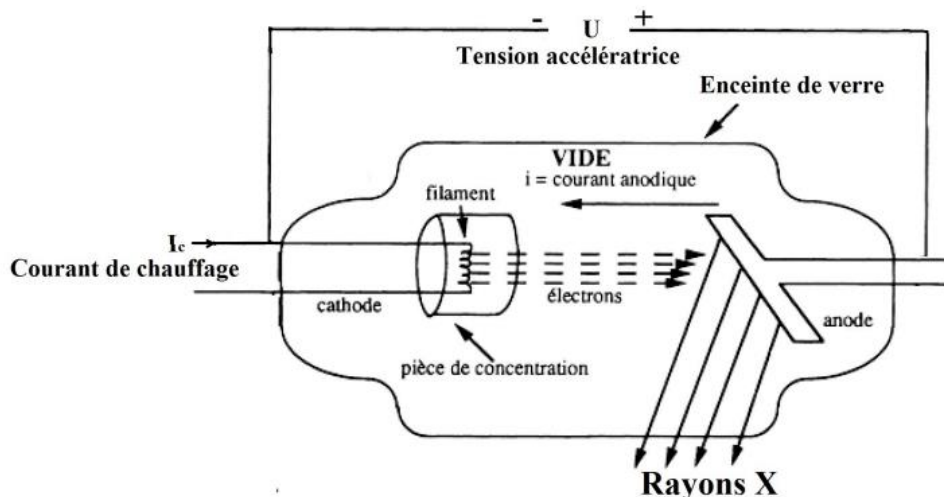


Figure.III.14. Schéma d'un tube à rayons X.

### III.4.1.3.2. Le compteur ou détecteur

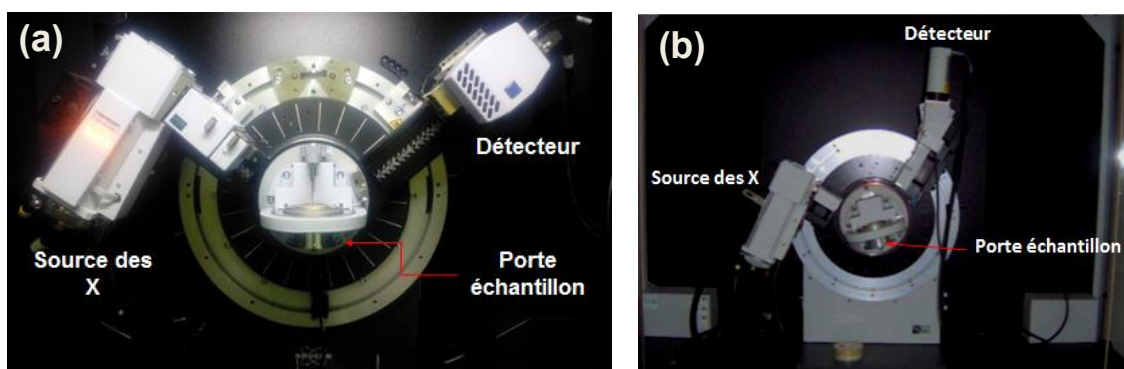
C'est une partie essentielle dans un diffractomètre qui permet la mesure de l'intensité du signal X diffracté par un matériau dans certaines directions de l'espace. Le détecteur tourne autour du même axe avec une vitesse mesurée en °/s afin d'enregistrer le signal diffracté provenant de l'échantillon. Dans cette étude et après optimisation des paramètres d'analyse DRX, la vitesse d'avancement du détecteur est fixée à 0,01°/s pour tous les échantillons. L'enregistrement réalisé est appelé diffractogramme qui donne l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction.

### III.4.1.3.3. Le goniomètre

Le goniomètre est la partie assurant la synchronisation du mouvement du tube à rayons X, l'échantillon et le détecteur des rayons X. Il est équipé de plusieurs moteurs pas à pas, qui permettent d'animer les différentes parties de la machine de mouvement de rotation. Ces moteurs sont gérés à l'aide de l'informatique du diffractomètre afin de programmer leurs mouvements avant le début de chaque analyse. Généralement les diffractomètres sont équipés de goniomètres appelés « à deux cercles ».

Ce montage assure les deux configurations suivantes :

- **Configuration  $\theta/\theta$**  : L'échantillon est fixe, la source et le détecteur avancent d'un angle  $\theta$  l'un vers l'autre (figure III.15.a).
- **Configuration  $\theta/2\theta$**  : Dans ce cas le tube à rayons X est fixe, l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$  et le détecteur d'un angle  $2\theta$  (figure III.15.b).



**Figure. III.15.** Goniomètre à deux cercles avec les deux configurations.  
(a) :  $\theta/\theta$  et (b) :  $\theta/2\theta$

### III.4.1.4. Détermination de la distance inter réticulaire $d_{hkl}$

Afin d'estimer la distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ) d'une famille de plan d'un réseau cristallin, la relation de Bragg est utilisée. En effet, connaissant les relations entre  $d_{hkl}$  et les paramètres de maille pour chaque type de réseau, leurs valeurs seront facilement calculées. Dans le cas de la formation des solutions solide d'insertion ou de substitution, les pics de diffraction sont décalés suite à la perturbation du réseau, la relation de Bragg permettra donc d'estimer la nouvelle valeur de la distance réticulaire correspondante. Les relations entre les paramètres des mailles et les distances inter réticulaires  $d_{hkl}$ , dans le cas des différents systèmes cristallins, sont résumés dans le tableau.III.3 [6].

**Tableau III.3** : Distances inter réticulaires en fonction des paramètres des mailles.

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>Cubique</b>        | $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$  |
| <b>Quadratique</b>    | $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2}(h^2+k^2) + \frac{1}{c^2}l^2}}$  |
| <b>Orthorhombique</b> | $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$  |
| <b>Hexagonal</b>      | $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+k^2+hk}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}}}$   |
| <b>Monoclinique</b>   | $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2hl \cos\beta}{ac \sin^2\beta}}}$ |

### III.4.1.5. Calcul des tailles moyennes des cristallites et microdéformations

Le calcul de la taille moyenne des cristallites et les taux de microdéformations est basé sur l'étude des profils des raies de diffraction. Trois effets essentiels sont à l'origine de la forme de ces raies [7]. Ces effets sont les suivants :

- Effet de la taille des cristallites
- Effet des microdéformations
- Effet dû à l'appareillage (effet instrumental).

#### III.4.1.5.1. Effet de la taille des cristallites

L'élargissement des pics de diffraction observé est dû à la taille finie des domaines cohérents à l'intérieur des grains. Lorsque la périodicité du réseau cristallin est rompue, elle entraîne un élargissement des pics de diffraction. En effet, pour un cristal parfait de dimensions infinies, les pics de diffraction seraient infiniment fins (distribution de Dirac). Dans un cristal réel (de taille finie), les domaines diffractant de manière cohérente ont une taille limitée. Cela se traduit par un élargissement des pics qui serait proportionnel à l'inverse de la taille des domaines cohérents. L'élargissement des raies est une signature de la taille finie des domaines cristallins parfaitement ordonnés qui diffractent de manière cohérente dans le matériau. Plus ces domaines sont petits plus l'élargissement des pics sera important.

#### III.4.1.5.2. Effet des microdéformations

Les microdéformations dans un réseau cristallin sont une autre cause de l'élargissement des pics de diffraction. Elles correspondent à de légères variations locales des paramètres de maille du réseau cristallin causées par des défauts ponctuels ou des contraintes internes. Cela engendre une dispersion dans les distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne théorique. Réellement, au sein d'un même cristal, des zones légèrement comprimées ou dilatées, par rapport au paramètre de maille moyen, sont observées. L'effet de cette dispersion des distances est similaire à celui de la taille finie des domaines cohérents. Cela

engendre l'élargissement des pics de diffraction par rapport à un cristal dénué de microdéformation. Plus les microdéformations sont importantes, plus l'élargissement sera prononcé.

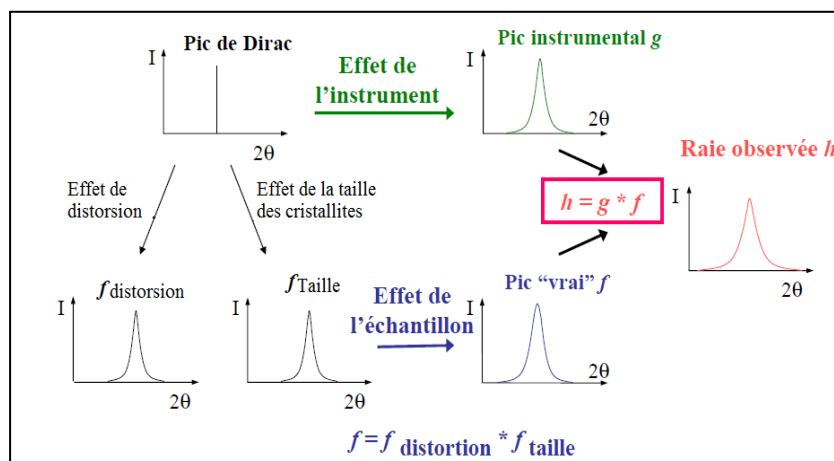
### III.4.1.5.3. Effet de l'appareillage (contribution instrumentale)

En plus des facteurs liés à l'échantillon lui-même (taille des domaines cohérents et microdéformations), il existe un autre effet qui contribue activement à l'élargissement des pics de diffraction. Cet effet est lié à la résolution de l'instrument (diffractomètre) utilisé. Cette résolution est affectée par plusieurs paramètres tels que :

- La divergence du faisceau incident et la dispersion en longueur d'onde de la source (rayons X).
- Les défauts de planéité de l'échantillon et la largeur des fentes.
- Le bruit de fond continu provenant du bruit électronique du détecteur.
- La diffusion parasite de l'air ambiant et de l'environnement autour de l'échantillon.

L'élargissement total observé est donc la convolution de toutes ces contributions (effet de taille, effet de microdéformations et effet instrumental). L'analyse des profils de raies permet de déconvoluer ces différentes composantes et de remonter aux paramètres structuraux intrinsèques de l'échantillon (taille moyenne des cristallites et taux de microdéformations).

Le schéma de la figure III.16 donne un aperçu sur les différentes contributions à l'élargissement d'une raie de diffraction.



**Figure. III.16.** Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.

### III.4.1.6. Méthodes d'analyses des profils des raies.

Grâce à l'évolution et l'amélioration des appareils de diffraction des rayons X et au développement de l'outil informatique par l'élaboration des logiciels très puissants offrant des simulations et calculs convergents, l'étude des effets contribuant aux élargissements des raies de diffraction a connu un développement considérable. Trois méthodes ont été établies pour déterminer la taille des cristallites et les microdéformations par analyse du profil des raies [8].

- Méthode de Warren-Averbach.
- Méthode de Halder-Wagner.
- Méthode de la largeur intégrale.

Dans ce travail, les calculs sont réalisés en utilisant la méthode de la largeur intégrale. Néanmoins, de brèves discrétions seront données pour les deux autres méthodes.

#### III.4.1.6.1. Méthode de Warren-Averbach

Elle se base sur la technique de Fourier pour séparer les contributions de la taille des cristallites et des microdéformations à l'élargissement des pics de diffraction. Elle est introduite par F. Bertaut en 1949 et développée par D.E. Warren et A.L. Averbach en 1950 [9].

Le profil du pic mesuré  $h(s)$  est pris comme convolution d'une fonction notée  $f(s)$ , traduisant le profil structural du pic, et d'une fonction  $g(s)$  qui représente l'élargissement instrumental.

Le profil réel du pic s'écrit :

$$h(s) = g(s) \otimes f(s) \dots\dots\dots (III.2)$$

Où  $s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$

Les fonctions  $g(s)$  et  $f(s)$  peuvent être représentées par leurs transformées de Fourier,  $F(g)$  et  $F(f)$  respectivement.

La relation (III.2) prend alors la forme suivante :

$$F(h) = F(g) \cdot F(f) \dots\dots\dots(III.3)$$

Afin de déterminer la fonction  $F(f)$ , la fonction  $F(g)$  doit être connue. Pour qu'elle le soit, une analyse de la largeur des raies d'un échantillon standard est obligatoire. La connaissance de  $F(f)$  permettra, par transformée de Fourier, l'obtention de  $f(s)$  qui traduit le profil réel de la raie de diffraction.

La transformée de Fourier dans cette méthode peut s'écrire : [10,11],

$$F(s) = \sum_{L=-\infty}^{+\infty} (A(L)\cos[2\pi(s-s_0)L] + B(L)\sin[2\pi(s-s_0)L]) \dots\dots\dots(III.4)$$

$A(L)$  et  $B(L)$  : Coefficients cosinus et sinus.

$L$  : longueur d'une colonne d'une unité cellulaire perpendiculaire aux plans de diffraction

L'évolution de  $A(L)$  en fonction de  $L$  permet d'estimer la taille moyenne des cristallites et les microdéformations.

**III.4.1.6.2. Méthode de Halder-wagner [12,13]** Le profil de chaque pic de diffraction est modélisé par une fonction dite de Voigt, qui est la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss.

La composante Lorentzienne de la fonction de Voigt représente l'élargissement dû aux défauts cristallins et aux microdéformations. La composante Gaussienne représente l'élargissement dû à la taille des cristallites.

En ajustant cette fonction de Voigt aux pics expérimentaux, il est donc possible d'estimer à la fois la contribution de la taille des cristallites et des microdéformations à l'élargissement des raies.

La formule proposée dans cette méthode est la suivante :

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{\langle D \rangle} \left(\frac{\beta^*}{d^{*2}}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \dots\dots\dots(III.5)$$

$\beta^* = \frac{\beta \cos\theta}{\lambda}$  : Largeur des pics en coordonnées réduites.

$d^* = 2 \frac{\sin\theta}{\lambda}$  : Distance inter-réticulaire en coordonnées réduites.

$\beta$  : Largeur intégrale physique,  $\beta = \left( \beta_{\text{observée}} - \frac{\beta_{\text{instrumentale}}}{\beta_{\text{observée}}^2} \right)$

$\langle D \rangle$  : Taille moyenne des cristallites (nm)

$\varepsilon$  : Taux de microdéformation (%).

$\theta$  : Angle de diffraction.

L'équation proposée dans ce modèle (III.5) est une équation d'une droite de pente  $1/\langle D \rangle$  et d'ordonnée à l'origine de  $(\varepsilon/2)^2$ . Le tracé de l'évolution de  $\left( \frac{\beta^*}{d^*} \right)^2$  en fonction de  $\left( \frac{\beta^*}{d^{*2}} \right)$  pour tous les pics de diffraction permettra donc de déterminer à la fois la valeur de la taille des cristallites le taux de microdéformations.

### III.4.1.6.3. Méthode de la largeur intégrale

Cette méthode traduit deux effets qui peuvent intervenir simultanément aux élargissements des pics de diffraction (effet de taille et celui des microcontraintes). Une raie de diffraction est définie par deux paramètres essentiels qui sont :

- La largeur à mi-hauteur (FWHM ou  $\omega$ )
- La largeur intégrale ( $\beta$ )

La figure III.17 illustre la différence entre les deux largeurs.

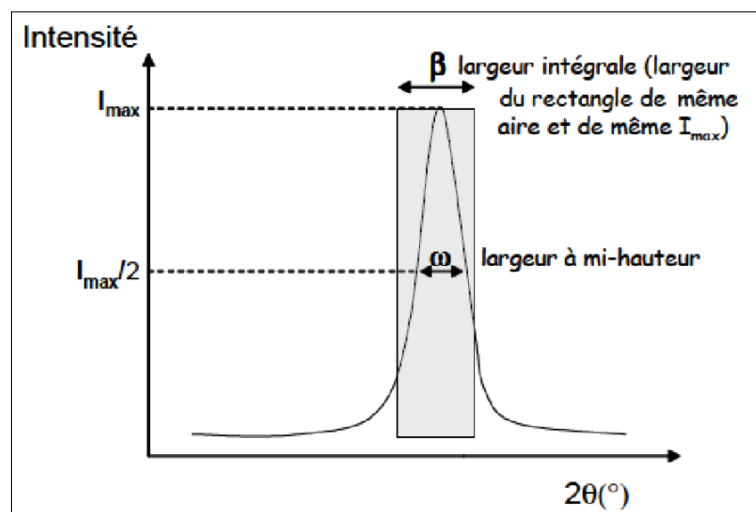


Figure III.17. Largeur à mi-hauteur et intégrale d'une raie de diffraction

La largeur intégrale ( $\beta$ ) est définie comme étant la largeur du rectangle de même hauteur  $I_{\max}$  et de même surface  $S$  que le pic. [14]

$$\beta = S/I_{\max} \quad \text{et} \quad S = \int_{2\theta} I(2\theta) d(2\theta)$$

Dans cette méthode la largeur intégrale  $\beta$  des pics de diffraction est utilisée afin d'estimer à la fois la taille moyenne des cristallites et les microdéformations. [7]

Les deux effets sont exprimés comme suit :

- ✓ Dans le cas d'un effet de taille des cristallites

$$\beta^D = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \dots \dots \dots \text{(III.6)}$$

- ✓ Dans le cas d'un effet de microdéformation

$$\beta^M = 2\varepsilon \tan \theta \dots \dots \dots \text{(III.7)}$$

$\theta$  : Angle de diffraction.

$\beta^D$  : Largeur intégrale dû à la taille des cristallites.

$D$  : Taille moyenne des cristallites.

$\beta^M$  : Largeur intégrale liée aux microdéformations.

Afin d'estimer les contributions des deux effets (effet de taille moyenne des cristallites et effet des taux de microdéformations), Williamson et Hall [15] ont proposé en 1953 un modèle de calcul qui suppose que ces effets suivent un profil lorentzien. Sachant que la convolution de deux lorentziennes donne forcément une lorentzienne, on peut donc additionner les deux contributions.

La relation géant ces deux effets est de forme :

$$\beta = \beta^D + \beta^M \dots \dots \dots \text{(III.8)}$$

$\beta$  : Largeur intégrale pure.

$\beta^D$  : Largeur intégrale dû à la taille des cristallites.

$\beta^M$  : Largeur intégrale liée aux microdéformations.

Les relations (III.6) et (III.7) deviennent alors :

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos\theta} + 2\varepsilon \tan\theta \dots\dots\dots(III.9)$$

D'où

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{\langle D \rangle} + \varepsilon \frac{2\sin\theta}{\lambda} \dots\dots\dots(III.10)$$

Or

$$\frac{d^*}{2} = \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad \text{et} \quad \beta^* = \beta \frac{\cos\theta}{\lambda} \dots\dots\dots(III.11)$$

Donc la relation (III.10) s'écrira :

$$\beta^* = \frac{1}{\langle D \rangle} + \varepsilon d^* \dots\dots\dots(III.12)$$

Cette relation est une équation d'une droite. En traçant  $\beta^*$  en fonction de  $d^*$ , la taille moyenne des cristallites  $\langle D \rangle$  et le taux de microdéformation  $\varepsilon$  (%) seront facilement déduits. En effet, le taux de microdéformation sera la pente de cette droite et la taille moyenne des cristallites est l'inverse de l'ordonnée à l'origine.

### III.4.1.7. Correction des contributions instrumentales aux élargissements des pics de diffraction

#### III.4.1.7.1. Descriptif de la méthode

Les modèles de calcul des tailles moyennes des cristallites et taux de microdéformations, décrits dans les paragraphes précédents, ne présentent pas, dans leurs relations et équations, des facteurs correctifs de la contribution de l'appareil aux élargissements des pics de diffraction. Cette contribution est supposée être éliminée. Afin de procéder à la correction de cette contribution, il est impératif de mesurer l'évolution de la largeur des raies d'un échantillon standard. Ce dernier doit avoir des cristallites suffisamment grandes et dénué de toute microdéformation afin que leurs effets soient atténués. Seule, donc, la largeur due à l'instrument apparaît. Ainsi l'évolution angulaire des élargissements instrumentaux seront facilement connus. Cette évolution est appelée fonction de résolution de l'appareil (diffractomètre). Afin de réussir les modèles d'approches des deux paramètres cristallographiques (taille des cristallites et

microdéformations) et avoir des résultats fiables et convergents, l'analyse de l'échantillon standard doit être réalisée avec les mêmes conditions que les échantillons expérimentaux.

Un facteur appelé « facteur de forme » d'une raie de diffraction est défini et noté  $\varphi$ . Ce facteur n'est autre que le produit de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie considérée par l'inverse de sa largeur intégrale ( $1/\beta$ ) [16].

$$\varphi = \text{FWHM}/\beta \dots \dots \dots \text{(III.13)}$$

Ce facteur de forme peut prendre des valeurs entre 0,64 et 0,94 et en fonction de cette valeur qu'on peut statuer sur la correction à apporter afin de corriger les élargissements instrumentaux.

Un pic de diffraction peut être :

- ✓ De type Cauchy (Lorentz) si  $\varphi = 0,64$
- ✓ De type Gaussien si  $\varphi = 0,94$

Si la valeur est comprise entre 0,64 et 0,94 on dit que les deux fonctions contribuent dans la forme de ce pic et une équation pseudo-Voigt est utilisée afin de modéliser le profil.

Les corrections des effets instrumentaux proposées en fonction des valeurs du facteur de forme sont résumées dans le tableau III.4. [17]

**Tableau.III.4.** Correction des effets instrumentaux

| Type de raie   | Valeur de $\varphi$                         | Type de correction  |
|----------------|---|---|
| Cauchy         | $\varphi = 2/\pi = 0,636$                   | $\beta_{\text{échantillon}} = \beta_{\text{observée}} - \beta_{\text{instrumentale}}$                                     |
| Lorentz        | $\varphi = 2\sqrt{\ln 2/\pi} \approx 0,939$ | $\beta_{\text{échantillon}} = \sqrt{\beta_{\text{observée}}^2 - \beta_{\text{instrumentale}}^2}$                          |
| Profil combiné | $0,636 < \varphi < 0,939$                   | $\beta_{\text{échantillon}} = \beta_{\text{observée}} - \frac{(\beta_{\text{instrumentale}})^2}{\beta_{\text{observée}}}$ |

#### III.4.1.7.2. Détermination de la fonction de résolution de l'appareil

La détermination de la fonction de résolution de l'appareil utilisé dans cette étude sera expliquée en détail dans ce paragraphe. Pour remonter à cette

fonction, un échantillon standard de silicium a été analysé dans les mêmes conditions que les échantillons expérimentaux. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure III.18. Ce dernier met en évidence des pics très étroits identifiés selon la fiche COD : 00-027-1402.

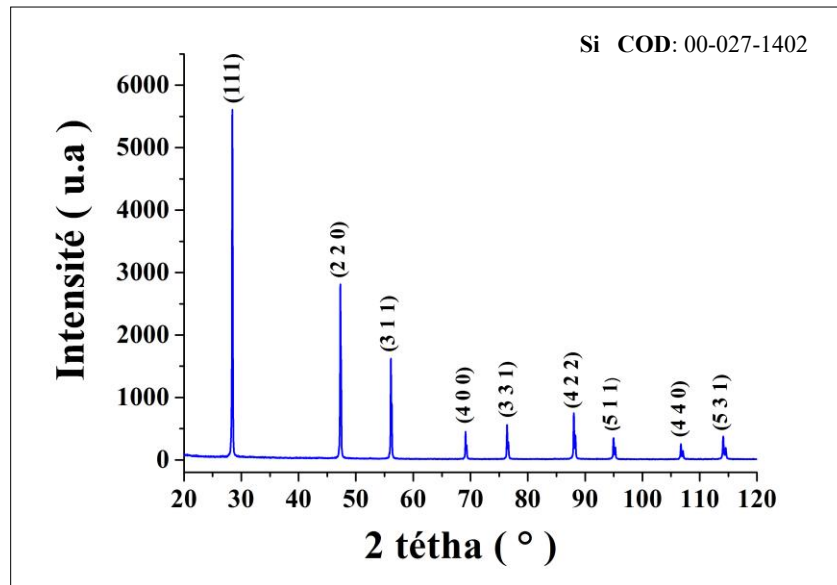


Figure. III.18. analyse DRX de l'échantillon standard de Silicium.

Par définition, la fonction de résolution de l'appareil est l'évolution angulaire de la largeur intégrale de l'échantillon standard. Cette fonction est en générale croissante et souvent approchée par un polynôme de deuxième degré appelé polynôme de Caglioti [18]. Ce polynôme de deuxième degré s'exprime comme suit :

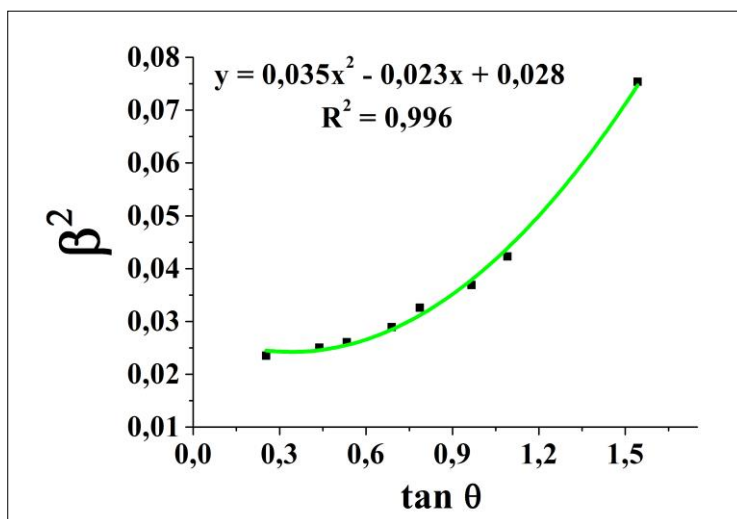
$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \dots \dots \dots (III.14)$$

U, V et W : Grandeurs intrinsèques de l'appareil.

H : Largeur intégrale de chaque pic du standard.

θ : Angle de diffraction.

Afin de déterminer les coefficients U, V et W de l'appareil, une courbe de tendance doit être ajoutée à celle qui représente le carré de la largeur intégrale en fonction de  $\tan \theta$  du standard. Pour ce faire, les largeurs intégrales sont relevées dans le cas du standard et cette courbe de tendance a été ajoutée. Le résultat obtenu est représenté sur la figure III.19.



**Figure. III.19.** Représentation du carré de la largeur intégrale instrumentale en fonction de  $\tan \theta$  et sa courbe de tendance.

En comparant l'équation de la courbe de tendance représentée sur la figure.III.19 et l'équation III.14 de Caglioti, et par analogie, les facteurs U, V et W prennent les valeurs respectives de 0,035, -0,023 et 0,028. L'équation de Caglioti pour l'appareil utilisé devient alors :

$$H^2 = 0,035 \tan^2(\theta) - 0,023 \tan(\theta) + 0,028 \dots \dots \dots \text{(III.15)}$$

Cette équation permettra de remonter à la contribution instrumentale à l'élargissement des pics de diffraction à n'importe quel angle  $\theta$ .

Il est à noter que tout au long de cette étude, le calcul des paramètres cristallographiques (tailles moyennes des cristallites et taux des microdéformations) en utilisant l'approche de Williamson-Hall et en tenant compte de la contribution instrumentale à l'élargissement des pics de diffraction a été réalisé en utilisant le logiciel HighScore Plus.

### III.4.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

#### III.4.2.1. Introduction

Afin d'étudier les échantillons élaborés (poudre et massifs) sur le plan microstructural, différents types de microscope électronique à balayage ont été utilisés (ESEM XL30 et Quanta 250 de Fei, Prisma E de Thermo-Scientific et

EVO10 de Zeiss). Ces microscopes sont tous couplés à des spectromètres par dispersion d'énergie (EDS) qui ont permis de réaliser des microanalyses élémentaires qualitatives et quantitatives. La figure III.20 montre un de ces microscopes utilisé lors de cette étude.

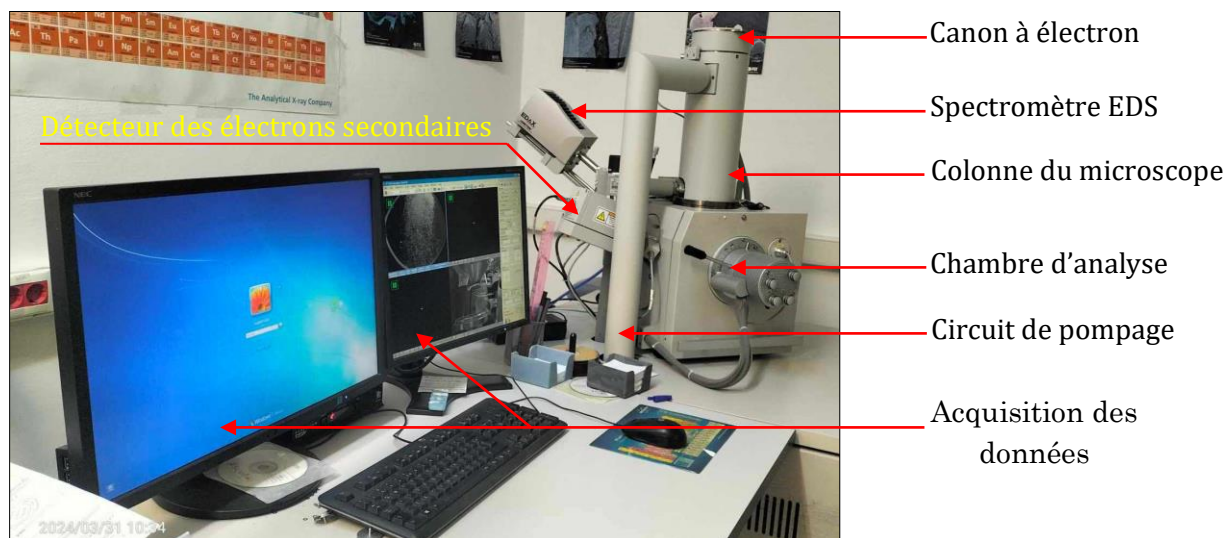


Figure. III.20. Microscope électronique à balayage de type Quanta 250

#### III.4.2.2. Historique [19-22]

L'histoire de la microscopie électronique à balayage (MEB) remonte aux années 1930. La chronologie des principales étapes de son développement est la suivante :

- ✓ 1935 : Max Knoll, ingénieur allemand, conçoit le premier microscope électronique à balayage avec des soucis énormes de fonctionnement.
- ✓ 1942 : Reinhold Rüdenberg, ingénieur allemand, produit la première image réussie en utilisant un microscope à balayage.
- ✓ 1948 : Dennis Gabor (physicien hongrois) dépose un brevet qui explique le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage.
- ✓ 1951 : Charles Oatley et Raymond Piney, qui était son étudiant, construisent le premier microscope électronique à balayage fonctionnel au Laboratoire de Physique de l'Université de Cambridge.

- ✓ 1965 : La première version commerciale du MEB est produite par la société Cambridge Instrument Company, basée sur le design d'Oatley et Piney.
- ✓ 1960-1970 : La machine se popularise dans les domaines de la science des matériaux, de la biologie et de la médecine grâce à ses capacités uniques d'imagerie en trois dimensions.
- ✓ Années 1970 : L'introduction de détecteurs d'électrons rétrodiffusés et de spectromètres à rayons X élargit les applications du MEB.
- ✓ Années 1990 : L'avènement des sources d'électrons à émission de champ améliore considérablement la résolution des images MEB.
- ✓ A partir des années 2000 : Une nouvelle génération de MEB voit le jour avec l'intégration de la microscopie ionique focalisée (MEB-FIB). Cette nouvelle génération de microscope offre de nouvelles capacités d'usinage (en utilisant un faisceau ionique) et d'analyse des matériaux.

#### III.4.2.3. Principe de fonctionnement d'un MEB [23,24]

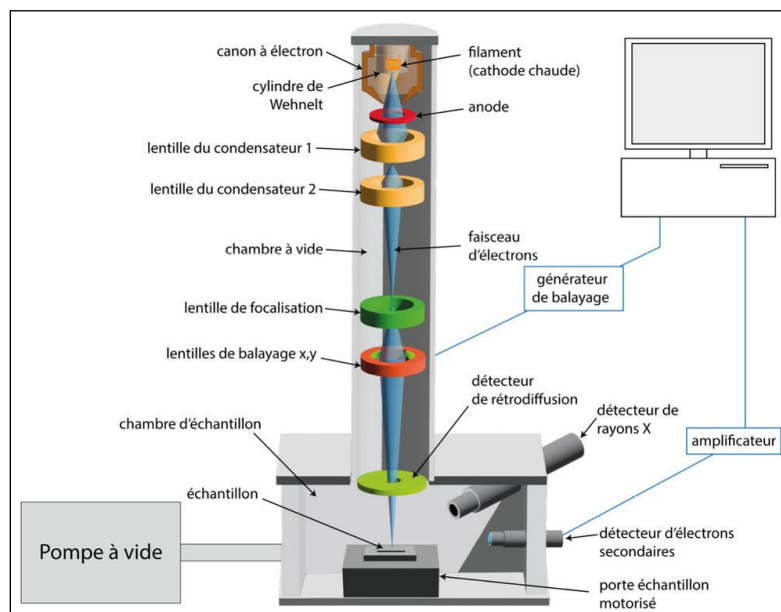
La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'imagerie et de microanalyse chimique. Elle permet de remonter à la topographie et morphologie des surfaces avec des profondeurs de champs importantes et des résolutions qui peuvent atteindre le nanomètre.

Quand elle est couplée à un spectromètre par dispersion d'énergie ou de longueur d'onde, la microscopie électronique offre également, la possibilité de réaliser des microanalyses chimiques élémentaires dans des régions préalablement sélectionnées.

Son fonctionnement repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé et les atomes constituant l'échantillon à explorer. Le processus débute par l'extraction des électrons à partir d'un filament chauffé (émission thermoélectronique) ou d'une pointe soumise à un très haut potentiel négatif (émission de champ). Ces électrons, sont ensuite accélérés en appliquant des tensions qui peuvent varier de 0,1 à 30 kV. Ces électrons doivent être accélérés

dans un chemin optique menant directement à la surface de l'échantillon. Pour cette raison, des lentilles électromagnétiques, appelées condenseurs, assurant ce travail, sont installées au niveau de la colonne du microscope. Une fois que les électrons sont condensés, ils sont alors focalisés sur la surface de l'échantillon par des lentilles dites objectifs. Grâce à des déflecteurs ou des bobines de balayage, ces électrons ainsi focalisés, balayent point par point et ligne par ligne la zone à explorer.

La figure III.21 représente les principaux composants d'un MEB et illustre les étapes clés de son fonctionnement, de la production du faisceau d'électrons jusqu'à la formation de l'image finale.



**Figure. III.21.** Schéma de principe d'un MEB.

#### III.4.2.4. Parties essentielles d'un microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) est composé de plusieurs parties essentielles. Ces dernières doivent fonctionner parfaitement afin de produire des images de haute résolution des surfaces à explorer. Parmi ces parties on dénombre, le canon à électrons, la colonne électronique, les différents détecteurs, ... Etc.

##### III.4.2.4.1. Canon à électrons [25]

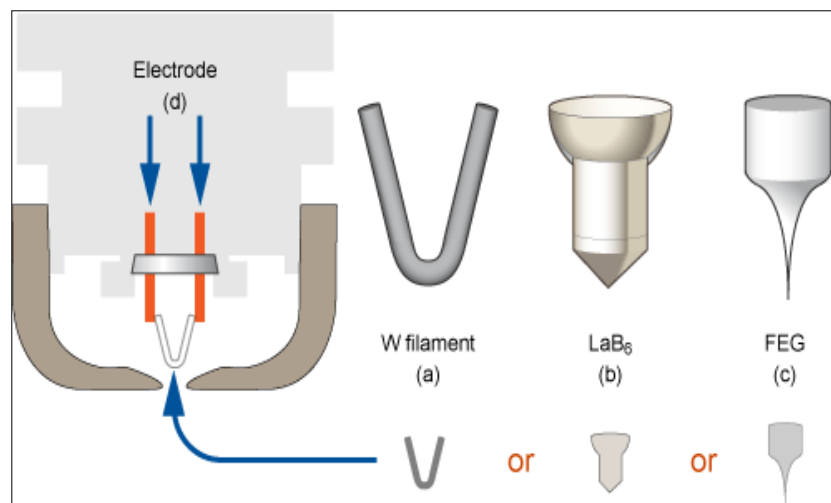
Le canon à électrons joue un rôle crucial dans un microscope électronique à balayage (MEB). Il est responsable de la production des électrons primaires

avec lesquels l'échantillon à explorer est bombardé. La conception technique du canon à électrons a un impact direct sur les performances du microscope (sa résolution, la brillance du faisceau à électron et la qualité des images). Trois types de canons à électrons sont principalement utilisés :

- a- **Canons à émission thermoélectronique à filament de tungstène** : Il s'agit de l'option la plus couramment utilisée, convenant à la plupart des applications d'imagerie et d'analyse. Ce type de canon nécessite un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr.
- b- **Canons thermoélectroniques à filament d'hexa-borure de lanthane (LaB<sub>6</sub>)** : ils offrent une meilleure brillance et une finesse de faisceau supérieure par rapport aux canons à filament de tungstène. Cependant, pour éviter l'instabilité et la contamination, ils requièrent un vide plus poussé, de l'ordre de  $10^{-8}$  Torr.
- c- **Canons à émission de champ (FEG)** : Grâce à leur fonctionnement basé sur l'émission de champ, ces canons permettent d'atteindre des brillances encore meilleures que dans le cas des autres types de canons. Ils nécessitent des conditions de vide très poussées, de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr.

Il est à rappeler que le choix du type de canon à électrons dépend essentiellement des exigences spécifiques de l'application, en termes de résolution, de brillance et de qualité d'image désirées.

Les différents types de canons à électrons sont représentés sur la figure III.22.



**Figure. III.22.** Différents types de canons à électrons.

#### III.4.2.4.2. La colonne électronique [26]

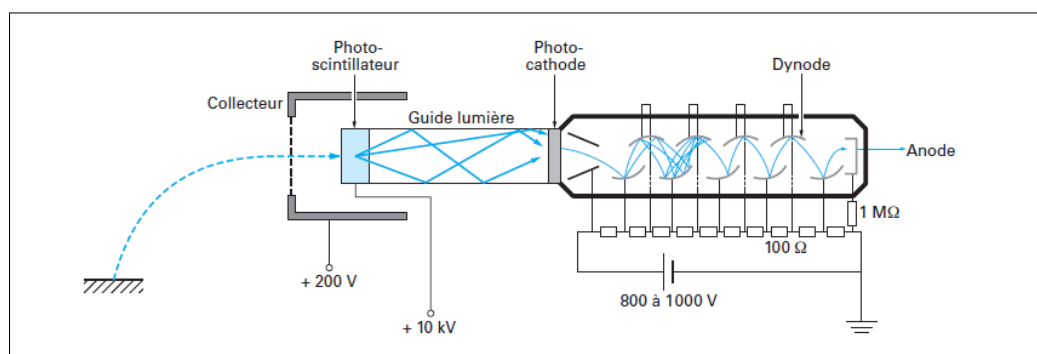
Elle est constituée principalement de trois lentilles électromagnétiques. Les condenseurs sont les premières lentilles installées dans la colonne. Leur rôle est de ramener le maximum d'électrons sur un chemin optique qui mène à la surface de l'échantillon. La colonne électronique abrite également une lentille électromagnétique appelée objectif. Cette dernière sert à focaliser avec précision et en un spot extrêmement réduit les électrons sur la surface de l'échantillon à analyser. Les performances optimales, de ses lentilles, sont atteintes lorsqu'un courant d'électrons intense est focalisé dans la plus petite tache possible.

On trouve également dans une colonne d'un MEB des bobines de déflexion (de balayage). Leur fonction est d'assurer le balayage du faisceau focalisé sur une zone déterminée de la surface de l'échantillon. Ces bobines dévient le faisceau de manière précise et contrôlée, permettant ainsi un balayage point par point et ligne par ligne de la région d'intérêt.

#### III.4.2.4.3. Le détecteur des électrons secondaires [27]

Les électrons secondaires sont détectés à l'aide d'un détecteur inventé par Everhart et Thornley dans les années 1960. Il est doté d'un amplificateur de courant appelé photomultiplicateur. Le détecteur est doté d'un collecteur polarisé positivement (+300V) qui attire les électrons secondaires pour qu'ils atteignent le détecteur. Ils sont ensuite accélérés avec des tensions de 10kV vers un scintillateur qui absorbe ces électrons et émet des photons. Ces derniers arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière et ils sont convertis en électrons qui, grâce à une succession de dynode, sont multipliés produisant ainsi un signal électrique amplifié.

Le schéma d'un détecteur des électrons secondaires de type Everhart-Thornley est représenté sur la figure III.23.



**Figure. III.23.** Schéma d'un détecteur d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley. [28]

#### III.4.2.4.4. Détecteur d'électrons rétrodiffusés [26]

En plus du détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés est un autre type de détecteur utilisé dans les microscopes électroniques à balayage (MEB). Il est constitué de multiples secteurs fabriqués avec un matériau semi-conducteur dopé (généralement du silicium doté au lithium). Les électrons rétrodiffusés émis par l'échantillon interagissent avec les secteurs semi-conducteurs du détecteur. Cette interaction crée des paires électron-trou qui sont immédiatement séparées par un champ électrique interne. Les charges sont collectées par des électrodes, produisant ainsi un signal électrique proportionnel au nombre d'électrons rétrodiffusés détectés. Ce signal est ensuite amplifié et converti en une intensité lumineuse ou un signal numérique pour former l'image de la surface de l'échantillon.

#### III.4.2.4.5. Détecteur de rayons X par dispersion d'énergie (EDS) [29]

La microanalyse EDS est une technique très puissante installée sur un microscope électronique à balayage (MEB). Elle est utilisée afin de réaliser des microanalyses chimiques élémentaires qualitatives et quantitatives d'un échantillon. Son principe de fonctionnement repose sur l'analyse des rayons X caractéristiques émis par l'échantillon lorsqu'il est bombardé par le faisceau d'électrons. Le détecteur EDS est composé d'un capteur semi-conducteur (généralement un cristal de silicium dopé au lithium Si(Li) ou une diode à dérivation en silicium (SDD)). Lorsque le détecteur reçoit des photons X, des paires électron-trou sont créées et collectées pour former un signal électrique. Un

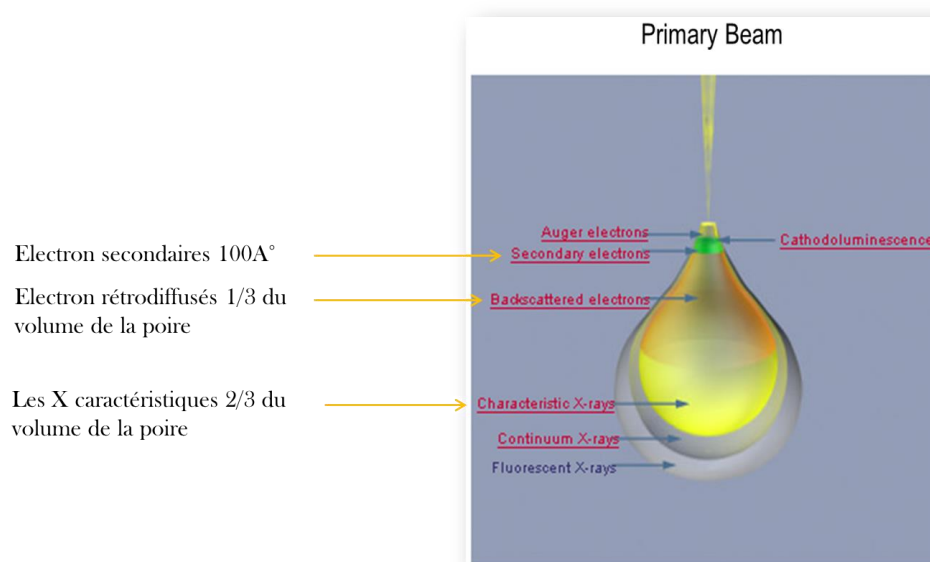
préamplificateur est utilisé afin d'amplifier les faibles signaux provenant du capteur. Le détecteur EDS mesure l'énergie des rayons X émis pour identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon. Ce type de détecteur présente les avantages suivants :

- ✓ Permet de détecter les éléments légers ( $Z \geq 5$ ),
- ✓ Facile d'utilisation (logiciel de gestion intelligent)
- ✓ Analyse chimique qualitative et quantitative rapide.

### III.4.2.5. Interaction électrons-matière

#### III.4.2.5.1. Notion de poire d'interaction [26]

Lorsque les électrons primaires, préalablement accélérés avec des tensions qui varient entre 0,1 et 30kV, tapent sur la surface d'une cible (échantillon), leur énergie est estimée suffisante pour ioniser les niveaux d'énergie des atomes qui constituent la cible. Cette dernière émet divers signaux exploitables qui permettent de remonter à des informations intéressantes sur le plan microstructural. L'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la cible (échantillon) génère un volume d'interaction appelé également poire d'interaction. La figure III.24 représente le schéma d'une poire d'interaction et les différents signaux qui proviennent de la cible quand elle est bombardée avec un faisceau d'électrons.

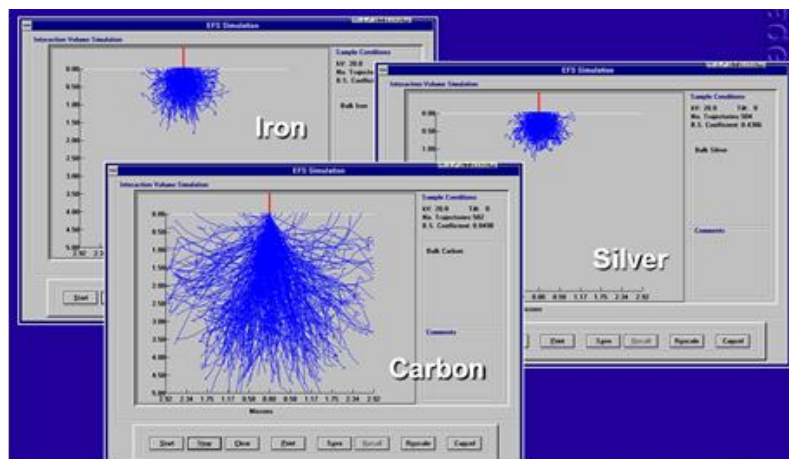


**Figure.III.24.** Poire d'interaction et les différents signaux émis par la cible.

Il est à noter que la forme et le volume de la poire d'interaction dépend de plusieurs paramètres tels que :

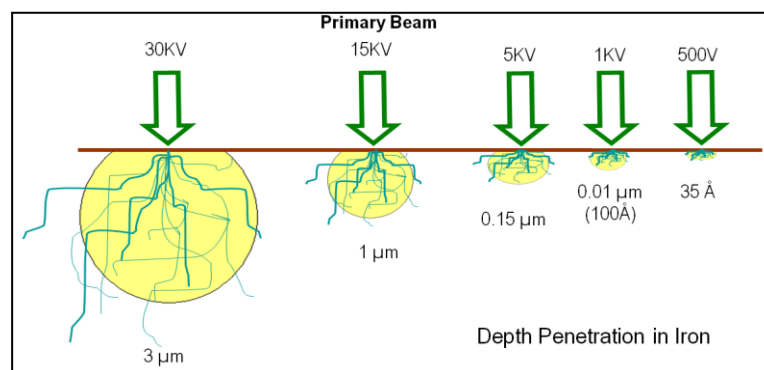
- La tension d'accélération des électrons primaires.
- La densité électronique des constituants chimiques de la cible.
- La distance de travail.

La figure.III.25 représente une simulation Monte-Carlo [30] de la diffusion des électrons primaires dans 03 cibles différentes (fer, argent et carbone) en utilisant une tension d'accélération de 20kV. La simulation montre que plus l'élément chimique est léger, plus le volume d'interaction est important.



**Figure.III.25.** Volume de la poire d'interaction en fonction du numéro atomique Z.

Un autre exemple peut être cité pour démontrer que le volume de la poire d'interaction est affecté par la tension accélératrice. En effet, la figure.III.26 schématise la variation du volume de la poire en fonction de la tension d'accélération dans le cas d'une cible de fer.



**Figure.III.26.** Evolution de la poire d'interaction en fonction de la tension d'accélération dans le cas d'un échantillon de fer.

### III.4.2.5.2 Emission des électrons secondaires [31]

Lorsque l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons primaires accéléré par une haute tension, des électrons, appelés secondaires, y sont arrachés. Ces électrons sont issus de l'ionisation des niveaux d'énergies des atomes superficiels de la cible. Ils ont une énergie faible (environ 50eV) et proviennent des couches très superficielles. De ce fait, ce type de signal donne des informations importantes sur le contraste topographique.

### III.4.2.5.3. Emission des électrons rétrodiffusés [31]

À la différence des électrons secondaires, qui sont des électrons de la cible, les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont subi une ou plusieurs diffusions élastiques avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Lors de ce processus, les électrons sont déviés de leur trajectoire initiale avec une petite perte d'énergie cinétique (énergie proche de celle de l'énergie des électrons du faisceau primaire). Le nombre d'électrons rétrodiffusés par rapport au nombre d'électrons primaires incidents, dépend essentiellement du numéro atomique moyen (densité atomique) des espèces chimiques présentes dans l'échantillon. Les éléments lourds rétrodiffusent plus par rapport aux éléments chimiques légers. De ce fait et d'un point de vue expérimental, ce signal permet de donner des informations sur le contraste chimique de l'échantillon.

### III.4.2.5.4. Emission de rayons X [31]

Le faisceau d'électrons primaires possède une énergie suffisamment élevée pour arracher des électrons des couches internes des atomes de la cible. Suite à cette ionisation, les atomes se retrouvent dans un état excité et instable énergétiquement. La désexcitation se traduit par le remplacement des électrons éjecté par des électrons des couches électronique supérieures. Lors de ces transitions, l'excédent d'énergie est libéré sous forme de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'atome en question. La détection de ces rayons X permet d'identifier l'espèce et de réaliser des microanalyses chimiques qualitatives et quantitatives.

### III.4.3. Caractérisation par granulométrie laser

Afin de suivre l'évolution de la taille des particules des poudres broyées en fonction du temps de broyage, un granulomètre laser de type Coulter LS 1100 est utilisé. Son principe de fonctionnement sera détaillé dans le paragraphe qui suit.

#### III.4.3.1. Principe de fonctionnement d'un granulomètre laser

Créée dans les années 1970, la granulométrie laser est une technique qui permet de mesurer des tailles des particules variant entre 0,05 et 1000  $\mu\text{m}$  [32]. Afin de contrôler la taille et la distribution des particules qui influent sur les propriétés des produits, la granulométrie laser est utilisée dans de nombreux domaines comme les industries pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires et minérales.

#### III.4.3.2. Principe de fonctionnement [32,33]

La granulométrie laser est une technique qui permet de déterminer la distribution des tailles des particules d'un échantillon solide à l'état pulvérulent ou granulé. Elle repose sur le principe de la diffraction de la lumière par les particules. Les principales étapes du fonctionnement sont les suivantes :

- 1- **Préparation de l'échantillon** : afin d'assurer la séparation des particules, l'échantillon est dispersé dans un milieu liquide ou gazeux en utilisant une sonde à ultrasons et un dispersant.
- 2- **Bombardement par un faisceau laser** : La suspension de particules est bombardée par un faisceau laser monochromatique (généralement He-Ne à 633 nm).
- 3- **Diffraction de la lumière** : Le faisceau laser est diffracté par les particules. L'angle de diffraction et l'intensité diffractée dépendent de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus les angles de diffraction sont petits.

- 4- **Détection des rayons diffractés** : Les rayons diffractés sont collectés sur un réseau de détecteurs photoélectriques placés à différents angles par rapport au faisceau incident.
  
- 5- **Analyse des données** : L'intensité des rayons diffractés à chaque angle est analysée par un ordinateur et comparée aux modèles théoriques de diffraction (théories de Mie, Fraunhofer). Ceci permet de déterminer la distribution en taille des particules présentes dans l'échantillon.

## Références bibliographiques

- [1] **M. Eckert**, « Disputed discovery: The beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions », *Z. Für Krist.*, vol. 227, n° 1, Art. n° 1, janv. 2012, doi: 10.1524/zkri.2012.1445.
- [2] **W. H. Bragg, W. L. Bragg, R. W. James, et H. Lipson**, *The Crystalline State: A general survey, by W. L. Bragg.* in *The Crystalline State*. G. Bell, 1933.
- [3] **W. Huang**, « Contribution à l'analyse par diffractométrie X des déformations et des contraintes à l'échelle des grains », PhD Thesis, 2007. <http://www.theses.fr/2007ENAM0003>
- [4] **Rene**, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins (2(deg) Ed. revue et augmentée) instrumentation et étude de la microstructure*. Hermes Science, 2006.
- [5] **J. Lemmerich**, *Max Von Laue: Intrepid and True: a Biography of the Physics Nobel Laureate*, 1st ed. in Springer Biographies Series. Cham: Springer International Publishing AG, 2022.
- [6] **J.-J. Rousseau et A. Gibaud**, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie: cours et exercices corrigés*, 3e éd. Paris: Dunod, 2007.
- [7] **S. Coste et J. C. Champarnaud-Mesjard**, *Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxide de tellure élaborés par voie sol gel*. in Lille thèses. 2006.
- [8] **P. Goudeau et R. Guinebrière**, *Rayons X et matière: RX 2007*. Paris: Hermès science publications-Lavoisier, 2009.
- [9] **B. E. Warren et B. L. Averbach**, « The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns », *J. Appl. Phys.*, vol. 21, n° 6, Art. n° 6, juin 1950, doi: 10.1063/1.1699713.
- [10] **C. E. Kril et R. Birringer**, « Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis », *Philos. Mag. A*, vol. 77, n° 3, Art. n° 3, mars 1998, doi: 10.1080/01418619808224072.
- [11] **R. L. Snyder, J. Fiala, et H.-J. Bunge**, *Defect and microstructure analysis by diffraction*. in International Union of Crystallography monographs on crystallography, no. 10. Oxford ; New York: Oxford University Press, 1999.
- [12] **L. H. Qian, S. C. Wang, Y. H. Zhao, et K. Lu**, « Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu », *Acta Mater.*, vol. 50, n° 13, Art. n° 13, août 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00155-6.

- [13] **N. Halder et C. J. Wagner**, « Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements », *Acta Crystallogr.*, vol. 20, p. 312-313, 1966.
- [14] **P. Gravereau**, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. 2011, pp.209. ffccl-00671294f, Thèse de doctorat.
- [15] **G. K. Williamson et W. H. Hall**, « X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram », *Acta Metall.*, vol. 1, n° 1, Art. n° 1, janv. 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- [16] **D. Louër**, « Microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X », *J. Phys. IV Proc.*, vol. 103, p. 321-337, févr. 2003, doi: 10.1051/jp4:200300013.
- [17] **N. Durand, L. Bimbault, K. F. Badawi, et Ph. Goudeau**, « Mesure par diffraction des rayons X des microdéformations dans des films minces texturés d’Au », *J. Phys. III*, vol. 4, n° 6, Art. n° 6, juin 1994, doi: 10.1051/jp3:1994183.
- [18] **G. Caglioti, A. Paoletti, et F. P. Ricci**, « Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction », *Nucl. Instrum.*, vol. 3, n° 4, Art. n° 4, 1958, doi: [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X).
- [19] **A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, et C. Gauthier**, « A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging », *Micron*, vol. 38, n° 4, Art. n° 4, juin 2007, doi: 10.1016/j.micron.2006.06.008.
- [20] **J. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, et D. C. Joy**, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Fourth edition. New York, NY, U.S.A: Springer, 2018. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [21] **C. W. Oatley**, « The scanning electron microscope. 1: The instrument », Cambridge: Univ. Pr, 1972.
- [22] **D. McMullan**, « Scanning electron microscopy 1928–1965 », *Scanning*, vol. 17, n° 3, Art. n° 3, mai 1995, doi: 10.1002/sca.4950170309.
- [23] **W. Zhou et Z. L. Wang, Éd.**, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. in SpringerLink Bücher. New York, NY: Springer New York, 2007. doi: 10.1007/978-0-387-39620-0.
- [24] **W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, et D. Joy**, « Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM) », in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, W. Zhou et Z. L. Wang, Éd., New York, NY: Springer New York, 2006, p. 1-40. doi: 10.1007/978-0-387-39620-0\_1.

- [25] **A. Khursheed**, *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*. 2010. doi: 10.1142/7094.
- [26] **L. Reimer**, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Second Completely Revised and Updated Edition. in Springer Series in Optical Sciences, no. 45. Berlin, Heidelberg s.l: Springer Berlin Heidelberg, 1998. doi: 10.1007/978-3-540-38967-5.
- [27] **T. E. Everhart et R. F. M. Thornley**, « Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents », *J. Sci. Instrum.*, vol. 37, n° 7, Art. n° 7, juill. 1960, doi: 10.1088/0950-7671/37/7/307.
- [28] **F. Brisset et J. Ruste**, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Tech. Anal.*, sept. 2024, doi: 10.51257/a-v4-p865.
- [29] **D. E. Newbury\* et N. W. M. Ritchie**, « Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X -ray Spectrometry ( SEM / EDS ) Quantitative? », *Scanning*, vol. 35, n° 3, Art. n° 3, mai 2013, doi: 10.1002/sca.21041.
- [30] **P. Zhang, H. Y. Wang, Y. G. Li, S. F. Mao, et Z. J. Ding**, « Monte Carlo simulation of secondary electron images for real sample structures in scanning electron microscopy », *Scanning*, vol. 34, n° 3, p. 145-150, mai 2012, doi: 10.1002/sca.20288.
- [31] **J. Goldstein, Éd.**, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, 3. ed., corr. Print. New York: Springer, 2009.
- [32] **A. Rawle**, « The importance of particle sizing to the coatings industry Part 1: Particle size measurement », *Adv. Colour Sci. Technol.*, vol. 5, p. 1-12, janv. 2002.
- [33] **R. Xu**, « Light scattering: A review of particle characterization applications », *Particuology*, vol. 18, p. 11-21, févr. 2015, doi: 10.1016/j.partic.2014.05.002.

# Chapitre IV

Résultats et discussion

## Chapitre IV

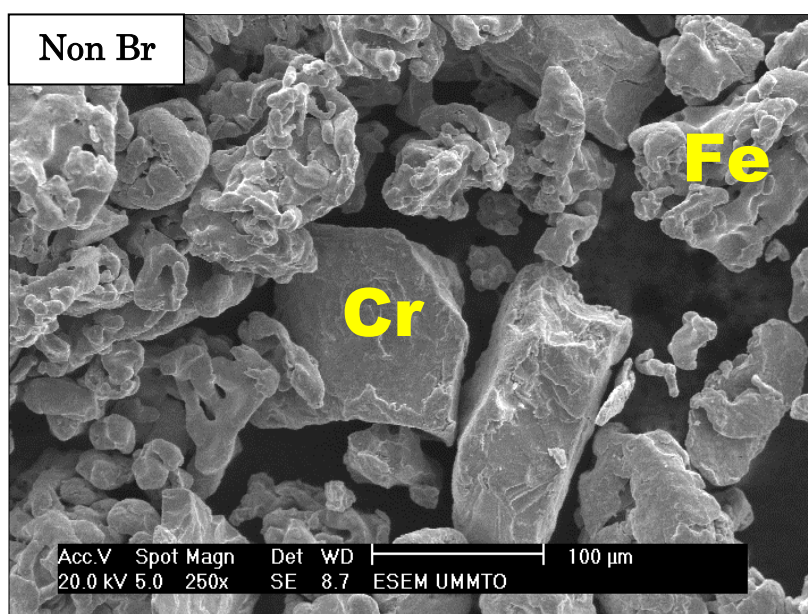
### Résultats et discussion

#### IV.1. Elaboration et caractérisation des nanostructures Fe20%Cr

Afin d'élaborer les nanostructures dans le mélange Fe20%Cr, un broyeur planétaire de type pulverisette 6 (P6) a été utilisé. L'évolution de structure et microstructure des poudres obtenues en fonction des différents temps de broyage a été étudiée. Les résultats obtenus seront discutés dans les paragraphes qui suivent.

##### IV.1.1. Caractérisation microstructurale par MEB

Après broyage, l'évolution de la morphologie et de la taille des particules du mélange est mise en évidence par microscopie électronique à balayage. Les images sont enregistrées en électrons secondaires afin d'avoir un contraste topographique et sont représentées sur la figure IV.1.



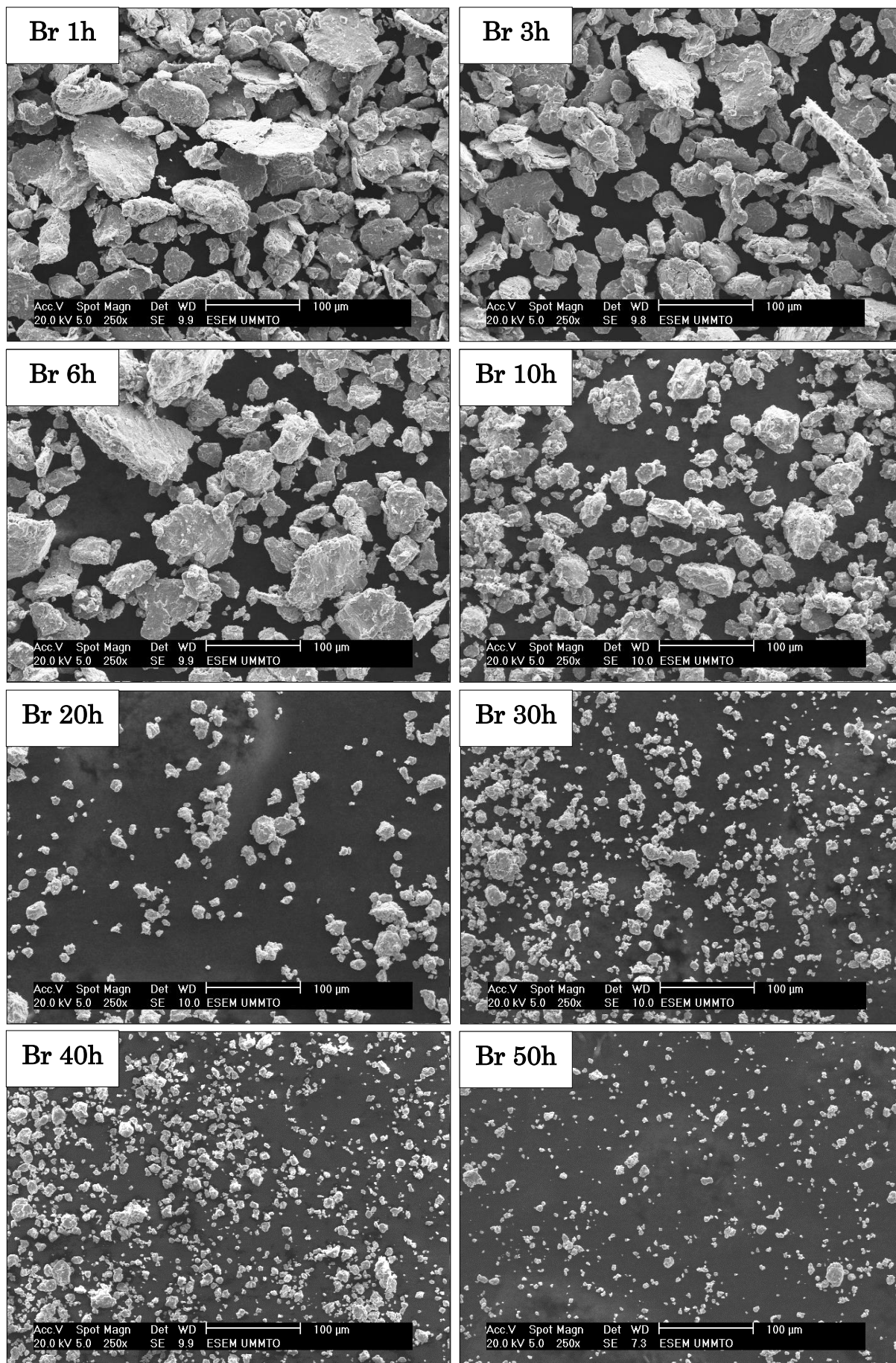


Figure IV.1. Images MEB des mélanges Fe<sub>20</sub>%Cr en fonction du temps de broyage.

A travers ces images on remarque que la microstructure a nettement évolué en fonction du temps du broyage. Une réduction continue de la taille des particules est observée. En effet, plus le temps de broyage augmente plus la taille des grains de poudre diminue. Une morphologie lamellaire est observée dans le cas des mélanges broyés 1, 3 et 6h. Cette morphologie spécifique est généralement obtenue lors du broyage des éléments chimiques ductiles [1] tel que le fer et le chrome. Lors de ce type de broyage, plusieurs phénomènes se produisent. En effet, des écrouissages et déformations plastiques sévères sont engendrés par les forces de compression et de cisaillement appliquées pendant le broyage. Lors des chocs pendant le broyage et en raison de la ductilité du fer et du chrome, les particules ont tendance à se souder les unes aux autres. La soudure est généralement fragile ce qui engendre la fracturation des particules soudées sous l'effet des nouvelles déformations (Fracturation et soudure) [2].

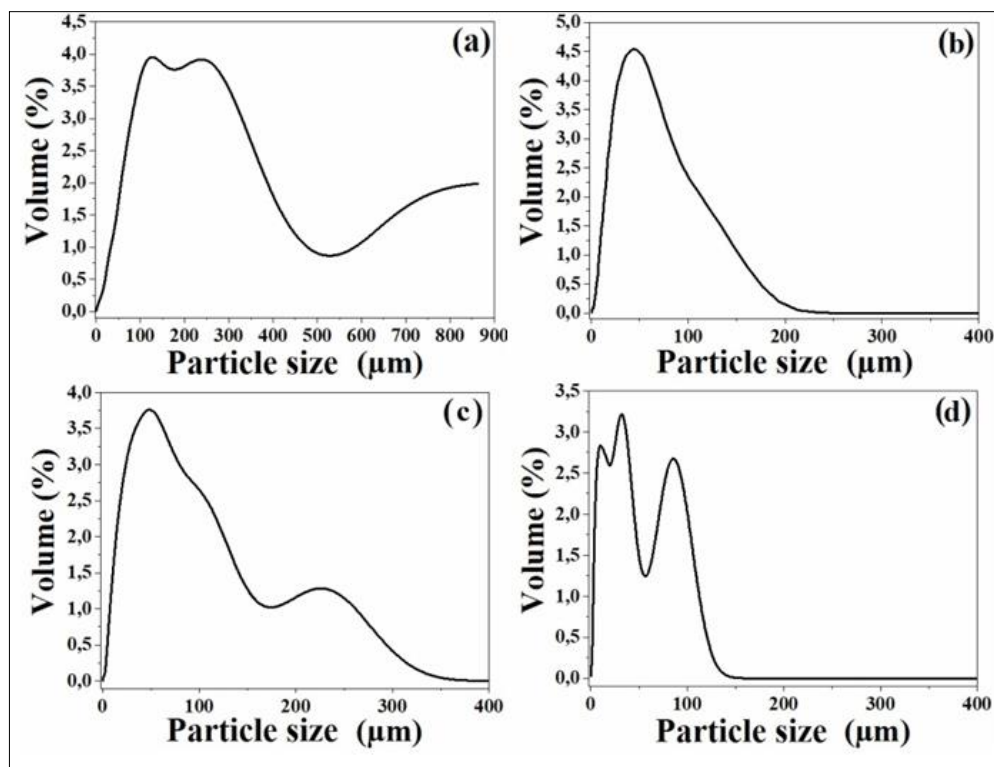
A partir de 10h de broyage la forme aplatie des particules disparaît. Leurs formes ont tendance à s'arrondir pour former des grains quasi-sphériques. Des agglomérats de particules ont été également observés.

#### IV.1.2. Analyse granulométrique

Afin de suivre l'évolution de la taille des particules en fonction du broyage, une analyse granulométrique des échantillons de poudre broyées 1h, 6h, 10h et 50h est effectuée à l'aide d'un granulomètre laser opérant par voie sèche. Les résultats de la distribution de la taille des particules sont représentés sur la figure IV.2. A travers ces résultats, on constate que la poudre broyée 1 (figure IV.2.a) présente un profil bimodal. Ce profil se traduit par formation de deux pics correspondant à des tailles de particules d'environ 100 et 250  $\mu\text{m}$ . Le mélange broyé 10h (figure IV.2.c) affiche également un profil bimodal avec des tailles de grains 60 et 240  $\mu\text{m}$ .

La poudre broyée 6h (figure IV.2.b) présente un profil monomodal avec des tailles moyennes des particules d'environ 50  $\mu\text{m}$ . La distribution de la taille des particules du mélange broyées 50h (figure IV.2.d) est trimodale avec des sommets se situant à 20, 45 et 90  $\mu\text{m}$ . Il apparaît que la taille des particules diminue avec l'augmentation du temps de broyage. La présence des particules avec des tailles

de 240 et 90  $\mu\text{m}$  dans le cas des poudres broyées 10 et 50h est dû à la formation des agglomérats, mis en évidence par imagerie MEB (voir le paragraphe précédent), lors de l'opération du broyage.



**Figure IV.2.** Distribution de la taille des particules en fonction du temps de broyage  
(a) :Br 1h, (b) : Br 6h, (c) :Br 10h et (d) : Br 50h

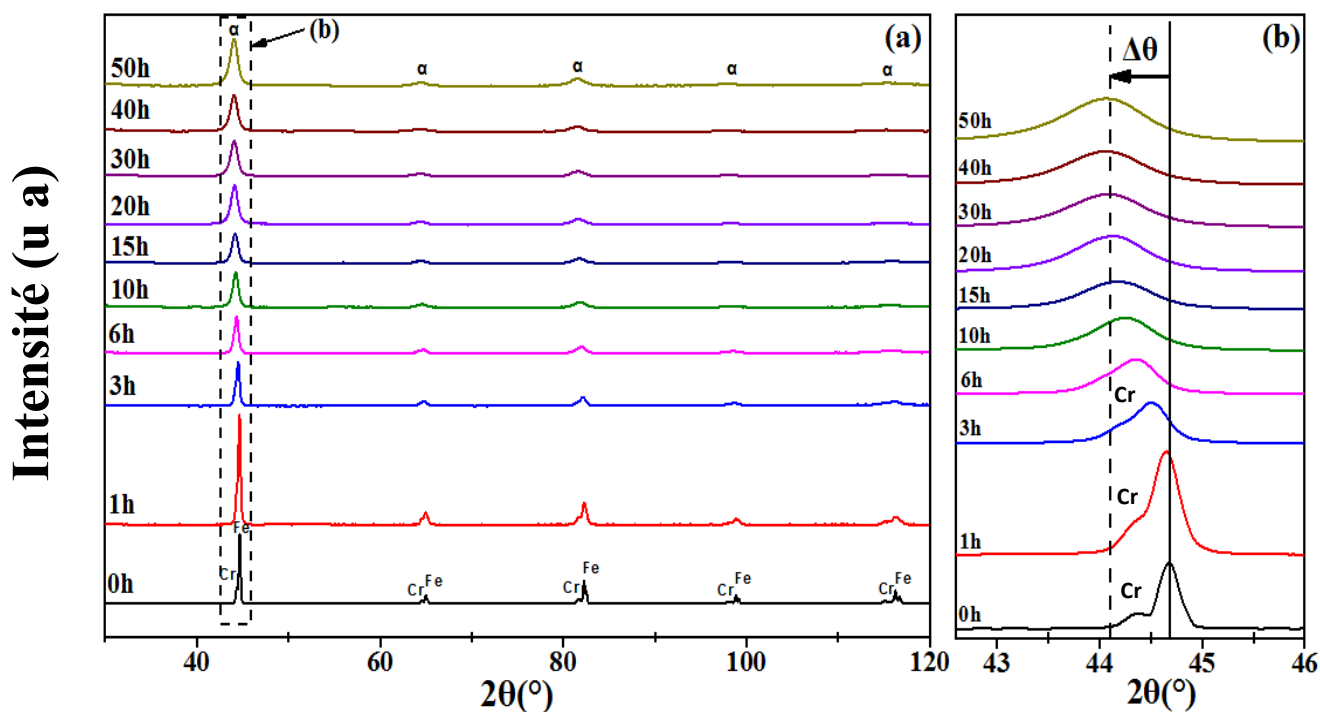
### IV.1.3. Caractérisation structurale par DRX

#### IV.1.3.1. Analyse par DRX du mélange Fe20%Cr en fonction du temps de broyage.

L'évolution de la structure cristallographique en fonction du temps de broyage a été effectuée en analysant les différentes poudres par un diffractomètre de type Bruker D8 ADVANCE. La superposition des diffractogrammes obtenus et les zooms sur le pic le plus intense sont représentés sur la figure IV.3.a et b respectivement.

Il est à noter que le résultat obtenu pour le mélange non broyé met en évidence les pics de diffraction séparés du fer et du chrome identifiés en utilisant leurs fiches respectives : Fe : COD : 00-006-0696 et Cr : COD : 00-006-964. Il a été remarqué que le pic de chrome diminue d'intensité avec l'augmentation de la durée de broyage. Un décalage du pic de diffraction du fer vers les petits angles

est également observé. Ces deux résultats sont attribués à l'augmentation du paramètre de maille du fer (diamètre atomique 126 pm) engendré par la diffusion des atomes de chrome, dont le diamètre atomique (128 pm) est supérieur à celui du Fe. Ce qui fait que la solution solide de substitution Fe- $\alpha$  présente un paramètre de maille supérieur à celui du Fe pur [3]. Le zoom sur le pic de diffraction le plus intense, représenté sur la figure IV.3.b, montre que le pic de chrome disparaît à partir de 6h de broyage. Ceci peut être la conséquence de la dissolution totale des atomes de chrome dans le réseau cristallin du fer. Les élargissements des pics de diffraction ont tendance à augmenter avec l'élévation du temps de broyage. Ces élargissements sont dus aux effets conjugués de la taille moyenne des cristallites et les microdéformations engendrées lors du broyage. L'évolution des différents paramètres cristallographiques (paramètre de maille, taille des cristallites et taux des microdéformations) en fonction du temps de broyage fera l'objet d'un calcul détaillé dans les paragraphes suivants.



**Figure IV.3.** Superposition des diffractogrammes et zooms du pic (110) du fer en fonction du temps de broyage.

### IV.1.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée du broyage

Dans cette étude, un intérêt majeur est réservé à la direction cristallographique la plus dense. Le calcul du paramètre de maille se fera sur le pic du fer le plus intense (110).

Etant donné que le fer se cristallise dans le système cubique, la relation utilisée pour calculer le paramètre de maille est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots\dots\dots(IV.1)$$

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire, calculée directement à partir des diffractogrammes.

h, k et l : Les indices de Miller de la famille de plans relative au pic (110).

a : Paramètre de maille

Pour utiliser cette relation, le décalage des pics de diffraction en fonction du temps de broyage est estimé et injecté dans la relation de Bragg ( $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ ) afin de remonter à la variation de la distance inter-réticulaire ( $d_{hkl}$ ) en fonction du temps de broyage. Le paramètre de maille (a) est calculé pour chaque temps de broyage et le résultat obtenu est représenté sur la figure IV.4.

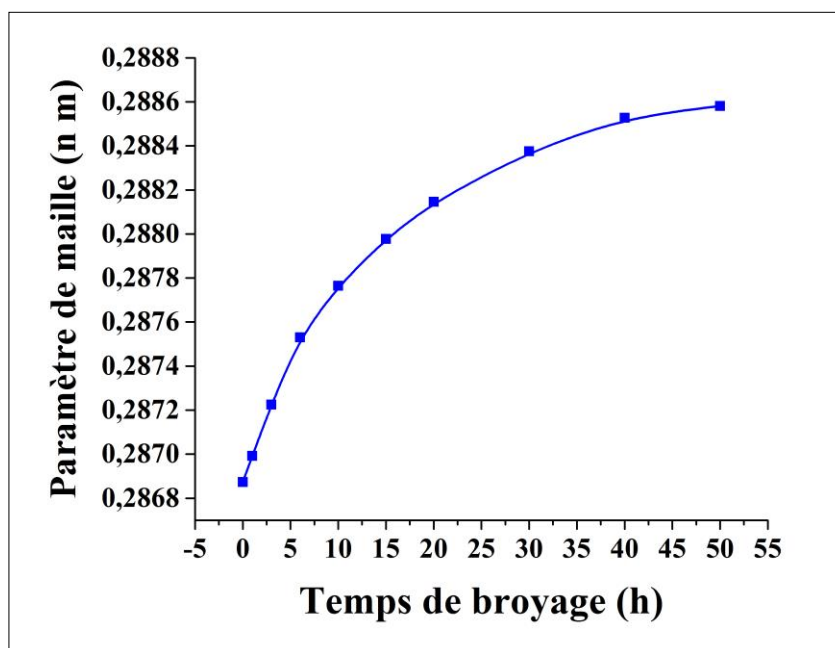


Figure IV.4. Paramètre de maille en fonction du temps de broyage

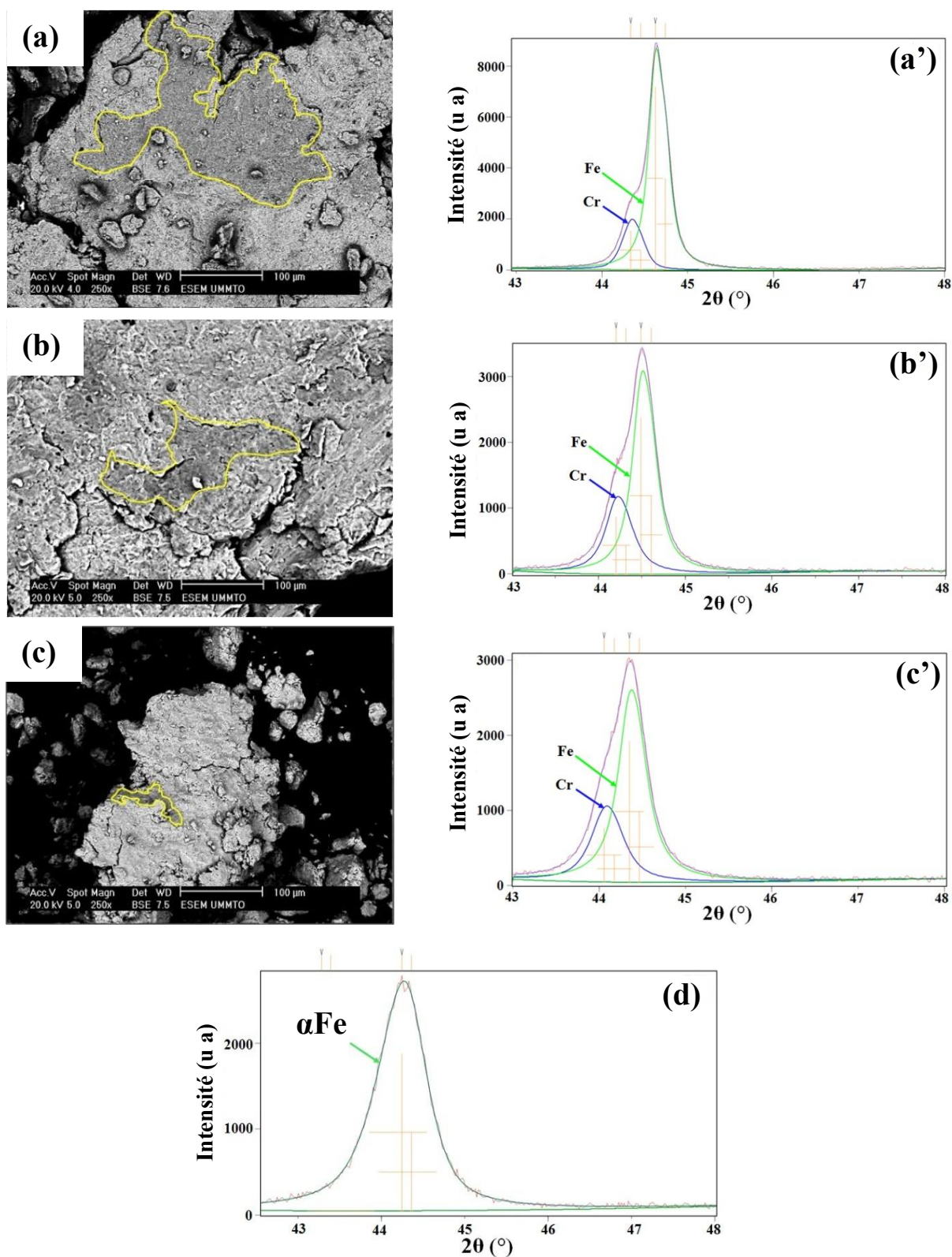
Sur cette figure nous pouvons remarquer que l'augmentation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage est relativement rapide dans les premières durées de broyage (1 jusqu'à 6h).

A partir de 6h de broyage, cette augmentation ralentit et a tendance à se stabiliser. Ceci est expliqué par le fait que la diffusion des atomes de chrome dans le réseau cristallin du fer est accélérée au départ de l'opération de broyage. Dès que le réseau du fer commence à se saturer en chrome, l'augmentation du paramètre de maille ralentit jusqu'à une valeur limite qui coïnciderait avec la dissolution totale du chrome dans le fer.

Afin de suivre les différents stades de formation de la solution solide en fonction du broyage, des images en électrons rétrodiffusés ont été enregistrées sur les particules de poudre broyées pendant 1, 3 et 6h. Les résultats sont représentés sur la figure IV.5. Ces images montrent deux contrastes de phase différents. Le contraste le plus brillant est attribué à la phase riche en fer et le moins brillant correspond aux phases riches en chrome puisque il est plus léger que le fer. Il est remarqué qu'avec l'augmentation du temps de broyage, les phases riches en chrome diminuent et celles correspondant au fer augmentent. Ceci est la conséquence du processus continu de diffusion du chrome dans le fer.

Pour conforter cette hypothèse, une déconvolution du pic le plus intense (110) du fer a été effectuée en utilisant le logiciel HighScore Plus. Ce pic se chevauche avec celui du chrome puisque les deux éléments chimiques diffractent dans des angles  $\theta$  très proches. Il s'agit d'une simulation qui permet la séparation des pics de diffraction qui se chevauchent dans un pic plus large. L'optimisation de cette simulation s'effectue en optimisant la valeur du facteur de reliabilité «  $R_{\text{profile}}$  » qui doit être inférieur ou égal à 5%. Ce facteur nous renseigne sur la justesse et la convergence des calculs.

Le résultat de la simulation (figure IV.5) montre que l'intensité du pic du chrome diminue avec l'augmentation du temps de broyage (avec aussi la diminution des domaines riches en chrome). Le pic de diffraction du chrome disparaît à 10h de broyage puisque la déconvolution est impossible à réaliser. Ceci justifie la dissolution totale des atomes de chrome dans le réseau cristallin du fer (formation complète d'une solution solide de chrome dans le fer (FeCr)).

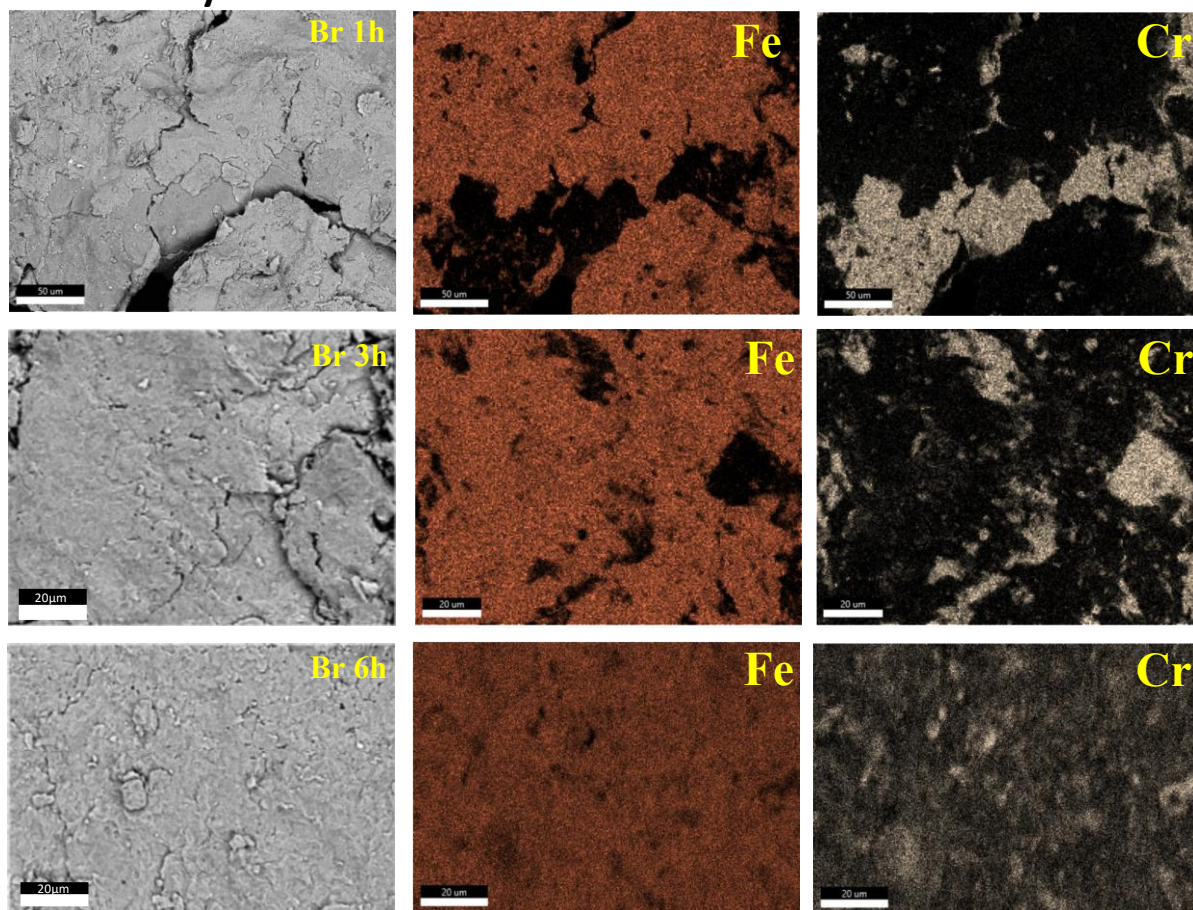


**Figure IV.5.** Déconvolutions des pics de diffraction (110) de fer et du chrome et micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés du mélange Fe20%Cr broyé. 1h (a et a'), 3h (b et b'), 6h (c et c') et 10h (d).

### IV.1.3.3. Microanalyse EDS X.

Une autre méthode efficace qui permet de suivre les différentes étapes de formation de la solution solide en fonction de la durée du broyage est la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS). Pour ce faire, des microanalyses sont réalisées sur des surfaces quasi plates de grains de poudres broyées 1, 3 et 6h. Des cartographies X de dispersion des éléments Fe et Cr ont été enregistrées et le résultat obtenu est représenté sur la figure IV.6.

#### Zones analysées



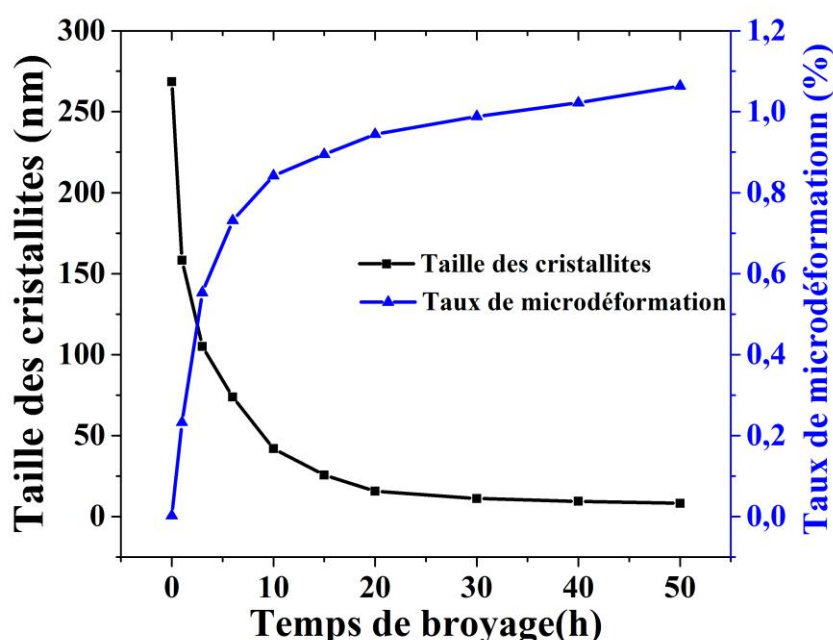
**Figure IV.6.** Cartographies de répartition des éléments chimiques Fe et Cr en fonction du broyage.

À travers ces résultats, il est clair que la répartition des éléments chimiques Fe et Cr sur la surface des grains analysés évolue en fonction de l'augmentation de la durée du broyage. Cette répartition est non homogène pour les échantillons broyés une et trois heures puisque des régions riches en Fe et celles riche en Cr sont bien mises en évidence d'une manière distincte. Ceci est probablement dû à

la diffusion incomplète des atomes de Cr dans le réseau cristallin du Fe. A partir de six heures de broyage, la répartition des deux éléments chimiques devient homogène sur toute la surface analysée. Ce résultat témoigne de la solubilité totale du chrome dans le réseau du fer à partir de 6 heures de broyage afin de former la solution solide complète FeCr.

#### IV.1.3.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites et les microdéformations

Le calcul de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations est effectué en utilisant la méthode de Williamson-Hall et en tenant compte de la distribution instrumentale à l'élargissement des pics de diffraction. Ce calcul est réalisé à l'aide du logiciel High-score. Les résultats obtenus en fonction du temps du broyage sont représentés sur la figure IV.7



**Figure IV.7.** Taille moyenne des cristallites et taux de microdéformations en fonction du temps de broyage

Cette figure montre que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation du temps de broyage contrairement au taux de microdéformations [4]. La taille des cristallites régresse d'une manière très rapide aux premiers temps de broyage et commence à se stabiliser à partir de 20h de broyage. Cette stabilisation est due à

l'énergie engendrée lors de l'opération de broyage qui n'est, probablement, pas suffisante pour réduire d'avantage la taille des cristallites [1].

Après 50h de broyage, la taille moyenne des cristallites atteint une valeur nanométrique d'environ 8nm. En comparaison avec la littérature, Gupta [5] a étudié les mélanges  $\text{FeX}\%_{\text{at}}\text{Cr}$  (X=2, 5, 10 et 20) en fonction de la durée du broyage. L'opération est effectuée dans une atmosphère inerte de toluène en utilisant un broyeur planétaire permettant de travailler à des basses températures. Il a remarqué que la taille des cristallites, pour tous les mélanges, s'est stabilisée au environ de 20nm après 20h de broyage. Les forces engendrées à l'intérieur de la jarre de broyage provoquent l'augmentation des microdéformations avec l'augmentation du temps de broyage. Le taux de microdéformations a tendance à se stabiliser à partir de 20h de broyage et il atteint un taux de 1% après 50h de broyage. Les propriétés mécaniques exceptionnelles des matériaux nanostructurés élaborés après 50h de broyage font d'eux des matériaux très résistant sur le plan mécanique et présentent des duretés de 2 à 7 fois plus grandes que dans le cas des métaux conventionnels [6]. Ces propriétés exigent d'engendrer des forces énorme afin d'augmenter le taux de microdéformations et diminuer d'avantage la tailles des cristallites. C'est pour cette raison que des paliers de stabilisation de ces deux facteurs ont été observés.

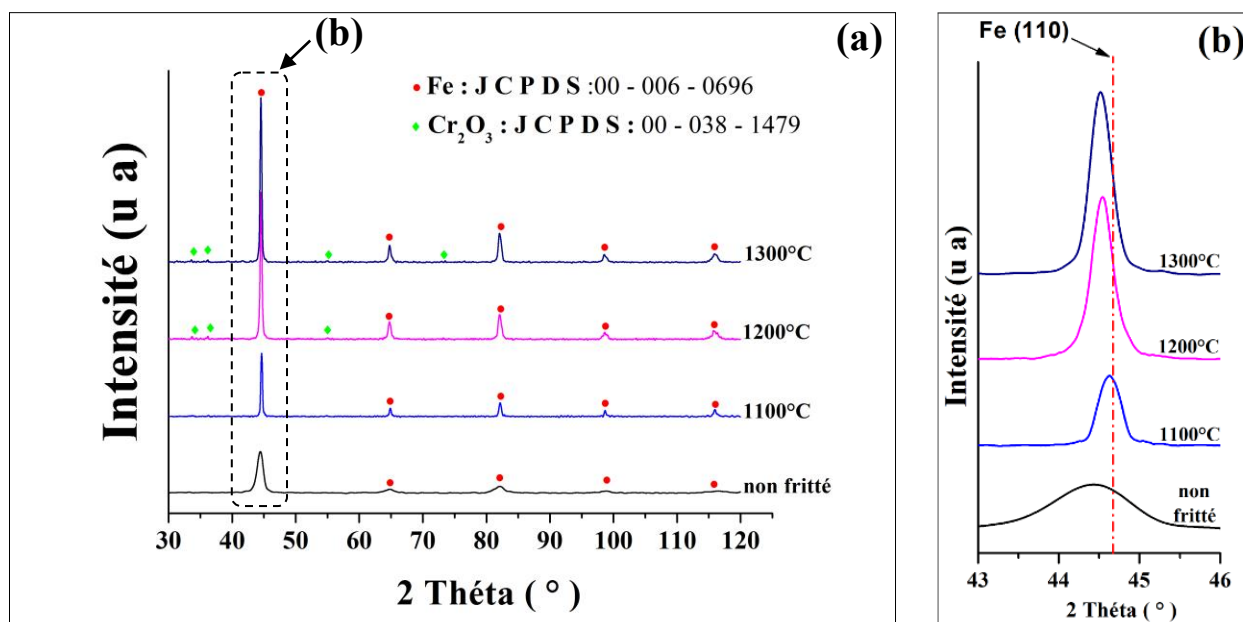
#### **IV.I.4. Evolution de la nanostructure du mélange Fe20%Cr en fonction de la température de frittage**

Ce paragraphe traitera l'évolution des paramètres structuraux (taille moyenne des cristallites et taux des microdéformations) et microstructuraux du mélange Fe20%Cr nanostructuré élaboré après 50 heures de broyage en fonction de la température de frittage. Pour ce faire, trois températures ont été choisies (1100, 1200 et 1300°C). La poudre a été compactée et soumise à un cycle de traitement thermique avec une vitesse de chauffe de 10°/min, un maintien d'une heure et un refroidissement naturel. Afin d'éviter l'oxydation des échantillons, le frittage est effectuée sous atmosphère dynamique d'argon.

#### IV.I.4.1. Analyse des échantillons frittés par DRX

Après frittage à de différentes températures, les échantillons ont subi une opération de polissage jusqu'à obtention d'un effet miroir puis ont été nettoyés dans de l'éthanol en utilisant un bain à ultrasons pendant 30 minutes. Le nettoyage est immédiatement suivi d'un séchage à l'air sec. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure IV.8 qui met en évidence des pics de diffraction de la solution solide du fer  $\alpha$ . On remarque que l'intensité de ces pics augmente graduellement avec l'augmentation de la température du frittage tandis que leurs largeurs diminuent comme le montre le zoom du pic (110) de la figure IV.8b. Ce résultat est probablement dû à l'augmentation des tailles moyennes des domaines cohérents (cristallites) et à la diminution des microdéformations avec l'augmentation de la température de frittage. Bien que le traitement thermique est effectué sous argon afin d'éviter l'oxydation, des petits pics relatifs à l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ont été identifiés en utilisant la base de donnée JCPDS. Ceci est probablement dû à la présence de traces d'oxygène dans l'argon utilisé.

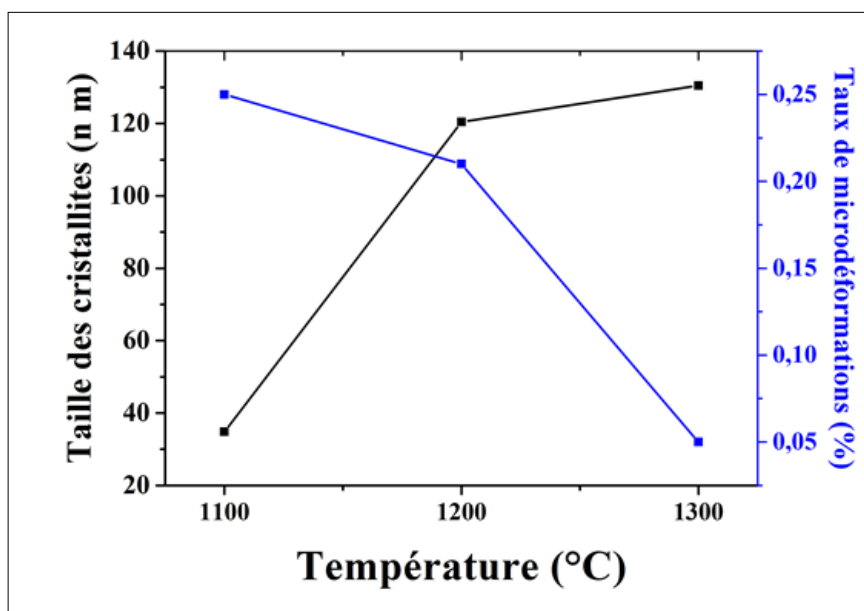
Le zoom du pic le plus intense (110) du fer représenté sur la figure IV.8.b montre la persistance du décalage de ce pic vers les petits angles de diffraction malgré le traitement thermique de frittage aux hautes températures. La diffusion accentuée par l'activation thermique mène seulement à un réarrangement des atomes des constituants des échantillons (Fe et Cr).



**Figure IV.8.** Diffractogrammes du mélange Fe20%Cr en fonction de la température de frittage et zoom du pic le plus intense (110)

#### IV.I.4.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites et taux de microdéformations

Après analyse par DRX des mélanges Fe20%Cr broyé 50h et frittés à 1100, 1200 et 1300°C, les calculs de la taille moyenne des cristallites et les taux de microdéformations ont été effectués. Les résultats obtenus (figure IV.9) montrent que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de frittage, contrairement aux taux de microdéformations qui diminuent. En effet, une augmentation rapide de la taille des domaines cohérents est observée entre 1100°C et 1200°C, passant de 35,37nm à 121,13nm. Ce phénomène est expliqué par le grossissement de grain qui est engendré par l'énergie thermique lors de l'opération de frittage. A partir de 1200°C la taille des cristallites (estimée à 131.68nm) ne montre pas une augmentation significative mais a tendance à se stabiliser. Ce résultat est probablement dû à la précipitation de l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, très stable à haute température, révélé par DRX, dans les joints de grains. Cette précipitation ralentit considérablement le grossissement du grain.

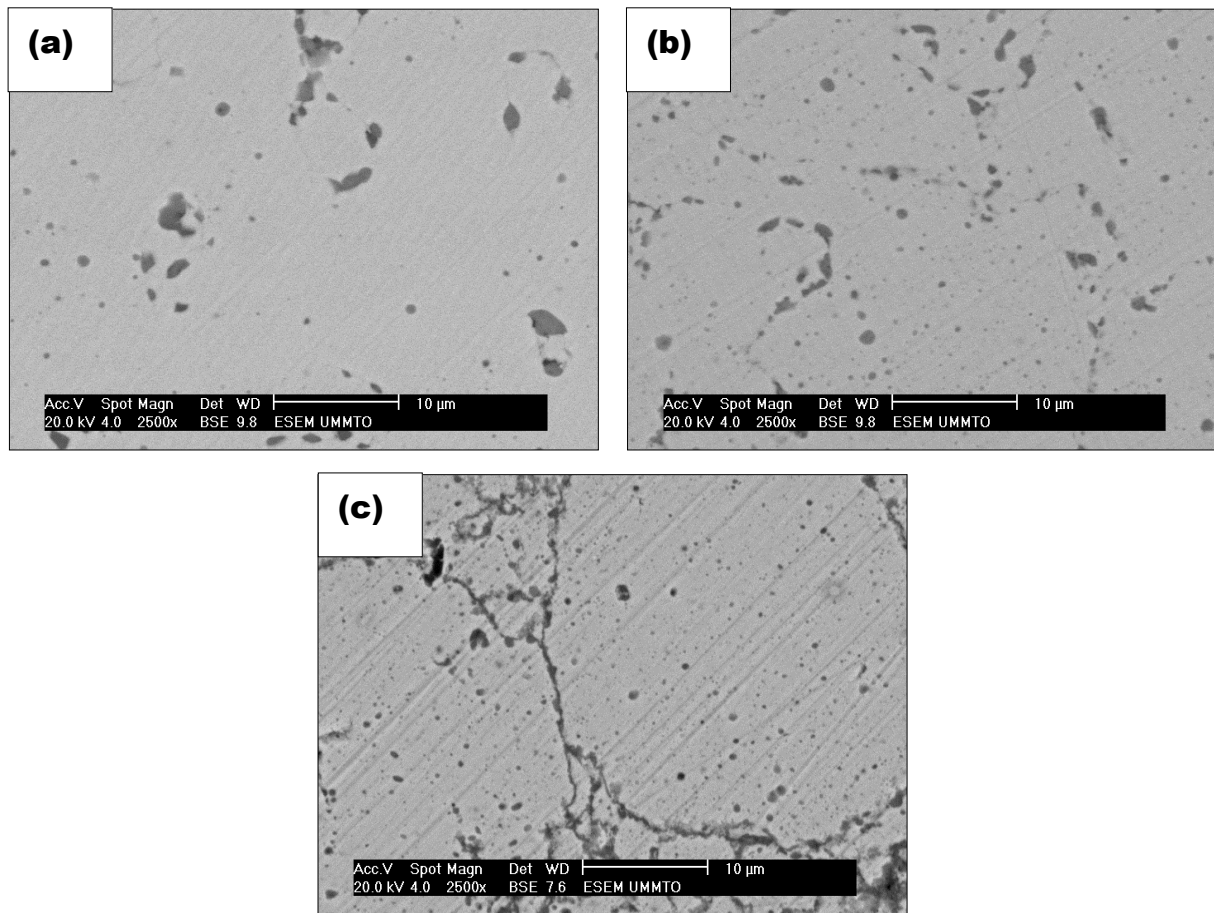


**Figure IV.9.** Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations du mélange Fe20%Cr broyé 50h en fonction de la température de frittage.

#### IV.I.4.3. Caractérisation microstructurale par MEB des frittés

Afin de mettre en évidence la microstructure et son évolution en fonction de la température de frittage, les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage et des images en mode électrons rétrodiffusés ont été enregistrées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.10.

Les images montrent des microstructures plus au moins denses avec un grossissement de grains en fonction de la température de frittage. Des précipités aux joints de grains sont observés et attribués aux oxydes de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) détectés par diffraction des rayons X (voir paragraphe VI.1.4.1). Il apparaît sur les images que la quantité d'oxyde de chrome augmente avec l'élévation de la température de frittage.



**Figure IV.10.** Image MEB du mélange Fe20%Cr fritté  
(a) :1100°C, (b) : 1200°C et (c) :1300°C.

## IV.2. Effet de l'ajout du carbone et du zirconium sur la stabilité de la nanostructure des mélanges Fe20%Cr.

Il a été montré précédemment (paragraphe IV.1) que la taille des cristallites, dans les mélanges nanostructurés Fe20%Cr broyés pendant 50 heures, passe de 8 nm à 131,68 nm après un frittage à 1300°C.

Dans cette partie de notre étude, des ajouts de carbone et de zirconium ont été considérés dans de proportions de 1 et 2 % en masse. Ceci a pour but de stabiliser la nanostructure de ce mélange traité à haute température en vue de garder les propriétés conférées au matériau fritté nanostructuré.

Plusieurs travaux [7-9] ont rapportés les effets d'ajouts de plusieurs éléments chimiques, tels que Zr, Hf et Y sur la stabilisation de la nanostructure après traitement thermique à haute température.

Dans le cas du carbone, il y a formation éventuelle de carbure de fer et de chrome ayant des caractéristiques mécaniques relativement élevées et jouissant d'une grande stabilité thermique [10,11]. La précipitation de ces carbures aux joints de grains limite le grossissement des grains à température [12].

Le zirconium, connu pour sa grande stabilité à haute température [13], forme une solution solide de substitution dans le fer ainsi que des intermétalliques ( $Fe_xZr_y$ ) très stables à haute température.

### IV.2.1. Effet de l'ajout de 1 et 2% de C dans le mélange Fe20%Cr

Ce paragraphe traitera l'influence de l'ajout de 1 et 2% de graphite au mélange Fe20%Cr sur l'élaboration de la nanostructure par broyage mécanique à haute énergie et sur la stabilité de celle-ci à hautes températures.

#### IV.2.1.1. Evolution de la microstructure des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.

Afin de suivre l'évolution de la microstructure des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage, des micrographies MEB en électrons secondaires ont été enregistrées et représentées sur la figure IV.11.

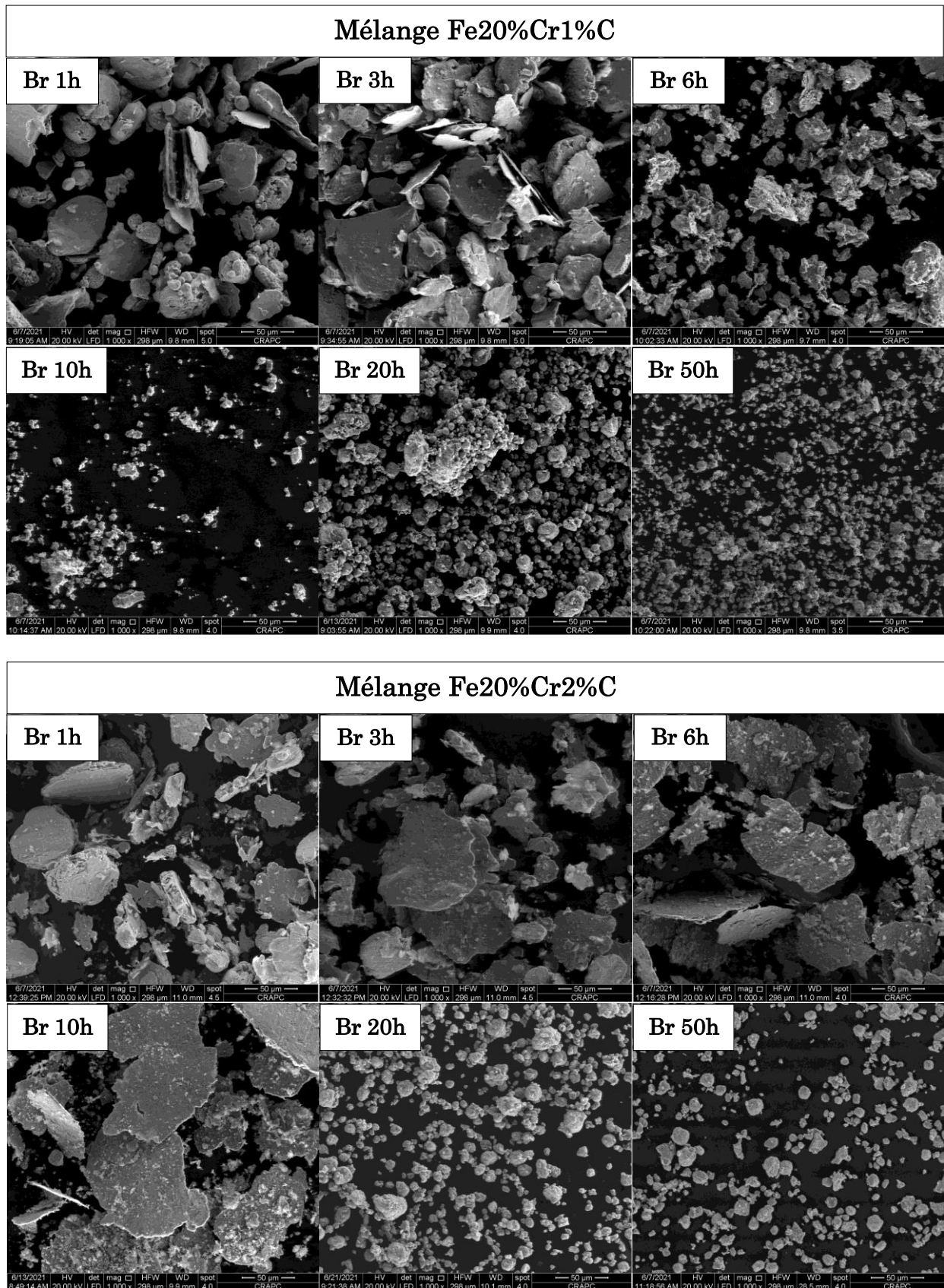
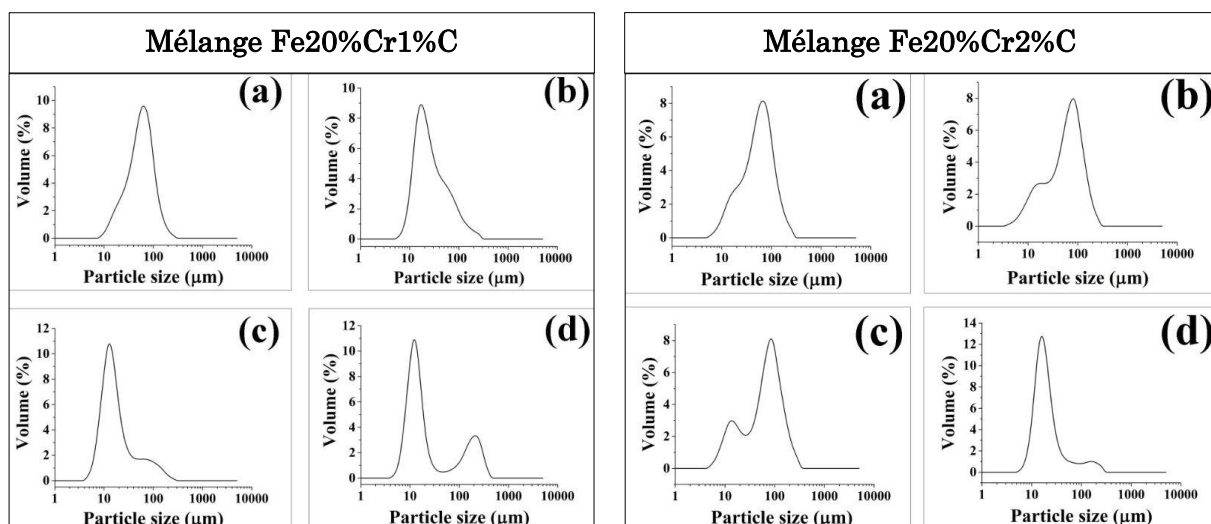


Figure IV.11. Evolution de la microstructure des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.

Ces micrographies montrent qu'aux premières heures de broyage, les particules des deux mélanges prennent une forme aplatie suite aux chocs du broyage induisant des déformations plastiques répétées des particules. Cependant cette morphologie tend à disparaître au-delà de 6 heures de broyage du mélange Fe20%Cr1%C et de 10 heures de broyage pour le mélange Fe20%Cr2%C. Ceci met en évidence l'influence du pourcentage de graphite sur la microstructure du mélange. Des particules de graphite résiduel sont détectées pour les deux mélanges dans les premières heures du broyage. Ce résultat témoigne de la dissolution partielle de cet élément chimique dans les réseaux cristallins du fer et du chrome. A partir de 10h de broyage, le graphite disparaît complètement ce qui suppose qu'il rentre en insertion dans le fer et chrome pour former des solutions solides d'insertion du carbone dans le fer et/ou le chrome. A partir de 20h de broyage des agglomérats de particules ont été observés suite à des agglutinements des fines particules sous l'effet de l'énergie du broyage. Les poudres broyées 20 et 50h révèlent des particules de différentes tailles micrométriques et de forme quasi sphérique.

#### IV.2.1.2. Analyse granulométrique

Afin de suivre l'évolution de la taille des particules des deux mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la durée de broyage, des analyses granulométriques ont été réalisées sur les poudres broyées 1, 6, 10 et 50 heures (figure IV.12). Les résultats montrent que, quel que soit la durée du broyage, les deux mélanges adoptent une distribution bimodale de la taille de leurs particules. Cette distribution diffère d'un échantillon à un autre puisqu'elle apparaît sous forme de deux pics distincts pour les uns (Broyés 10 et 50h) et en sorte d'épaule pour d'autres (Broyés 1 et 6h). Il est clair qu'avec la croissance de la durée de broyage, la taille des particules diminue pour les deux mélanges. Ce phénomène est dû à l'effet des forces engendrées par les chocs successifs entre les billes, parois de la jarre et particules des poudres, lors de l'opération de broyage conduisant à des agglutinements et des fragmentations en plus fines particules. Les travaux d'Eric Gaffet [14] ont confirmé ce phénomène d'agglutinement des particules par déformations plastiques successives et rupture des agglomérats en fines particules.



**Figure IV.12.** Evolution de la granulométrie des particules des deux mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.

(a) : Br 1h, (b) : Br 6h ; (c) : Br 10h et (d) : Br 50h

Les résultats de ces analyses (mode des distributions et tailles moyennes des particules au sommet de chaque mode) sont résumés dans le tableau IV.

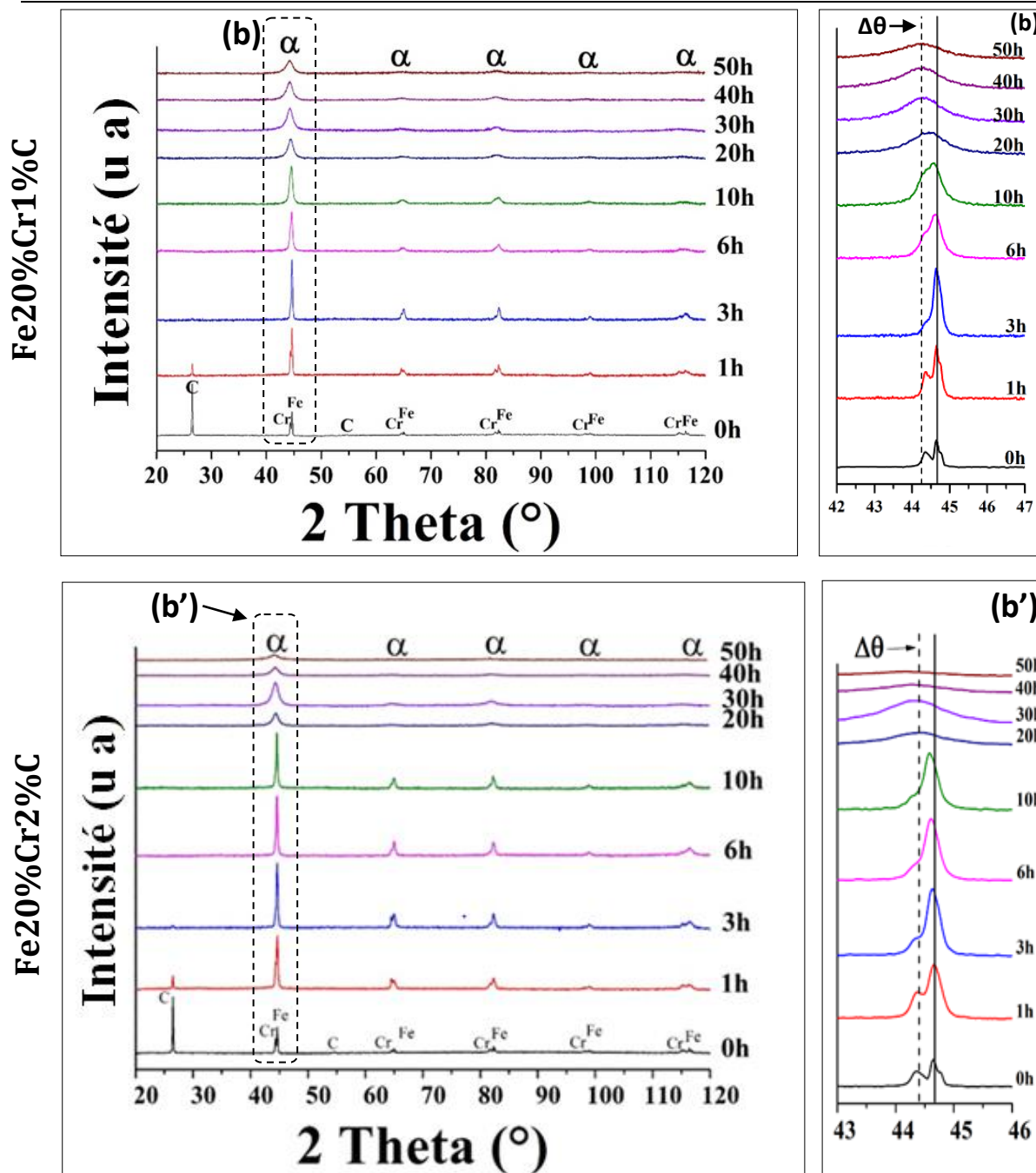
**Tableau IV.1.** Mode des distributions et tailles des particules pour chaque mode

|                   | Broyé 1h                | Broyé 6h                | Broyé 10h               | Broyé 50h                |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <b>Fe20%Cr1%C</b> | Bimodal<br>20μm et 60μm | Bimodal<br>15μm et 50μm | Bimodal<br>13μm et 90μm | Bimodal<br>12μm et 110μm |
| <b>Fe20%Cr2%C</b> | Bimodal<br>20μm et 70μm | Bimodal<br>17μm et 80μm | Bimodal<br>15μm et 70μm | Bimodal<br>12μm et 110μm |

### IV.2.1.3. Analyse structurale par diffraction des rayons X

#### IV.2.1.3.1. Evolution de la nanostructure en fonction du temps de broyage

Comme dans le cas du mélange Fe20%Cr, les deux compositions Fe20%CrX%C (X=1 et 2) ont été broyées pendant des durées allant de 1h à 50h puis analysées par diffraction des rayons X dont les diffractogrammes sont représentés sur la figure IV.13.



**Figure IV.13.** Superpositions des diffractogrammes des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction du temps de broyage et zoom du pic le plus intense (110) du Fe.

A travers ces résultats nous remarquons que, pour les deux compositions, les pics de diffraction relatifs au fer s'élargissent avec l'augmentation de la durée du broyage. Ceci est dû aux effets conjugués de la taille des cristallites et des microdéformations. En effet, les forces engendrées par le broyage provoquent une diminution de la taille des domaines cohérents et augmentent les microdéformations. Il est constaté que les pics de diffraction du graphite et du chrome disparaissent à partir de 3 et 10 heures de broyage respectivement. Cette

disparition s'accompagne d'un décalage progressif des pics de diffraction du fer vers les petits angles. Ces résultats sont probablement dus à la formation de solution solide de substitution de chrome dans le fer et d'insertion du carbone dans le fer. La diffusion des atomes de chrome et du carbone dans le fer engendre une augmentation de son paramètre de maille ce qui affecte directement les distances interarticulaires ( $d_{hkl}$ ) du réseau cristallin du fer. Pour mettre en évidence l'influence des ajouts, une superposition des diffractogrammes des deux composés ( $\text{Fe}_{20\%}\text{CrX}\%\text{C}$  ( $X=1$  et  $2$ ) broyés pendant 50h ainsi que celui du mélange sans ajout ( $\text{Fe}_{20\%}\text{Cr}$ ) est représentée sur la figure IV.14. Cette figure révèle la formation de deux carbures ( $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) identifiés en utilisant les fiche JCPDS respectives N° : 00-035-0772 et 00-036-1482. Ainsi, il apparait que l'énergie du broyage a permis la formation des carbures de fer et de chrome. Plusieurs travaux ont rapportés des résultats similaires de formation de la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  par broyage mécanique à haute énergie [15,16,7]. Ghosh et al. [15] ont réussi à obtenir  $\text{Fe}_3\text{C}$  après 8 heures de broyage en utilisant un broyeur plantaire Pulvérisette 5. De même Campbell et al. [16] l'ont synthétisé après une durée de 15 heures de broyage en utilisant un broyeur de type Spex 8000 et un rapport des masses bille / poudre de 1 :10. Quant aux carbures de chrome ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), Ivanov et al [18], Huang et al [19] ont montré qu'avec le broyage mécanique à haute énergie, ce type de carbure peut être élaboré.

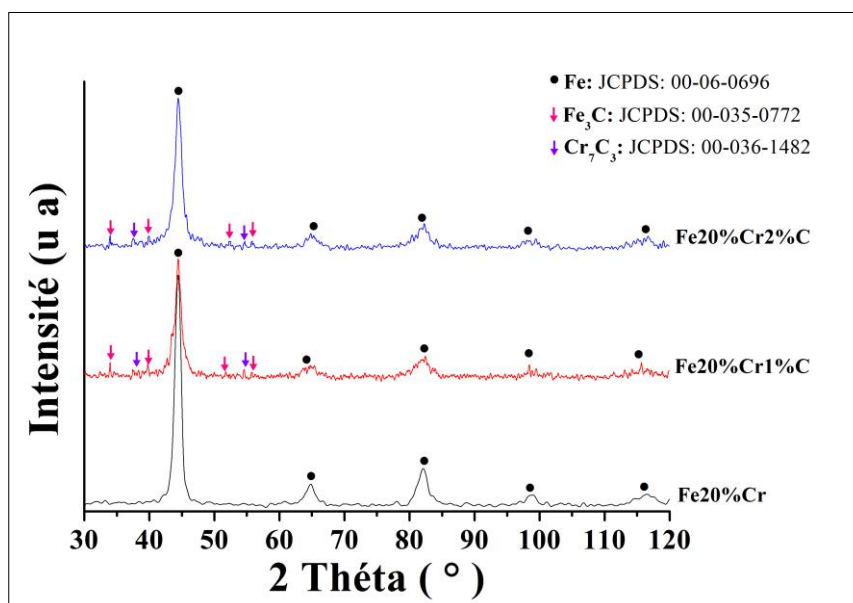
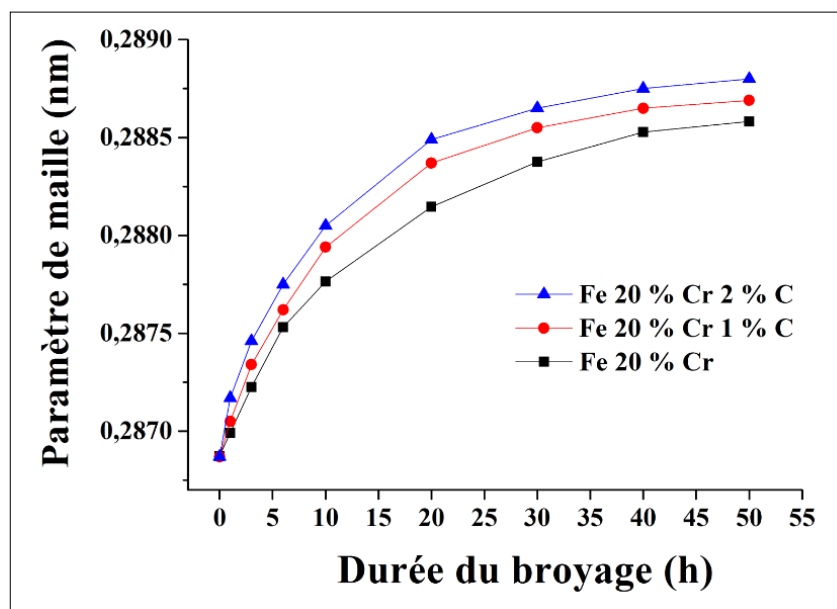


Figure IV.14. Superposition des diffractogrammes des mélanges  $\text{Fe}_{20\%}\text{CrX}\%\text{C}$  ( $X=0, 1$  et  $2$ ) broyé 50 h

### IV.2.1.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée du broyage

Comme dans le cas du mélange Fe20%Cr, le paramètre de maille est calculé en utilisant la relation IV.1 pour le pic le plus intense (110) du fer (système cubique). Les résultats obtenus pour les deux compositions Fe20%CrX%C (X=1 et 2) sont superposés à ceux du mélange sans ajout (Fe20%Cr) et sont représentés sur la figure IV.15.



**Figure IV.15.** Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée du broyage des mélanges Fe20%CrX%C (X=0, 1 et 2)

Cette figure montre une augmentation du paramètre de maille en fonction de la durée du broyage, pour les trois compositions. Il apparaît également que l'augmentation du paramètre est d'autant plus grande que la teneur en carbone est élevée. Ceci ne peut être expliqué que par la diffusion des atomes de carbone et de chrome dans le réseau du fer. Cette diffusion engendre la formation de solutions solides de substitution et d'insertion respectivement dans le cas du chrome et du carbone. Avec l'augmentation de la durée du broyage, l'énergie de déformation évolue en accentuant d'avantage la diffusion des atomes de chrome et de carbone dans le fer dont le paramètre de maille augmente graduellement au cours du broyage.

Il est à noter aussi que les paramètres de mailles augmentent rapidement aux faibles durées du broyage et tendent à se stabiliser aux longues durées de

broyage. En effet, les courbes de la figure IV.15 présentent des pentes plus grandes aux faibles durées et tendent asymptotiquement vers une valeur limite du paramètre correspondant à une limite de solubilité du carbone et du chrome dans le réseau du fer. Cette valeur limite est d'autant plus importante que la teneur en carbone est élevée. Il apparaît que la dissolution combinée du chrome et du carbone dans le fer engendre une augmentation du paramètre de maille qui est d'autant plus marquée que la teneur en carbone est élevée.

Afin de suivre les étapes de formation des différentes solutions solides de Cr et/ou C dans le fer, des déconvolutions des profils de raies de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide du logiciel High Score sur les diffractogrammes obtenus pour des durées de broyage allant de 1h à 20h. Cette déconvolution consiste à séparer les contributions des différents éléments chimiques à la construction des pics de diffraction du fer. Ceci est effectué sur le pic le plus intense du fer (110) qui présente des épaulements et une diminution de l'intensité avec l'augmentation de la durée du broyage. Les résultats de déconvolution obtenus pour les deux mélanges à 1 et 2% de carbone (figure IV.16) montrent que la séparation des différentes contributions à la construction du pic (110) du fer est réalisée jusqu'à 20h de broyage. À partir de cette durée, la déconvolution ne peut être effectuée ce qui laisse penser que le réseau cristallin du fer commence à se saturer en atomes de chrome et de carbone et la solution solide tend vers sa solubilité limite.

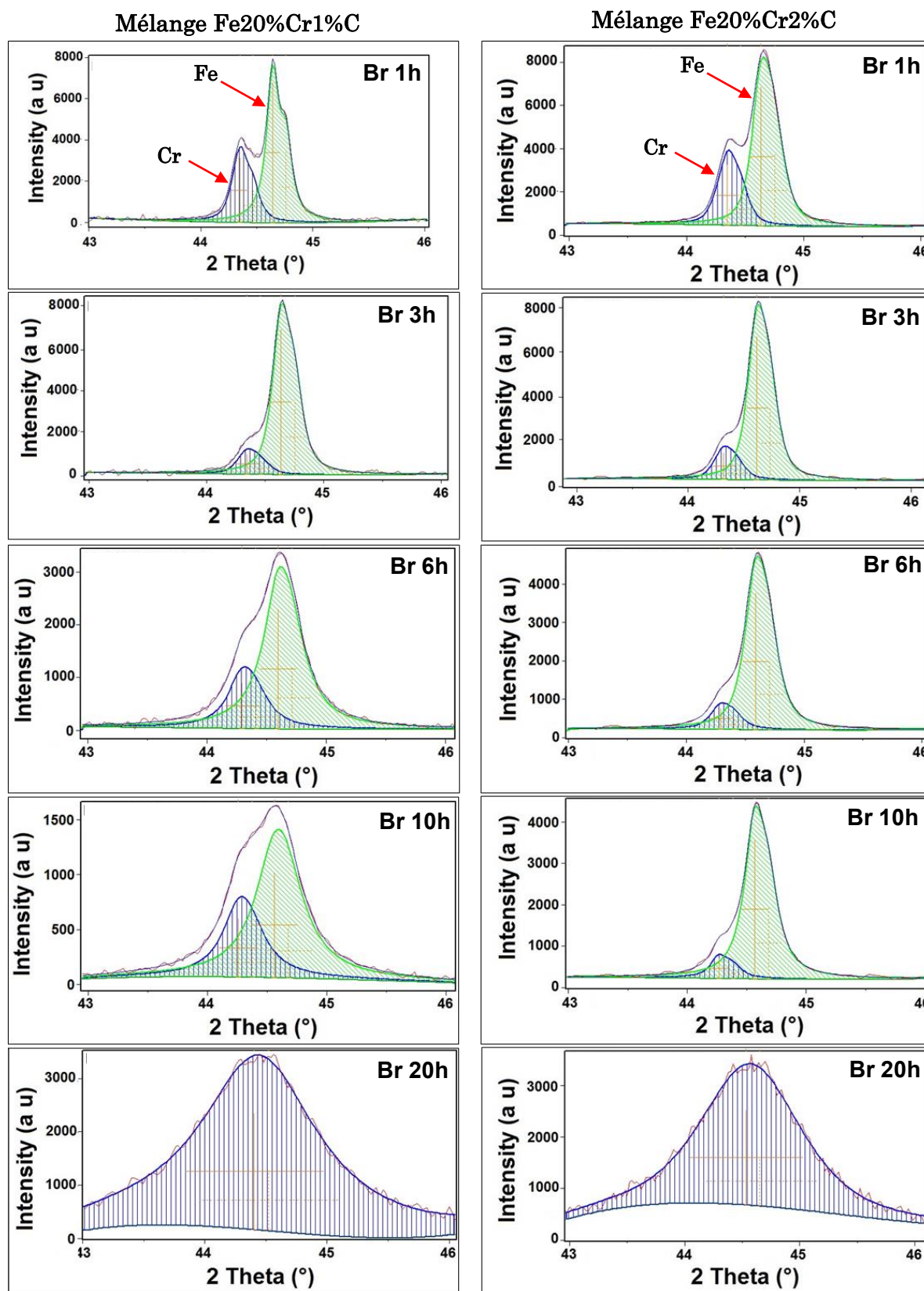
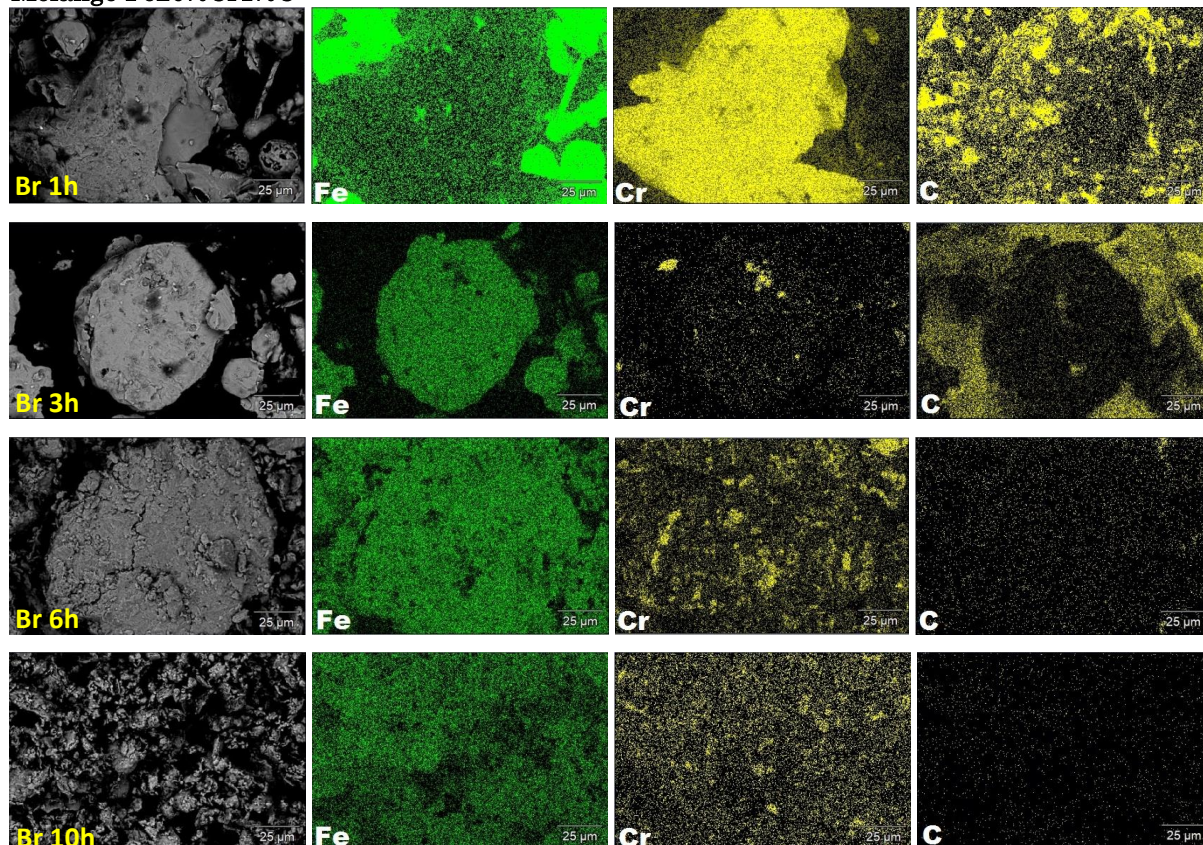


Figure IV.16 Déconvolution du pic (110) du fer et celui du chrome en fonction de la durée du broyage.

### IV.2.1.3.3. Microanalyses EDS X.

Pour suivre la répartition des éléments chimiques dans les mélanges au cours du broyage, des cartographies ont été réalisées sur ces mélanges broyés pendant des durées allant de 1 heure à 10 heures. Ces cartographies ont permis d'avoir les répartitions des éléments Fe, Cr et C sur une région prédéfinie de l'échantillon. Les résultats obtenus (figure IV.17) montrent que pour les deux mélanges (Fe20%Cr1%C et Fe20%Cr2%C) la répartition des trois éléments chimique évolue avec l'augmentation de la durée du broyage. En effet, le fer, chrome et carbone sont repartis d'une manière aléatoire aux premières heures de broyage puisque des régions riches en ces éléments sont apparues. Plus la durée du broyage augmente, la distribution devient de plus en plus homogène ce qui témoigne de la tendance à la formation d'une solution solide de Cr et C dans le fer. Ces résultats concordent avec les analyses par DRX qui ont montré que la solution solide a tendance à être complète à partir de 10 heures de broyage.

#### Mélange Fe20%Cr1%C



## Mélange Fe20%Cr2%C

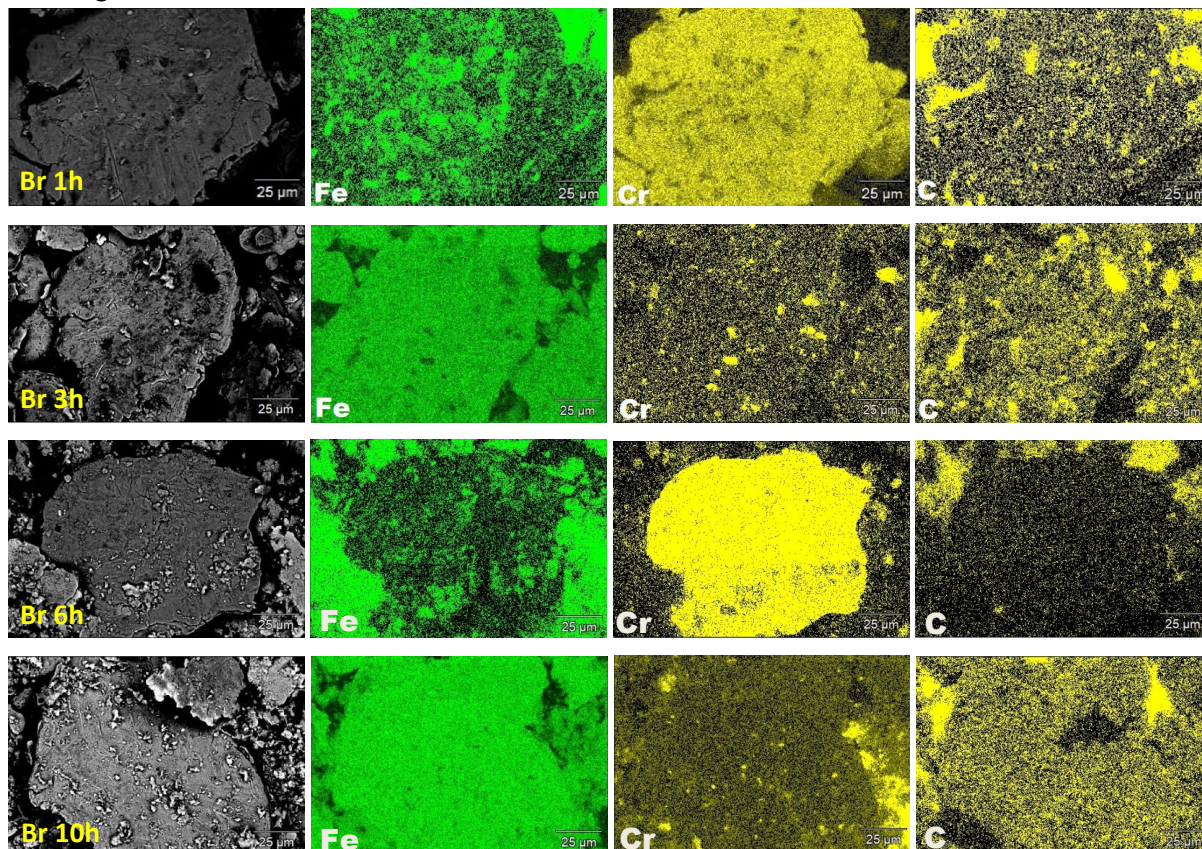
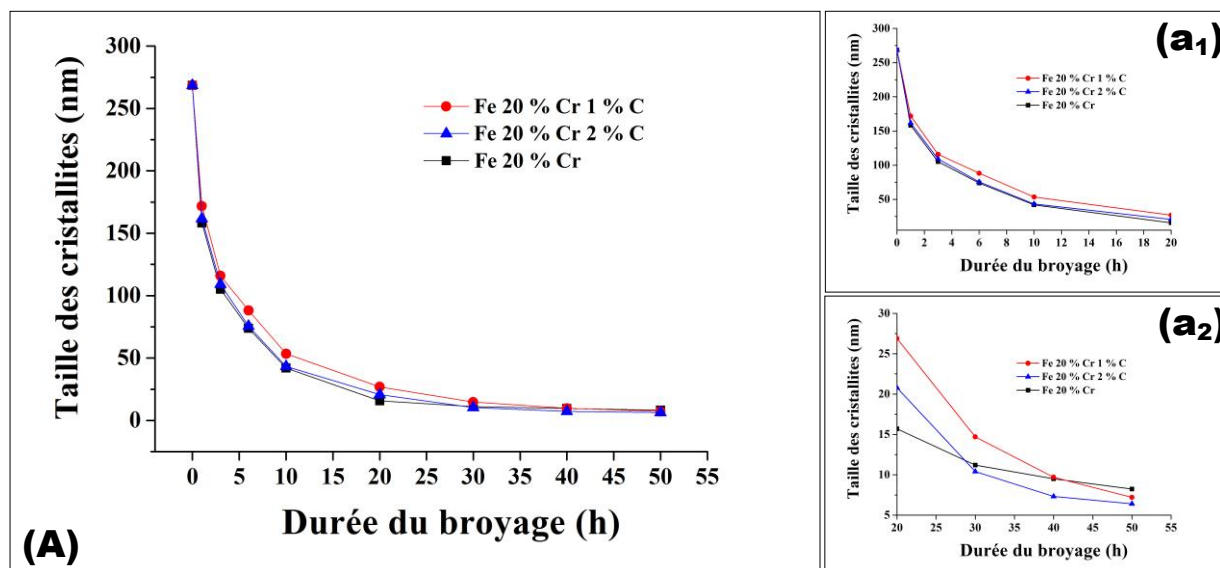


Figure. IV.17. Cartographies X des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.

## IV.2.1.3.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites

La méthode de calcul de Williamson-Hall (utilisée précédemment pour le mélange Fe20%Cr) est utilisée pour les mélanges avec ajout de 1 et 2% de graphite. La contribution instrumentale est prise en charge et tout le calcul est effectué en utilisant le logiciel High-Score.

Afin de mettre en évidence l'influence d'ajouts de carbone et de chrome sur la variation de la taille moyenne des cristallites en fonction de la durée de broyage, les résultats sont superposés à ceux obtenus précédemment pour le mélange Fe20%Cr. La figure IV.18 montre la superposition des résultats des trois mélanges.



**Figure IV.18.** Influence de la teneur en carbone sur l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la durée du broyage.

(a<sub>1</sub>) : Zoom de 0 à 20h de broyage, (a<sub>2</sub>) : Zoom de 20 à 50h de broyage

Ces courbes montrent que la taille moyenne des cristallites des trois mélanges (Fe20%CrX%C (X=1 et 2) et Fe20%Cr) diminue avec l'augmentation de la durée du broyage. Cette diminution est rapide aux premières heures de broyage et elle commence à se stabiliser à partir de 20h de broyage. Au bout de 50 heures de broyage, les valeurs de la taille moyenne des cristallites obtenues sont :

- 8,23 nm pour le mélange Fe20%Cr
- 7,21 nm pour le mélange Fe20%Cr1%C
- 6,40 nm pour le mélange Fe20%Cr2%C

Il apparaît que ces valeurs sont très proches avec une tendance à diminuer pour une forte teneur en carbone.

Le zoom réalisé entre 0 et 20h de broyage (figure IV.18.a<sub>1</sub>) montre que les allures des différentes courbes sont quasi-identiques. L'ajout de 1% de graphite n'a pas engendré une grande influence sur l'évolution de la taille des cristallites. Par contre, pour l'ajout de 2% de graphite les tailles des cristallites sont relativement plus grandes.

A partir de 20h de broyage (figure.IV.18.a<sub>2</sub>) un chevauchement des courbes est observé. En effet, dans le cas de 2% de graphite et au-delà de 30 heures de broyage la taille moyenne des cristallites devient plus faible que celle du mélange sans ajout. En revanche, dans le cas du mélange à 1% de graphite, ce

chevauchement se produit après 40 heures de broyage. Ce résultat peut être attribué à la formation de carbures dont la présence dans la matrice FeCr fait modifier l'orientation cristalline dans le grain, le divisant et réduisant sa taille en sous grain. Cette interprétation est confortée par la mise en évidence de la formation des carbures comme le montrent les diffractogrammes des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) broyés 50 heures de la figure.IV.14

#### **IV.2.1.4. Evolution de la nanostructure en fonction de la température de frittage des mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) broyés 50h**

Après 50 heures de broyage, les mélanges étudiés deviennent nanostructurés. En effet, les tailles moyennes des cristallites atteignent 7,21 nm pour le mélange à 1%C et 6,40 nm pour le mélange à 2% de graphite. Afin d'étudier l'effet de la température sur l'évolution de l'aspect nanostructural des deux mélanges, des traitements thermiques de frittage ont été réalisés à 1100, 1200 et 1300°C. Ce traitement thermique est réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Après frittage, les produits obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X et soumis à des observations par microscopie électronique à balayage.

##### **IV.2.1.4.1. Analyse des échantillons frittés par DRX**

Les produits frittés ont été préparés et analysés par diffraction des rayons X. Le protocole de préparation et les paramètres d'analyses sont précisés dans techniques expérimentales (Chapitre III).

Les diffractogrammes superposés à ceux des mélanges bruts de broyage (non frittés) sont représentés sur la figure IV.19.

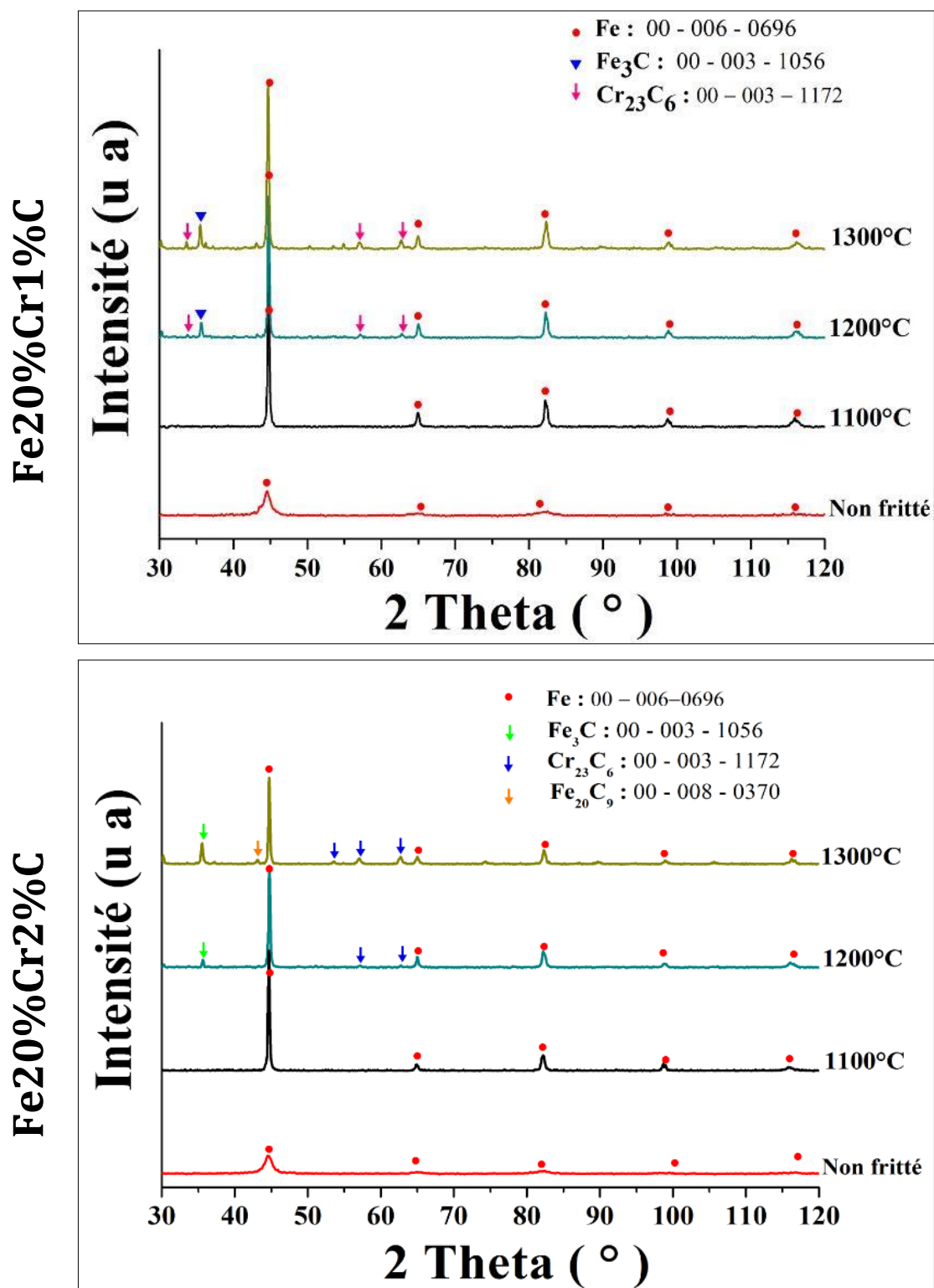


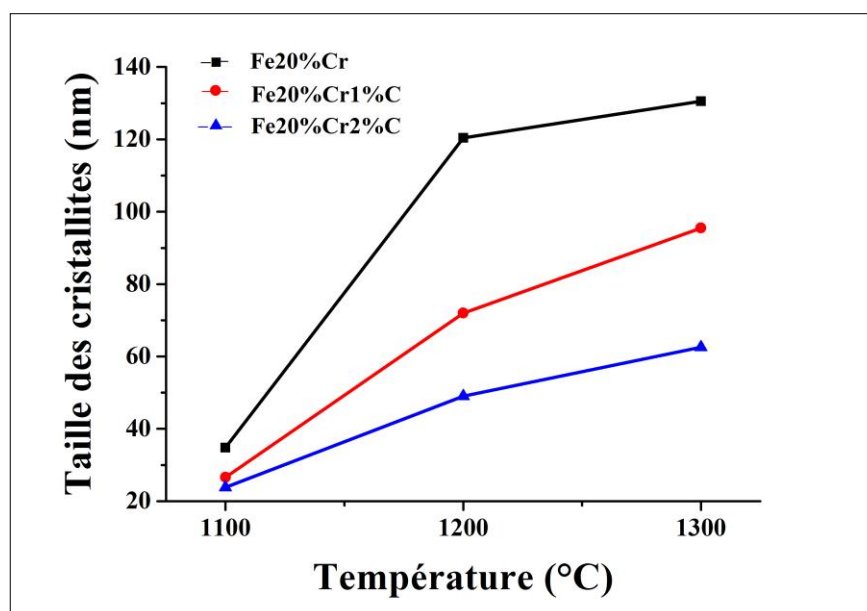
Figure IV.19. Influence du carbone sur les diffractogrammes en fonction de la température de frittage

Les résultats DRX révèlent des pics de diffraction du fer (solution solide  $\alpha$ ) et mettent en évidence des pics relatifs aux carbures de fer et de chrome. En effet, dans le mélange à 1% de carbone, fritté à 1200°C et 1300°C, les carbures  $\text{Fe}_3\text{C}$  et

$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ont été identifiés. En plus de ces carbures, un autre carbure de type  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  a été identifié pour le mélange à 2% de carbone. Il apparaît que l'intensité des pics de ces carbures augmente avec la température de frittage ce qui témoigne d'une augmentation de la quantité de ces carbures à plus haute température de frittage. Ces carbures sont connus pour leur excellente stabilité à haute température [20,21] et leurs propriétés mécaniques intéressantes.

#### IV.2.1.4.2. Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de frittage.

Après analyse par diffraction des rayons X des échantillons frittés à 1100, 1200 et 1300°C, des calculs de la taille moyenne des cristallites ont été effectués en tenant compte de la contribution instrumentale aux élargissements des pics de diffraction et en utilisant la méthode de Williamson-Hall. Afin d'étudier l'influence de la température de frittage et les ajouts sur l'évolution de la nanostructure des différents mélanges, les résultats obtenus sont superposés représentés sur la figure IV.20.



**Figure IV.20.** Influence de la teneur en carbone sur la stabilité de la nanostructure des mélanges  $\text{Fe}_{20}\text{CrX}\% \text{C}$  ( $X=0, 1$  et  $2$ ) frittés à de différentes températures.

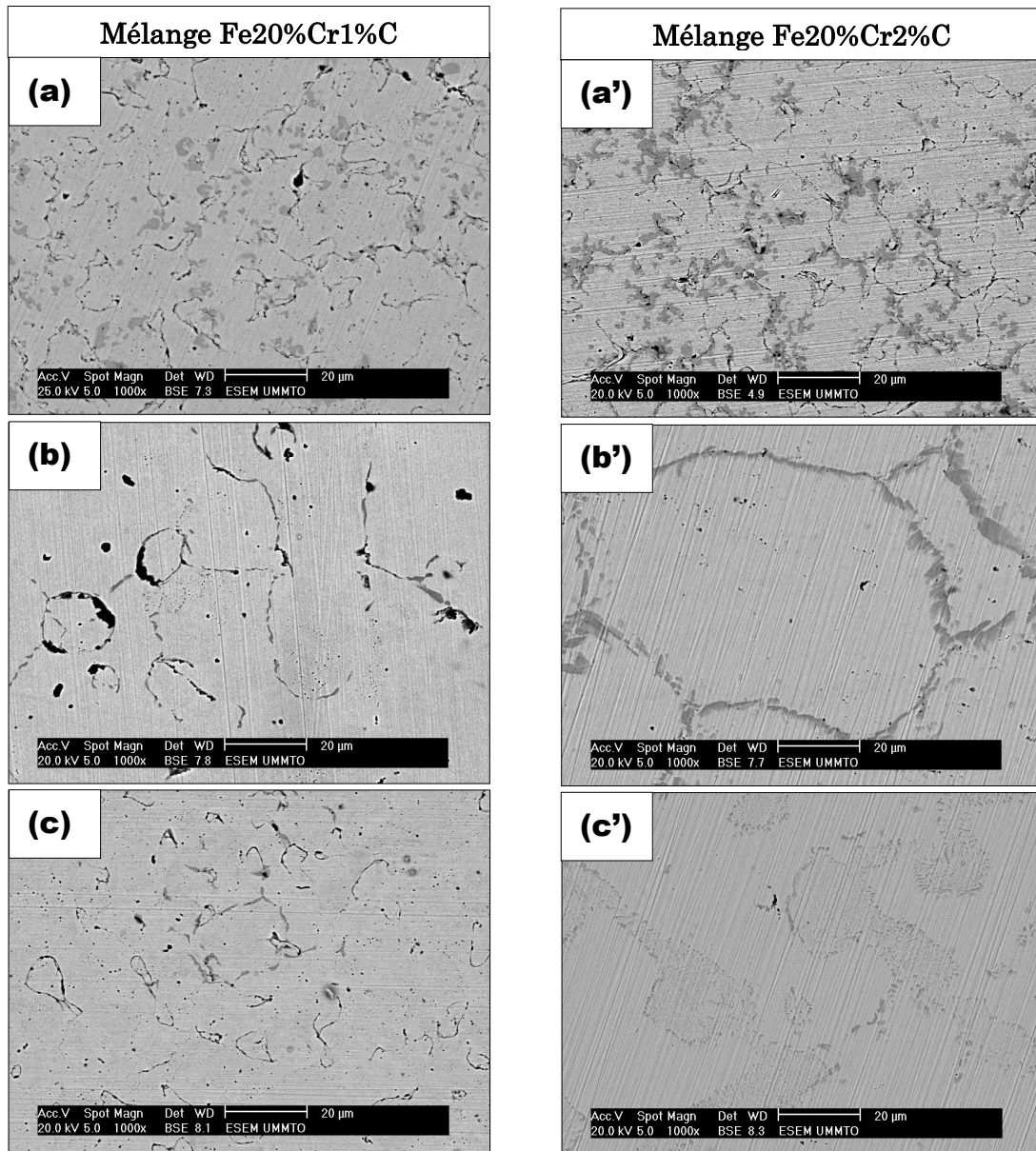
Les résultats de calcul de la taille moyenne des cristallites montrent une augmentation graduelle de celle-ci avec l'élévation de la température de frittage.

Il apparait que plus la teneur en carbone est élevée plus la nanostructure du fritté est conservée. On remarque, en effet, que le mélange sans ajout de carbone (Fe20%Cr) perd son aspect nanostructural à partir de 1200°C et atteint des cristallites de 130nm à 1300°C. En revanche, les deux mélanges à 1 et 2% de carbone présentent, après frittage à 1300°C, des tailles de cristallites de 95 et 62 nm respectivement. Ce résultats est expliqué par la formation des carbures de fer et de chrome ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_{20}\text{C}_9$ , mis en évidence par DRX) qui ségrégent aux joints et sous-joints de grains et ralentissent en conséquence la croissance de la taille des cristallites. Ces phases jouent ainsi le rôle d'inhibiteurs de croissance cristalline et stabilisent la nanostructure. De plus, la dureté élevée de ces carbures améliore les caractéristiques de résistance du matériau fritté.

#### IV.2.1.4.3. Caractérisation microstructurale des frittés par MEB

Afin de visualiser la microstructure des mélanges à 1 et 2% de graphite, des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées. Des images en électrons rétrodiffusés et avec des grossissements de 1000 X ont été enregistrées et représentées sur la figure IV.21.

Ces images montrent l'évolution de la microstructure en fonction de la température de frittage et de l'ajout de carbone. Nous constatons que, pour les deux mélanges, les grains ont tendance à grossir avec l'élévation de la température du frittage. Les images prises en électrons rétrodiffusés révèlent un contraste chimique au voisinage des joints de grains ce qui est probablement dû à la précipitation de phases carburiques (identifiés par DRX) aux joints de grains des deux mélanges.



**Figure IV.21.** Images MEB des deux mélanges Fe20%CrX%C (X=1 et 2) en fonction de la température de frittage  
(a) (a') :1100°C, (b) (b') : 1200°C et (c) (c') :1300°C

## IV.2.2. Effet de l'ajout de zirconium sur la stabilité de la nanostructure du mélange Fe20%Cr

Dans cette partie, nous traitons les résultats portant sur l'influence de l'ajout de 1 et 2% de zirconium sur la stabilité de la nanostructure du mélange Fe20%Cr élaboré par broyage mécanique à haute énergie. Pour rappel, ces mélanges ont été élaborés avec les mêmes paramètres expérimentaux que les cas Fe20%Cr avec 1 et 2% de graphite. Il est donc question de broyage à haute énergie des mélanges Fe20%Cr avec ajout de 1 et 2% Zr pendant de différentes durées et étudier l'influence de la durée du broyage sur l'aspect structural et microstructural des mélanges. Dans une seconde étape, il est question d'étudier les résultats obtenus selon le pourcentage de Zr. Enfin, nous nous intéresserons à l'évolution de la nanostructure au cours du frittage et ce à différentes températures. Une étude comparative de la stabilité de la nanostructure sera menée sur les mélanges à ajout de graphite et de zirconium après frittage à différentes températures.

### IV.2.2.1. Evolution de la microstructure des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.

Afin d'obtenir une nanostructure, les deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2%) ont été broyés pendant des durées de 1h, 3h, 6h, 10h, 20h et 50h. Les poudres obtenues ont été caractérisées, par microscopie électronique à balayage. Des images en électrons secondaires ont été enregistrées et représentées sur la figure IV.22. Ces images mettent en évidence l'évolution de la morphologie des particules avec la durée du broyage. Il apparait globalement que la taille des particules des mélanges broyés diminue graduellement avec l'augmentation de la durée de broyage. Des formes aplaties des particules sont mises en évidence dans les cas des mélanges broyés pendant des durées allant de 1 à 10 heures. Cette morphologie de particules broyées est caractéristique des poudres métalliques ductiles. En effet, l'énergie du broyage engendre des déformations plastiques des particules jusqu'à une durée de 10 heures. Au-delà de cette durée, les particules, fortement écrouies, finissent par subir des ruptures donnant naissance à des grains plus fins qui s'agglutinent à nouveau pour former des agglomérats plus volumineux.

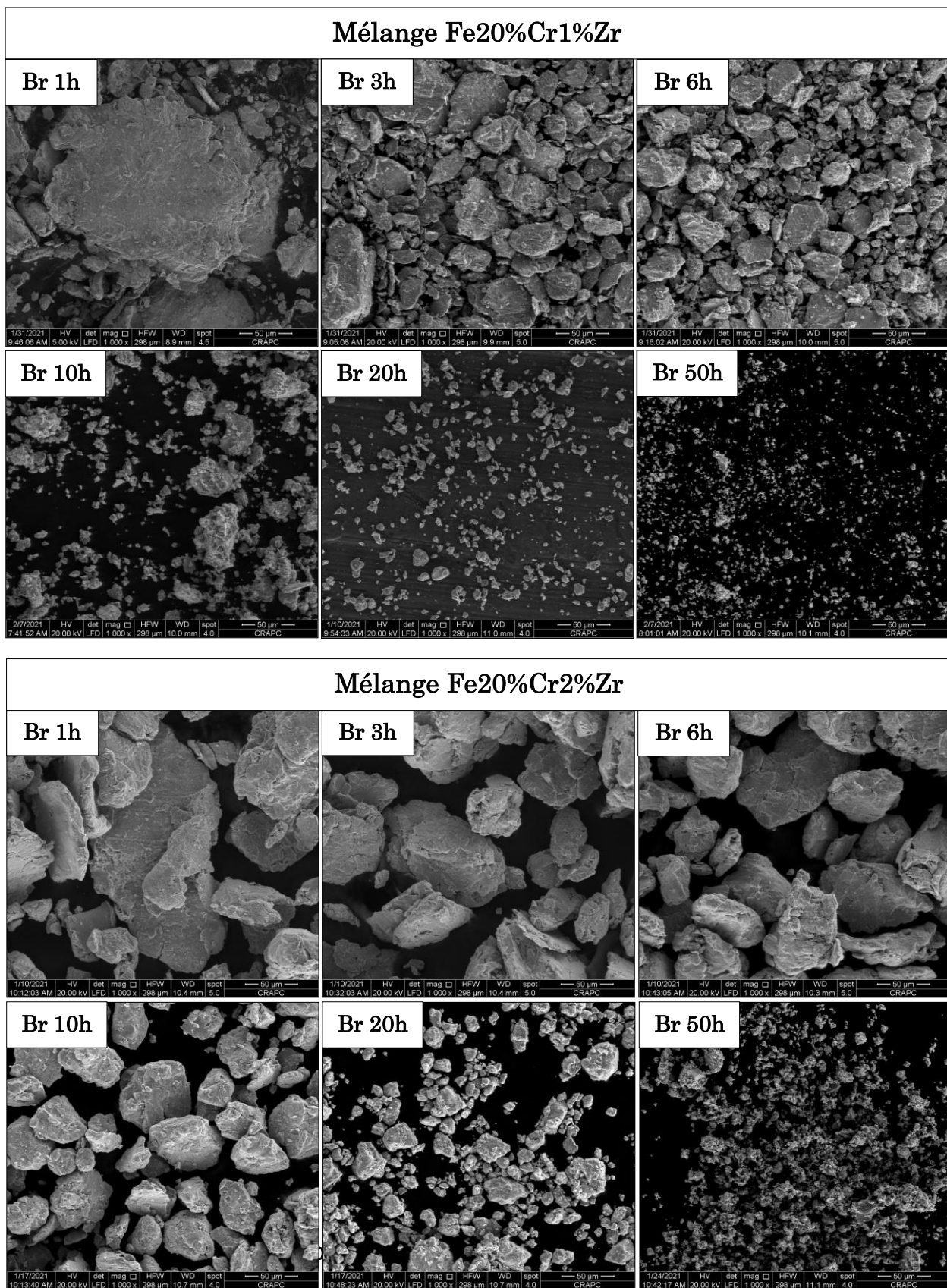
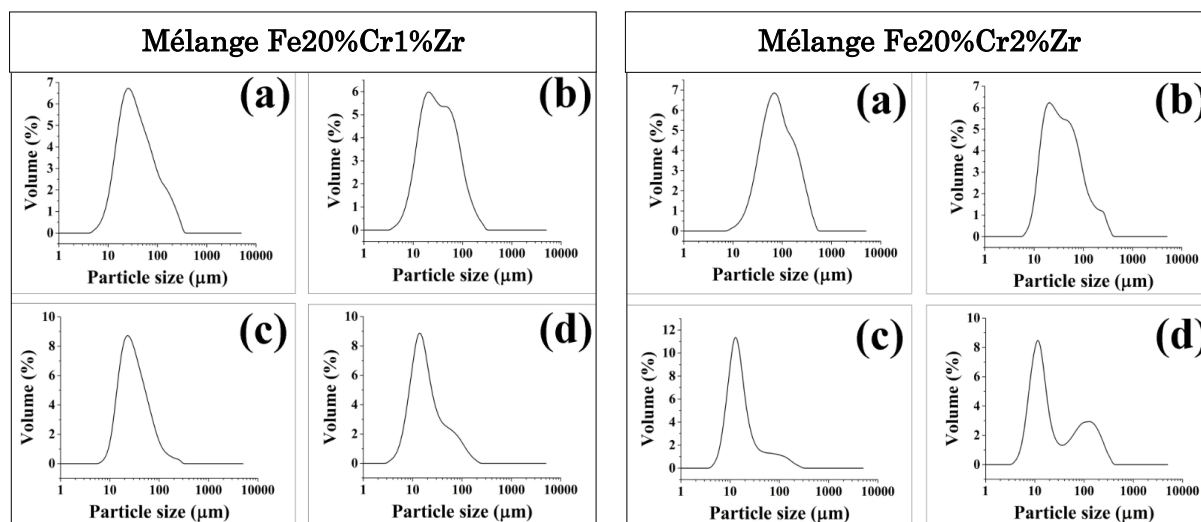


Figure IV.22. Evolution de la microstructure des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.

Pour mieux suivre l'évolution de la taille des particules des deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) broyés en fonction de la durée de broyage, des analyses granulométriques ont été réalisées sur les poudres broyées pendant 1, 6, 10 et 50 heures. Les résultats obtenus sont illustrés par les courbes de la figure IV.23 pour lesquelles les valeurs caractéristiques sont résumées dans le tableau IV.2. Les courbes de distribution granulométrique des deux mélanges avec ajout de 1 et 2% de Zr montrent une diminution de la taille des particules avec l'augmentation de la durée de broyage. Cependant, pour certaines durées, les mélanges présentent des distributions bimodales et trimodales. Des épaulements apparaissent sur les courbes granulométriques à des tailles supérieures à 100 $\mu$ m. Ces épaulements traduisent en effet les agglutinements de petites particules et la formation des agglomérats volumineux mis en évidence t par imagerie MEB. De plus, nous constatons une diminution continue des valeurs modales des distributions granulométriques avec l'augmentation de la durée de broyage. Dans le cas des mélanges avec 1%Zr, cette évolution commence de 25 $\mu$ m, obtenue après 1h de broyage, pour atteindre 10 $\mu$ m au bout de 50h. Cette évolution est différente dans le cas du 2% pour lequel la valeur modale obtenue après 1h de broyage est de 70  $\mu$ m. Cette valeur modale diminue de manière plus prononcée et atteint 10  $\mu$ m au bout de 50h de broyage. Le mécanisme de broyage étant une suite d'évènements simultanés de déformations continues-ruptures-soudures des particules, il semble que la présence de davantage de zirconium réduit le nombre d'évènements de soudures au détriment des ruptures pour les durées intermédiaires (après 10h de broyage).



**Figure IV.23.** Répartition granulométrique des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage. (a) : 1h, (b) : 6h, (c) : 10h et (d) : 50h

**Tableau IV.2.** Mode des distributions granulométrique et valeurs modales pour les durées de broyage 1, 6, 10 et 50h.

|                    | Broyé 1h                 | Broyé 6h                           | Broyé 10h                | Broyé 50h                |
|--------------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>Fe20%Cr1%Zr</b> | Bimodal<br>25μm et 200μm | Bimodal<br>20μm et 50μm            | Monomodal<br>22μm        | Bimodal<br>10μm et 100μm |
| <b>Fe20%Cr2%Zr</b> | Bimodal<br>70μm et 170μm | Trimodal<br>20μm, 50μm et<br>250μm | Bimodal<br>12μm et 120μm | Bimodal<br>10μm et 110μm |

#### IV.2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X

##### IV.2.2.2.1. Evolution de la nanostructure élaborée par broyage dans les deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2)

L'évolution de la nanostructure des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) au cours du broyage a été suivie par des analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les poudres broyées de 1h à 50h. Afin de pouvoir mener une étude comparative des différents mélanges, les mêmes paramètres d'analyse ont été utilisés pour tous les mélanges.

Les diffractogrammes superposés des mélanges à 1 et 2% de Zr (figure IV.24) montrent un décalage progressif des pics de diffraction du fer vers les petits angles. Ce qui révèle une augmentation graduelle du paramètre de maille du Fe. Par ailleurs, les pics de diffraction du zirconium disparaissent dès les premières heures de broyage. Ce qui est dû à la diffusion des atomes de zirconium dans le réseau cristallin du fer, sous l'effet de l'énergie du broyage mécanique. Les zooms effectués sur le pic (110) du fer, pour les deux mélanges (1 et 2% de Zr), montrent que l'intensité du pic de diffraction du chrome diminue avant de s'annihiler complètement après 10h de broyage. Idem, ce résultat peut s'expliquer par une interdiffusion progressive des atomes de chrome dans le réseau cristallin du fer et vice-versa. Ce qui aboutit à la formation d'une solution solide de substitution  $\alpha$  de chrome et/ou de zirconium dans le fer. Par ailleurs, un élargissement des pics de diffraction du fer ainsi qu'une diminution de leurs intensités sont enregistrés avec l'augmentation de la durée de broyage. Ce résultat est attribué aux effets conjugués de la réduction de la taille moyenne des cristallites et l'augmentation des taux de microdéformations engendrées par les déformations intenses et successives des particules lors du broyage.

Par ailleurs, la disparition du pic du chrome après 10 heures de broyage montre que la solution solide commence à devenir complète à partir de cette durée comme le montre la figure IV.24.

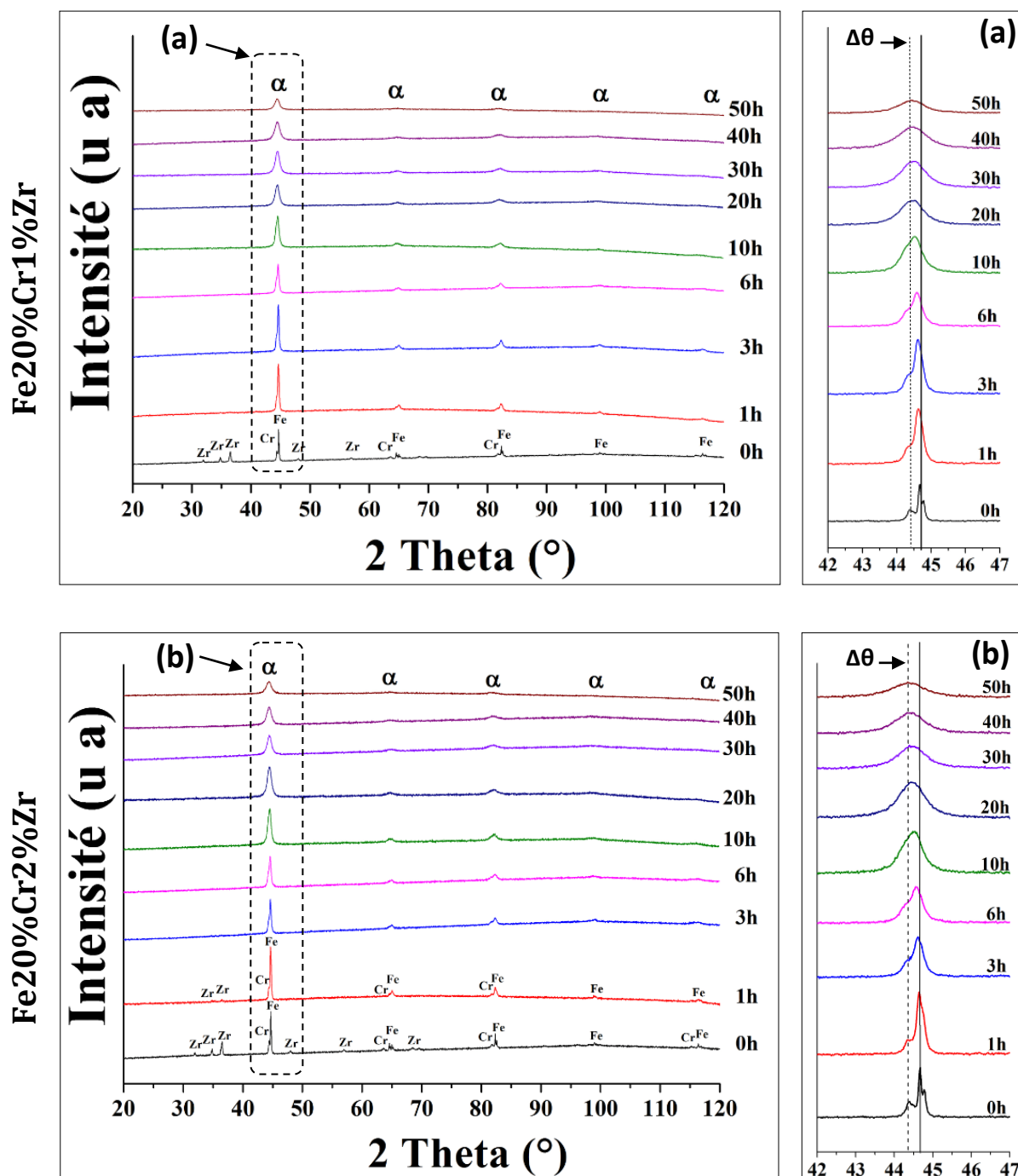
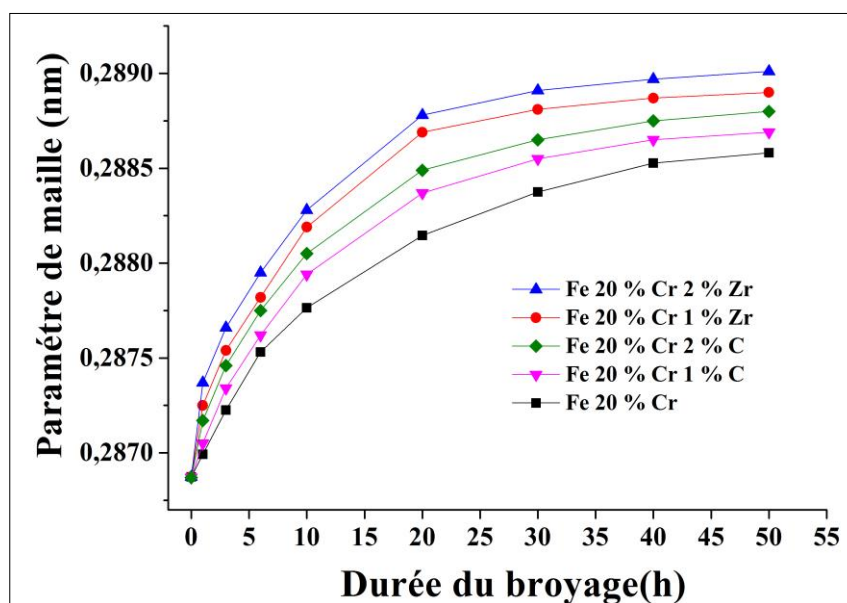


Figure IV.24. Diffractogrammes des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée de broyage et zoom du pic le plus intense (110) du Fe.

#### IV.2.2.2.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée du Broyage

Pour évaluer l'influence de l'ajout de zirconium, le paramètre de maille du fer est calculé en fonction de la durée de broyage et du pourcentage d'ajout de zirconium en utilisant la même relation appliquée précédemment dans le cas des

mélanges avec et sans ajout du carbone. Les résultats obtenus sont superposés à ceux des mélanges avec et sans ajout de carbone et représentés sur la figure.IV.25.

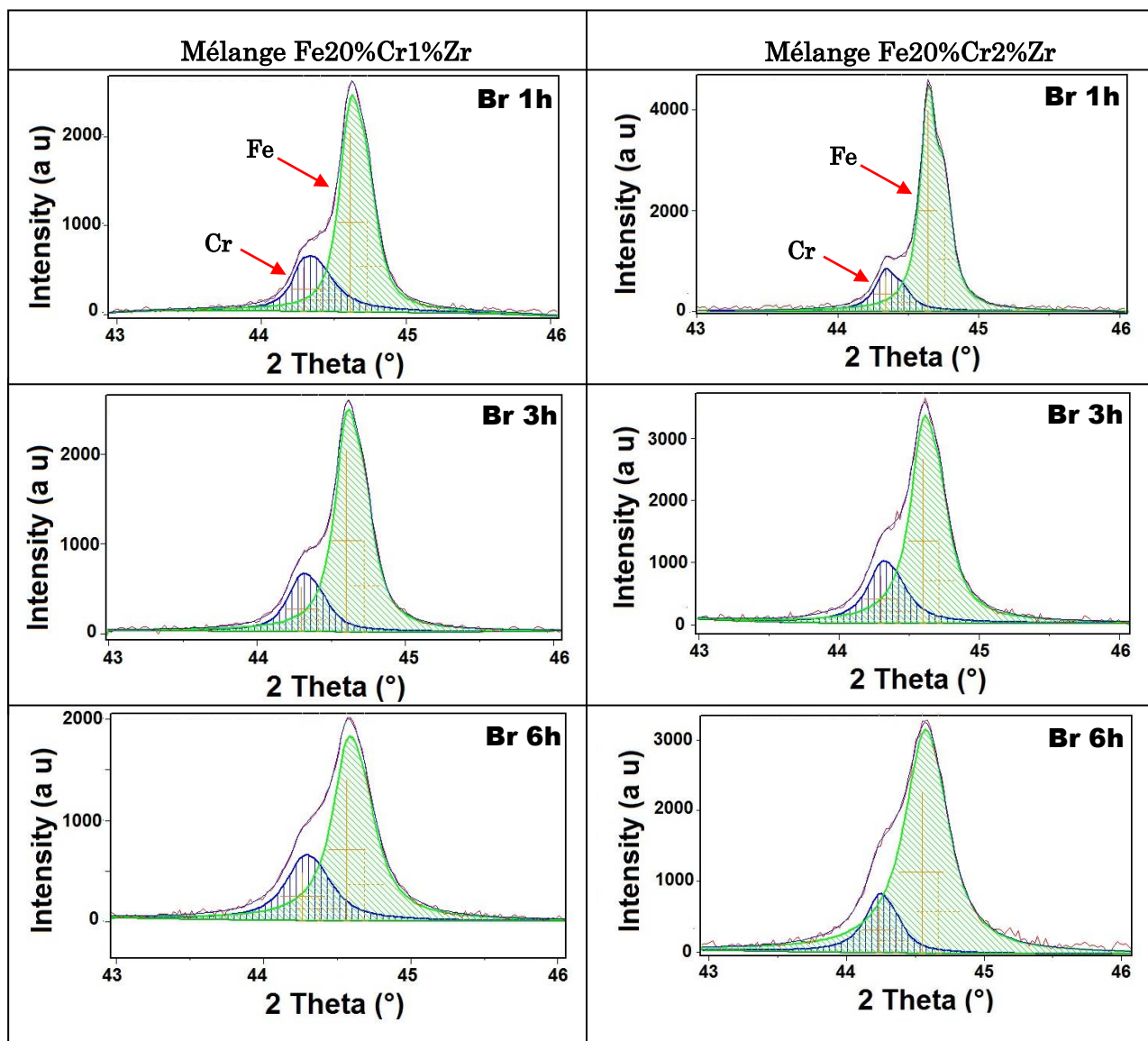


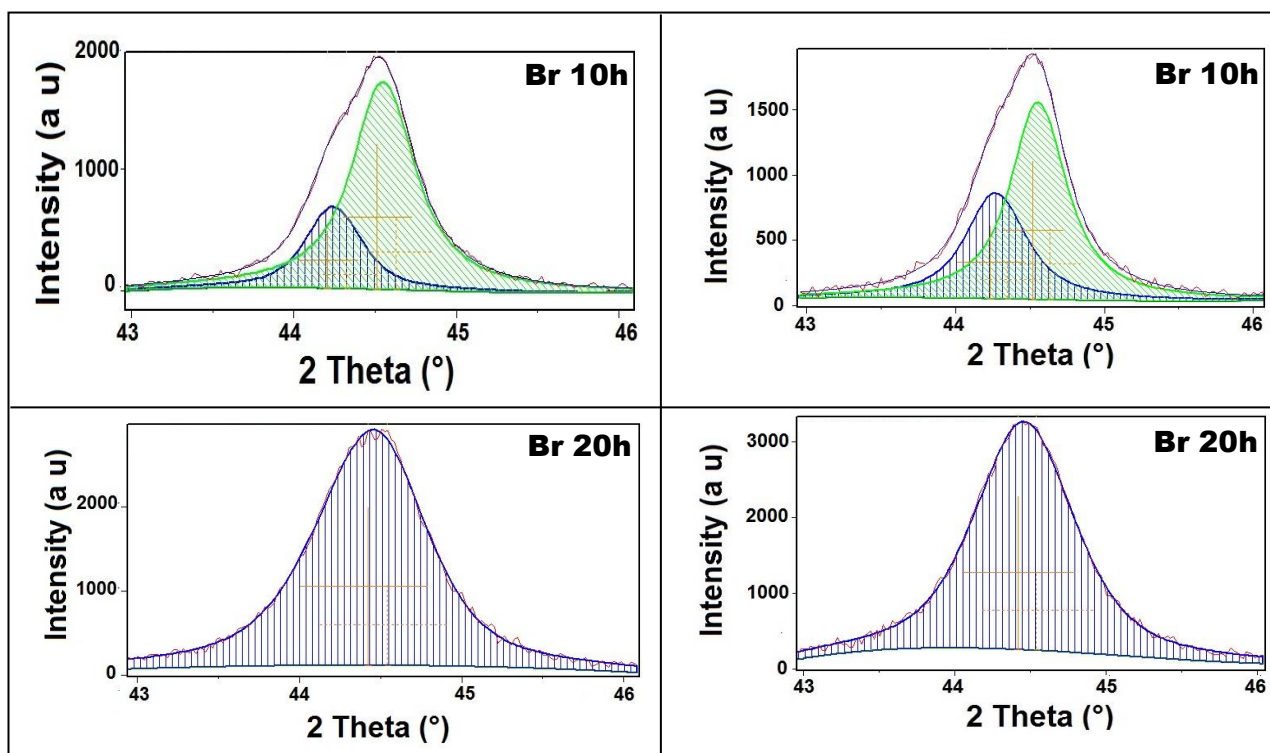
**Figure IV.25.** Influence des ajouts de carbone et de zirconium sur l'évolution du paramètre de maille du fer des mélanges broyés.

Ces résultats montrent que le mélange avec ajout de Zr présente un paramètre de maille du fer relativement plus élevé que dans le cas des autres mélanges (sans ajout et avec ajout de 1 et 2% de C). Ceci est dû au fait que le diamètre atomique du zirconium est plus grand que celui du chrome et du carbone. La dissolution simultanée du zirconium et du chrome dans le réseau du fer engendre une perturbation plus importante de ce dernier et, par conséquent, une augmentation de son paramètre de maille, relativement plus prononcée [22-24]. En effet, il se pourrait que la présence de zirconium soit un facteur favorisant davantage l'augmentation du paramètre de maille en raison de l'effet stérique de cet atome en substitution dans le réseau du fer. Il est à signaler que l'augmentation du paramètre de maille du fer est très rapide dans les premières heures de broyage mais commence à ralentir à partir de 10 heures de broyage. Ceci s'explique par une diffusion rapide des atomes de Zr et Cr dans le réseau cristallin du fer, aux premières heures de broyage, pour former des solutions solides de substitution de Cr et Zr dans le fer. A partir de 10 heures de broyage,

le réseau cristallin du fer commence à se saturer pour approcher la solubilité limite au bout de 50 heures de broyage.

Pour suivre les étapes de formation des solutions solides de Cr et/ou Zr dans le fer, une déconvolution du pic de diffraction le plus intense (110) est réalisée comme illustré sur la figure IV.26. Cette déconvolution montre que la séparation des pics de diffraction est nette jusqu'aux durées de broyage voisines de 20 heures. Ceci confirme que la solution solide commence à devenir saturée entre 10 et 20 heures de broyage.



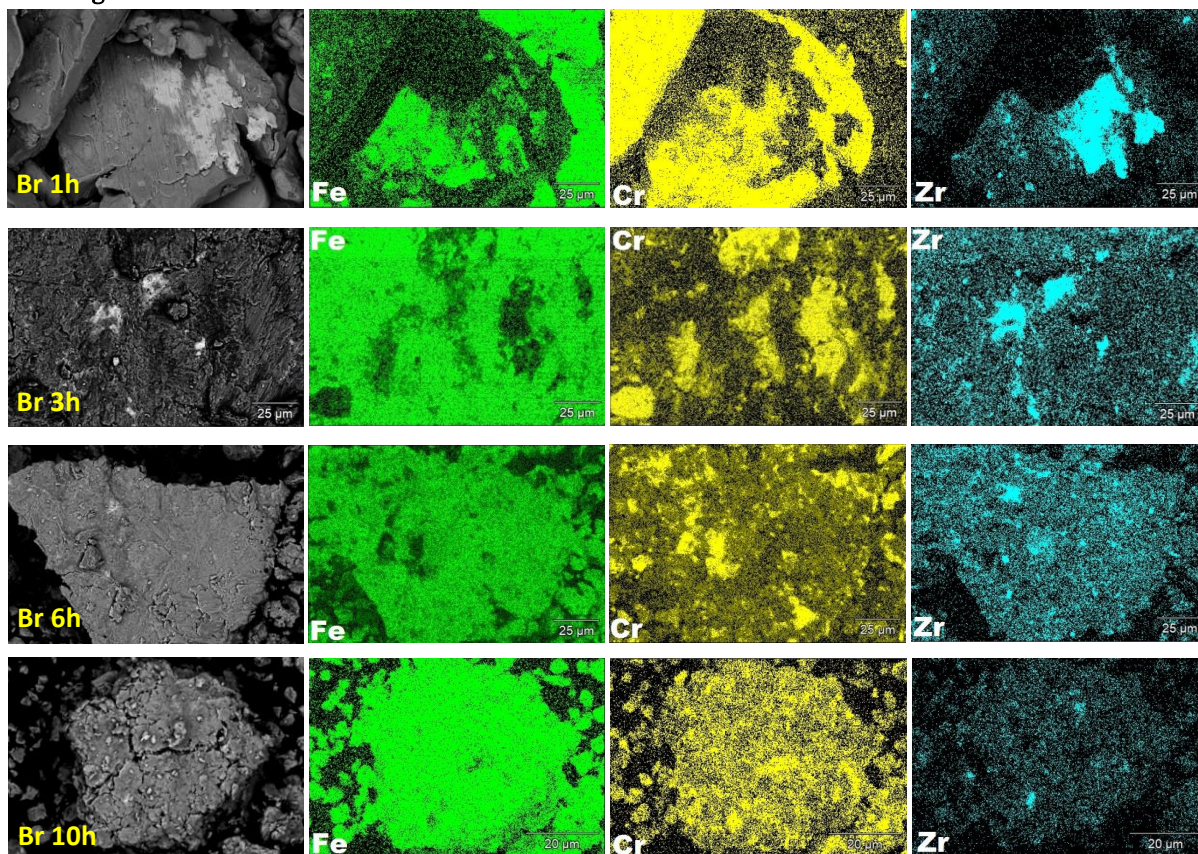


**Figure IV.26.** Déconvolution du pic (110) du fer et du chrome en fonction de la durée du broyage.

#### IV.2.2.2.3. Microanalyse EDS X

Des cartographies X ont été réalisées sur les particules de poudre, bien aplaties sur le porte échantillon, des deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) broyés pendant 1, 3, 6 et 10h. Ces cartographies permettent de suivre la répartition du Cr et du Zr lors de la formation de la solution solide au cours du broyage. Les résultats, représentés sur la figure IV.27, montrent une répartition inhomogène des éléments chimiques Fe, Cr et Zr aux premières heures de broyage, avec des zones à fortes concentrations en un seul élément, mais qui devient de plus en plus homogène avec l'augmentation de la durée du broyage. A partir de 10 heures de broyage, les régions analysées montrent que les éléments chimiques Fe, Cr et Zr occupent les mêmes zones de l'échantillon. Ce qui prouve l'inter-diffusion de ces éléments et témoigne du début de la formation de la solution solide complète du Cr et/ou Zr dans le fer.

Mélange Fe20%Cr1%Zr



Mélange Fe20%Cr2%Zr

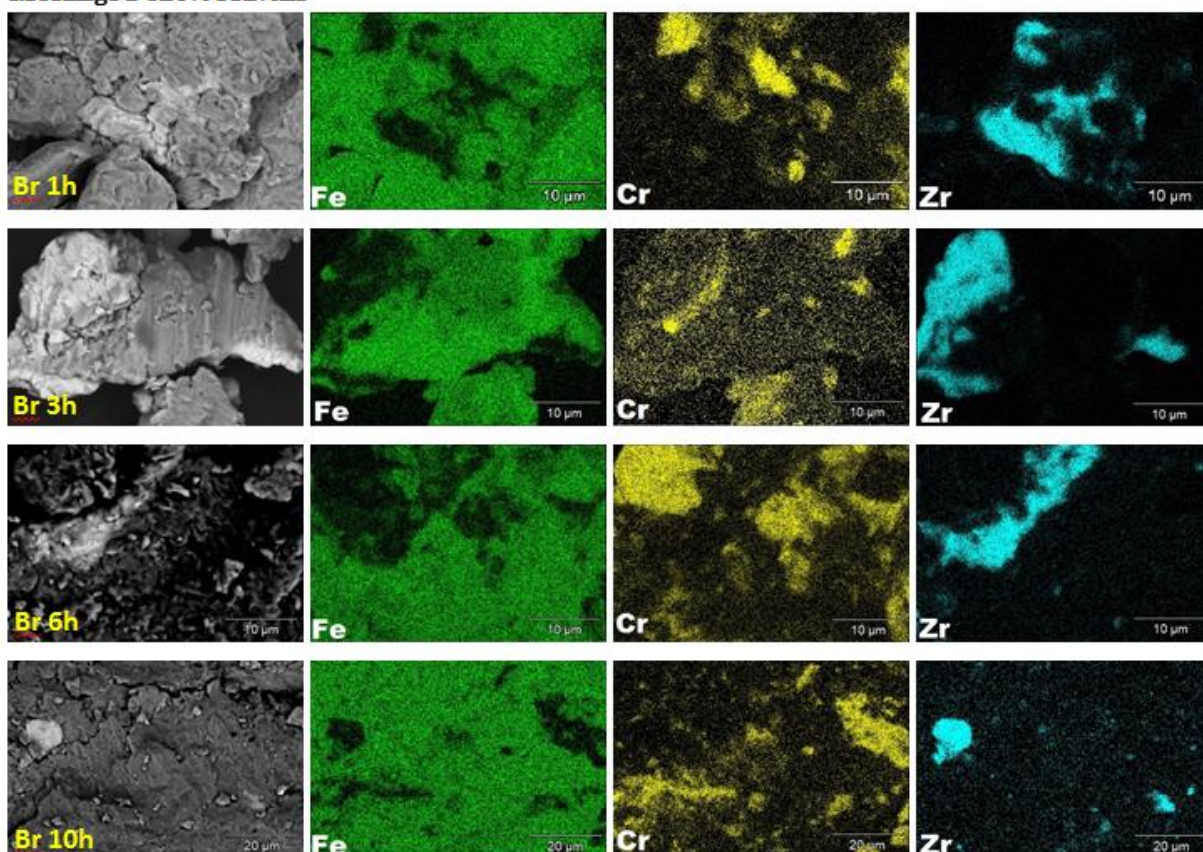
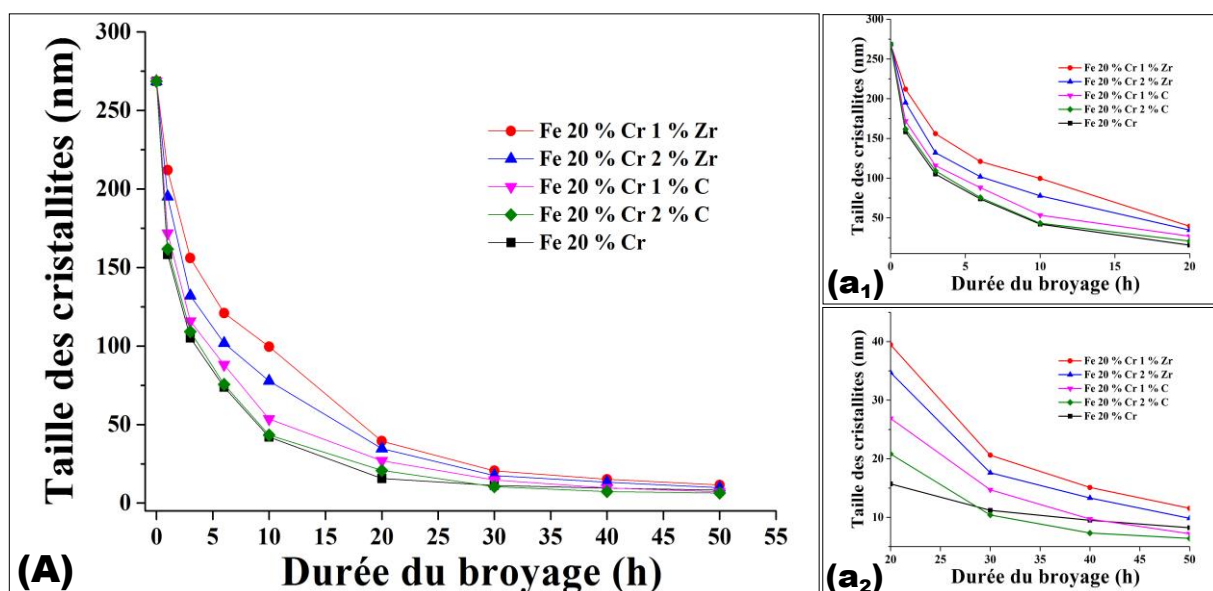


Figure. IV.27. Cartographies X des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) en fonction de la durée du broyage.

## IV.2.2.2.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites

Afin d'étudier l'effet de l'ajout de Zr sur l'évolution de la structure cristallographique du mélange Fe20%Cr, le calcul de la taille moyenne des cristallites du fer a été effectué en utilisant la méthode de Williamson-Hall en tenant compte de la contribution instrumentale. Pour permettre une comparaison des différents mélanges, les résultats obtenus sont superposés et représentés sur la figure IV.28.



**Figure. IV.28.** Evolution de la taille moyenne des cristallites au cours du broyage des mélanges Fe20%Cr, Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) et Fe20%CrX%C (X=1 et 2)  
(a<sub>1</sub>) : Zoom de 0 à 20h de broyage, (a<sub>2</sub>) : Zoom de 20 à 50h de broyage

Ces résultats révèlent une diminution de la taille des cristallites pour tous les mélanges broyés. Cette diminution est rapide aux premières heures de broyage mais tend asymptotiquement vers une valeur limite aux longues durées de broyage. Les ajouts de Zr, engendrent une réduction de la taille moyenne des cristallites comme dans le cas de l'ajout du carbone. Il apparaît cependant que l'influence du Zr est de moindre importance que celle du carbone pour chaque durée du broyage.

Notons qu'au bout de 50 heures de broyage, les tailles moyennes des cristallites obtenues pour les différents mélanges sont comme suit :

- 08,23 nm pour le mélange Fe20%Cr.

- 07,21 nm pour le mélange Fe20%Cr1%C.
- 06,40 nm pour le mélange Fe20%Cr2%C.
- 11, 54 nm pour le mélange Fe20%Cr1%Zr.
- 09,84 nm pour le mélange Fe20%Cr2%Zr.

Avec l'augmentation de la quantité du Zr dans le mélange, la taille moyenne des cristallites diminue. Il est à conclure qu'au bout de 50 heures de broyage, la nanostructure est élaborée.

#### IV.2.2.3. Evolution de la nanostructure des mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) broyés 50h en fonction de la température de frittage

Après élaboration de la nanostructure par broyage mécanique à haute énergie et afin d'étudier sa stabilité à haute température, les mélanges broyés 50 heures ont subi un traitement thermique de frittage à 1100, 1200 et 1300°C. Ce traitement est réalisé avec les mêmes paramètres appliqués aux mélanges avec et sans ajout de carbone. Les échantillons frittés ont été étudiés sur le plan structural et microstructural.

##### IV.2.2.3.1. Analyse structurale par DRX

Après préparation, les échantillons frittés ont été analysés par DRX dans les mêmes conditions expérimentales appliquées précédemment aux échantillons frittés avec ou sans ajout de carbone. Les résultats, montrés sur la figure IV.29, révèlent l'apparition des pics de diffraction relatifs à la solution solide  $\alpha$  de Cr et/ou Zr dans le fer. De plus, trois composés ont été identifiés conformément à leurs fiches dont les numéros sont portés ci-dessous.

- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ICSD : 98-016-7278
- Fe<sub>2</sub>Zr : COD : 98-010-3717
- FeZr<sub>2</sub> : COD : 98-063-4145

Nous constatons que l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apparaît à partir de 1100°C pendant que les intermétalliques Fe<sub>2</sub>Zr et FeZr<sub>2</sub> commencent à se former à partir de 1200°C. Il est à noter que la formation de l'intermétallique Fe<sub>2</sub>Zr a été également constatée par Muthaiah et al [9] mais à partir de 600°C, et ce dans leur étude des mélanges FeX%Cr1%Zr (X=7 et 15). Ces auteurs ont remarqué que

cet intermétallique a persisté même à haute température (1200°C). Par ailleurs, et concernant la formation de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , il est intéressant de prédire une meilleure stabilité de la nanostructure à haute température puisque cet oxyde (la chromite  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) présente une excellente stabilité thermique et chimique en milieux agressifs et à haute température.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  : ICSD : 98-016-7278,  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  : COD : 98-010-3717

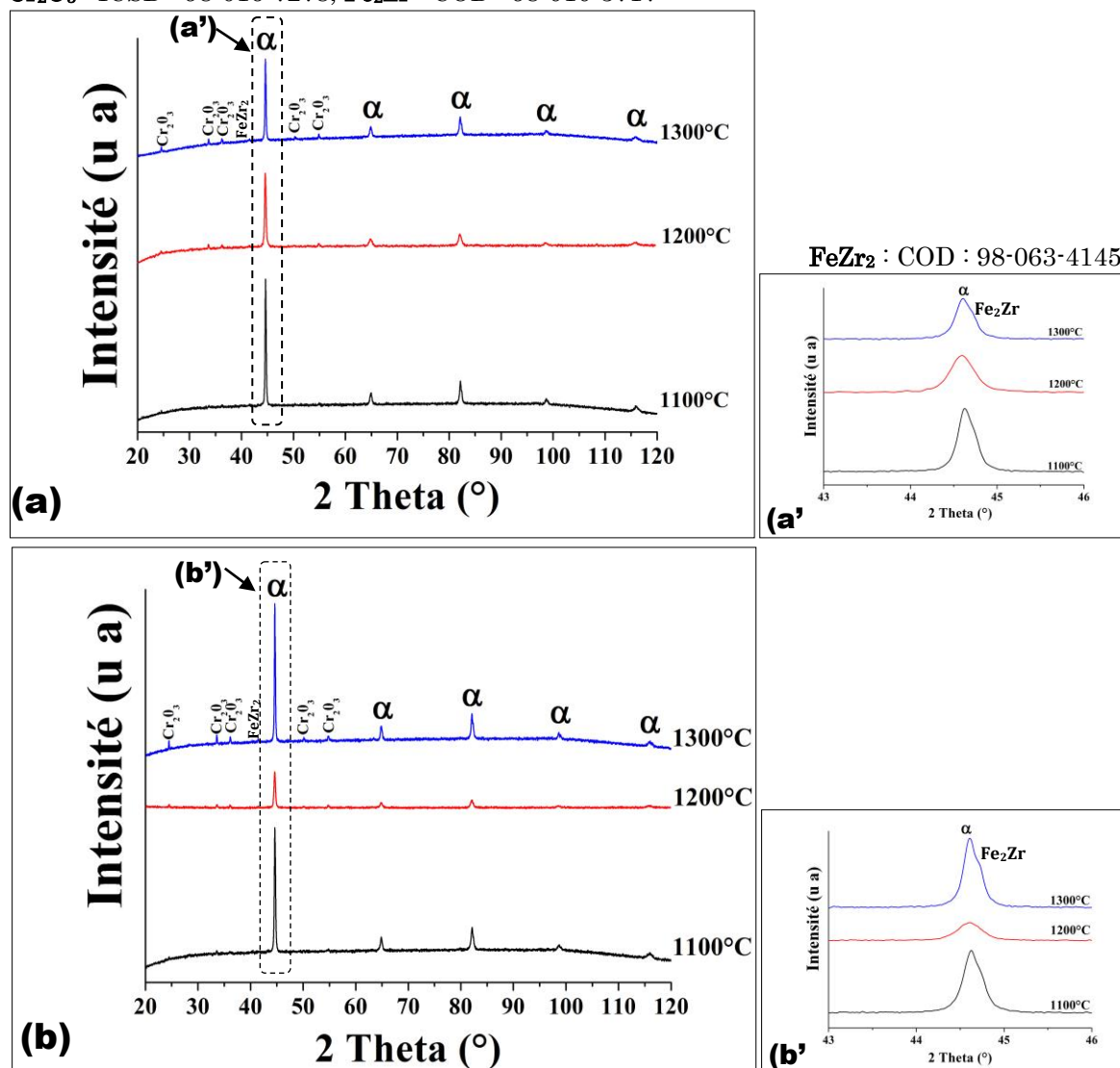
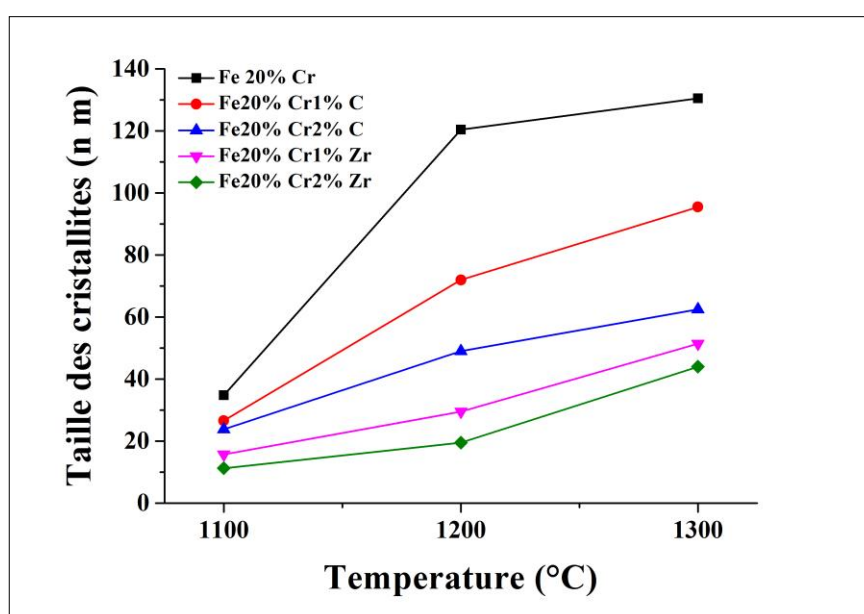


Figure IV.29. Diffractogrammes des mélanges en fonction de la température de frittage (a) : Fe20%Cr1%Zr, (b) : Fe20%Cr2%Zr, (a') et (b') : zoom du pic (110)

### IV.2.2.3.2. Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de frittage.

Pour mettre en évidence l'influence de la teneur en zirconium sur la stabilité de la nanostructure des mélanges frittés à 1100, 1200 et 1300°C, les calculs de la taille des cristallites ont été effectués comme décrit précédemment. La figure IV.30 montre une superposition des courbes de variation des tailles moyennes des cristallites des mélanges étudiés.

Cette figure permet de mettre en relief, en même temps, l'effet du Zr et du C sur l'évolution de la nanostructure avec la température de frittage.



**Figure IV.30.** Influence des ajouts de zirconium et de carbone sur l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de frittage des mélanges Fe20%Cr, Fe20%CrX%C (X=0, 1 et 2) et Fe20%CrX%Zr (X=0, 1 et 2)

Ces résultats montrent que l'élévation de la température de frittage engendre une augmentation de la taille moyenne des cristallites des différents mélanges (avec et sans ajouts de Zr et C). Cette augmentation est relativement plus importante dans le cas du mélange Fe20%Cr.

Il est à noter que l'ajout de zirconium ou de carbone permet de maintenir une taille nanométrique des cristallites aux trois températures de frittage. L'ajout de 2 % de C permet de maintenir la nanostructure même pour un frittage à 1300°C tandis que pour le mélange à 1%C, la taille des cristallites remonte au voisinage de 100nm après frittage à cette température. Ce résultat montre l'importance du

zirconium qui permet d'obtenir un produit fritté, nanostructuré (cristallites au voisinage de 40 à 50 nm) pour un fritté à 1300°C.

Des résultats comparables ont été rapportés par Muthaiah et al [9] qui ont étudié l'effet de la température de traitement thermique sur l'évolution de la nanostructure des mélanges Fe7%CrX%Zr et Fe15%CrX%Zr (X=0, 0.25, 0.5 et 1 % atomique). Saber et al [7] ont remarqué que l'ajout de 1, 2 et 4% atomique de Zr dans les mélanges FeX%Cr (X= 10 et 18) ralentit d'avantage l'accroissement des cristallites.

Le maintien de la nanostructure à haute température permet d'élaborer un matériau dense et nanostructuré avec des caractéristiques spécifiques de la nanostructure.

Dans notre cas, nous constatons que l'augmentation de la teneur en zirconium jusqu'à 2 % stabilise davantage la nanostructure des mélanges après traitement de frittage à haute température.

Afin d'expliquer le mécanisme par lequel l'ajout de zirconium stabilise la nanostructure à haute température dans les mélanges Fe-Cr, plusieurs auteurs [7,9] ont suggéré deux propositions :

La première, appelée **épinglage Zener** (Zener pinning), stipule que de fines particules ou précipités d'intermétalliques  $Fe_xZr_y$  entravent le mouvement des dislocations et, par conséquent, des joints de grains. Cet épinglage, dans les mélanges Fe-Cr-Zr est efficace grâce à la formation de précipités nanométriques cohérents, finement distribués dans la matrice et aux joints de grain. Ceci ralentit considérablement les mécanismes de diffusion, et maintient en conséquence le matériau à l'état nanosructuré même après traitement à haute température. Cette description concorde bien avec l'interprétation des résultats portant augmentation de la résistance mécanique et de la stabilité thermique des matériaux nanostructurés ce qui est en accord avec la théorie des dislocations.

Dans le cas des alliages Fe-Cr-Zr, les précipités riches en Zr, formés à haute température, jouent le rôle d'épinglage Zener qui passe par quatre étapes essentielles suivantes :

- 1- **Formation de précipités riches en Zr** : À haute température, le Zr, en interaction avec le Fe, forme des précipités intermétalliques  $Fe_xZr_y$  nanométriques stables et finement dispersés dans la matrice et aux joints de grains.
- 2- **Interaction avec les dislocations** : Les précipités  $Fe_xZr_y$  constituent des obstacles aux mouvements des dislocations qui, pour se déplacer, doivent, soit les contourner ou les cisailer. Ceci nécessite une contrainte supplémentaire pour poursuivre le mouvement des dislocations (épinglage des dislocations et leur multiplication selon le mécanisme d'Orrowan).
- 3- **Interaction avec les joints de grains** : Les précipités présents aux joints de grains sont ancrés dans ces zones et entravent les mouvements atomiques par diffusion et limitent ainsi la croissance des grains (épinglage des joints de grains).
- 4- **Effet de renforcement** : L'épinglage des dislocations et des joints de grains par les précipités riches en Zr augmente la résistance mécanique et la stabilité thermique de l'alliage en durcissant la matrice (mouvement des dislocations entravé) et en retardant la croissance des grains à haute température (phénomènes de diffusion).

La seconde description, formulée par Saber et al [25], permet d'expliquer la stabilité de la nanostructure des alliages Fe-Cr-Zr à haute température. Ces auteurs suggèrent que le mécanisme de stabilisation de la nanostructure est lié à un effet thermodynamique du système basé sur le piégeage des atomes du soluté au niveau des joints de grains. Ces atomes peuvent se séparer le long des joints de grains pendant le frittage ou un traitement ultérieur à température élevée. Darling et al [26], Driver [27] et Koch et al [28] ont confirmé que la ségrégation des atomes du soluté le long du joint de grain réduit l'énergie libre de ce dernier et en conséquence une plus grande stabilité. Par ailleurs, Koch et al [29], Malow et al [30] ont rapporté que la stabilisation des alliages de Fe-Cr nanostructurés pourrait être expliquée par une approche cinétique et/ou thermodynamique en fonction de l'évolution de la phase intermétallique/solution solide au cours d'un traitement de recuit.

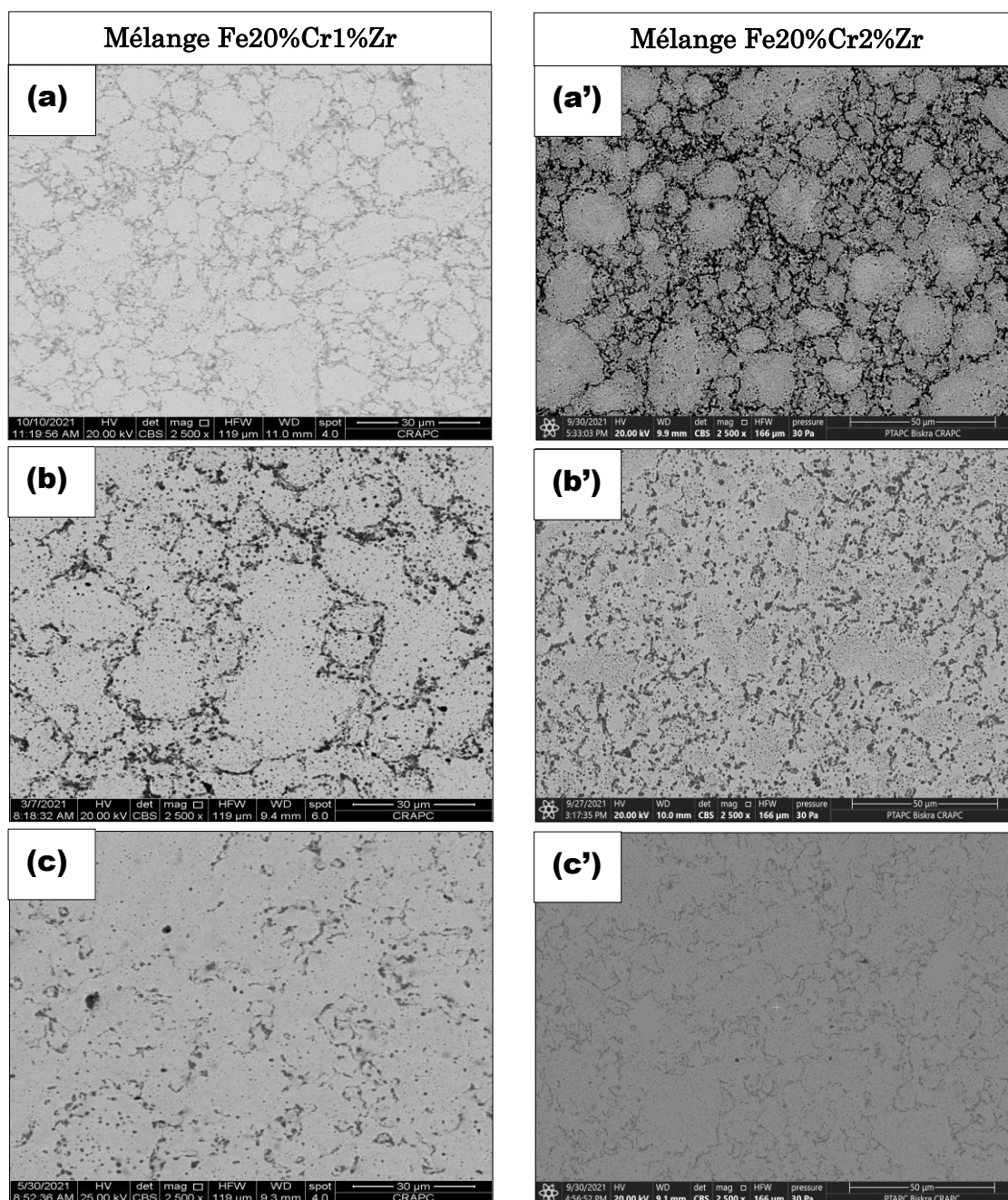
### IV.2.2.3.3. Caractérisation microstructurale des frittés par MEB

Les échantillons frittés ont été analysés par microscopie électronique à balayage et des images avec des grossissements de 2500X ont été enregistrées et représentées sur la figure IV.31.

Ces résultats montrent l'évolution de la microstructure en fonction de la température de frittage et du pourcentage du zirconium. Nous constatons que, pour les deux mélanges, les grains ont tendance à grossir avec l'élévation de la température du frittage et l'augmentation de la quantité du zirconium.

Les images prises en électrons rétrodiffusés montrent un contour des grains plus sombre que la matrice.

Ceci est attribué à la précipitation de phases légères (dont  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  révélée par DRX) aux joints de grain des deux mélanges. Étant donné que ces oxydes sont très stables à haute température, ils seraient certainement à l'origine du ralentissement du grossissement du grain. La formation des intermétalliques  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  et  $\text{FeZr}_2$ , stables aussi à haute températures, contribuent à la stabilité de la nanostructure des deux mélanges [7,9].

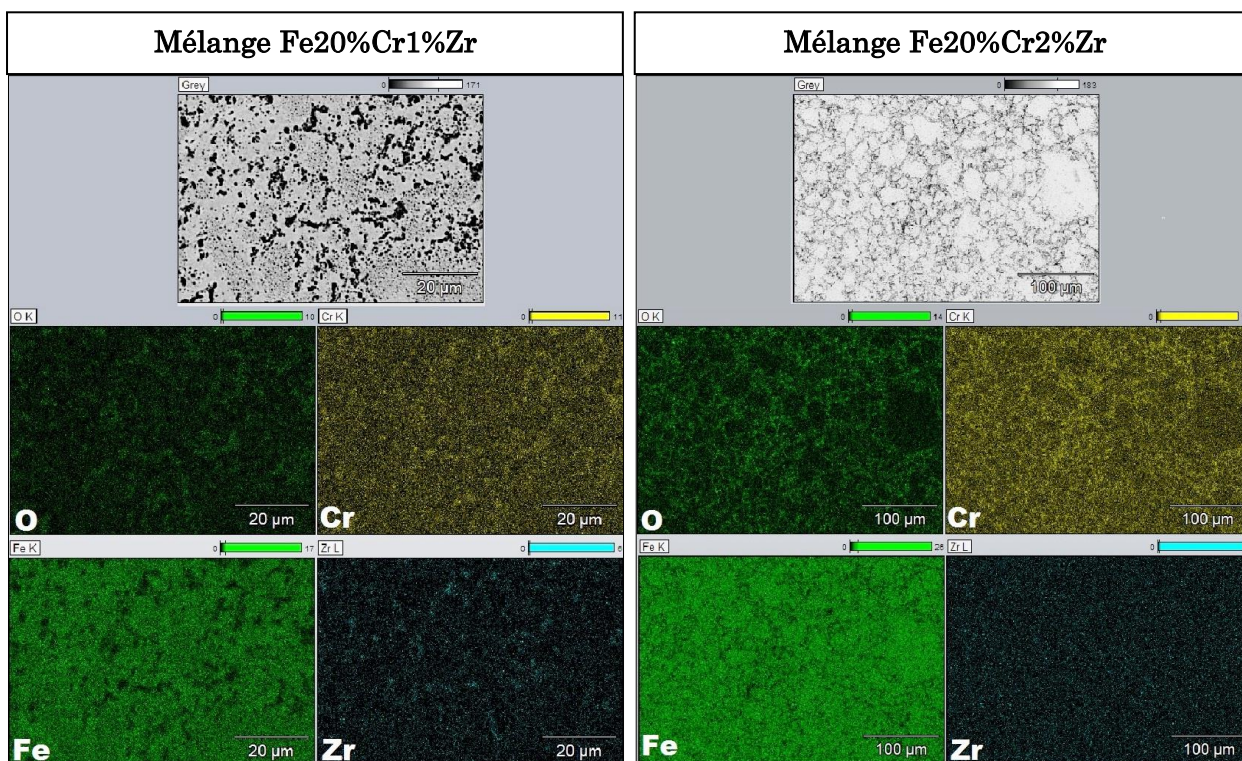


**Figure IV.31.** Images MEB des deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) en fonction de la température de frittage  
 (a) (a') :1100°C, (b) (b') : 1200°C et (c) (c') :1300°C

#### IV.2.2.3.4. Cartographie X des mélanges frittés

Afin de mieux mettre en évidence la distribution des éléments chimiques Fe, Cr, Zr et O dans les échantillons frittés, des cartographies X ont été réalisées sur les deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) traités à 1200°C. Les résultats (figure IV.32) montrent une répartition homogène du fer et chrome sur la surface

analysée. Il apparaît clairement que l'oxygène et le zirconium se concentrent aux joints de grains. Ceci est la cause principale de la stabilité de la nanostructure à haute température. En effet, les composés intermétalliques précipités aux joints de grains jouent le rôle de barrière de diffusion et annihilent en conséquence le grossissement de grains et stabilisent la nanostructure du matériau fritté.

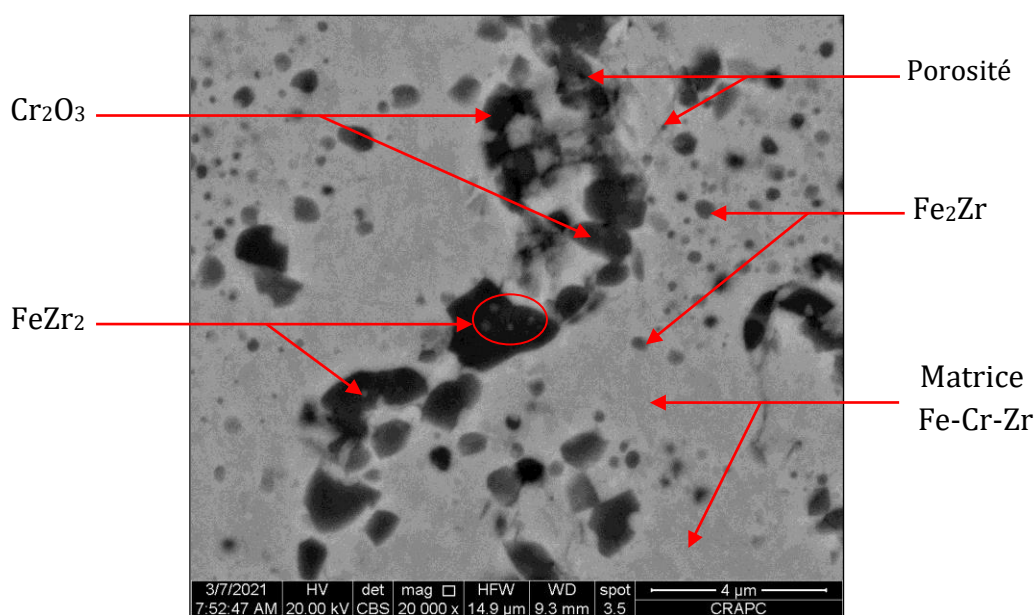


**Figure IV.32.** Cartographies X des deux mélanges Fe20%CrX%Zr (X=1 et 2) frittés à 1200°C

Dans le but de mettre en évidence la microstructure au niveau des joints de grains et révéler les différents précipités, des observations MEB ont été réalisées avec de plus forts grossissements sur le mélange Fe20%Cr2%Zr fritté à 1200°C. Les images, obtenues en mode d'électrons rétrodiffusés, sont représentées sur la figure IV.33. L'image révèle un contraste chimique (niveau de gris) correspondant aux différentes phases déjà identifiées par diffraction des rayons X, à savoir la matrice Fe-Cr, l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les précipités intermétalliques Fe<sub>2</sub>Zr et FeZr<sub>2</sub>. L'attribution des contrastes aux différentes phases est basée sur la différence des masses moléculaires correspondantes. La correspondance des niveaux de gris avec les numéros atomiques *Z* moyens des

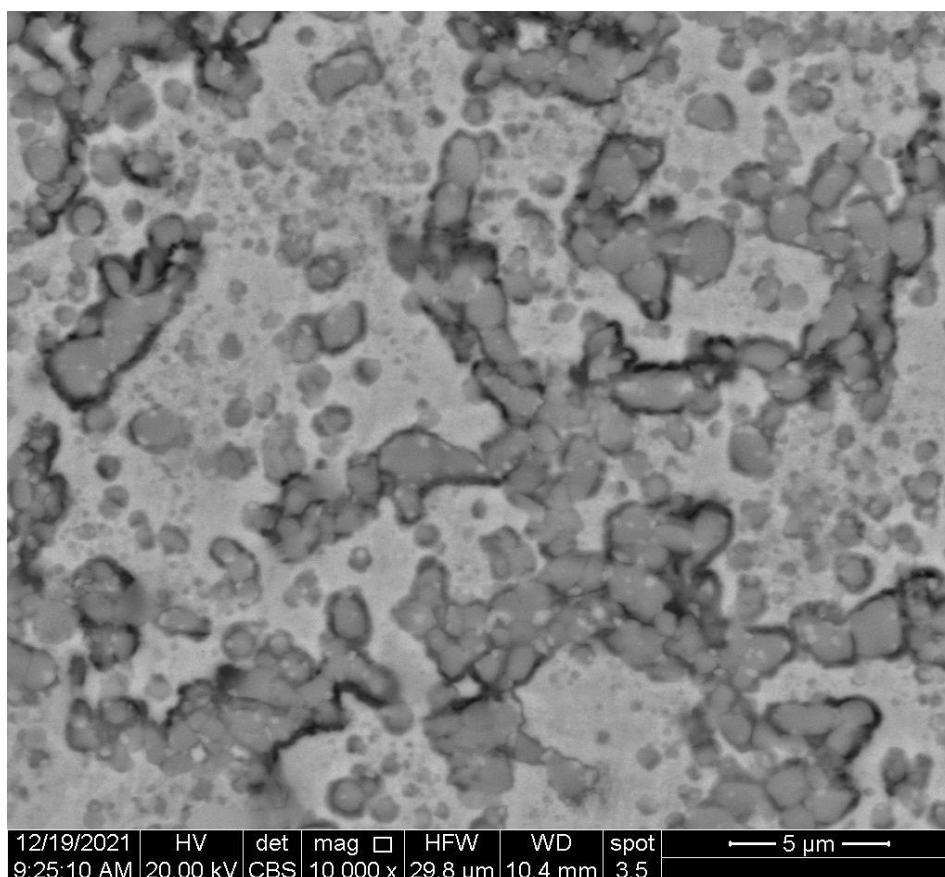
phases détectées par DRX permet de repérer les précipités de  $\text{FeZr}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ ,  $\text{Fe-Cr-Zr}$  (matrice) et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme le montre la figure IV.31. Notons que les particules de  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  sont de tailles nanométriques et, à se fier à la résolution du MEB utilisé, de forme sphérique. Les particules de  $\text{FeZr}_2$  sont plus fines que celles de  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  et se localisent plutôt dans la matrice, contrairement à celles de  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  qui sont positionnées aux joints de grains. Les précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quant à eux, se présentent naturellement aux joints de grains, siège d'atomes d'oxygène provenant de l'atmosphère de stockage des poudres de départ, adoptent une forme polyédrique et sont de tailles relativement plus élevées ( $> 1 \mu\text{m}$ ).

Par ailleurs, l'observation MEB met en évidence l'existence de micro, voire de nanopores, de forme sphérique au niveau de la matrice  $\text{Fe-Cr-Zr}$ . Cette porosité, très fine, est fort probablement le résultat de la différence dans les coefficients d'inter-diffusion du Cr et du Zr dans le Fe, formée par effet Kirkendall lors du frittage. La faible taille de ces pores conforte l'idée du mécanisme décrit plus haut puisqu'ils demeurent finement dispersés dans la matrice au lieu de se regrouper et constituer de plus gros pores comme le dicterait la thermodynamique du système.



**Figure IV.33.** Image en électrons rétrodiffusés du mélange  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_2\text{Zr}$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$ .

Une observation au MEB (Figure IV.34), avec une meilleure résolution, a permis de mettre en évidence la formation des nanoprécipités à base de Fe-Zr notamment. Comme le montre la figure IV.34, des précipités au contraste de couleur gris, en mode électrons rétrodiffusés, sont parsemés dans la microstructure et s'agglomèrent par certains endroits. La légère différence de contraste des précipités (petits points clairs dans les précipités gris) laisse penser à une évolution de proportions atomiques Fe/Zr –et probablement Cr– d'un endroit à un autre du précipité (le Zr étant un métal à numéro atomique 40, plus élevé que le Fe et le Cr). De ce fait, il est fort probable que ces précipités, identifiés par DRX comme étant le  $\text{FeZr}_2$ , contiennent des zones où c'est plutôt le  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  ou  $\text{FeZr}$ , des phases plus déficientes en Zr (zones plus sombres) qui prédominent. Par ailleurs, une différence de l'aspect de l'interface matrice-précipités est constatée, d'une zone à une autre, suggérant une différence de relation cristallographique (cohérence du réseau cristallin du précipité et de la matrice).



**Figure IV.34.** Microstructure du mélange Fe20%Cr2%Zr fritté à 1200°C.

A la lumière de ces résultats, il apparaît judicieux de pousser davantage l'analyse microstructurale par des observations au Microscope électronique en transmission couplé à la microanalyse par EDXS afin de s'assurer de la nature de ces phases et de leur relation cristallographique avec la matrice (précipités cohérents, semi-cohérents ou incohérents).

Par conséquent, l'augmentation de la teneur en Zr dans le mélange initial et l'optimisation de la durée et de la température de frittage ainsi que l'optimisation des paramètres de la mécanosynthèse pourraient améliorer davantage l'effet stabilisateur du Zr et aboutir à un matériau nanostructuré aux propriétés mécaniques beaucoup plus élevées.

## Références bibliographiques

- [1] **C. Suryanarayana**, « Mechanical alloying and milling », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 1-2, p. 1-184, janv. 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [2] **M. A. Meyers, A. Mishra, et D. J. Benson**, « Mechanical properties of nanocrystalline materials », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, n° 4, p. 427-556, mai 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
- [3] **J. M. Loureiro, B. F. O. Costa, G. L. Caër, et P. Delcroix**, « Partial amorphization of an  $\alpha$ -FeCr alloy by ball-milling », *Hyperfine Interact.*, vol. 183, n° 1-3, p. 109-115, avr. 2008, doi: 10.1007/s10751-008-9737-2.
- [4] **P. Baláz**, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 2008.
- [5] **R. K. Gupta**, « Synthesis and corrosion behavior of nanocrystalline Fe-Cr alloys », THESIS, Monash University, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Clayton, Australia, 2010. [En ligne]. Disponible sur: [https://bridges.monash.edu/articles/thesis/Synthesis\\_and\\_corrosion\\_behavior\\_of\\_nanocrystalline\\_Fe-Cr\\_alloys/4546423?file=7375828](https://bridges.monash.edu/articles/thesis/Synthesis_and_corrosion_behavior_of_nanocrystalline_Fe-Cr_alloys/4546423?file=7375828)
- [6] **R. W. Siegel**, « Mechanical Properties of Nanophase Materials », *Mater. Sci. Forum*, vol. 235-238, p. 851-860, oct. 1996, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.235-238.851.
- [7] **M. Saber, H. Kotan, C. C. Koch, et R. O. Scattergood**, « Thermal stability of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Zr additions », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 556, p. 664-670, oct. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.07.045.
- [8] **L. Li, M. Saber, W. Xu, Y. Zhu, C. C. Koch, et R. O. Scattergood**, « High-temperature grain size stabilization of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Hf additions », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 613, p. 289-295, sept. 2014, doi: 10.1016/j.msea.2014.06.099.
- [9] **V. M. S. Muthaiah, L. H. Babu, C. C. Koch, et S. Mula**, « Feasibility of formation of nanocrystalline Fe-Cr-Y alloys: Mechanical properties and thermal stability », *Mater. Charact.*, vol. 114, p. 43-53, avr. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.02.005.
- [10] **D. Chaira, B. K. Mishra, et S. Sangal**, « Efficient synthesis and characterization of iron carbide powder by reaction milling », *Powder Technol.*, vol. 191, n° 1-2, p. 149-154, avr. 2009, doi: 10.1016/j.powtec.2008.09.020.
- [11] **B.-J. Lee**, « On the stability of Cr carbides », *Calphad*, vol. 16, n° 2, p. 121-149, avr. 1992, doi: 10.1016/0364-5916(92)90002-F.

- [12] S. Sahu, S. K. Patel, et S. Shekhar, « The effect of grain boundary structure on chromium carbide precipitation in alloy 600 », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 260, p. 124145, févr. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124145.
- [13] D. J. M. King *et al.*, « High temperature zirconium alloys for fusion energy », *J. Nucl. Mater.*, vol. 559, p. 153431, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jnucmat.2021.153431.
- [14] E. Gaffet et G. L. Caër, « Mechanical Processing for Nanomaterials », *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, p. 1-39, 2004.
- [15] B. Ghosh et S. K. Pradhan, « Microstructure characterization of nanocrystalline Fe<sub>3</sub>C synthesized by high-energy ball milling », *J. Alloys Compd.*, vol. 477, n° 1-2, p. 127-132, mai 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.09.210.
- [16] S. J. Campbell, G. M. Wang, A. Calka, et W. A. Kaczmarek, « Ball milling of Fe<sub>75</sub>-C<sub>25</sub>: formation of Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 226-228, p. 75-79, juin 1997, doi: 10.1016/S0921-5093(97)80027-5.
- [17] P. Matteazzi et G. Le Caër, « Room-Temperature Mechanosynthesis of Carbides by Grinding of Elemental Powders », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, n° 6, p. 1382-1390, juin 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04116.x.
- [18] E. Ivanov et G. Golubkova, « Mechanical alloying of Cr-C mixtures and low temperature synthesis of chromium carbides », *J. Alloys Compd.*, vol. 190, n° 1, p. L25-L26, déc. 1992, doi: 10.1016/0925-8388(92)90163-4.
- [19] H. Huang et P. G. McCormick, « Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying », *J. Alloys Compd.*, vol. 256, n° 1-2, p. 258-262, juill. 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(96)03010-1.
- [20] D. Mukherji *et al.*, « High temperature stability of Cr-carbides in an experimental Co-Re-based alloy », *Int. J. Mater. Res.*, vol. 101, n° 3, p. 340-348, mars 2010, doi: 10.3139/146.110282.
- [21] O. M. Cintho, E. A. P. Favilla, et J. D. T. Capocchi, « Mechanical-thermal synthesis of chromium carbides », *J. Alloys Compd.*, vol. 439, n° 1-2, p. 189-195, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.03.102.
- [22] C. C. Koch, R. O. Scattergood, K. A. Darling, et J. E. Semones, « Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 23-24, p. 7264-7272, déc. 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2870-0.
- [23] A. Michels, C. E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer, et D. T. Wu, « Modelling the influence of grain-size-dependent solute drag on the kinetics of grain growth in nanocrystalline materials », *Acta Mater.*, vol. 47, n° 7, p. 2143-2152, mai 1999, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00079-8.

- [24] H. Kotan, K. A. Darling, M. Saber, R. O. Scattergood, et C. C. Koch, « Thermal stability and mechanical properties of nanocrystalline Fe–Ni–Zr alloys prepared by mechanical alloying », *J. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 24, p. 8402-8411, déc. 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7652-7.
- [25] M. Saber, H. Kotan, C. C. Koch, et R. O. Scattergood, « Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 6, p. 063515, févr. 2013, doi: 10.1063/1.4791704.
- [26] K. A. Darling, M. A. Tschopp, B. K. VanLeeuwen, M. A. Atwater, et Z. K. Liu, « Mitigating grain growth in binary nanocrystalline alloys through solute selection based on thermodynamic stability maps », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 84, p. 255-266, mars 2014, doi: 10.1016/j.commatsci.2013.10.018.
- [27] J. H. Driver, « Stability of nanostructured metals and alloys », *Scr. Mater.*, vol. 51, n° 8, p. 819-823, oct. 2004, doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.05.014.
- [28] C. C. Koch, R. O. Scattergood, B. K. VanLeeuwen, et K. A. Darling, « Thermodynamic Stabilization of Grain Size in Nanocrystalline Metals », *Mater. Sci. Forum*, vol. 715-716, p. 323-328, avr. 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.715-716.323.
- [29] C. C. Koch, R. O. Scattergood, M. Saber, et H. Kotan, « High temperature stabilization of nanocrystalline grain size: Thermodynamic versus kinetic strategies », *J. Mater. Res.*, vol. 28, n° 13, p. 1785-1791, juill. 2013, doi: 10.1557/jmr.2012.429.
- [30] T. R. Malow et C. C. Koch, « Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition », *Acta Mater.*, vol. 45, n° 5, p. 2177-2186, mai 1997, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00300-X.

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré des matériaux Fe-Cr nanocristallins par broyage mécanique à haute énergie de poudres élémentaires suivi de traitements thermiques de frittage. Nous avons exploré l'effet de l'ajout du carbone et du zirconium sur la stabilisation de la nanostructure pendant le traitement thermique.

Au terme d'une étude bibliographique sur l'élaboration des nanomatériaux et matériaux nanocristallins, sur leurs propriétés et utilisations, nous avons exposé les méthodes et techniques expérimentales utilisées dans ce travail, à savoir protocole d'élaboration et techniques de caractérisation structurale et microstructurales notamment.

Les résultats montrent que le broyage à haute énergie de mélanges Fe-Cr au moyen d'un broyeur planétaire permet l'obtention de poudres nanostructurées dès que la durée de broyage dépasse les 20 heures. La taille des cristallites est à moins de 20 nm avec un taux de microdéformations de l'ordre de 1% lorsque la durée de broyage atteint 50 h. Une solution solide de Cr dans le Fe est, dans ce cas, élaborée : le Fe et le Cr étant des éléments aux propriétés atomiques voisines, le broyage à haute énergie a suffi à provoquer une inter-diffusion des deux éléments durant le processus de broyage tout en diminuant la taille des cristallites jusqu'à l'ordre des nanomètres.

L'étude de la stabilité de la nanostructure en fonction de la température de frittage (1100°C, 1200 °C et 1300°C) montre que la taille des cristallites augmente avec la température de frittage et que le taux de microdéformations emmagasinées diminue. Ce dont est responsable la diffusion, phénomène de transport thermiquement activé, qui a éliminé beaucoup de frontières entre cristallites et provoqué un grossissement de grains. La force motrice d'un tel mécanisme étant la tendance à la diminution de la surface totale des joints de grains, la stabilisation de la nanostructure passerait donc par la création

d'obstacles à cette diffusion. Il s'agit de l'ajout d'une faible proportion d'un élément, à diamètre atomique faible/élevé, et chimiquement compatible : le carbone et le zirconium.

L'ajout de 1 et 2% de carbone au mélange Fe-Cr, approchant la composition chimique d'un acier au chrome, a donné des résultats concordants avec ceux du mélange Fe-Cr. L'atome de carbone ayant un diamètre relativement faible, la nanostructure obtenue est celle d'une solution solide complète de Cr et de C dans le Fe, formée dès que la durée de broyage dépasse 20h, avec une taille moyenne des cristallites allant de 15 à 27 nm. Cette taille moyenne diminue au fur et à mesure que le broyage est prolongé : pour 50 heures de broyage, les tailles moyennes des cristallites de la solution solide sont de 6,40 nm pour le mélange contenant 2%C et 7,21 nm pour celui à 1%. Le frittage de ces matériaux à 1100, 1200 et 1300°C produit une légère augmentation de cette taille des cristallites (plus importante à 1300°C) et la formation de carbures de fer  $Fe_3C$  et de chrome  $Cr_{23}C_6$ .

La stabilisation de la nanostructure pendant sa densification est également étudiée en utilisant le zirconium (Zr) dont le rôle attendu est l'atténuation du grossissement de grains pendant le frittage. Comme dans le cas de l'ajout de carbone, il est constaté que le broyage à haute énergie permet la synthèse d'une solution solide nanostructurée dont les cristallites présentent des tailles moyennes de 11 et 9 nm (respectivement avec 1 et 2%Zr).

La densification de ces matériaux à 1100, 1200 et 1300°C et la comparaison des résultats obtenus avec ceux des mélanges contenant le C ont mis en évidence l'effet stabilisateur du Zr. En effet, l'ajout de 2%Zr permet de maintenir la taille moyenne des cristallites à moins de 30 nm (50 nm pour le 1%Zr) alors qu'elle atteint 50 nm pour le matériau à 2%C (et 90 pour le 1%C).

Ce résultat est interprété en ayant recours à deux approches en vogue et non contradictoires : l'approche mécanique à savoir l'épinglage Zener et l'approche énergétique de piégeage d'atomes de soluté dans les joints de grains. Une caractérisation microstructurale poussée, par microscopie électronique à balayage haute résolution couplée à la spectrométrie EDXS, a permis de mettre

en évidence la formation de nanoprécipités d'intermétalliques  $\text{Fe}_x\text{Zr}_y$  (et autres) à l'origine de la stabilisation de la nanostructure.

En guise de perspectives, des caractérisations microstructurales à plus faible échelle, par microscopie électronique en transmission haute résolution couplée à la spectrométrie EDS-X permettront de bien identifier et mieux localiser toutes les phases formées durant le frittage, qu'elles soient à l'état de germes cristallins ou de très faibles tailles. Par ailleurs, des caractérisations mécaniques et des études de résistance à l'oxydation et à la corrosion permettront de mieux cerner les propriétés de nos alliages nanostructurés.