

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Aéronautique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Aéronautique

ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN ALLIAGE Fe-Al NANOSTRUCTURE

Par

Mme HAMLATI épouse TCHAMBAZ Zineb

Devant le jury composé de :

A. REZOUNG	Maître de conférence, U. de Blida	Président
M. HADJI	Professeur, U. de Blida	Examineur
K. KHELALFA	Chargé de cours, U. de Blida	Examinatrice
M. AZZAZ	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Rapporteur
S. BERGHEUL	Maître de conférence, U. de Blida	Co-Rapporteur

Blida, 2007

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées Fe-Al ; celles-ci ont été obtenues par mécanosynthèse dans un broyeur planétaire RETSCH PM400. La combinaison de différentes techniques de caractérisation (microscope électronique à balayage, diffraction des rayons X, mesures magnétiques, courant de Foucault, hyperfréquence, testes de corrosion, microdureté), a permis une bonne caractérisation des poudres. L'étude par diffraction de rayons X nous a démontré que l'alliage $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ s'est formé au bout de 4h de broyage. Les mesures magnétiques montrent que nos alliages Fe-Al nanostructurées se comportent dans l'ensemble comme des matériaux magnétiquement doux. L'étude de la corrosion nous a révélé que notre alliage a une bonne tenue en corrosion.

ABSTRACT

This work is devoted to the study of the structural, magnetic and electromagnetic properties of nanostructured powders Fe-Al obtained by mechanical alloying in a planetary ball mill of type PM400. The combination of various characterization techniques (scanning electron microscopie (MEB), x-rays diffraction , magnetic measurements, Courants Foucault (CF), Microwaves and the tests of corrosion), allows a good characterization of the powders. FeAl systems obtained by mechanical alloying are obviously nanocrystallised solid solutions as made evident by X-ray diffraction patterns. After 4 hours milling, the solid solution has been largely formed. Analysis of the magnetization graphs shows that The final products of milling exhibited interesting magnetic properties different as compared with microcrystalline alloyed. The study of corrosion showed that our alloys had a good behaviour with corrosion.

ملخص

خصص هذا العمل لدراسة الخصائص البنائية والمغناطيسية، والإيلكتر مغناطيسية لمسحوق الحديد والألمنيوم، المتحصل عليه بطريقة " الميكانوسانتاز " في طاحونة من نوع PM400 .

طرق عديدة طبقت على المسحوق لتشخيصه (المجهر الإلكتروني، دراسة بواسطة الأشعة السينية، مقاييس مغناطيسية، دراسة الذبذبات فوق الحرجة وأخيرا التآكل الكيميائي).

الدراسة بواسطة الأشعة السينية أظهرت لنا أن الخليط FeAl قد تكون بعد أربع ساعات من السحق، مناقشة منحنيات تمغنط خلائط FeAl التي تحصلنا عليها بينت لنا أن الخصائص المغناطيسية هي أصيلة. ودراسة ظاهرة التآكل وضحت أن الخليط يقاوم هذه الظاهرة بطريقة جيدة.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene de Bab-Ezzouar. Je tiens à remercier Monsieur M. Azzaz Professeur à l'USTHB et directeur du LSGM, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, sans qui je n'aurais pu mener à bien l'élaboration des échantillons et qui m'a permis de préparer mon mémoire dans des meilleures conditions. Je le remercie une autre fois pour m'avoir honoré en acceptant d'être mon rapporteur.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur S. Bergheul, maître de conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida, qui, en me proposant cette étude, m'a accordé sa confiance. Grâce à son dynamisme et son sérieux, a rendu ce travail fort agréable. Je le remercie pour son soutien et pour m'avoir fait profiter de son expérience et de sa grande compétence. J'ignore comment vous exprimer ma profonde reconnaissance, j'espère que cette étude en sera la preuve.

Je suis honorée de la présence au titre de président du jury de Monsieur T. Rezoug, maître de conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur M. Hadji, professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie Madame K. Khelalfa, chargée de cours à l'Université Saad Dahleb, de Blida qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Des collaborations extérieures ont fortement enrichi ce travail. Je remercie sincèrement Melle W. Laslouni chercheur au LSGM, pour m'avoir fait profiter de ses connaissances. Son investissement au niveau expérimental a été très instructif. Je n'oublie

pas Melle Djabala ingénieur au LSGM; Melle W. Ouksili, étudiante chercheur à l'USTHB pour leurs soutiens, ainsi que Monsieur M. Saidoune. Je remercie aussi Monsieur M. Zergoug et Monsieur A. Haddad, qui ont mis leur contribution aux mesures magnétiques et Melle F. Othmane pour les mesures d'hyperfréquences. Mes remerciements vont également à Monsieur B. Bouyoucfi, chef de département de l'institut de mécanique de Blida, pour son aide et Monsieur A. Khelifa, chef de département de l'institut de chimie, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je remercie plus particulièrement Mme H. Hamitouche, qui m'a encadré avec beaucoup de sérénité et de bonne humeur pour les expériences de corrosion.

Je tiens à remercier pour leur amitié et les moments partagés quotidiennement, Houria, lila ainsi que tous mes amis

Un grand merci à N. Taoug.

Je remercie ma mère, ma sœur et mes deux frères pour leur présence.

Enfin, un grand merci à mon cher époux pour le soutien et le réconfort qu'il m'a apportés, ainsi qu'à ma fille Shihenne.

Ce mémoire est dédié à l'âme de mon père.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION	12
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1.1 Nanomatériaux	14
1.1.1 Introduction	14
1.1.2 Historique	15
1.1.3 Définition	15
1.1.4 Propriétés	16
1.1.5 Classification des nanomatériaux	17
1.1.6 Elaboration des nanomatériaux	19
1.2 La mécanosynthèse	20
1.2.1 Introduction	20
1.2.2 Principe du broyage mécanique	21
1.2.3 Aspect microscopique du broyage	23
1.2.4 Différents types de broyeur	24
1.2.5 Paramètres de broyage	26
1.2.6 Modifications structurales induites par le broyage et effets des conditions de broyage	27
1.2.7 Système étudié	29
1.2.8 Diagramme de phase	30
1.2.9 Mécanosynthèse des alliages Fe-Al	32
1.3 Le magnétisme	34
1.3.1 Magnétisme macroscopique	35
1.3.2 Nano magnétisme	41

2. ELABORATION ET TECHNIQUE DE CARACTERISATION	43
2.1 L'élaboration des échantillons	43
2.1.1 Le broyeur	43
2.1.2 Paramètres de broyage utilisés	45
2.1.3 La boîte à gants	46
2.1.4 Mise en forme des poudres par compaction	47
2.2 Techniques de caractérisation des poudres	48
2.2.1 Microscopie électronique à balayage	48
2.2.2 Diffraction des rayons X	51
2.2.3 Mesures d'aimantation	55
2.2.4 Contrôle par courant de Foucault	56
2.2.5 Microdureté	60
2.2.6 Hyperfréquences	61
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	64
3.1 Evolution de la morphologie de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ durant le broyage	64
3.2 Evolution structurale de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ durant le broyage	73
3.3 Les propriétés physiques	75
3.3.1 Les courants de Foucault	76
3.3.2 Effet du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$	79
3.4 Résultats des hyperfréquences	81
3.5 Résultats de la microdureté	82
4. ETUDE DE LA CORROSION	83
4.1 Généralités	83
4.1.1 Historique	83
4.1.2 Définition	84
4.1.3 La corrosion, phénomène de surface	85
4.1.4 Réaction de corrosion	85
4.1.5 L'électrolyte	86
4.1.6 Vitesse de corrosion	86
4.1.7 Aspects phénoménologiques des attaques de corrosion	87
4.1.8 Protection contre la corrosion	88

4.1.9 Les méthodes d'évaluation des paramètres de corrosion	89
4.1.10 Corrosion de l'alliage FeAl	95
4.2 Aspect expérimental	95
4.2.1 Cellule électrochimique	96
4.2.2 Préparation de l'électrode de travail	96
4.2.3 L'électrolyte	97
4.2.4 Chaîne de mesure électrochimique	97
4.2.5 Acquisition et traitement des données	98
4.3 Résultats et interprétations	98
4.3.1 Evolution du potentiel en fonction du temps de maintien	98
4.3.2 Les courbes $E=f(I)$ et calcul de la vitesse de corrosion	99
CONCLUSION	104
APPENDICES	
A. Liste des symboles et des abréviations	106
B. Mécanisme physique	109
C. Propriétés chimiques du fer et de l'aluminium	111
D. Spectrométrie MOSSBAUER	112
REFERENCES	114

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Représentation des quatre types de matériaux nanostructurés	18
Figure 1.2	Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés	19
Figure 1.3	Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques	22
Figure 1.4	Schéma de principe d'alternance de déformations plastiques, fractures, collages	23
Figure 1.5	Schématisation des deux grandes méthodes de broyage	23
Figure 1.6	Broyeurs à billes utilisés pour la mécanosynthèse	25
Figure 1.7	Diagramme d'équilibre du système FeAl	31
Figure 1.8	Réduction de l'énergie par la création de domaine	37
Figure 1.9	Schéma d'une paroi de Bloch à 180°	38
Figure 1.10	Cycle d'hystérésis M(H) schématique	39
Figure 1.11	Courbes d'aimantation pour un matériau ferromagnétique	41
Figure 2.1	Photographie de la jarre et des billes	44
Figure 2.2	Photographie du broyeur planétaire. (a) broyeur planétaire FRITSCH PM400, (b) présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres	44
Figure 2.3	Paramètres de broyage utilisés	45
Figure 2.4	Boîte à gants	46
Figure 2.5	Compactage, (a) presse hydraulique, (b) la pompe (création du vide au cours du compactage)	47

Figure 2. 6	La matrice de forme circulaire	47
Figure 2.7	Élaboration de pastilles à l'aide d'une pastilleuse	48
Figure 2.8	Schéma de Microscope Electronique à Balayage (MEB)	50
Figure 2.9	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon	51
Figure 2.10	Poire de diffusion	51
Figure 2.11	Famille de plans réticulaires de distance d , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X	52
Figure 2.12	Diffractogramme d'une poudre d'aluminium, chaque pic de diffraction est associé à une famille de plans réticulaires d'indices (h, k, l)	53
Figure 2.13	Effet des contraintes sur la largeur et la position d'un pic de diffraction X	54
Figure 2.14	Schéma du dispositif expérimental	56
Figure 2.15	Schéma du système de contrôle par courants de Foucault.	57
Figure 2.16	Système de contrôle par courants de Foucault	58
Figure 2.17	Principe des courants de Foucault	59
Figure 2.18	Principe de la dureté Vickers	61
Figure 2.19	La configuration d'une chaîne de mesure du coefficient de réflexion.	62
Figure 3.1	Morphologie des poudres initiales : (a) Fe (X 500) , (b) Al (X 400).	65
Figure 3.2	Morphologie des poudres après 4 heures de broyage, X 500	66
Figure 3.3	Analyse par EDX de la poudre $Fe_{72}Al_{28}$ après 4 heures de broyage	66
Figure 3.4	Morphologie des poudres après 8 heures de broyage, X500	67
Figure 3.5	Analyse par EDX de la poudre $Fe_{72}Al_{28}$ après 8 heures de broyage.	67
Figure 3.6	Morphologie des poudres après 12 heures de broyage, X500.	68

Figure 3.7	Morphologie des poudres après 16 heures de broyage, X500	68
Figure 3.8	Morphologie des poudres après 24 heures de broyage, (a) X 250, (b) X 500, (c) X 900, (d) X 5000.	69
Figure 3.9	Morphologie d'une particule de l'alliage après 24 heures de broyage, (a) phénomène de soudage X 7000, (b) phénomène de fracture X 10000	70
Figure 3.10	Cartographie X d'une particule $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ (après 24 h de broyage) $\times 10000$	70
Figure 3.11	Morphologie des poudres après 32 heures de broyage, (a) X 500, (b) X 1500, (c) X 3000, (d) X 10000	71
Figure 3.12	Analyse par EDX de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ après 32 heures de broyage	72
Figure 3.13	Cartographie X d'une particule $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ (après 24 h de broyage) $\times 10000$	72
Figure 3.14	Evolution des diffractogrammes de rayons X de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ en fonction de la durée de broyage.	73
Figure 3.15	Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage	74
Figure 3.16	Evolution de la taille des cristallites en fonction de la durée de broyage	75
Figure 3.17	Variation de l'impédance en fonction de la durée de broyage, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.	76
Figure 3.18	Variation de la résistance en fonction de la durée de broyage, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz	77
Figure 3.19	Variation de l'inductance en fonction de la durée de broyage, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz	78
Figure 3.20	Evolution du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage	79
Figure 3.21	Evolution de l'induction rémanente B_r en fonction de la durée de broyage	80
Figure 3.22	Evolution du moment de saturation M_s en fonction de la durée de broyage	80
Figure 3.23	Variation du coefficient de réflexion Γ en fonction de la durée de broyage	81
Figure 3.24	Variation de la microdureté en fonction de la durée de broyage	82
Figure 4.1	Ecrous : celui de gauche est très corrodé	84

Figure 4.2	Corrosion du fer en milieu acide	85
Figure 4.3	Courbe de polarisation	91
Figure 4.4	Courbe de polarisation linéaire	92
Figure 4.5	Circuit électrique équivalent à une interface électrochimique	94
Figure 4.6	Schéma de l'électrode de travail.	96
Figure 4.7	Schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique	97
Figure 4.8	Evolution du potentiel en fonction de I pour 4 h de broyage	100
Figure 4.9	Evolution du potentiel en fonction de I pour 8 h de broyage	100
Figure 4.10	Evolution du potentiel en fonction de I pour 12 h de broyage	101
Figure 4.11	Evolution du potentiel en fonction de I pour 16 h de broyage	101
Figure 4.12	Evolution du potentiel en fonction de I pour 24 h de broyage	102
Figure 4.13	Evolution du potentiel en fonction de I pour 32 h de broyage	102
Tableau 4.1	Variation du potentiel en fonction du temps de broyage	99
Tableau 4.2	Paramètres électrochimiques pour chacun des échantillons	103

INTRODUCTION

De nos jours, les exigences du monde industriel ne cessent de croître, optimiser les propriétés d'un matériau est devenu un défi majeur à outrepasser. De ce fait, la conquête du monde de l'infiniment petit a réellement révolutionné les technologies de pointes. Ainsi, pouvoir étudier précisément à l'échelle du nanomètre les propriétés physiques d'un solide a apporté une avancée cruciale dans la recherche scientifique.

Depuis une trentaine d'années, les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition. Cela en raison de la taille nanométrique des cristallites et du volume important d'interfaces (jusqu'à 50 %), conférant au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des champs d'application nouvelles.

Parallèlement au développement des nanomatériaux, des procédés de synthèse tel que le broyage à haute énergie (ou mécanosynthèse), a connu un véritable essor. Ce procédé permet d'envisager d'importants gains de productivité en raison de son faible coût de mise en œuvre d'une part et d'autre part la facilité avec laquelle on peut élaborer de grandes quantités de matériaux. Cette technique permet à la fois de mettre en alliage des poudres élémentaires mais aussi d'obtenir une nanostructure. Ces avantages privilègent l'emploi de cette technique pour l'élaboration d'alliages à partir de particules élémentaires.

Sous l'action de chocs répétés, les solides broyés à haute énergie développent une structure d'équilibre métastable dépendant, outre de la composition du matériau, de la température ainsi que de l'intensité de la sollicitation, permettant ainsi de stabiliser des phases hors équilibre thermodynamique. Grâce à la mécanosynthèse, on peut provoquer des transformations de phase dans les alliages intermétalliques ou encore la mise en solution de deux phases réputées immiscibles (dissolution).

Dans ce cadre nous avons choisi de synthétiser les poudres nanostructurées Fe-Al par mécanosynthèse, orientant principalement notre travail à l'étude de l'influence de la taille de grains des alliages FeAl sur la vitesse de corrosion ainsi que sur les propriétés magnétiques, structurales, cette influence est rapportée à différents temps de broyage. L'association de plusieurs techniques expérimentales de caractérisation a permis d'apporter une description précise des particules : microscopie électronique à balayage (MEB), équipé d'un système de microanalyse (EDX), diffraction de rayon X (DRX), mesures d'aimantation, courant de Foucault (CF), hyperfréquence, la microdureté et enfin les tests de corrosion.

Les alliages Fe-Al nanostructurés se comportent comme des matériaux magnétiques doux, ils ont des propriétés magnétiques exceptionnelles et une bonne tenue à la corrosion, ce qui peut leur donner la possibilité de remplacer les matériaux amorphes dans plusieurs applications par exemple pour les têtes d'enregistrements et de lecture, amplificateur magnétique...

Ils peuvent aussi être utilisés pour l'allégement des structures, la réalisation de peintures ou de surfaces discrètes, dont les finalités sont militaires et aussi sur les bords d'attaques et d'entré d'air pour la protection des surfaces contre l'érosion.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres.

Une étude bibliographique a été menée au premier chapitre, en vue de mieux assimiler les connaissances actuelles sur les nanomatériaux et les différents travaux portant sur les domaines d'applications de la mécanosynthèse.

Au second chapitre, nous donnons un aperçu sur les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées.

Les résultats expérimentaux et leurs interprétations respectives sont présentés dans le troisième chapitre.

Le dernier chapitre, traite le phénomène de corrosion et le comportement de notre alliage part à rapport à ce dernier.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre englobe une étude bibliographique. Il s'organise en trois parties : une première partie définissant les nanomatériaux ainsi que les méthodes utilisées pour leurs obtention. La deuxième partie est consacrée à la description de la mécanosynthèse et des phénomènes induits lors du broyage à haute énergie et, une troisième partie illustrant quelques rappels sur le magnétisme et les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques.

1.1 Les nanomatériaux

1.1.1 Introduction

Les nanotechnologies englobent toutes les techniques permettant la manipulation et l'élaboration de matériaux à l'échelle du nanomètre (10^{-9} mètre). C'est un domaine privilégié d'étude en ce début de 21^{ème} siècle car ses applications potentielles dans l'industrie sont nombreuses et extrêmement variées [1]. On parle de nanoscience, de nanostructures, de nanotubes, de nanotransistors, de nanomatériaux etc .

De nombreux laboratoires mènent activement des recherches dans ce domaine. Les applications potentielles de ces "nanomatériaux" sont extrêmement variées et intègrent plusieurs domaines ; de l'industrie spatiale à la médecine et la biologie en passant par l'informatique et la création de matériaux robustes et légers à la fois, la mise en oeuvre d'objets directement au niveau moléculaire, voire atomique, ouvre des perspectives passionnantes.

Observer la matière et la travailler à l'échelle atomique constitue un horizon fascinant d'innovations prometteuses [2]. En fait, l'idée de manipuler les atomes, éléments constitutifs de la matière, est devenue réalité. Le microscope à effet tunnel, mis au point en 1982, a permis ce « zoom dans l'univers de l'atome ». C'est là que, les termes de « nanomatériau », « matériau nanostructuré » sont apparus, la notion de nanomatériau a

réellement émergé lorsque les céramistes et métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux modifiait leurs propriétés. Mais l'étude et l'utilisation de ce qui est désormais appelé de la sorte sont nettement plus anciennes.

1.1.2 Historique

La synthèse et l'utilisation de nanoparticules métalliques remontent aux techniques antiques. Lors des fouilles, T. Panel, R. H. Brill et D. Whitehouse à ELfaïyum (à 100 Km au sud ouest du Caire) découvrirent à partir de mosaïques, que les Romains ajoutaient de fines particules d'or dans le verre afin de le colorer. Au moyen âge, les constructeurs de vitres dans les églises procédaient de la même manière pour l'obtention de couleurs diverses [3]. Au XX^{ème} siècle, les progrès de la physique permirent peu à peu d'étudier la matière à l'échelle atomique. Ces avancées conduisirent le physicien américain Richard Feynman (prix Nobel de physique) à encourager dès 1959 [4], les recherches sur des agrégats dont les dimensions sont inférieures au micromètre. Feynman était en effet certain que des matériaux formés à partir de tels grains présenteraient des propriétés remarquables.

Ainsi fut lancé le développement des nanomatériaux, appelés encore matériaux nanophasés. Les recherches furent d'abord menées de manière discrète en URSS et au Japon, puis à la fin des années 80, on commença à fabriquer et à utiliser les matériaux nanophases dans l'industrie. Bien qu'a priori seuls la dimension des agrégats et le nombre d'atomes qui les composent différencient les nanomatériaux des matériaux classiques formés à partir des mêmes éléments chimiques, il s'avère que c'est tout un ensemble de propriétés qui varient fortement avec la taille des grains.

1.1.3 Définition

Les nanocristaux sont des polycristaux dont la taille des grains est au maximum de 100nm. Du fait de cette extrême petite dimension, une large proportion des atomes (égale ou supérieure à celle dans les grains) se trouve localisée dans les joints de grains [5].

En effet, plus de 50% du volume de ces derniers est formé par les joints de grains. Ces nanomatériaux ont des applications diverses, dans beaucoup de domaines impossibles à accomplir par des matériaux élaborés par les méthodes conventionnelles. L'extrême petite dimension des grains confère aux nanocristaux d'exceptionnelles propriétés, souvent

supérieures à leurs homologues en grains conventionnels (gros grains) [6].

Ces nouvelles propriétés des nanomatériaux apparaissent grâce à trois effets principaux: Le premier est l'effet de confinement, lié à la faible taille des «briques» élémentaires. La modification de la structure électronique des matériaux et semi-conducteurs est l'exemple le plus connu. Le second est la multiplication des surfaces et interfaces et des propriétés qui leur sont liées, comme une grande mobilité atomique, par exemple. Le troisième est l'intensification des interactions entre composants lorsque l'échelle du mélange devient plus intime [7,8].

1.1.4 Propriétés

Un grand nombre de travaux est consacré à l'étude des propriétés physiques et chimiques des nanocomposites et des résultats montrant l'énorme potentiel de ces matériaux ont été obtenus [9,10].

1.1.4.1 Propriétés optiques

Dans le domaine optique, la taille réduite des défauts modifie profondément les propriétés optiques, vers plus de transparence. Dans le cas des matériaux ferroélectriques comme le titanate de baryum, la combinaison d'effets dimensionnels (la taille des grains devient inférieure à une taille typique de domaine) et d'effets surfaciques (l'énergie de surface modifie la stabilité des phases et la température de curie) permet de définir une taille de grains optimale pour la permittivité diélectrique [10].

1.1.4.2 Propriétés chimiques

Les matériaux de taille nanométriques ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs : potentiel d'ionisation, induisant ainsi une modification en particulier de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation, induisant ainsi une modification du potentiel d'oxydoréduction [9].

1.1.4.3 Propriétés électriques

On peut moduler la résistivité des nanocomposites en contrôlant la taille des particules métalliques et la distance entre elles [9]. Les composites préparés par Abeles et al [11] ont trouvé des applications comme résistore dans les circuits électroniques.

Un des problèmes fondamentaux les plus étudiés et celui de la transition métal-isolant dans les particules métalliques nanométriques.

1.1.4.4 Propriétés magnétiques

Parmi les propriétés magnétiques améliorées, l'amélioration du champ coercitif, de l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés en diminuant la taille des particules. En effet l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou interface entraîne un effet de plus en plus important sur les propriétés magnétiques. De même, les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules.

Récemment, Murali [12] a observé un effet magnétique très élevé dans des nanocomposites à base de grenats de gadolinium.

1.1.4.5 Propriétés mécaniques

Dans le domaine mécanique, la présence d'une multitude de joints de grains et de région intergranulaires en fraction volumique presque aussi importante que celle des grains eux-mêmes peut conduire, dans les métaux et les céramiques, à une dureté considérablement accrue ou, au contraire, à plus haute température, à de la superplasticité. C'est l'une des motivations importantes des efforts actuels [9].

1.1.5 Classification des nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés peuvent être classés selon différents critères: la dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Ainsi, nous avons représenté sur la figure 1.1 une classification des nanomatériaux proposée par Siegel [13,14] :

- Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle :

Les amas sont de petites particules isolées contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide.

Par ailleurs, les nanoparticules sont des systèmes plus importants, composés d'environ 10^6 atomes [14].

- Les couches multiples et les couches simples nanostructurées de une ou deux dimensions :

Un matériau nanostructuré à 1D est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à 2D est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique [15].

- Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels :

Les matériaux nanostructurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné communément appelée joint de grain. A cause de la taille des grains une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface.

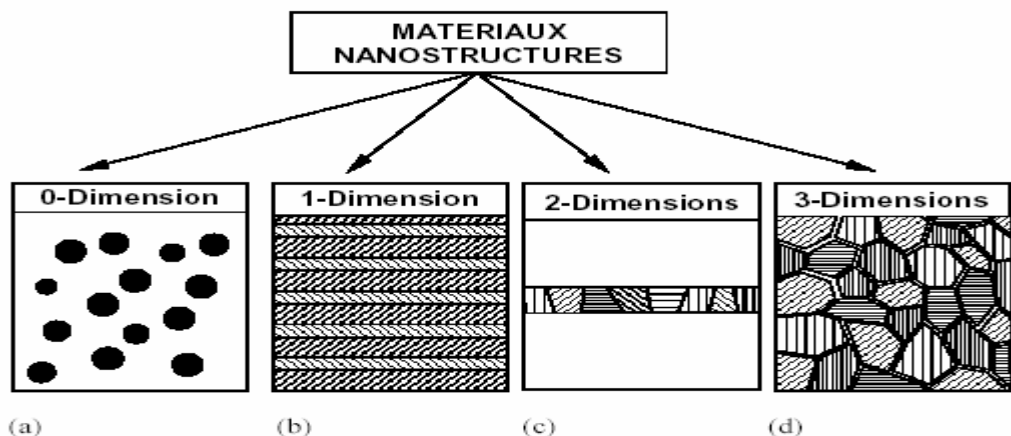


Figure 1.1: Représentation des quatre types de matériaux nanostructurés, (a) nanoparticules ou amas d'atomes. (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique. (c) couches simples nanostructurées. (d) matériaux nanocristallins ou nanostructurés à 3D [14].

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains, elles dépendent également du mode d'élaboration.

Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains. Sur la figure ci-dessous nous avons schématisé un modèle de nanostructure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains.

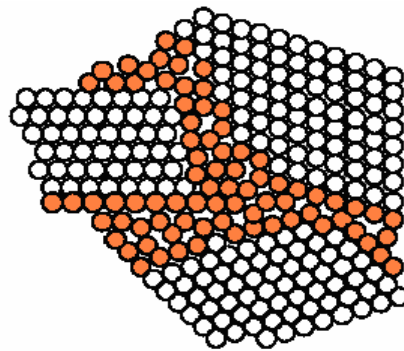


Figure 1.2 : Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en orange) [16].

1.1.6 Elaboration des nanomatériaux

L'élaboration des matériaux nanostructurés est devenue une partie importante de la recherche sur les matériaux ces dernières années [17]. Les procédés d'élaboration des nanomatériaux sont classés en trois catégories :

1.1.6.1 La voie physique

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement. Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide. Une autre voie d'obtention de nanopoudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie

PVD (Physical Vapor Deposition). Les nanotubes de carbone peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique [18].

1.1.6.2 La voie chimique

Plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont absorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions d'équilibre physico-chimique [18].

Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisation inorganique [19,20].

1.1.6.3 Les méthodes mécaniques

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite mécanosynthèse qui consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprécipités ou nanoobjets dispersés de façon homogène au sein d'une matrice.

1.2 La mécanosynthèse

1.2.1 Introduction

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie également appelé mécanosynthèse permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée dans les années 60, par John Benjamin [21] pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3)

dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes [21], des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés.

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie : on parle de mécanosynthèse "mechanical alloying", quand les poudres initiales ont une Composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "mechanical milling", dans le cas contraire [22].

D'après Abdellaoui [23] quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par mécanosynthèse :

- des poudres élémentaires ou préallières constituant le produit à élaborer ;
- un moyen de choc: des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée ;
- un type de mouvement permettant des chocs successifs : chocs aléatoires par les palettes (cas des attriteurs) ou mouvement de collage-décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs horizontaux et vibratoires) ;
- un container dans lequel se fait la mécanosynthèse (des jarres dans le cas des broyeurs planétaires, des cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux, attriteurs et verticaux (vibratoires à une dimension) et enfin des cellules dans le cas des broyeurs vibratoires à une dimension type "spex").

1.2.2 Principe du broyage mécanique

Le broyage mécanique consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier et de la poudre. Cette poudre peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'éléments préallières. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles (figure 1.3), mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudre sont écrasés. Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture [24].

La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels ...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations [24].

La contrainte minimale σ nécessaire pour déformer plastiquement un matériau peut s'écrire selon la Loi de Hall-Petch [25] :

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (1-1)$$

Où σ_0 et K sont des constantes dépendant du matériau et d est la taille des grains.

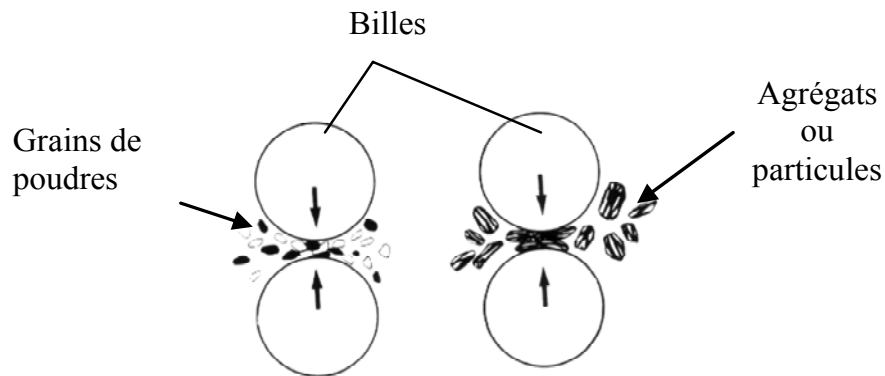


Figure 1.3 : Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques [24].

Lors du broyage, la contrainte de déformation plastique σ augmente au fur et à mesure de la diminution de d . Lorsque σ devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau : la taille des grains atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 et 30 nm [26]. Au cours du broyage, quand la taille limite de grains est atteinte, de nouvelles interfaces (joints) ne peuvent plus se former.

Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément [27], ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage [28] et, d'autre part, un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol) [28].

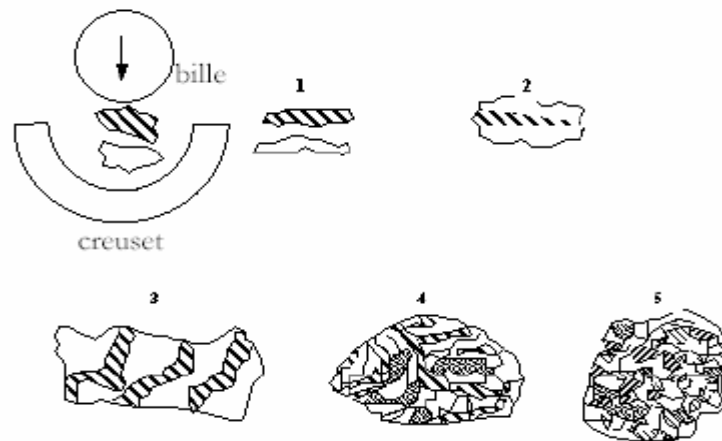


Figure 1.4 : Schéma de principe d'alternance de déformations plastiques, fractures, collages.(1- fracture, 2- soudage, 3- agglomération, 4- formation de l'alliage)[27].

Après un certain temps de broyage, le matériau atteint un état dit « stationnaire » (voire Appendice B), caractérisé par des propriétés structurales (taille de grains, paramètre d'ordre à courte ou longue distance, concentration d'éléments en solution, taux de matériau amorphisé...) qui ne varient plus. Celles-ci, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, dépendent de la composition chimique du matériau et des conditions expérimentales du broyage [29].

1.2.3 Aspect microscopique du broyage

Il existe deux grandes méthodes de broyage (figure 1.5) : le broyage par chocs (provoqués par des billes en mouvement) et le broyage par friction ou cisaillement (provoqué par roulement entre billes) [30].

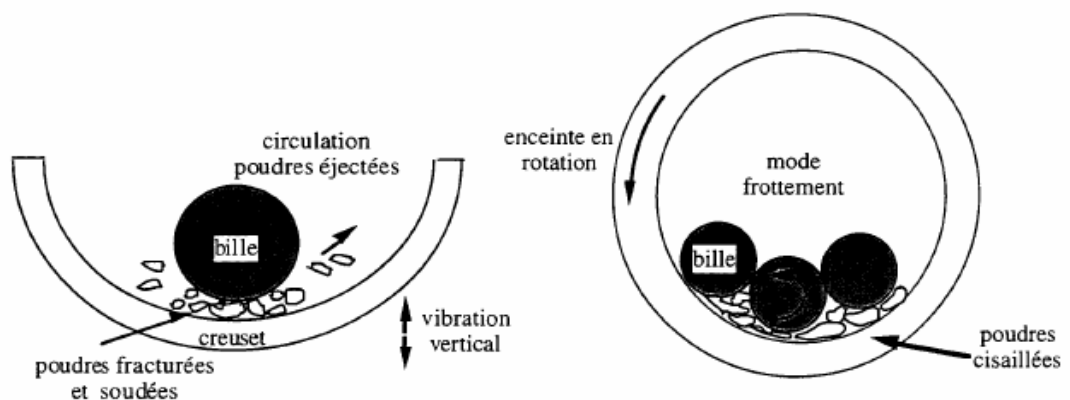


Figure 1.5 : Schématisation des deux grandes méthodes de broyage [30].

1.2.4 Les différents types de broyeur

Un broyeur peut être décrit comme une enceinte fermée contenant des éléments broyants (généralement des billes d'aciers ou des galets) animés d'un mouvement de rotation ou de vibration.

En général, trois principaux types de broyeurs à billes sont utilisés en mécanosynthèse : les broyeurs attriteurs, planétaires et vibratoires (figure 1.6).

1.2.4.1 Broyeur attriteur

Dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant. La capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie de $3,8 \cdot 10^{-3}$ à $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$, la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 1000 tr/min [31]. La zone d'opération est cylindrique, les surfaces latérales sont refroidies avec de l'eau froide circulant dans une enveloppe. Les billes sont activées par des barreaux cylindriques liés à un arbre vertical central [31]. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tr/min. Ce type de broyeur est utilisé pour le broyage de faible quantité de poudre.

1.2.4.2 Broyeur vibratoire

Dans ce type de broyeur, le broyage agit uniquement par chocs des billes sur la poudre. On peut distinguer deux types fondamentaux de broyeurs vibratoires :

- Le broyeur à vibrations verticales, dans lequel une unique bille de 2 à 7 cm de diamètre vient frapper la poudre verticalement, grâce à l'entretien des oscillations verticales du socle du broyeur par un électroaimant. Hors chauffage extérieur la température moyenne du creuset est de l'ordre de 30°C. La durée moyenne des broyages est de l'ordre d'une semaine [17].

- L'agitateur SPEX, dans lequel six billes de 1 cm de diamètre sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les une aux autres. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24h.

1.2.4.3 Broyeur planétaire

Dans lequel une dizaine de billes de 1 à 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle. Le broyage agit soit par chocs, soit par frottement. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes; l'élévation locale de température est comprise entre 60° et 300°C. Pour éviter que l'échauffement soit trop élevé, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos [9].

Nous avons alors 3 mouvements typiques:

- Un roulement sur les parois intérieures des jarres ;
- Un roulement plus une éjection due à une force centripète ;
- Des mouvements complexes lorsque le remplissage augmente.

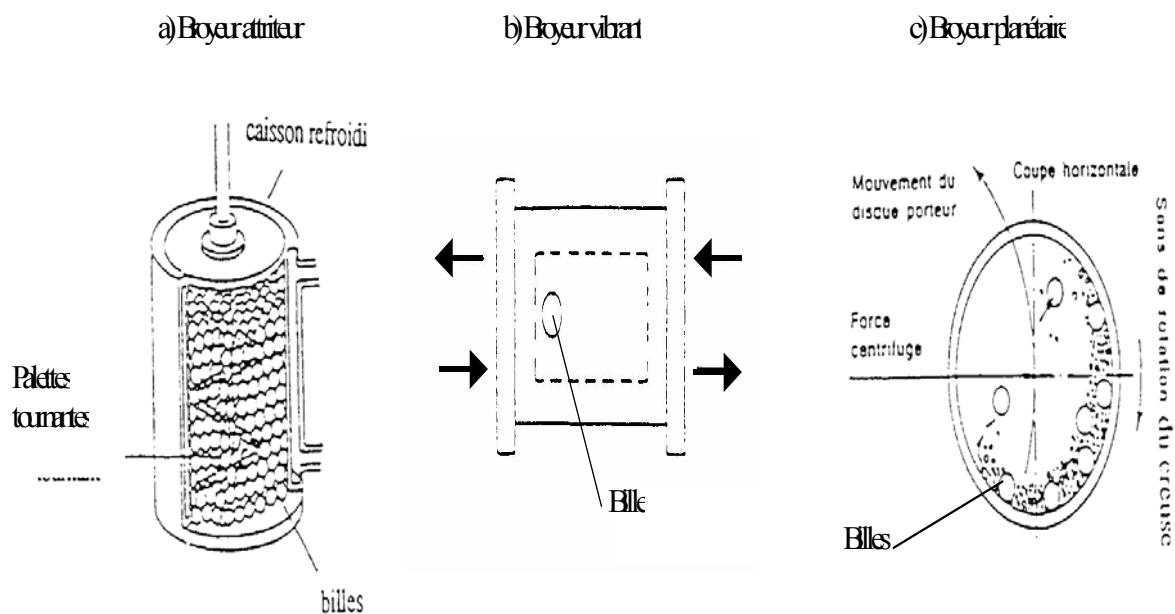


Figure 1.6 : Broyeurs à billes utilisés pour la mécanosynthèse [24].

1.2.5 Les paramètres de broyage

Les propriétés des poudres broyées vont dépendre de nombreux paramètres. On peut distinguer les paramètres contrôlables et les paramètres difficilement contrôlables ou mal maîtrisés.

- Les paramètres contrôlables :

Dans le cas du broyeur planétaire, ces paramètres sont :

- la géométrie des jarres (volume et diamètre) ;
- la géométrie des billes (diamètre et masse) ;
- le nombre de billes ;
- le rapport masse de billes/masse de poudre ;
- la vitesse de rotation.

La difficulté de la technique de mécanosynthèse est de prévoir quel sera le produit final pour des conditions de broyage données. Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet de dégager l'influence des paramètres de broyage.

- Les paramètres difficilement contrôlables :

Ces paramètres sont essentiellement la température, l'atmosphère de broyage et la contamination par les outils de broyage.

- La température :

Lors du broyage, la poudre est soumise à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau de l'impact. Cette élévation de température peut être significative, et favorise certaines transformations thermiquement activées. Toutefois la température locale reste inférieure à la température de fusion. A ce pic local de température vient s'ajouter une augmentation de la température moyenne des outils de broyage qui dépend essentiellement du broyeur utilisé et des paramètres de broyage. Des études ont montré que le plus souvent l'élévation de la température ne dépasse pas 300°C [32].

- L'atmosphère de broyage :

Les broyages peuvent se faire sous air ambiant ou sous atmosphère inerte (argon) pour limiter les contaminations dues au gaz régnant dans les jarres. La haute réactivité des surfaces fraîches créées lors du broyage rend la poudre très sensible à la contamination par l'oxygène ou l'azote. La présence de ces gaz, combinée avec l'élévation de la température peut entraîner des réactions d'oxydation et de nitruration.

- La contamination par les outils de broyage :

L'un des problèmes cruciaux en mécanosynthèse c'est la contamination. La poudre obtenue après broyage contient toujours des contaminations provenant des outils de broyage, usés par les chocs répétés. Cette pollution dépend à la fois de l'intensité de broyage (plus le broyage est intense et plus la pollution sera grande) mais aussi du temps de broyage.

1.2.6 Modifications structurales induites par le broyage et effets des conditions de broyage

Outre la diminution de la taille des domaines diffractants, Quatre grands types de transformations de phases peuvent se produire dans un alliage sous broyage : (i) la mise en solution solide d'éléments immiscibles, (ii) l'amorphisation, (iii) la mise en désordre d'un alliage ordonné, (iv) une réaction chimique entre phases ou entre une phase et son environnement [22].

1.2.6.1 Elaboration de solutions solides à partir d'éléments immiscibles

Le broyage mécanique permet d'élaborer des alliages difficiles à produire par d'autres techniques, il offre notamment la possibilité d'élaborer, à température ambiante, des alliages à partir d'éléments purs non miscibles. Plusieurs systèmes ont été élaborés pendant les années 90 : Cu-Ag, Cu-Cr, Cu-Fe, Cu-Co...

Pour obtenir un alliage par broyage mécanique, il faut que les éléments broyés soient miscibles à haute température. Par exemple le broyage permet d'élaborer des

alliages Fe-Cu mais pas des alliages Fe-Au car à haute température le Fe et l'Au ne sont pas miscibles contrairement au Cu et au Fe [22].

1.2.6.2 Mécanisme d'amorphisation

Pendant le broyage, la déstructuration de la phase cristalline provient d'une accumulation de défauts structuraux tels que dislocations, lacunes, joints de grains. La diminution progressive de la taille des grains et par conséquent l'augmentation de la région interfaciale et l'expansion du paramètre de maille pourrait contribuer à accroître l'énergie libre du système. L'énergie emmagasinée pendant le broyage peut atteindre 50% de l'enthalpie. Ses défauts élèvent l'énergie libre du système à un niveau plus élevé que celle de la phase amorphe. Par conséquent la formation de la phase amorphe devient possible [33].

1.2.6.3 Composé intermétallique désordonné

Le broyage à haute énergie introduit une forte énergie libre dans le matériau pendant le processus. Cette énergie peut être stockée sous forme de joint de grain. En général, le broyage d'intermétallique ordonné aboutit à l'une des trois transformations suivantes [34]:

- Formation d'une phase amorphe observée dans par exemple dans NiZr, CoZr, ...,
- Formation d'une phase différente avec une structure cristalline complexe : TiSi₂, Ni₃Sn₂.
- Formation d'une solution solide d'une composante dans les autres, CoZr .

1.2.6.4 Broyage réactif

Lorsqu'une réaction chimique se produit sous broyage entre un solide et un gaz, entre un solide et un liquide, ou entre deux solides, on dit que le broyage est réactif. Les réactions ont lieu grâce à la création constante de surfaces fraîches, extrêmement réactive. Une réaction solide-gaz peut se produire lorsqu'un matériau est broyé sous une atmosphère gazeuse non neutre, telle que O₂, N₂ ou H₂. Une réaction solide-liquide peut se produire lorsqu'un matériau est broyé avec un liquide, tel que de l'azote liquide. Une réaction liquide-gaz a également été observée dans le cas du broyage d'un lingot de gallium, au

dessus de sa température de fusion, à 100°C, avec de l'ammonium, enfin, une réaction solide-solide peut se produire entre deux poudres [22]

Ce paragraphe a donc montré qu'il est assez aisé de réaliser des réactions chimiques sous broyage. Dans le cas de nos composés, facilement oxydables, des précautions, telles que travailler dans une boîte à gants et sous argon, ont donc été prises afin d'éviter au maximum tout risque de contamination.

1.2.7. Le système étudié

Ce paragraphe rappelle les propriétés structurales et physiques, des éléments purs utilisés pour élaborer les échantillons.

- Le fer :

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26, il se positionne dans le tableau périodique dans le groupe VIII à la colonne 8.

Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison la plus élevée.

Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieure et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ.

Laissé à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille Fe_2O_3 . La réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable.

En solution, il présente deux valences principales :

- Fe^{2+} qui présente une faible couleur verte ;
- Fe^{3+} qui possède une couleur rouille caractéristique.

Le fer existe sous les trois formes allotropiques suivantes :

La structure α cubique centrée (c.c) $T \leq 910^\circ\text{C}$, paramètre de maille $a = 2,8664 \text{ \AA}$ qui est stable en dessous de 910°C . Il est ferromagnétique jusqu'à 768°C .

La structure γ cubique à face centrée (c.f.c) $910^\circ\text{C} \leq T \leq 1390^\circ\text{C}$, paramètre de maille $a = 3,666 \text{ \AA}$.

La structure δ cubique centrée (c.c) $1390^\circ\text{C} \leq T \leq 1535^\circ\text{C}$, avec un paramètre de maille $a = 2,9378 \text{ \AA}$.

L'arrangement des atomes dans le réseau cristallin est modifié par la transition d'une forme à une autre. $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$.

- L'aluminium :

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. Ce métal et ses alliages arrivent en seconde position pour l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable.

C'est un métal argenté et malléable. Il est remarquable pour sa résistance à l'oxydation. En fait, il est très oxydable mais à l'air, il se forme une couche de quelques micromètres d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) imperméable qui protège le reste du métal et qui se forme très rapidement.

La masse volumique de l'aluminium est de 2700 kg/m^3 . L'utilisation de l'aluminium s'impose donc dans les domaines de la construction aéronautique et du transport.

L'aluminium a une température de fusion relativement basse, d'environ 660°C . Il en résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie. Il est très ductile, on peut aisément le mettre en forme à l'état solide, par déformation plastique.

1.2.8 Diagramme de phase

Le liquidus a été tracé en utilisant les températures les plus élevées parmi toutes celles proposées par les différents expérimentateurs.

Même avec les techniques les plus modernes, les relations entre phases sont difficiles à déterminer aux basses températures, dans la partie riche en fer (Fe_3Al) ; dans cette région, il y a des transformations ordre-désordre et peut-être même une possibilité de transformation martensitique des alliages Fe_3Al (phase K) .

La réaction $\varepsilon + \eta \rightarrow \zeta$ n'est jamais complète ; il en résulte que dans le domaine ζ on ne trouve jamais une phase unique. Le domaine de la phase η n'est pas connu avec précision, car les différentes valeurs expérimentales sont en mauvais accord.

Le composé intermétallique θ a tendance à présenter une surfusion, si bien que la détermination du palier eutectique à 652°C a abouti à des résultats peu cohérents.

Au-dessous de 450°C , la solubilité du fer dans l'aluminium est presque négligeable.

Par refroidissement très rapide du liquide à 2% en masse de fer, on peut obtenir une phase métastable orthorhombique centrée (type MnAl_6).

Une augmentation de pression élargit la boucle γ (de 8.5 à 12 atomes % d'aluminium maximum à 1150°C pour 10 GPa) [35].

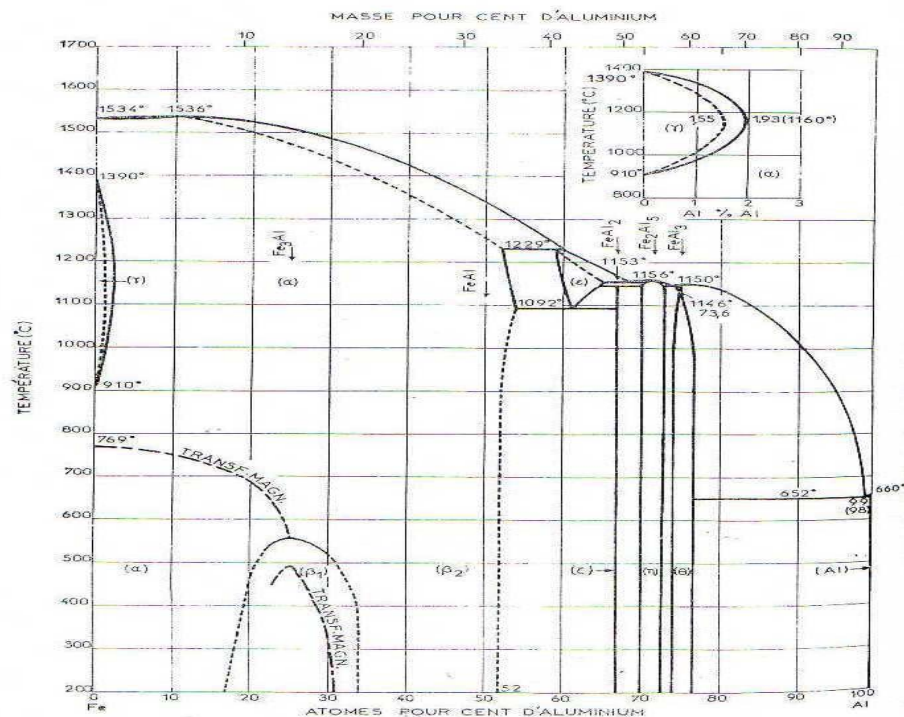


Figure 1.7 : Diagramme d'équilibre du système FeAl [35].

1.2.9 Mécanosynthèse des alliages Fe-Al

De nombreuses techniques d'élaboration des poudres fer-aluminium ont été mises au point. Cependant la technique la plus simple et la plus économique est la mécanosynthèse. De nombreuses équipes se sont penchées sur différents paramètres : conditions de broyage, cinétique de formation, nature du milieu, etc...

M.A. Morris-Munoz et al [36] ont élaboré les nanocomposites : Fe-40Al et Fe-50Al par broyage mécanique à partir de 10g de poudres élémentaires de fer et d'aluminium. La mécanosynthèse a été assurée par un broyeur planétaire P7 de Fritsch, sous atmosphère contrôlée (argon). Le rapport masse de billes /masse de poudre est 10 :1.

Les structures des poudres obtenues par broyage mécanique sont caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). L'analyse des spectres de DRX montre qu'après seulement 3 heures de broyage, les pics d'aluminium disparaissaient et la solution solide Fe-Al est formée.

Ces chercheurs [36], montrent aussi que la dissolution de l'aluminium dans le fer dans le nanocomposite Fe-40Al est plus rapide que pour Fe-50Al. Par contre, K.Wolski et al [37] ont constaté que la solution solide Fe-Al a été formée après 8 heures de broyage.

Cette équipe a étudié l'effet de l'intensité de broyage sur le système Fe-Al ($\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$) broyé à partir des poudres élémentaires dans le broyeur planétaire P7 de Fritsch à température ambiante [37]. Il ont montré, par analyse des résultats de diffraction de rayons X, que, lorsque la vitesse de rotation des creusets (égale à celle du disque) augmente entre 200 et 400 tr/min (rapport masse des billes sur masse de poudre constant et égal à 50), ce qui revient à augmenter la puissance injectée, la taille des domaines diffractants diminue (de 22 à 15 nm) et le taux de déformations augmente (de 0.2% à 1.1%).

Les études de la mécanosynthèse du système Fe-Al sont peu nombreuses. Les travaux les plus récents sur ces alliages conduisent parfois à des interprétations divergentes, du fait des multiples conditions d'élaboration. Ainsi, D. Oleszak et H.Matyja [38] ont étudié, par des expériences de diffraction de rayons X, le composé $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ élaboré par broyage (broyeur vibratoire, rapport masse des billes sur masse de poudre est égal à 5, diamètre des billes est de 10mm). Ces expériences ont révélée que de court temps

de broyage (10heures) suffisait pour que les pics d'aluminium disparaissent et que les pics correspondant à la phase de fer deviennent plus larges et la formation de la solution solide Fe-Al. De même, ils constatent que la taille des cristallites atteint 5nm avec une augmentation du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage.

Contrairement, aux propriétés structural peu de chercheurs se sont penchés sur les comportements magnétiques des nanostructures Fe-Al.

Les propriétés magnétiques de la solution solide Fe-Al ont été étudiées par E. Jartych et al [39] sur des échantillons préparés par mécanosynthèse, dans un broyeur horizontal, avec une vitesse de rotation de 90 tr/min, et ce à différentes compositions: Fe-30, 40,50 et 75 at. %Al. La taille des particules au départ était de 100µm.

Les mesures magnétiques ont montrés une très forte interaction ferromagnétique. Pour les concentrations d'aluminium de 30, 40 et 50 at. % Al, la solution solide formée est désordonnée, à partir de 50 at. % Al, l'alliage est amorphe. Le paramètre de maille est respectivement de 0.2915nm, 0.2925nm et 0.2935nm pour 30,40 et 50at. %Al. La taille des cristallites est calculée par l'approche de Williamson-Hall, elle est de 4-10 nm. Les analyses de rayon X et les mesures DSC ont prouvées que la phase de composition de l'alliage broyé ne change pas après un traitement thermique, pour Fe-30 at. % Al et Fe-40 at.% Al .pour Fe-50at. %Al et Fe-75at. % Al , l'alliage est ordonné .

Malgré les résultats prometteurs obtenus, ces derniers auraient pu être accompagnés d'une étude sur les caractéristiques mécaniques, afin d'apprécier d'avantage les effets de la mécanosynthèse. A notre avis, l'étude reste incomplète.

R.Hua Fan et al [40] présentent les résultats de leurs investigations des effets de la mécanosynthèse sur les propriétés structurales de l'alliage nanostructuré Fe-Al , le broyage a été réalisé dans un broyeur planétaire fonctionnant à la température ambiante et sous atmosphère contrôlée (argon). Les propriétés structurales des échantillons synthétisés ont été étudiées après différentes durées de broyage (5h, 10h, 15h, 20h, 25h).

Les auteurs [40] montrent qu'après, un broyage de 15h, les pics caractéristiques de l'aluminium diminuent graduellement pour enfin disparaîtrent, ils constatent aussi la formation d'une solution solide de l'aluminium dans la maille cubique centrée du fer. Ces changements ont été calculés à partir des analyses des pics de diffraction de rayons X.

P.Pochet et al [41] ont montré, par diffraction de rayons X, que le composé ordonné FeAl, broyé dans un broyeur planétaire P0 à température ambiante, se désordonne d'autant plus que l'intensité de broyage est élevée. Par ailleurs, quelle que soit la valeur de l'intensité, lorsqu'on augmente la température de broyage à intensité constante, le degré d'ordre à longue distance de l'état stationnaire augmente. Donc, le système Fe-Al s'éloigne de son état d'équilibre quand l'intensité augmente, mais s'en rapproche quand la température augmente

Par ailleurs, la taille des domaines diffractants de l'état stationnaire, estimée par la formule de Scherrer à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction X (donc en négligeant les microdéformations), augmente avec la température de broyage, à intensité constante (2000 m/s^2) : elle est de l'ordre de 7 nm quand le broyage est réalisé à 75°C , et de 13nm à 250°C [41]. En effet, la diffusion des défauts (ponctuels et dislocations) étant facilitée quand la température augmente, les joints se regroupent pour permettre la croissance des grains. En revanche, la taille de ces derniers ne varie pas de façon significative quand l'intensité de broyage augmente.

H. Skoglund et al [42] ont élaboré des poudres nanostructurées à partir de poudres élémentaires de fer et d'aluminium. Le broyage a été effectué dans un broyeur planétaire P5, de type Fritsch, avec un RBP de 4 :1 et une vitesse rotation de 360 tr/min. l'étude par diffraction de rayons X a montrée que des particules Al_2O_3 sont formées durant le processus de broyage .

Parmi tous les auteurs cités, aucun n'a étudié le phénomène de corrosion. L'étude de la corrosion peut être une technique complémentaire pour caractériser plus finement les échantillons.

1.3 Le magnétisme

Les nanoparticules magnétiques ont généré des intérêts croissants au cours de ces dernières années en raison de leur propriétés fondamentales nouvelles, constituant ainsi à la fois un challenge scientifique et technologique compte tenu de leur potentiel d'application (enregistrement magnétique, stockage, ...).

Les matériaux nanostructurés avec des grains dont la taille est de l'ordre de 10 nm, présentent des propriétés différentes et souvent supérieures à celles des matériaux conventionnels massifs. Parmi ces propriétés améliorées, le magnétisme représente un bon exemple, avec une importante implication technologique; par exemple amélioration du champ coercitif, de l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés et cela en diminuant la taille des particules.

1.3.1 Magnétisme macroscopique

Un matériau est constitué d'un ensemble de moments magnétiques. D'un point de vue macroscopique, il est donc possible de définir l'aimantation M d'un système comme étant le moment magnétique par unité de volume. Si ce système est soumis à un champ magnétique extérieur H , on peut définir la susceptibilité magnétique X par:

$$X = \frac{dM}{dH} \quad (1-2)$$

M : l'aimantation

H : champ magnétique extérieur

1.3.1.1 Types de comportements magnétiques

Selon leurs comportements, les matériaux peuvent être classés en différentes catégories :

- Diamagnétique :

En général, les électrons appartenant aux atomes d'une substance se regroupent par paires, annulant leurs moments magnétiques respectifs, si bien que les atomes de la plupart des corps ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Ces substances sont dites diamagnétiques et ne s'aimantent qu'en présence d'un champ magnétique extérieur. Elles induisent dans ce cas un moment magnétique opposé à la direction du champ magnétique, ce qui explique pourquoi les corps diamagnétiques se trouvent repoussés par les aimants [43].

- Paramagnétique :

Dans ce cas la susceptibilité magnétique du matériau est positive, et dépend de la température selon une loi dite de Curie :

$$X_m = C/T \quad (1-3)$$

C : constante de curie

T : température de curie

X_m : successibilité magnétique

La saturation ne peut être observée qu'à très basse température et à l'aide de champ magnétique intense.

Si un matériau est composé d'atomes dont les couches électrons ne sont que partiellement remplies, le cas des éléments dits de transitions ces atomes portent un moment magnétique permanent, ces moments sont généralement orientés de manière aléatoire en raison de l'agitation thermique, de sorte que l'aimantation M est nulle en absence de champ appliqué. Si un champ externe H_0 est appliqué au matériau, les moments magnétiques auront tendance à s'aligner avec le champ H dans le but de minimiser leur énergie potentielle.

On trouve le paramagnétisme dans des métaux tels que : platine, aluminium, magnésium, titane, tungstène, palladium.

- Ferromagnétique :

Les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou certains de ses alliages présentent une aimantation permanente même en absence de champ magnétique extérieur. Ce moment magnétique spontané suggère que les spins électroniques et les moments magnétiques soient arrangés de façon régulière [44].

Lorsqu'elles sont chauffées, les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète au-dessus d'une certaine température, caractéristique de la substance considérée. Cette température s'appelle la température de Curie [45].

1.3.1.2 Energie d'anisotropie magnétique

Dans un matériau ferromagnétique, l'ordre magnétique a pour origine l'énergie d'échange qui favorise l'alignement des spins voisins. D'autre part, il existe une autre énergie, beaucoup plus faible, qui tend à orienter la direction des spins avec des directions cristallines particulières, nommées directions de facile aimantation.

Nous entendons par anisotropie magnétique, la dépendance de l'énergie interne d'un système vis-à-vis de la direction de son aimantation, relativement à ses axes de facile aimantation. Nous appelons ce type d'énergie « énergie d'anisotropie magnétique ». Généralement l'énergie d'anisotropie magnétique possède la même symétrie que la structure cristallographique du matériau et nous l'appelons énergie magnétocristalline [46].

1.3.1.3 Domaines magnétiques

L'énergie du système s'exprime comme la somme de ces différentes énergies. Afin de minimiser cette somme, des domaines magnétiques séparés par des parois de Bloch se forment dans les matériaux.

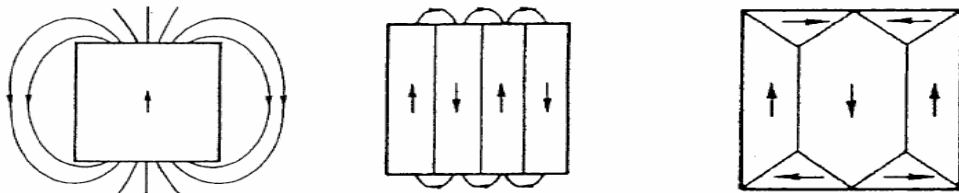


Figure 1.8 : Réduction de l'énergie par la création de domaine

Pour expliquer les propriétés physiques des corps ferromagnétiques, en 1907 Weiss proposa une théorie qui introduisait le concept des domaines magnétiques. Il supposa que le cristal ferromagnétique réel est composé d'un grand nombre de petites régions aimantées spontanément à saturation appelées « domaines magnétiques de Weiss ». Cette hypothèse théorique fut confirmée par l'expérience et par diverses observations directes des domaines effectués par microscope optique, électronique ou par rayon X. Ces observations révèlent des domaines magnétiques dont les dimensions sont de l'ordre de 0.01 à 10 μm selon les matériaux. Chaque domaine magnétique est aimanté à saturation dans une direction de facile aimantation qui diffère de celle des domaines voisins, bien que l'aimantation

résultante peut être nulle. Par suite de l'existence d'anisotropie, les deux domaines adjacents sont séparés par une couche de transition (paroi de Bloch) [47].

1.3.1.4 Parois de Bloch

On appelle paroi de Bloch, dans un cristal ferromagnétique, la couche de transition qui sépare des domaines adjacents aimantés dans des directions différentes [17]. La structure de la paroi représentée sur la figure 1.9, avec une rotation continue des moments atomiques correspond à un équilibre entre les forces de couplage ferromagnétique et les forces d'anisotropie. Ses caractéristiques dépendent donc du matériau considéré, principalement de son anisotropie magnétocristalline et en particulier, son épaisseur [53].

$$\delta = \sqrt{A/K} \quad (1-4)$$

Où, K est une constante d'anisotropie cristalline et A constante qui dépend du couplage ferromagnétique.

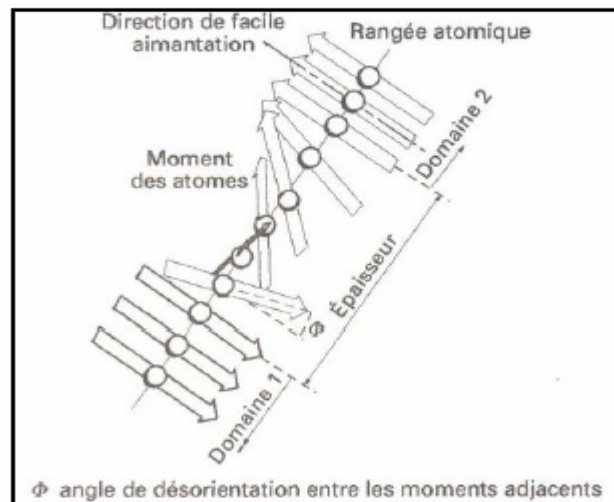


Figure 1.9 : Schéma d'une paroi de Bloch à 180° [47]

1.3.1.5 Les caractéristiques d'un ferromagnétique

Les paramètres caractérisant un matériau ferromagnétique sont: aimantation à saturation, hystérésis, champ coercitif et l'aimantation rémanente.

- Aimantation à saturation B_s :

C'est l'aimantation maximale obtenue lorsque les moments sont alignés dans le sens du champ [47].

- Hystérésis :

Les cycles d'hystérésis sont des courbes d'aimantation réalisées en fonction du champ magnétique. A une température fixée, les mesures d'aimantation sont tout d'abord effectuées en diminuant le champ magnétique de 5 T à -5 T, les mêmes mesures sont ensuite effectuées en augmentant le champ magnétique de -5 T à 5 T. On obtient ainsi un cycle d'aimantation en fonction du champ magnétique constitué de deux branches. Ces courbes sont en générales notées $M(H)$. Elles mettent en évidence les différents processus d'aimantation qui ont lieu dans les matériaux magnétiques. La figure 1.10 schématise un cycle d'hystérésis $M(H)$. L'aimantation augmente progressivement jusqu'à atteindre la valeur à saturation noté M_s . La croissance de l'aimantation avec le champ magnétique peut être plus ou moins rapide selon les matériaux. De plus, on remarque que les deux branches de la courbe ne se superposent pas totalement. Cette irréversibilité, appelée hystérésis, peut être également plus ou moins importante selon les matériaux.

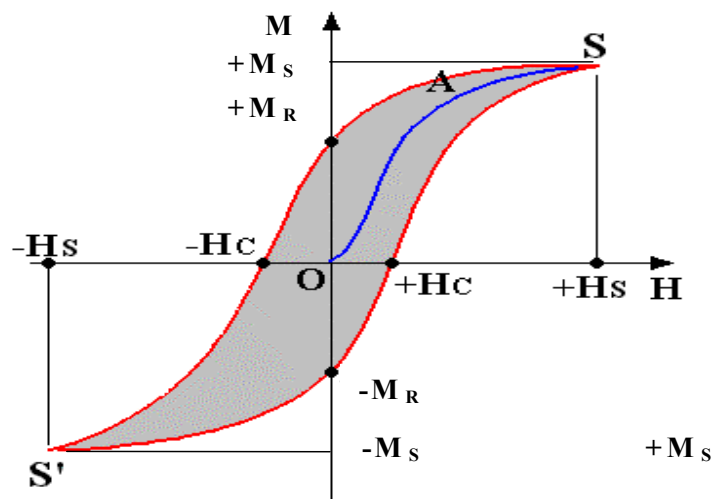


Figure 1.10: Cycle d'hystérésis $M(H)$ schématique.

- Aimantation rémanente :

La diminution du champ appliqué $\vec{H}$ depuis les valeurs correspondantes à l'aimantation spontanée jusqu'à une valeur nulle de $\vec{H}$ ($H=0$) induit des rotations vers les directions les plus faciles de celle de $\vec{H}$, puis des germinations de domaines magnétiques. Mais les parois de Bloch ne retrouvent pas leurs positions initiales, alors ils subsistent, à l'intérieur du matériau, une aimantation appelée aimantation rémanente M_r qui est le souvenir de l'état initial (induction rémanente B_r).

- Champ coercitif :

Le champ coercitif est le champ d'excitation qu'il faut appliquer au matériau dans la direction opposée à son aimantation initial pour annuler sa position [48].

1.3.1.6 Classification des matériaux ferromagnétiques

On distingue différentes catégories de matériaux magnétiques: les matériaux doux, les matériaux durs [48].

La caractéristique fondamentale des **matériaux doux**, comme le fer, est leur capacité à réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité; ils se caractérisent par une aimantation rémanente (M_r) importante et un champ coercitif (H_c) faible. Les matériaux doux servent de guide au flux magnétique (transformateurs ou moteurs). Dans d'autres applications, ils sont capables de détecter la présence d'un champ de très faible intensité (têtes de lecture, capteurs).

Les **matériaux durs** (figure 1.11), tel que l'acier, présentent un champ coercitif important, et ils seront utilisés pour réaliser des aimants permanents.

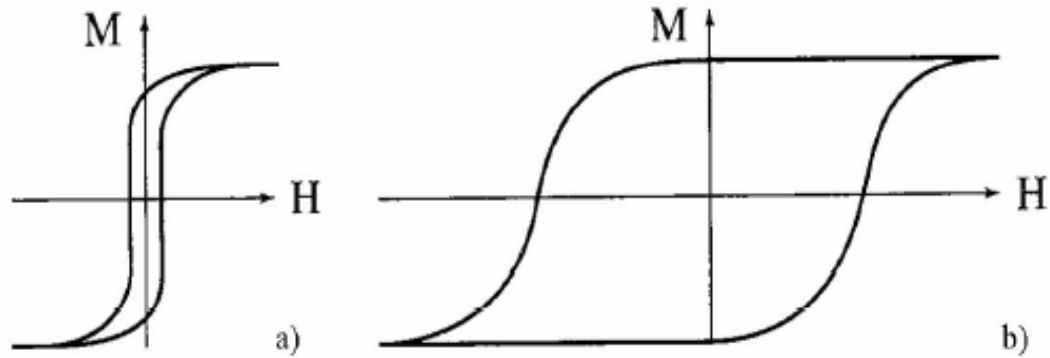


Figure 1.11: Courbes d'aimantation pour un matériau ferromagnétique a) doux, b) dur.

1.3.2 Nano magnétisme

Réduire la taille d'une particule jusqu'à l'échelle nanométrique implique des changements dans son comportement magnétique, qu'il s'agisse d'une particule isolée, dispersée dans une matrice magnétique ou non magnétique, ou appartenant à un agrégat de particules. En effet, cette échelle de taille nous amène à revoir des notions telles que les domaines magnétiques, la stabilité dans le temps de la direction d'aimantation, l'influence des moments en surface ou la part de certaines anisotropies magnétiques face à l'anisotropie magnétocristalline. Le comportement magnétique d'une particule nanométrique apparaît ainsi plus sensible que celui d'une particule massive aux perturbations extérieures (influence magnétique des particules voisines, température, champ extérieur, phénomènes d'adsorption en surface) [47].

1.3.2.1 Taille critique

Lorsque on diminue la taille d'une particule, on rencontre un rayon critique R_C au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch, devient supérieure à l'énergie dipolaire. La paroi ne peut donc plus se former et la particule est monodomaine.

Pour $R < R_C$, ces nanoparticules ferromagnétiques peuvent dans un premier temps présenter des champs coercitifs élevés $H_C = K/M_S$, où K représente l'anisotropie totale de la particule et M_S l'aimantation à saturation. En effet, pour des particules de quelques dizaines de nanomètres, leur champ coercitif est beaucoup plus grand que celui des composés massifs correspondants, l'augmentation pouvant être de plusieurs ordres de grandeurs. La raison en est que l'aimantation d'un corps ayant plusieurs domaines se

produit essentiellement par déplacement des parois, d'une façon réversible ou non, et les champs nécessaires pour produire ces déplacements sont relativement petits. En revanche, dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation ne peut se faire que par rotation des moments magnétiques hors de la direction de facile aimantation, exigeant des champs magnétiques beaucoup plus grands[48].

Enfin, si on diminue encore la taille des particules jusqu'à une taille de l'ordre de 10 nm, les forces d'échange ne suffisent plus face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément. Les particules qui ne présentent plus de coercivité sont dites superparamagnétiques [49].

CHAPITRE 2

ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Ce chapitre présente, dans une première partie, les conditions d'élaboration des échantillons, la seconde partie est consacrée aux techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres, qui constituent le principal outil de ce travail : (i) la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse EDX, (ii) les diffractions de rayons X, qui nous permet de suivre la cinétique de formation de l'alliage, (iii) les mesures d'aimantation, qui nous renseignent sur l'état magnétique des échantillons et les courants de Foucault, (iv) la technique d'hyperfréquence qui nous informe sur la capacité d'absorption du matériau.

2.1 L'élaboration des échantillons

2.1.1 Le broyeur

Le broyeur que nous avons utilisé pour l'élaboration de notre alliage est un broyeur planétaire Pulvérisette P4 de marque Retsch. Le principe de broyage est le suivant : les jarres, contenant les billes et la poudre (Figure 2.1), sont fixées sur un plateau tournant à une vitesse variable Ω ($\Omega_{\max} = 380$ tr/min). Elles sont elles-mêmes animées d'un mouvement de rotation dont le sens est contraire à celui du plateau. La vitesse de rotation des jarres ω est, de plus, corrélée à celle du plateau par la relation $\omega = -1,25\Omega$.

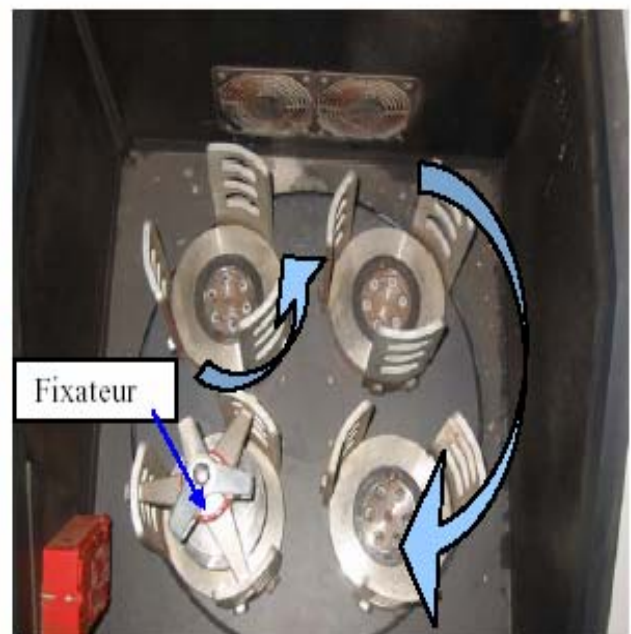
Les forces centrifuges résultant de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.



Figure 2.1 : Photographie de la jarre et des billes.



(a)



(b)

Figure 2.2 : Photographie du broyeur planétaire. (a) broyeur planétaire FRITSCH PM400, (b) présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres.

2.1.2. Paramètres de broyage utilisés

L'alliage à étudier ($\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$) a été obtenu par mécanosynthèse. L'élaboration des échantillons s'est faite dans les mêmes conditions de broyage. Pour chaque échantillon, 10g de mélange de poudres élémentaires sont placés dans des jarres en acier chromé de 250 ml. Seize billes en acier chromé d'un diamètre de 20 mm sont également placées dans les jarres (figure 2.1). Le rapport masse des billes sur masse de poudre est alors de 50 :1. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement. Une fois ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur. Tous les broyages ont été effectués avec une vitesse de rotation du plateau de 380 tours par minute, par cycles de 3h. Un cycle est constitué de 1h30 de broyage suivi de 1h30 de pause, ceci afin d'éviter un échauffement des jarres trop important.

La synthèse de l'alliage $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ a été réalisée à partir d'un mélange de poudres d'éléments purs de fer et d'aluminium. Le broyage à partir de poudre d'éléments purs conduit à une solution solide Fe-Al après quelques heures. La structure et les propriétés magnétiques des échantillons synthétisés ont été étudiées après différentes durées de broyage (0, 4, 8, 12, 16, 24, 32 heures).

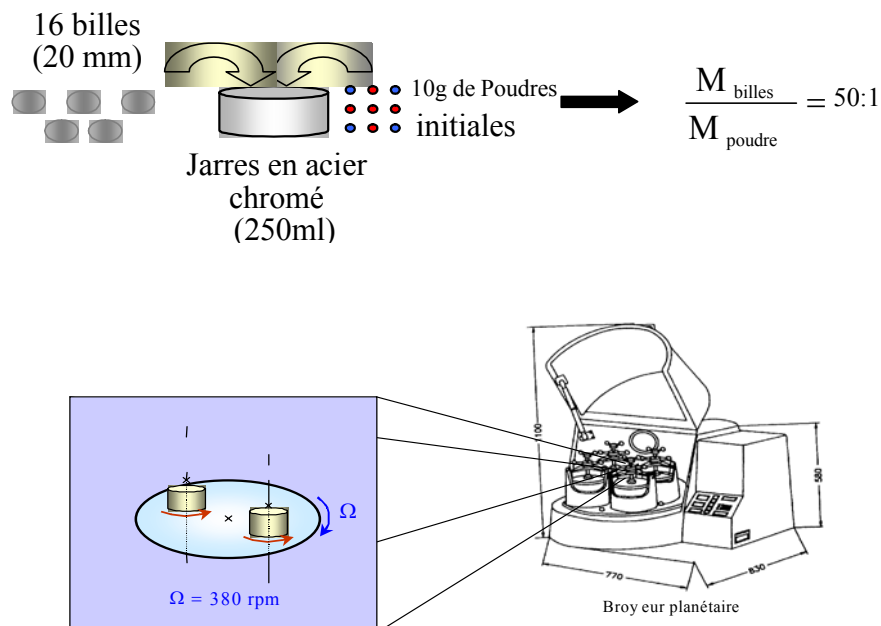


Figure2. 3 : Paramètres de broyage utilisés.

Le degré de contamination est lié au nettoyage des jarres entre chaque utilisation. Pour s'affranchir de ce problème important, nous avons d'abord nettoyé les jarres avec la silice (sable) et en suite par l'eau distillée.

Les poudres obtenues ne sont par la suite manipulées que dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.

2.1.3 La boîte à gants

Les préparations de la charge (poudres et billes) ont été effectuées dans une boîte à gants (figure 2.4), sous atmosphère contrôlée (argon) afin de prévenir tout risque d'oxydation des poudres pendant le broyage. Cette dernière a été concrétisée et réalisée au sein du laboratoire des sciences et génie des matériaux (LSGM/USTHB).

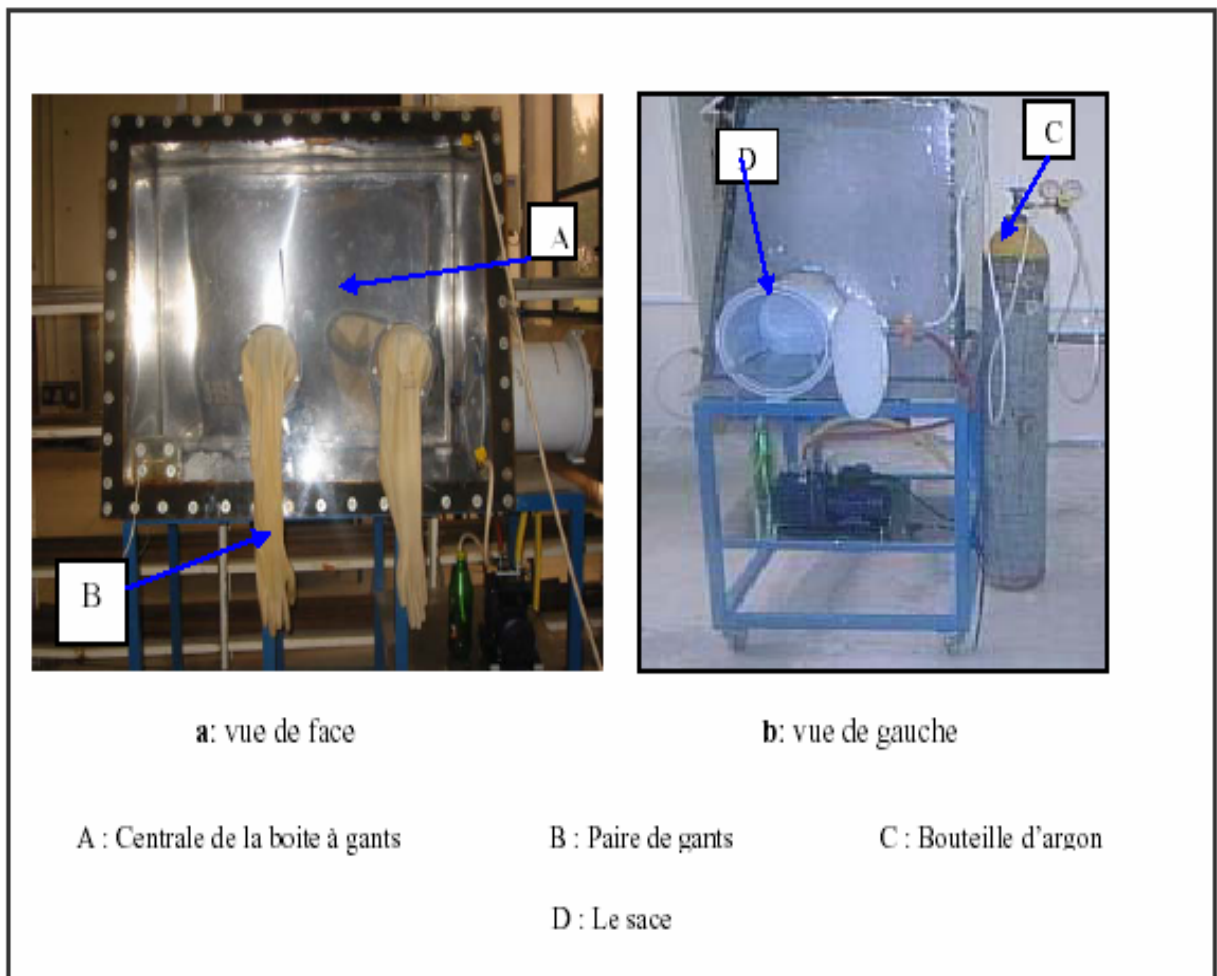


Figure 2.4 : Boîte à gants

2.1.4 Mise en forme des poudres par compaction

Afin d'étudier les propriétés magnétiques et mécaniques du composé binaire ($\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$) élaboré par mécanosynthèse, les poudres broyées ont été densifiées par compaction à froid par une presse hydraulique de type CARLZEISS-JENA (Figure 2.5.a). Cette mise en forme, s'est réalisée en deux étapes. La première étape consiste à mettre 2 g de poudre dans une matrice en acier inoxydable (Figure 2.6). Dans ce dispositif la pression exercée sur la poudre à compacter atteint 2 GPa et ce pendant 60 minutes (Le choix de la pression et de la durée de compaction est optimal et approuvé par des travaux effectués antérieurement [50]). Dans une seconde étape, un pompage primaire, à l'aide d'une pompe (figure 2.5.b), permet de réarranger les grains pendant le compactage.



(a)



(b)

Figure 2.5 : Compactage, (a) presse hydraulique, (b) la pompe (création du vide au cours du compactage)



Figure 2.6 : La matrice de forme circulaire

Les pastilles obtenues sont de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur (Figure 2.7). Elles sont conservées dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon pour éviter toutes contaminations.

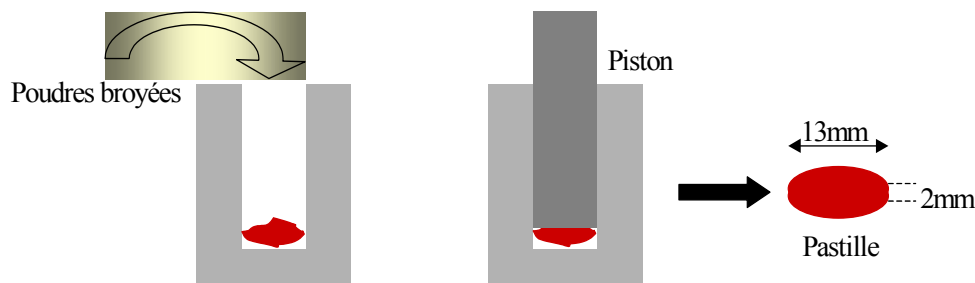


Figure 2.7: Élaboration de pastilles à l'aide d'une pastilleuse

2.2. Techniques de caractérisation des poudres

Les caractérisations structurales et physiques des nanomatériaux réclament à la fois des moyens "classiques" mais aussi des techniques spécifiques adaptés à leurs tailles. Pour une meilleure caractérisation des échantillons, six techniques ont été utilisées :

2.2.1. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Il est couplé à un système de microanalyse (EDX) de marque EDAX (figure 2.8).

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extention très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Toute nature de matériaux est envisageable (métalliques, polymères, ou céramiques) il sera cependant parfois préférable de les revêtir d'une couche conductrice pour améliorer la qualité de l'image. Obtenir une image de bonne qualité ne prend que quelques minutes et il est souvent possible de faire un grand nombre d'observations en une heure de manipulation.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Les observations ont été réalisées au laboratoire des science et génie des matériaux de l'institut de mécanique de l'université de Houari Boumediène (USTHB) , sur un JEOL (XL630) doté d'un analyseur à rayons X [51].

2.2.1.1. Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction ". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents [51].

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon [51].

Le MEB possède trois (03) types de détecteurs [17] :

- un détecteur d'électrons secondaires ;
- un détecteur d'électrons rétrodiffusés ;
- un détecteur de photons X.

Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre, de l'échantillon ou sont mises à la terre.

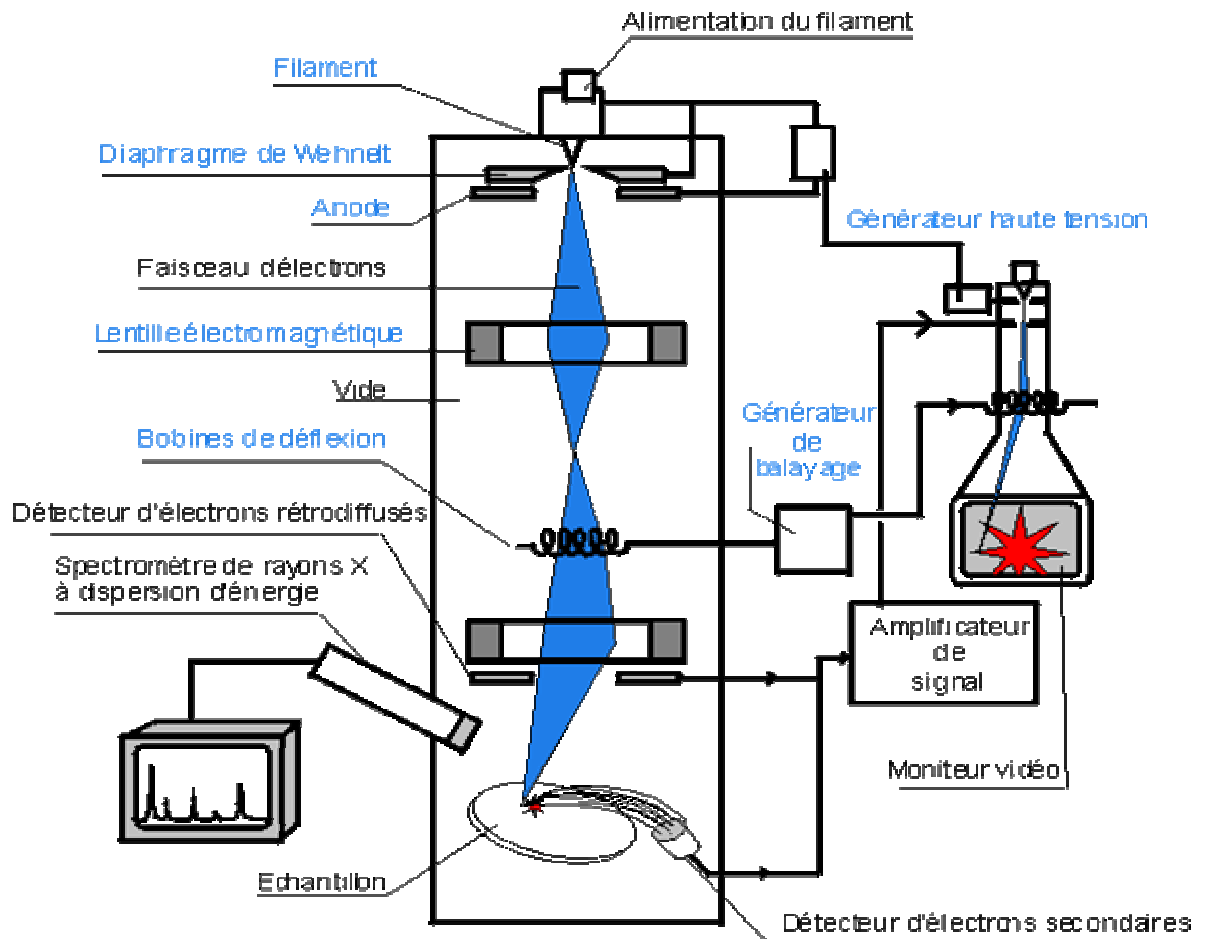


Figure 2.8 : Schéma de Microscope Electronique à Balayage (MEB) [52]

2.2.1.2. Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure 2.9) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction poire de diffusion (Figure 2.10) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

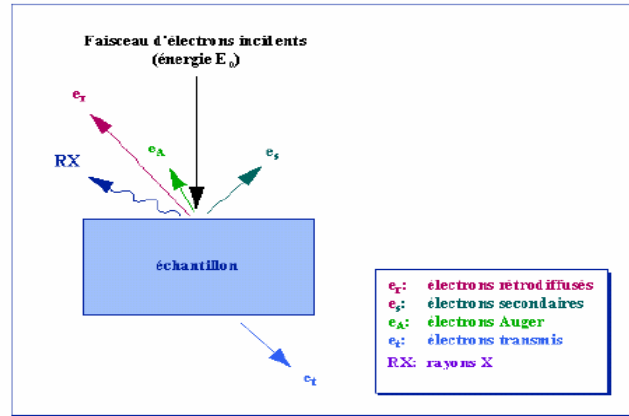


Figure 2.9 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [51].

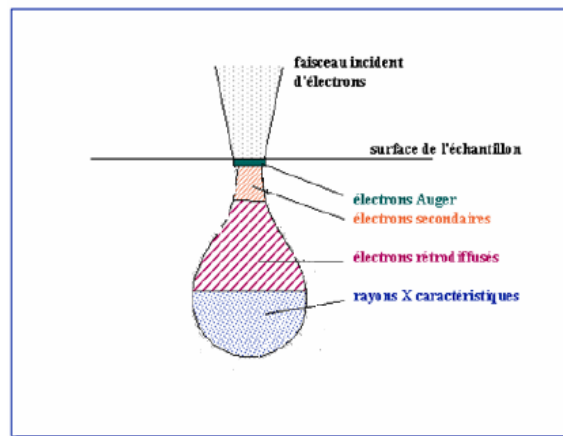


Figure 2.10 : Poire de diffusion [51]

2.2.2. Diffraction des rayons X

2.2.2.1. Principe

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés, les rayons X nous permettent de suivre le mécanisme de formation des alliages $Fe_{72}Al_{28}$. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller. En éclairant une famille de plans réticulaires avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite on peut obtenir un phénomène de diffraction (Figure 2.11), de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau.

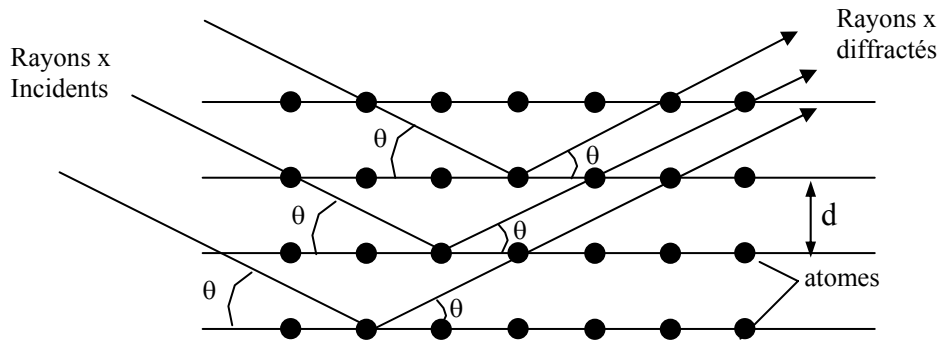


Figure 2.11 : Famille de plans réticulaires de distance d , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X [53].

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

$$2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (2.1)$$

Où $d_{h,k,l}$ est la distance réticulaire des plans d'indices (h,k,l) et λ , la longueur d'onde des rayons X utilisés.

A titre d'exemple, la figure 2.12 représente le diffractogramme obtenu par diffraction de rayons X sur une poudre d'aluminium. Ce diffractogramme est caractéristique d'une structure cristalline cubique faces centrées (cfc). Dans le cas d'une poudre, toutes les orientations cristallographiques sont statistiquement distribuées, c'est pourquoi toutes les familles de plans réticulaires sont diffractantes. Ainsi, contrairement aux échantillons massifs dont les diffractogrammes peuvent présenter des extinctions de pics liées à des effets de texture, les diffractogrammes de poudres présentent tous les pics de diffraction associés à chaque famille de plans réticulaires.

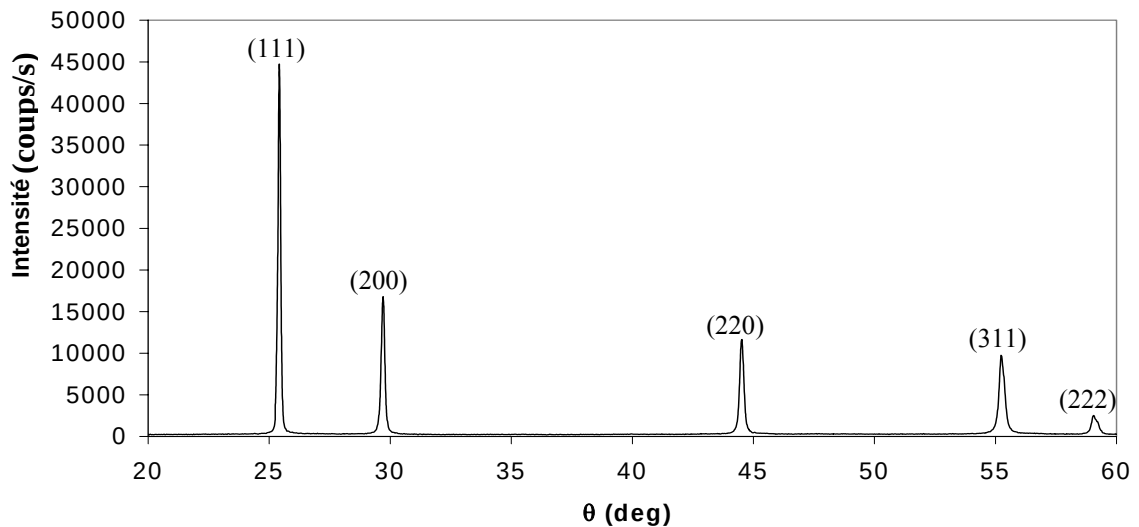


Figure 2.12 : Diffractogramme d'une poudre d'aluminium, chaque pic de diffraction est associé à une famille de plans réticulaires d'indices (h, k, l) [49].

La diffraction de rayons X est donc une technique permettant de caractériser les différentes phases cristallines contenues dans un échantillon, et de suivre leur évolution lorsque l'échantillon est soumis à divers traitements.

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type PHILIPS. Le rayonnement X utilisé provient de l'émission $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1,54066\text{\AA}$.

2.2.2.2. Traitement des diffractogrammes

Le traitement des diffractogrammes peut être effectué avec des logiciels spéciaux. Ils permettent dans un premier temps de visualiser les diffractogrammes puis de procéder à un ajustement de chaque pic par un habillage constitué de gaussiennes et de lorentziennes [49].

- Calcul des paramètres de maille :

Pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp...), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractants associés permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des

matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics $d_{h, k, l}$ par la relation suivante :

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

On peut donc calculer pour chaque pic de diffraction le paramètre de maille correspondant. On en déduit ensuite un paramètre de maille moyen.

- Calcul de la taille des grains diffractants :

Lorsque l'on étudie des matériaux nanocristallins, on observe un élargissement des pics de diffraction qui est dû à la taille nanométrique des grains diffractants. En effet, les contraintes internes peuvent également, comme le montre la figure 2.13, induire une modification de la forme ou/et des déplacements des pics de diffraction.

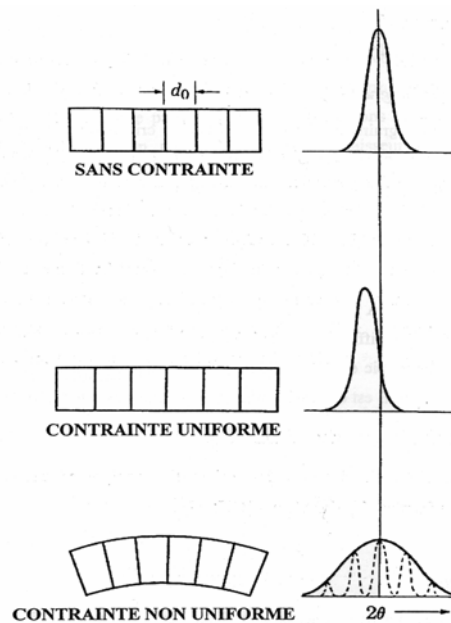


Figure 2.13 : Effet des contraintes sur la largeur et la position d'un pic de diffraction X [52].

Il existe différentes méthodes pour déterminer la taille des grains en tenant compte ou non des effets de contraintes. Les méthodes les plus utilisées sont la méthode de Scherrer qui néglige les effets de contraintes et la méthode de Williamson-Hall qui les prend en compte. La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne rapidement

un ordre de grandeur de la taille des grains diffractants. Avec cette méthode le diamètre moyen d des grains diffractants est donné par la formule suivante :

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (2.3)$$

Où k est la constante de Scherrer ($k = 0,9$), λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé, θ l'angle de diffraction et β la largeur intrinsèque du pic de diffraction considéré. L'élargissement intrinsèque d'un pic de diffraction est calculé à partir de sa largeur à mi-hauteur B et de l'élargissement instrumental b du diffractomètre.

$$\text{On a ainsi : } \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2.4)$$

Cette méthode nous a permis d'estimer la taille des cristallites des poudres broyées.

2.2.3. Mesures d'aimantation

Cette technique permet de connaître l'état magnétique de nos échantillons : ferromagnétique, paramagnétique, superparamagnétique ou encore verre de spin, on mesurant H_c , B_r et M_s .

Les mesures magnétiques ont été réalisées au centre de soudage et de Contrôle de chéraga (C.S.C)

2.2.3.1. Principe de mesure

L'échantillon est soumis à un champ magnétique H crée par un électroaimant, le signal résulte de la variation de flux dû à l'aimantation de l'échantillon.

Le dispositif expérimental est représenté ci-dessous (Figure 2.14), il est constitué d'un générateur de tension relié à un amplificateur qui peut nous délivrer un courant de 5 A, le tout est relié à un électroaimant formé de 656 spires rempli de ferrite, la section du fil est de 1.2 mm².

De l'autre côté, nous avons un tesla-mètre de type PHYWE relié à une sonde à effet de halle qui permet de mesurer l'induction magnétique. La visualisation de signal est observé sur l'oscilloscope numérique de type TECTRONIX TDS 3054.

Après avoir tracé les cycles d'hystérésis pour nos différents échantillons, nous avons déduit les valeurs du champ coercitif H_c , champs rémanent M_r et le moment de saturation M_s .

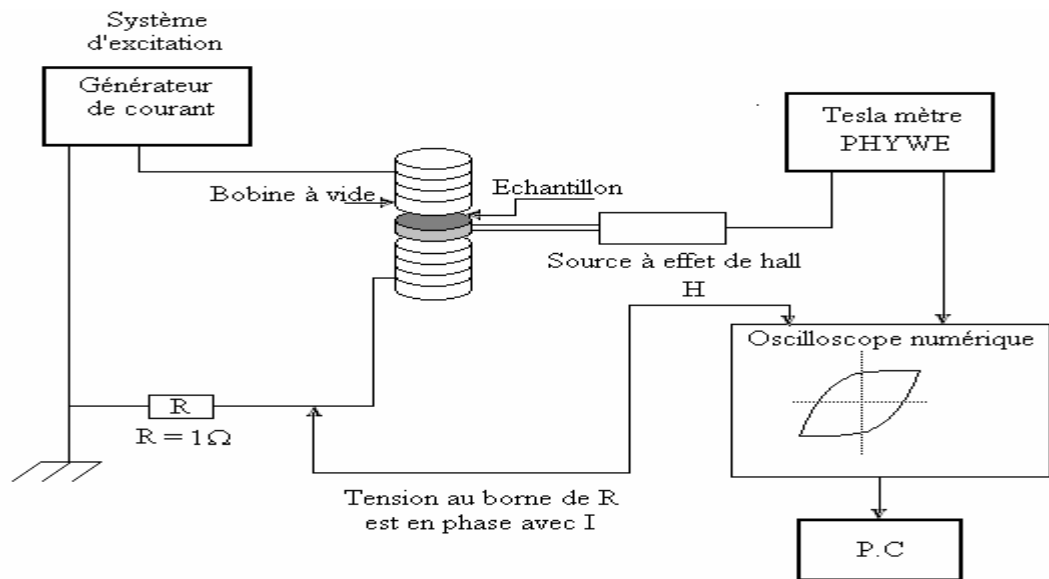


Figure 2.14 : Schéma du dispositif expérimental.

2.2.4 Contrôle par courant de Foucault

L'industrie aéronautique a besoin d'une technique de contrôle non destructive rapide pour réduire le temps d'inspection tel que l'emploi de matrice de sondes à courants de Foucault qui permet d'augmenter le secteur et la vitesse d'inspection avec une plus grande résolution par rapport aux sondes conventionnelles et qui permettent aussi de suivre le profil de la pièce à inspecter.

Le contrôle par courants de Foucault est une méthode de contrôle non destructif qui utilise les phénomènes de propagation d'ondes électromagnétiques.

Pour les mesures des courants de Foucault, on a utilisé le montage présenté dans la figure 2.15. Au niveau du C.S.C, les échantillons (sous forme de pastilles) sont déposés sur la sonde et nous avons mesuré R (résistance), L (inductance), et Z (impédance).

Le passage d'un courant variable à travers une bobine génère un champ magnétique, la propagation de ce dernier dans une pièce conductrice électromagnétique induit des courants de Foucault, qui à leurs tour créent un champ magnétique opposé au champ d'excitation entraînant une variation de l'impédance de la bobine, la mesure de celle-ci est à la base du contrôle par courant de Foucault [54].

Ce procédé de contrôle permet de déterminer les caractéristiques de la pièce à contrôler (conductivité électrique, perméabilité magnétique, dimension, revêtement,...), et de détecter certaines anomalies éventuelles dans la structure métallique.

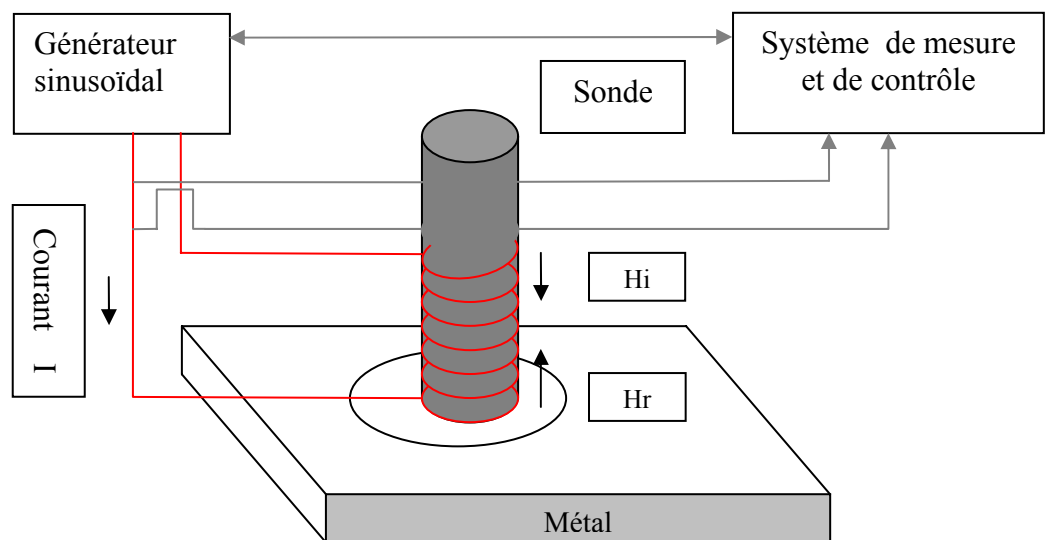


Figure 2.15 : Schéma du système de contrôle par courants de Foucault.

L'appareillage expérimental que nous avons utilisé est constitué essentiellement des éléments suivants (figure 2.16) :

- Un analyseur d'impédance de marque hp fonctionnant sur une gamme de fréquence allant de 20Hz à 2KHz.
- Une sonde caractérisée au niveau du C.S.C (constitué de 2000 spires).

- Un générateur sinusoïdal pour exciter l'échantillon à contrôler.

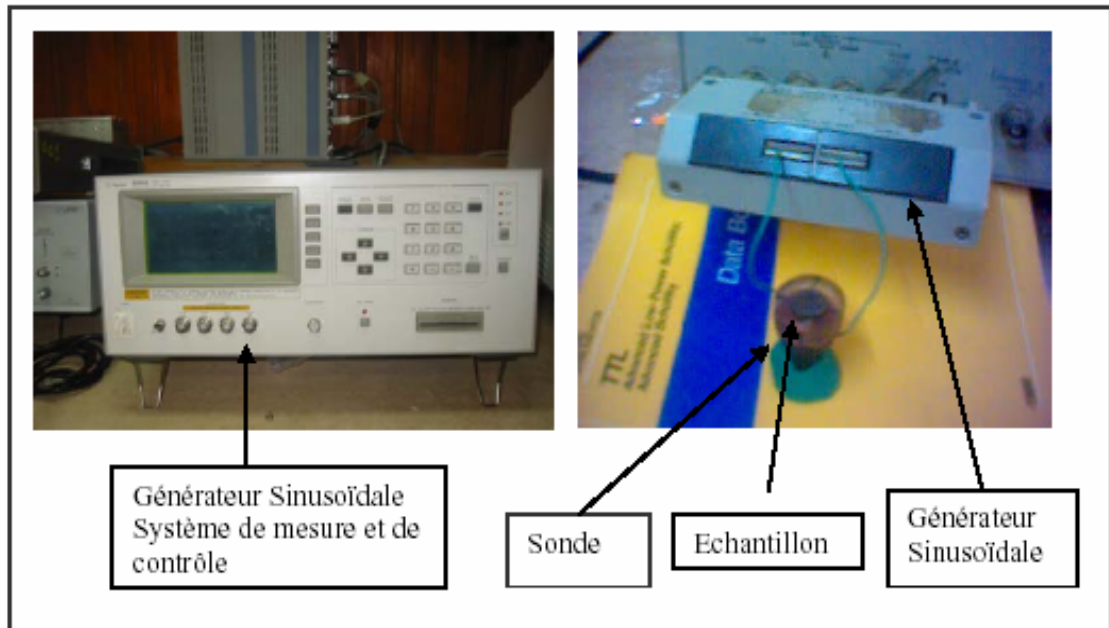


Figure 2.16 : Système de contrôle par courants de Foucault.

2.2.4.1 Principe des courants de Foucault

Le contrôle par courants de Foucault est basé sur la création de courants électriques dans le matériau à contrôler et sur l'observation de leur comportement (figure 2.17).

Les courants de Foucault sont des courants induits dans un matériau conducteur électrique par une variation temporelle du flux d'induction magnétique [54]. Ces courants créent un flux magnétique de manière à s'opposer à et réduire l'induction d'excitation. Par application d'un champ magnétique variable situé près d'un matériau conducteur, les courants de Foucault sont créés. Ce sont des boucles fermées de courants induits circulant dans des plans perpendiculaires au flux magnétique. Ils circulent parallèlement aux spires de la bobine et au plan de la surface.

Les courants de Foucault produisent à leur tour un champ magnétique qui s'oppose au champ d'excitation. Le champ d'équilibre est affaibli (non ferromagnétique), ce qui provoque un changement d'impédance de la bobine d'excitation.

En observant l'impédance de la bobine d'excitation, les caractéristiques électriques, magnétiques et géométriques de l'échantillon peuvent être extraite par calcul.

Leur intensité et leur répartition dépendent de certains paramètres tels que :

- La conductivité électrique ;
- La perméabilité magnétique ;
- La fréquence de travail ;
- Le couplage entre le conducteur (échantillon à contrôler) et le capteur.

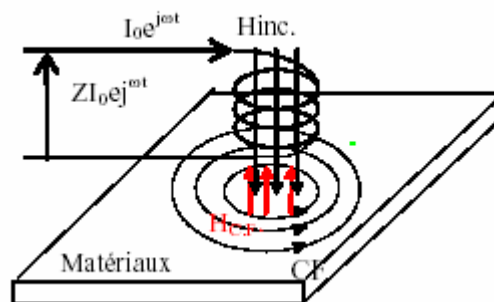


Figure 2.17 : Principe des courants de Foucault .

2.2.4.2. Répartition des courants de Foucault

La répartition de courants de Foucault est très importante dans la définition des caractéristiques électriques et magnétique du matériau. En effet, elle est dépendante de la structure (conductivité, perméabilité, géométrie) de la pièce. Les courants de Foucault suivent des trajectoires fermées perpendiculaires. Il sont normalement parallèles aux spires du bobinage [54].

2.2.4.3. La profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration standard est la profondeur à laquelle la densité des courants de Foucault vaut 37% de la valeur à la surface. Elle dépend de la résistivité du matériau, de la perméabilité et de la fréquence :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu f}} \quad (2.5)$$

Où , f : la fréquence de contrôle (Hz);

μ : la perméabilité magnétique ;

ρ : la résistivité électrique en $\mu\Omega.cm$;

δ : profondeur standard (mm).

La pénétration des courants de Foucault diminue lorsque la conductivité, la perméabilité magnétique ou la fréquence augmente. Les courants de Foucault circulent de plus en plus en surface. Ce phénomène est appelé « effet de peau ».

2.2.5. Microdureté

Les essais de microdureté ont été effectués au niveau du C.S.C (Centre de Soudage et de Contrôle). Les mesures ont été faites avec une charge de 25g. Chaque valeur est la moyenne de trois mesures.

De très nombreuses méthodes d'évaluation de la dureté ont été proposées, mais dans notre travail, nous avons utilisé l'essai de Vickers.

2.2.5.1. Principe de l'essai (Vickers)

La mesure de la microdureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° (figure 2.18). L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d_t en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d_t qui sera utilisée pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

$$H_v = \text{constante} \cdot \frac{(\text{Charge de l'essai})}{(\text{Aire de l'empreinte})}$$

Si on remplace

$$H_v = 0,102 \cdot \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d_t^2}$$

Donc :

$$H_v = 0,189 \cdot \frac{F}{d_t^2} \quad (2-6)$$

Où, H_V : dureté Vickers

d_1 et d_2 (mm) : mesure de l'empreinte réalisée à 90° (2 diagonales du carrée de l'empreinte)

F : charge d'essai (N)

g : accélération de la pesanteur

Avec : $Constante = \frac{1}{g} = \frac{1}{9,8066} = 0,102$

et

$$d_t = \frac{d_2 + d_1}{2}$$

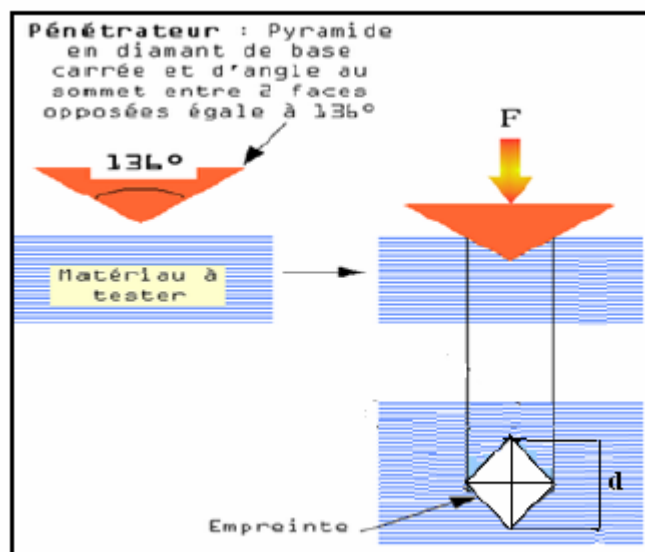


Figure 2.18 : Principe de la dureté Vickers [17].

2.2.6 Les hyperfréquences

C'est la relation dynamique entre les champs électriques et magnétiques qui donnent naissance aux ondes électromagnétiques. Contrairement à une radiation naturelle, les ondes hyperfréquences et radio sont produites en excitant un circuit électronique par un courant électrique fort qui produit un changement continu du champ magnétique et vice versa, durant l'interchangement mutuel d'énergie entre les deux champs, ces derniers se propagent loin de la source et continuent leur déplacement après que le courant qui leur a donné naissance a cessé, c'est ce qui permet à l'énergie de se propager. Ce phénomène de superposition des champs électrique et magnétique résultant des effets produits par un courant variable et propagés à distance est expliqué par les équations de MAXWELL [55].

L'échantillon à mesurer est placé à l'extrémité d'un guide d'onde, ce dernier est placé en contact avec la face plane du matériau à mesurer.

Pour mesurer la réflexion d'un échantillon, le signal hyperfréquence (puissance générée par la source) est introduit par le premier accès, l'échantillon à l'essai est connecté au troisième accès et le signal réfléchi est détecté au deuxième accès.

Le coefficient de réflexion R est défini par le rapport de l'onde réfléchie à l'onde incidente sur l'échantillon à l'essai :

$$|R| = \frac{P_r}{P_i} \quad (2.7)$$

La mesure du coefficient de réflexion nécessite de connaître les puissances P_3 et P_2 . La source hyperfréquence génère de la puissance hyperfréquence à 9 GHz, 9.5GHz et 10GHz, cette puissance pénètre dans le coupleur directif par l'accès P_1 .

Aux sortie nous retrouvons la puissance P_3 incidente sur l'échantillon à l'essai et la puissance P_2 réfléchie sur l'échantillon respectivement, le détecteur à cristal signale le niveau de puissance P_2 .

Pour évaluer la puissance P_3 sur l'échantillon à l'essai, nous remplaçons l'ensemble (échantillon, adaptateur, charge adaptée) par le court circuit qui réfléchit la puissance P_3 totale et son niveau est signalé à l'accès 2 par le détecteur à cristal.

L'échantillon à l'essai absorbe la quantité de puissance (la puissance hyperfréquence) $P_3 - P_2$, cette différence permet de définir le coefficient de réflexion du matériau par l'équation :

$$\begin{aligned} 20 \log_{10} |R| &= 20 \log_{10} P_r - 20 \log_{10} P_i \\ \Rightarrow 20 \log_{10} |R| &= [20 \log_{10} (P_r - P_i)] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Le coefficient de transmission en fonction de coefficient de réflexion est donné par :

$$T = 1 + R \quad (2.9)$$

Où, R : le coefficient de réflexion

T : le coefficient de transmission

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, électromagnétiques et mécaniques de l'alliage de structure granulaire élaboré par broyage mécanique. La matrice qui constitue notre alliage est une matrice de fer et l'élément d'addition est l'aluminium. Une étude systématique a été menée pour chaque échantillon. Dans chaque cas, l'évolution des propriétés structurales, magnétiques et électromagnétiques a été étudiée en fonction du temps de broyage.

Cette étude permet de caractériser l'influence de la diminution de la taille des grains sur les propriétés de l'alliage élaboré. L'alliage de structure granulaire $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ a été élaboré par broyage mécanique à partir d'un mélange de poudres de fer et d'aluminium purs. Le broyage effectué dans les conditions énoncées dans le chapitre 2 a été prolongé jusqu'à 32 h.

3.1 Evolution de la morphologie de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ durant le broyage

Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des échantillons de poudre broyée à différents temps. Les clichés ont été réalisés avec des agrandissements compris entre 250 et 10000.

Les figures ci-dessous illustrent les morphologies des poudres pures initiales (fer et aluminium), ayant servies à l'élaboration par mécanosynthèse de l'alliages $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$.

L'observation de la morphologie permet de mettre en évidence l'aspect dendritique des poudres pures commerciales, avec une pureté de 100% pour le fer et de 99,71% pour l'aluminium. Résultat confirmé par EDX (analyse par dispersion d'énergie de rayon X).

La figure 3.1.a montre des grains sous forme d'agrégats. Leur taille est estimée à quelques dizaines de microns. Certains agrégats sont sphériques, d'autres sont constitués de cristallites homogènes.

Pour la poudre d'aluminium, nous remarquons la présence d'une structure arborescente, formée de particules de taille moyenne estimée à 50µm.

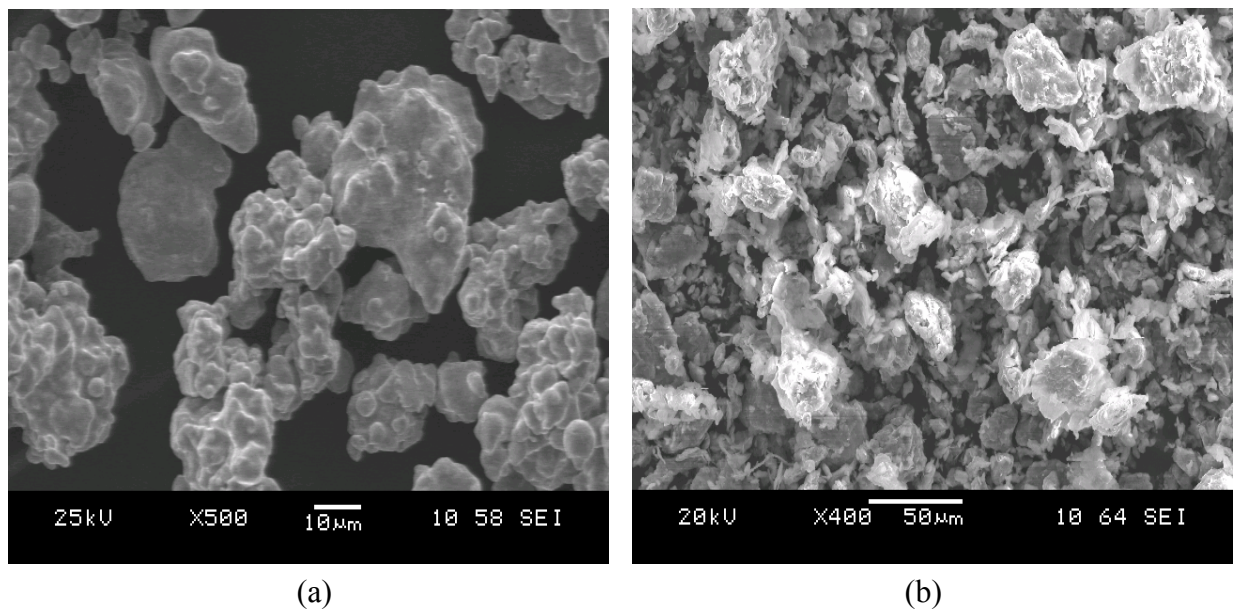


Figure 3.1 : Morphologie des poudres initiales : (a) Fe (X 500) , (b) Al (X 400).

Après 4h de broyage (figure 3.2), On constate la formation de nouvelles surfaces. La forme initiale des particules disparaît complètement. En effet, on s'aperçoit que notre structure est formée d'un amalgame de petites particules et de plus grandes, de tailles comprises entre 5µm et 30µm. Les formes sont plutôt anguleuses.

L'analyse moyenne d'une particule par dispersion d'énergie de rayons X (EDX), a permis de mettre en évidence que le rapport des concentrations atomiques de fer et de l'aluminium contenus dans les échantillons, soit légèrement inférieur au rapport nominal des concentrations (figure 3.3). Cela peut être interprété par le début du processus de formation de la solution solide et de la diffusion de l'aluminium dans la matrice du fer.

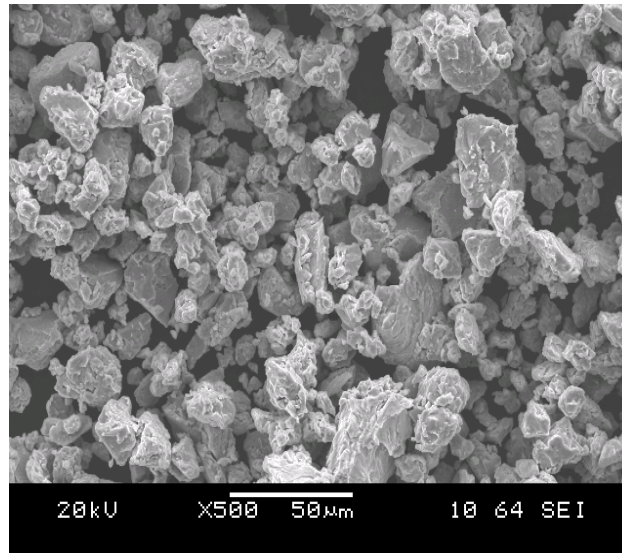


Figure 3.2 : Morphologie des poudres après 4 heures de broyage, X 500.

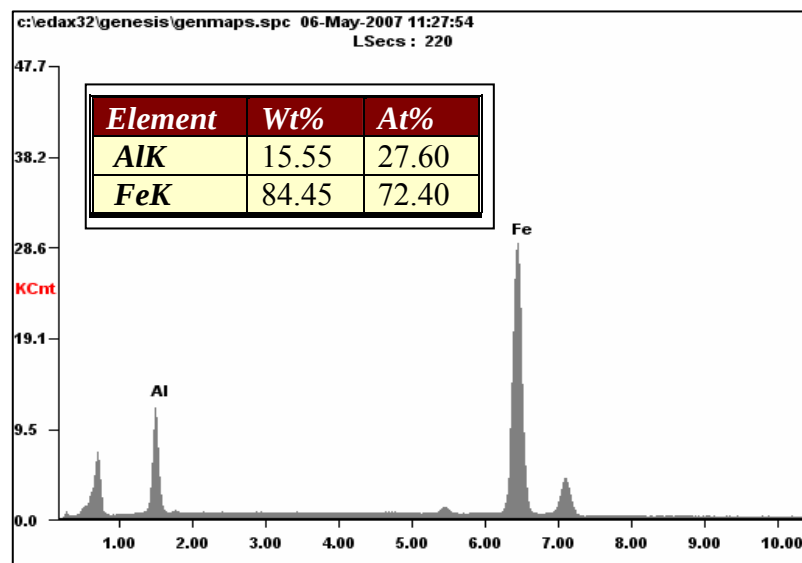


Figure 3.3 : Analyse par EDX de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ après 4 heures de broyage.

On constate une légère augmentation de la taille des particules après 8 heures de broyage (figure 3.4), ceci est certainement lié aux phénomènes de fracture et de soudage.

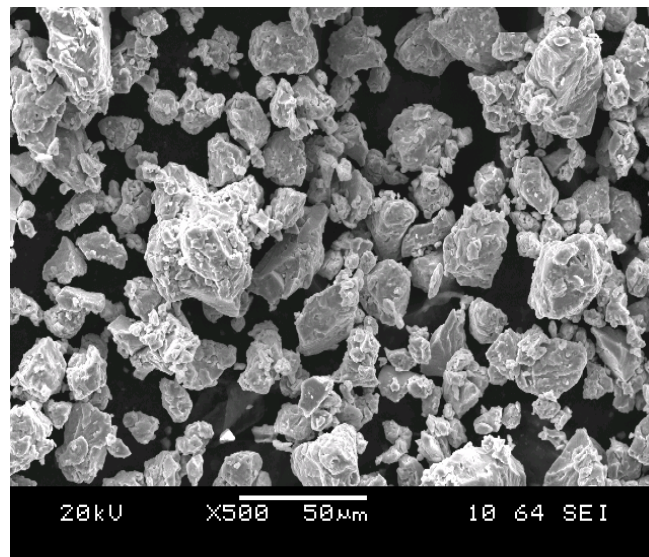


Figure 3.4 : Morphologie des poudres après 8 heures de broyage, X500.

l'analyse par EDX a permis de déceler la présence de 1,20 % at. de chrome, sans doute provenant des billes et des parois des jarres (figure 3.5).

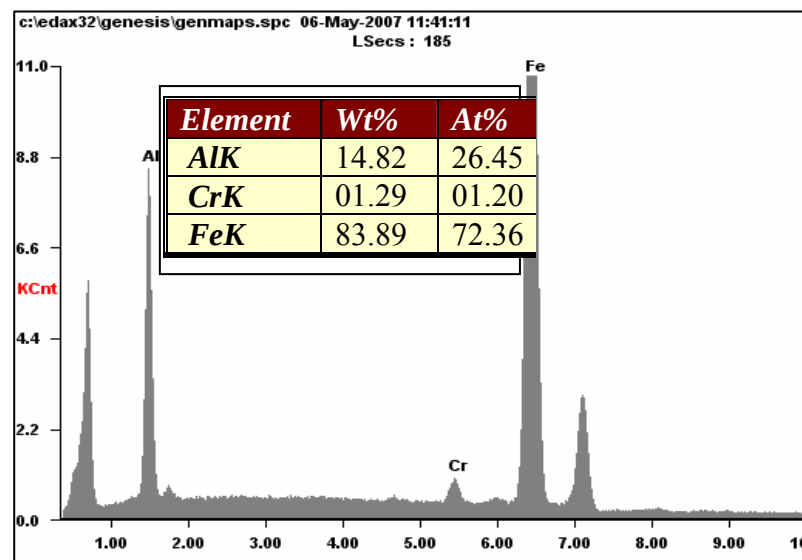


Figure 3.5 : Analyse par EDX de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ après 8 heures de broyage.

Le broyage prolongé jusqu'à 12 heures (figure 3.6), conduit à la formation d'agglomérats de fines particules et une distribution plus ou moins homogène.

Cet aspect peut être lié au fait que le phénomène de fracture est prépondérant et/ou la concentration d'aluminium. La taille des particules est plus importante; elle est de l'ordre de 50 μm , avec la présence de quelques petits grains de taille plus petite.

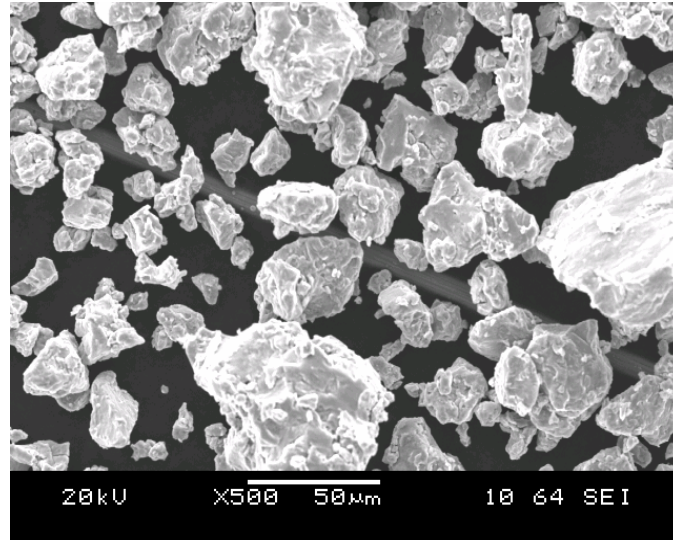


Figure 3.6 : Morphologie des poudres après 12 heures de broyage, X500.

Après 16 heures de broyage, on remarque la présence de particules de formes plus plates et anguleuses (figure 3.7). Les différents éléments semblent soudés les uns aux autres.

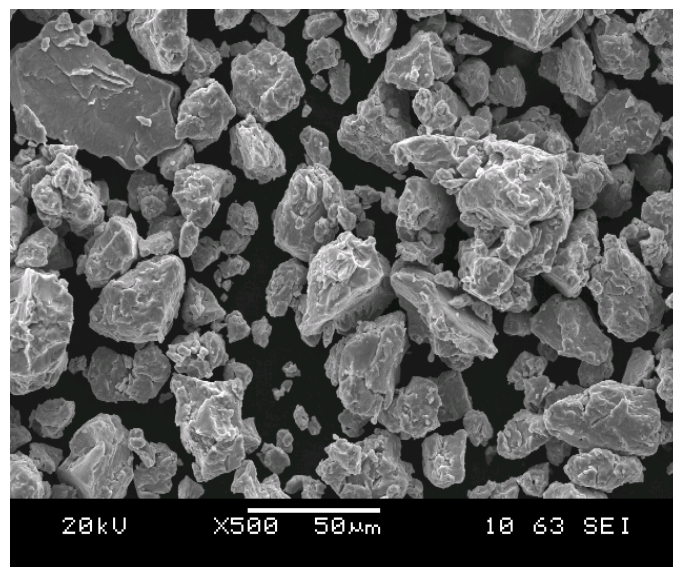


Figure 3.7 : Morphologie des poudres après 16 heures de broyage, X500.

La taille des agrégats diminue remarquablement après 24 heures de broyage. Les plus grosses particules disparaissent et la dispersion en taille des particules se réduit fortement. La plus part des particules ont un aspect identique. A ce stade, du fait de la faible taille des particules, nous assistons à la formation d'agglomérats de fines particules (figure 3.8). Ce phénomène est lié à l'existence d'un équilibre entre les processus de fracture et ressoudage. Nous remarquons aussi que les particules sont disposées en chaîne, cela du fait de leur aimantation spontanée.

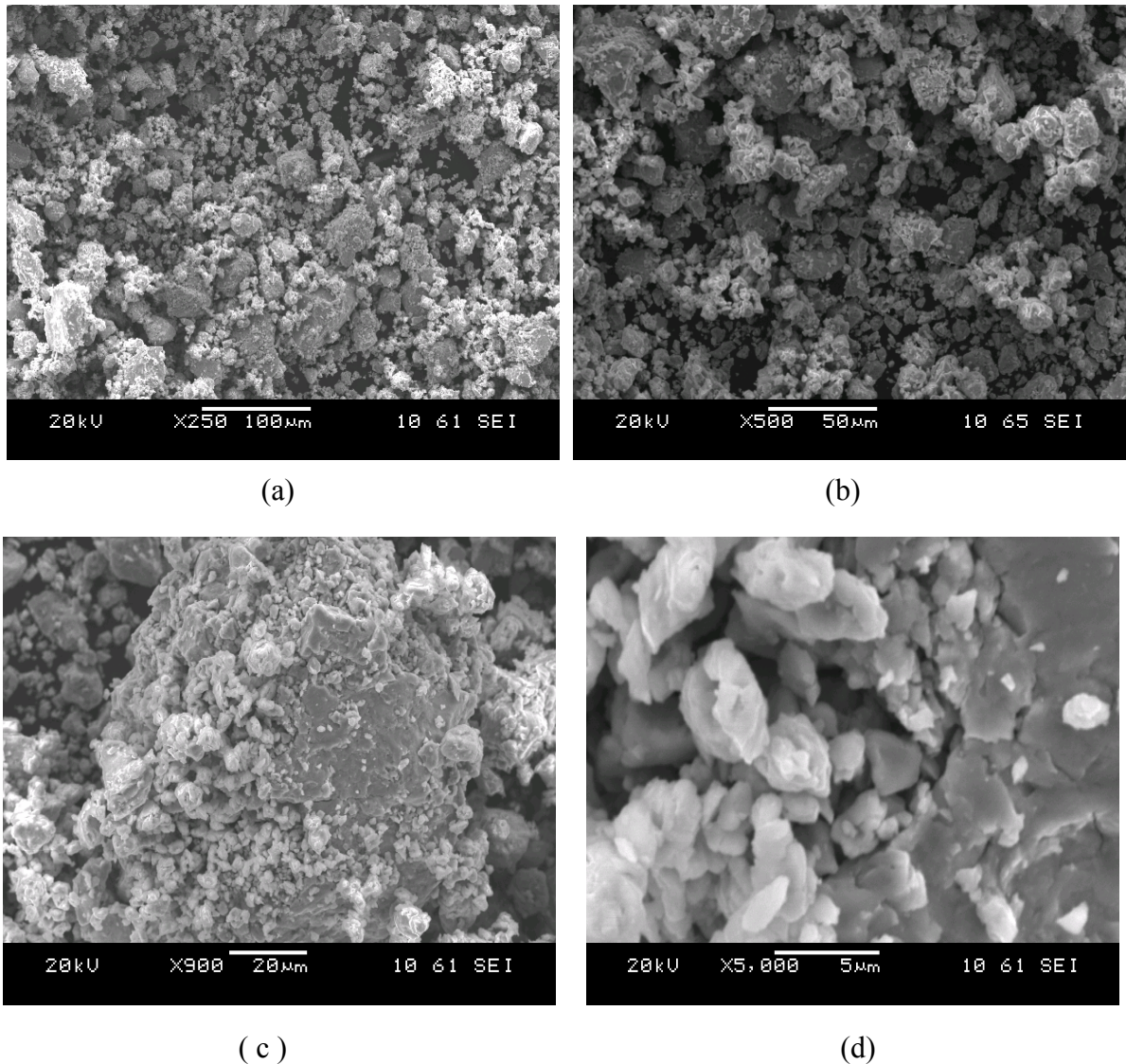


Figure 3.8 : Morphologie des poudres après 24 heures de broyage, (a) X 250, (b) X 500, (c) X 900, (d) X 5000.

L'observation plus fine d'une particule a permis de mettre en évidence les processus de la mécanosynthèse à savoir : le soudage (figure 3.9 a) et la fracture (figure 3.9 b).

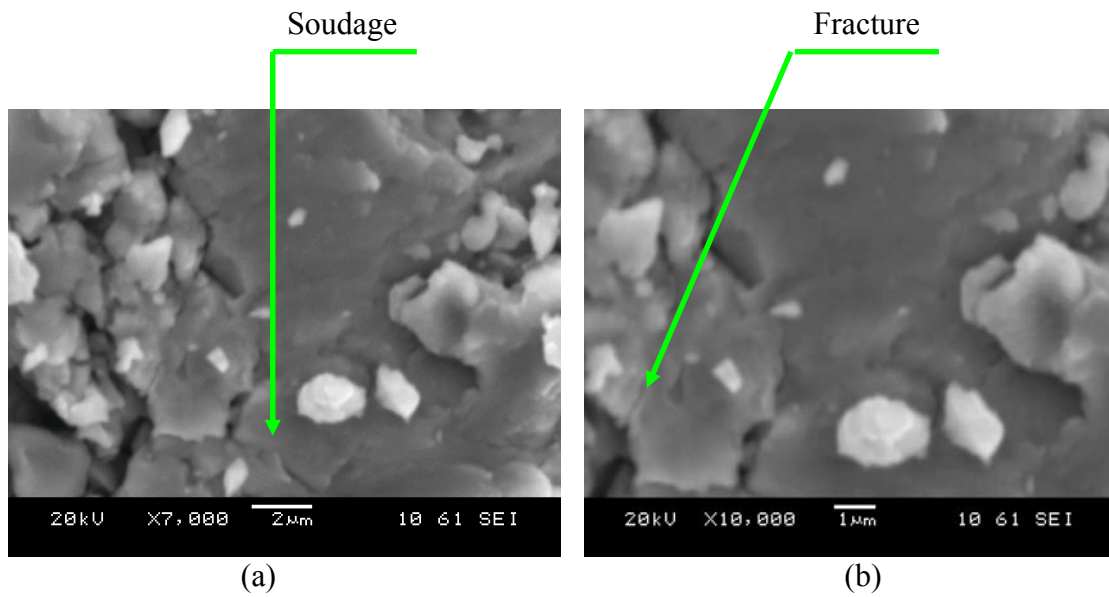


Figure 3.9 : Morphologie d'une particule de l'alliage après 24 heures de broyage, (a) phénomène de soudage X 7000, (b) phénomène de fracture X 10000.

L'analyse par cartographie X (figure 3.10) des éléments présents, nous confirme, qu'à ce stade de broyage l'homogénéité de l'alliage n'est pas encore atteinte. La présence du chrome est toujours apparente.

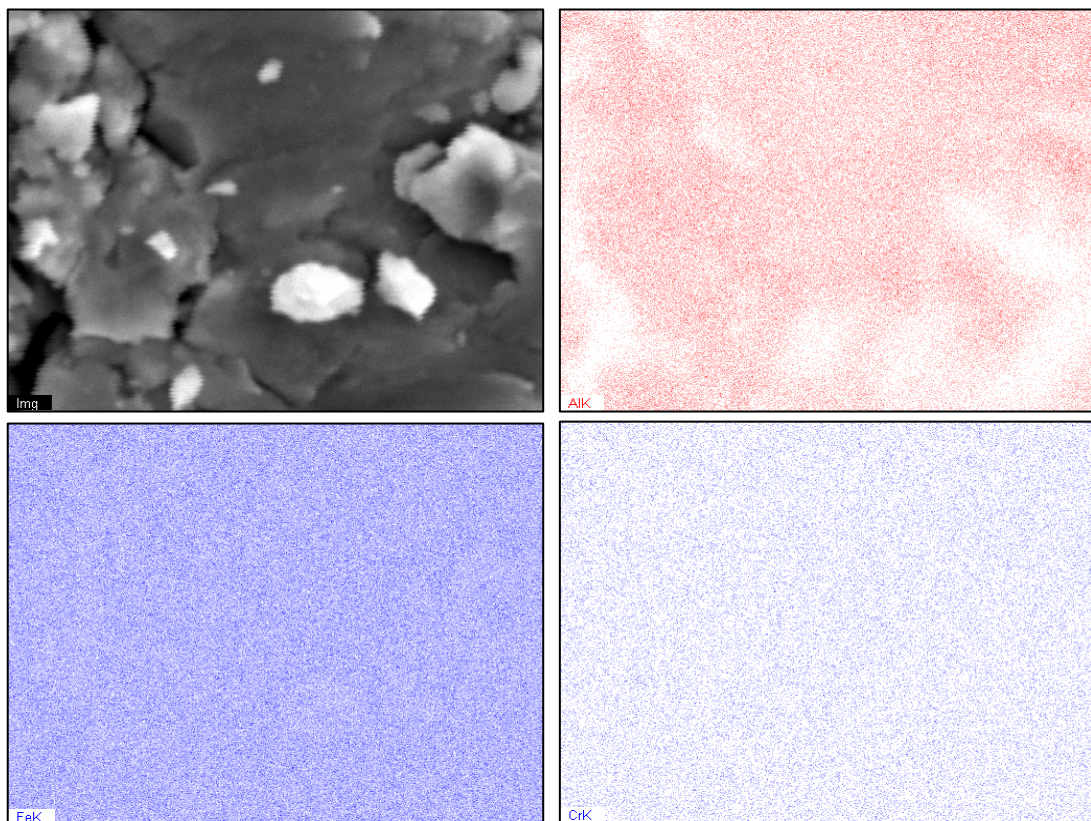


Figure 3.10: Cartographie X d'une particule $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ (après 24 h de broyage) $\times 10000$.

Lorsque le broyage se prolonge (32 heures), une réapparition des grosses particules est observée. Des observations à plus fort grossissement montrent qu'ils y a des endommagements ou détériorations qui apparaissent sur la surface du grain représenté sur la figure 3.11 b, c, d.

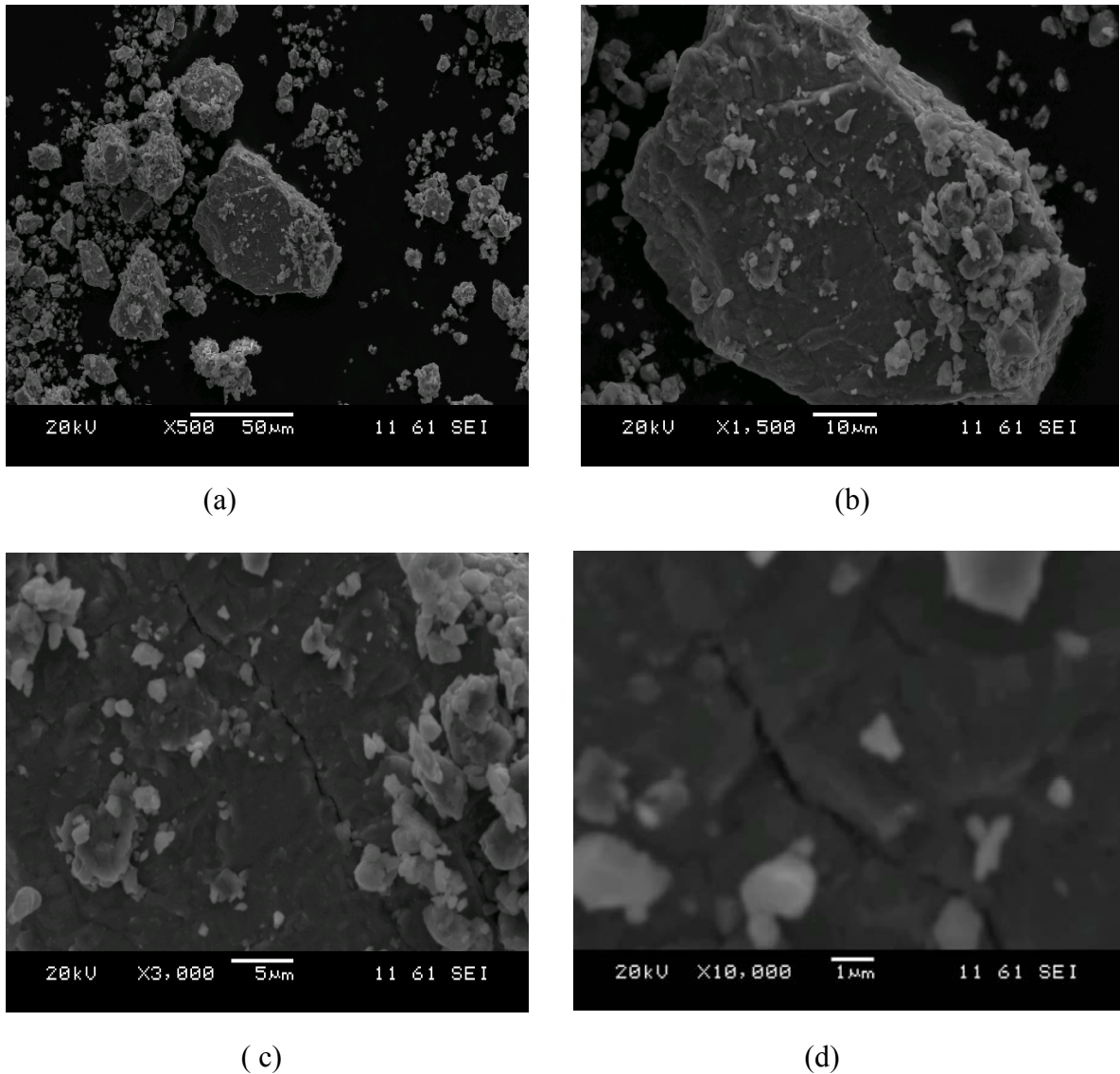


Figure 3.11 : Morphologie des poudres après 32 heures de broyage, (a) X 500, (b) X 1500, (c) X 3000, (d) X 10000.

Un broyage 32 heures n'a pas permis d'atteindre l'homogénéité escomptée. Toutefois l'analyse par EDX a mis en évidence le début d'une convergence vers les valeurs initialement visées (figure 3.12). A 32 heures de broyage, la contamination par les outils de broyage devient plus importante et représente 1,67 % at. en silicium et 2,26 % at. en chrome, ce qui est relativement important devant les 72 % de fer contenus initialement dans l'échantillons.

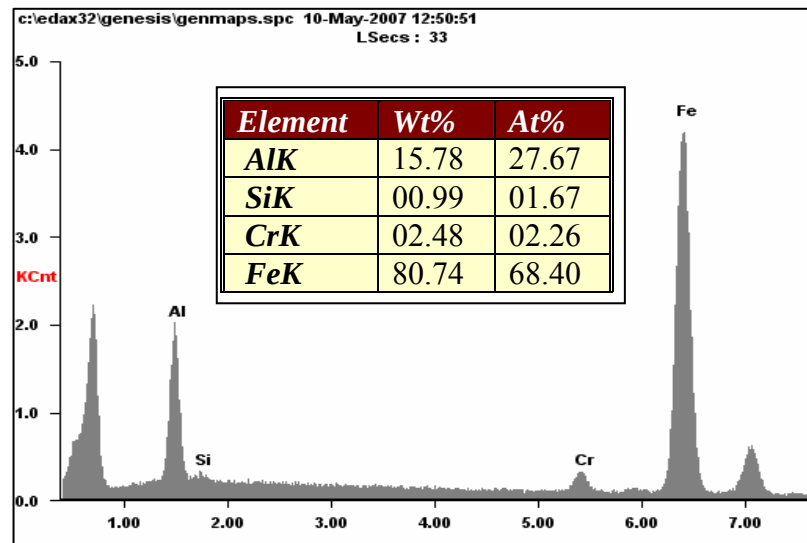


Figure 3.12 : Analyse par EDX de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ après 32 heures de broyage.

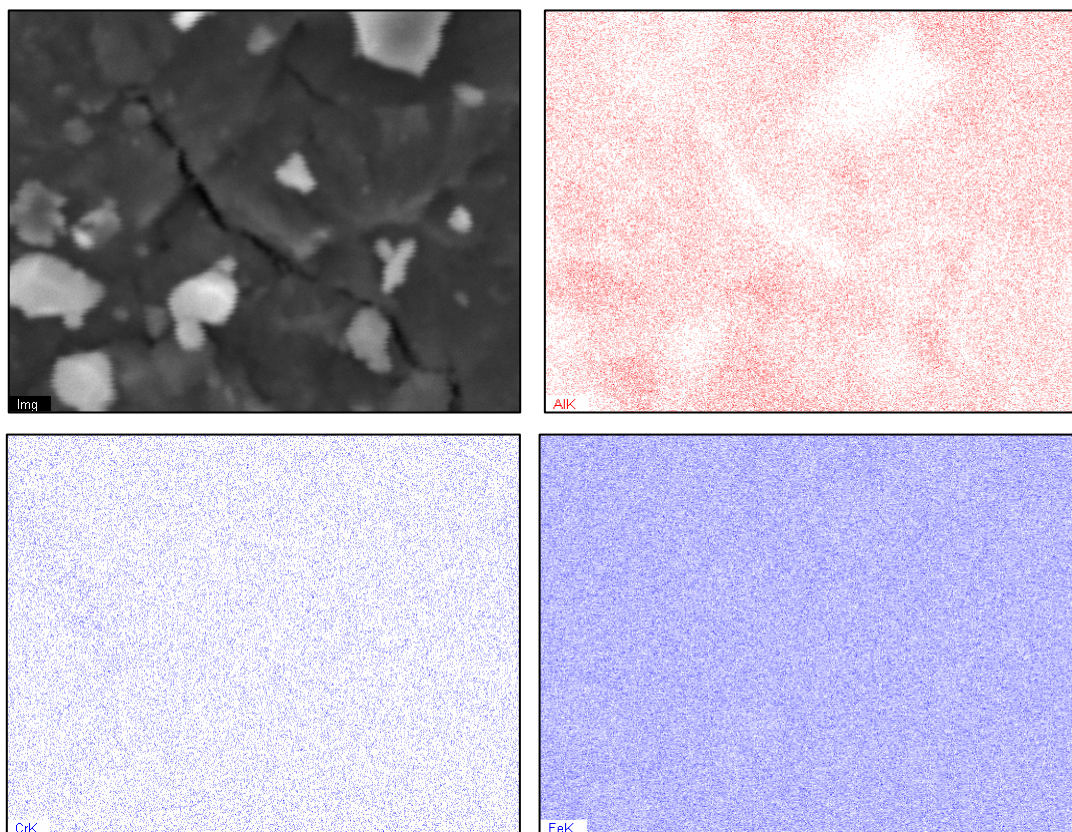


Figure 3.13: Cartographie X d'une particule $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ (après 24h de broyage) $\times 10000$.

3.2. Evolution structurale de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ durant le broyage

Les diffractogrammes présentés sur la figure 3.14 montrent l'évolution, durant le broyage, des phases en présence dans la poudre Fe-Al. Les paramètres de maille mesurés, respectivement de $0,2856 \pm 0,0005$ nm pour le fer et de $0,4035 \pm 0,0005$ nm pour l'aluminium, correspondent aux valeurs des paramètres du fer et de l'aluminium purs (0,2866 nm et 0,4041 nm).

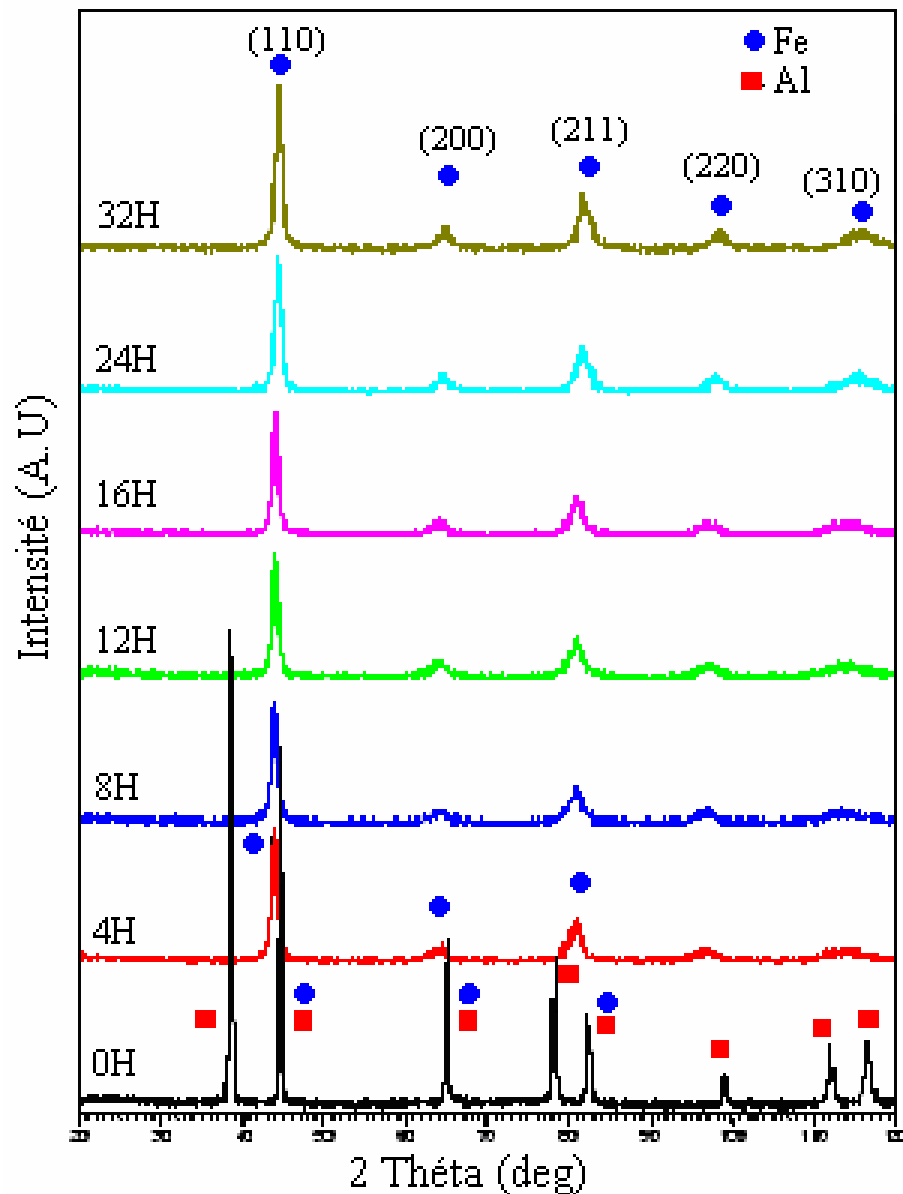


Figure 3.14 : Evolution des diffractogrammes de rayons X de la poudre $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ en fonction de la durée de broyage.

L'augmentation du temps de broyage provoque la diminution de l'intensité des pics de diffraction ainsi que leur élargissement. Après 4 heures de broyage, on constate la

disparition complète des pics d'aluminium : seuls les pics de la phase de Fe sont observés. On remarque un décalage des pics de fer vers les grands angles ainsi que leur élargissement, se décalage progressif des pics de fer est attribué à une mise en solution des atomes de l'aluminium dans le fer. L'élargissement des pics de fer est dû à une réduction de la taille des domaines diffractants et aux nombreuses contraintes introduites dans le réseau durant le broyage. La mise en solution des atomes de l'aluminium provoque donc l'augmentation du paramètre de maille du fer). Compte tenu du rayon atomique de l'aluminium, plus faible que celui du fer ($r_{\text{Fe}}=156 \text{ pm}$ et $r_{\text{Al}}=125 \text{ pm}$), une diminution du paramètre de maille est attendue lors de la mise en solution des atomes de l'aluminium dans le fer [56]. Cette évolution avec le temps de broyage est très similaire à celle observée dans les travaux de [57] et traduit la dissolution des atomes d'aluminium dans la matrice de fer.

- Paramètre de maille :

La figure 3.15 présente l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage. Celui-ci augmente dans les premières heures de broyage puis semble atteindre une valeur stationnaire à 12 heures. Après 12 heures de broyage le paramètre de maille diminue. Ce comportement s'explique dans la première étape, par la diffusion de l'aluminium dans la matrice du fer et/ou aux déformations induites au cours du broyage [40]. La diminution observée dans la deuxième étape indique que la structure est ordonnée, car l'ordre réduit le paramètre de maille [40].

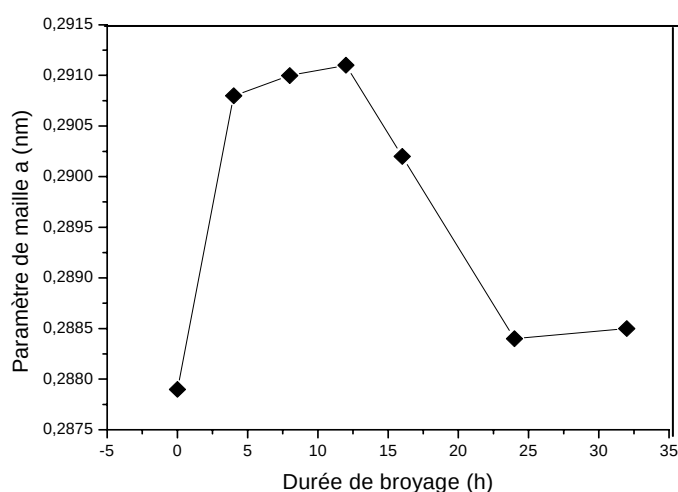


Figure 3.15 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage.

- Taille des cristallites :

L'évolution de la largeur des pics de fer en fonction du temps de broyage corrélée à l'évolution de la taille des domaines diffractants montre que le broyage mécanique provoque la réduction de la taille des grains cristallographiques. Après seulement 4 heures de broyage, la taille des grains, estimée par la méthode de Scherrer, est de l'ordre de 18 nm. L'extention du temps de broyage jusqu'à 32 heures donne une valeur finale de 10 nm [38]. Cette valeur, sous-estimée du fait de la non prise en compte des contraintes, nous donne toutefois un ordre de grandeur de la taille des grains qui constituent l'alliage formé. Ceci montre que le broyage mène à la formation de matériaux nanostructurés.

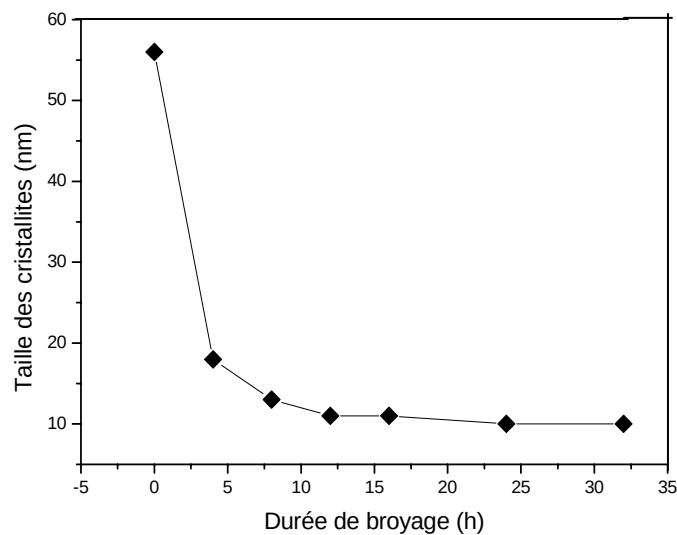


Figure 3.16: Evolution de la taille des cristallites en fonction de la durée de broyage.

3.3 Les propriétés physiques

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés magnétiques et mécaniques de l'alliage $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ élaboré par broyage mécanique.

Cette partie se compose de deux axes, le premier axe présente les variations des courants de Foucault, les paramètres magnétiques (champs coercitif, champs rémanent, aimantation à saturation). Le second axe est consacré à l'effet de taille des grains sur la microdureté (propriété mécanique).

3.3.1. Les courants de Foucault

Le contrôle par courant de Foucault (CF) est une méthode d'inspection sans contact pour les pièces métalliques.

Dans cette technique, la sonde excitée par le courant alternatif, induit des courants de Foucault dans la pièce en inspection. Toute discontinuité ou variation des propriétés du matériel (propriétés magnétiques et électriques) qui changent la circulation des courants de Foucault dans la pièce est détectée par la sonde.

Dans notre cas, la sonde nous permet d'avoir l'impédance Z , l'inductance L , la résistivité r et le déphasage φ .

- Variation de l'impédance :

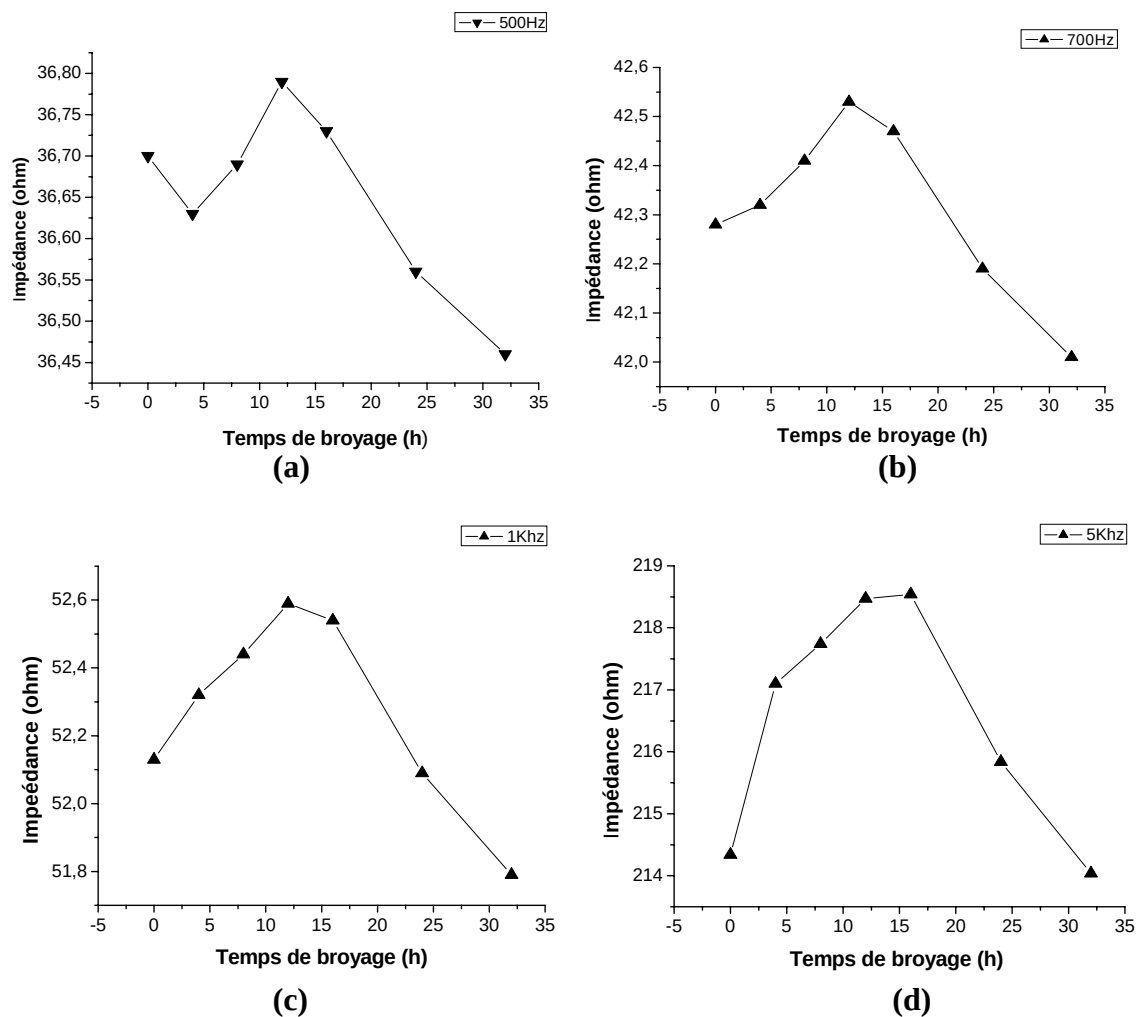


Figure 3.17 : Variation de l'impédance en fonction de la durée de broyage, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

La figure 3.17, représente l'évolution de l'impédance (variation d'impédance ΔZ de nos échantillons) en fonction du temps de broyage. D'après cette figure, nous remarquons que ΔZ augmente jusqu'à une valeur maximale (12 heures de broyage). Cette augmentation peut être expliquée par la création de CF à la surface des pastilles, donc variation des propriétés du matériau (soit la conductivité ou la perméabilité). Après 12 heures de broyage, on constate une diminution de ΔZ qui peut être attribuée à la formation d'alliage, mais aussi probablement à un changement des propriétés magnétiques.

La variation d'impédance est caractérisée par deux parties ; partie réelle (r) et partie imaginaire (L), sachant que :

$$Z = r + j l w \quad (5.1)$$

Tel que : w, c'est la pulsation.

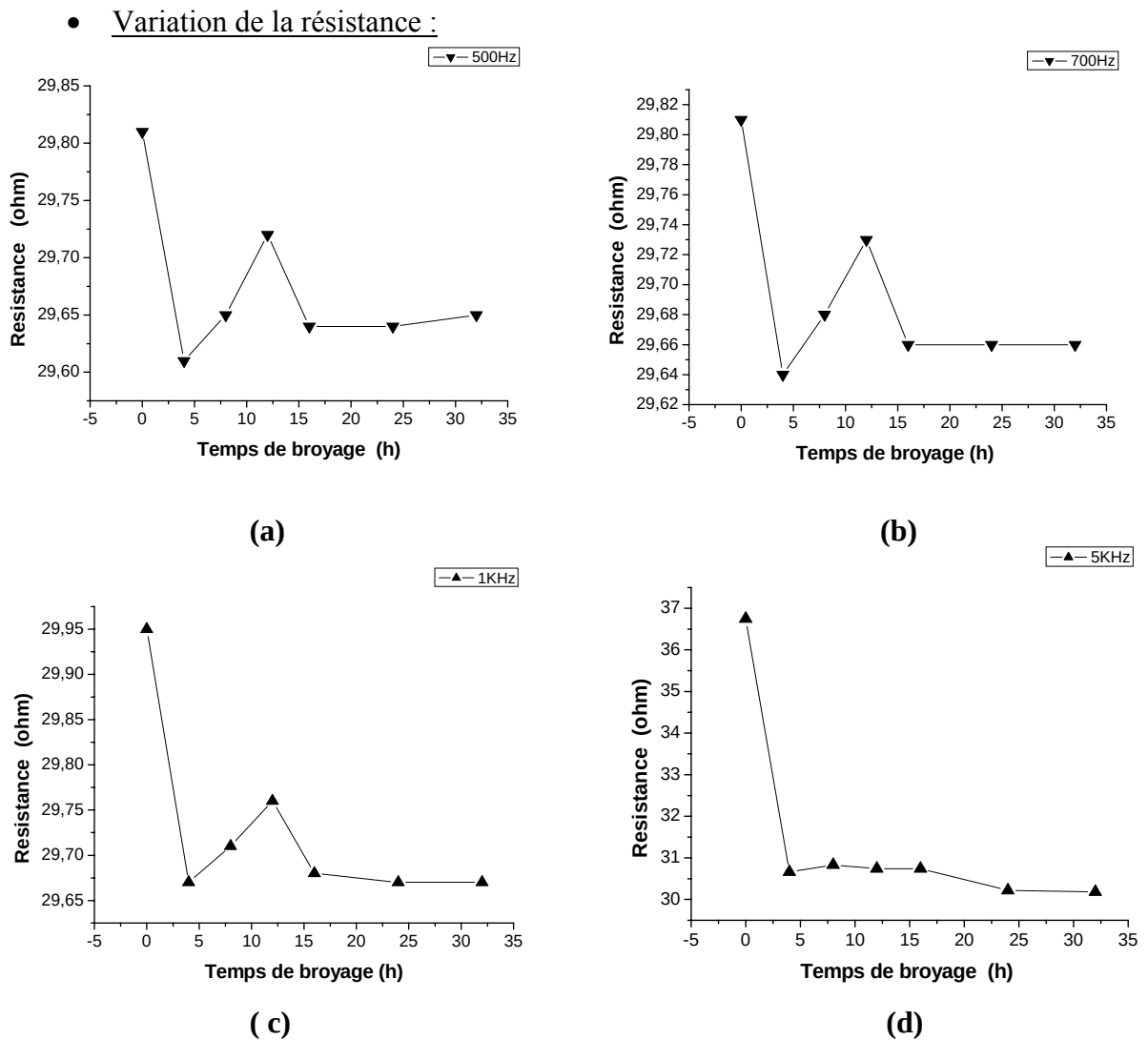


Figure 3.18 : Variation de la résistance en fonction de la durée de broyage, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

La partie réelle représente les pertes par effet joule et la figure 3.18 montre la variation de la résistance en fonction du temps de broyage. D'après cette figure, on constate que les pertes par effet joule sont minimales à 32 heures de broyage.

La partie imaginaire représente le paramètre d'échange de l'énergie entre la sonde et le matériau. Nous remarquons que le paramètre d'échange est maximal à 12 heures de broyage.

- Variation de l'inductance :

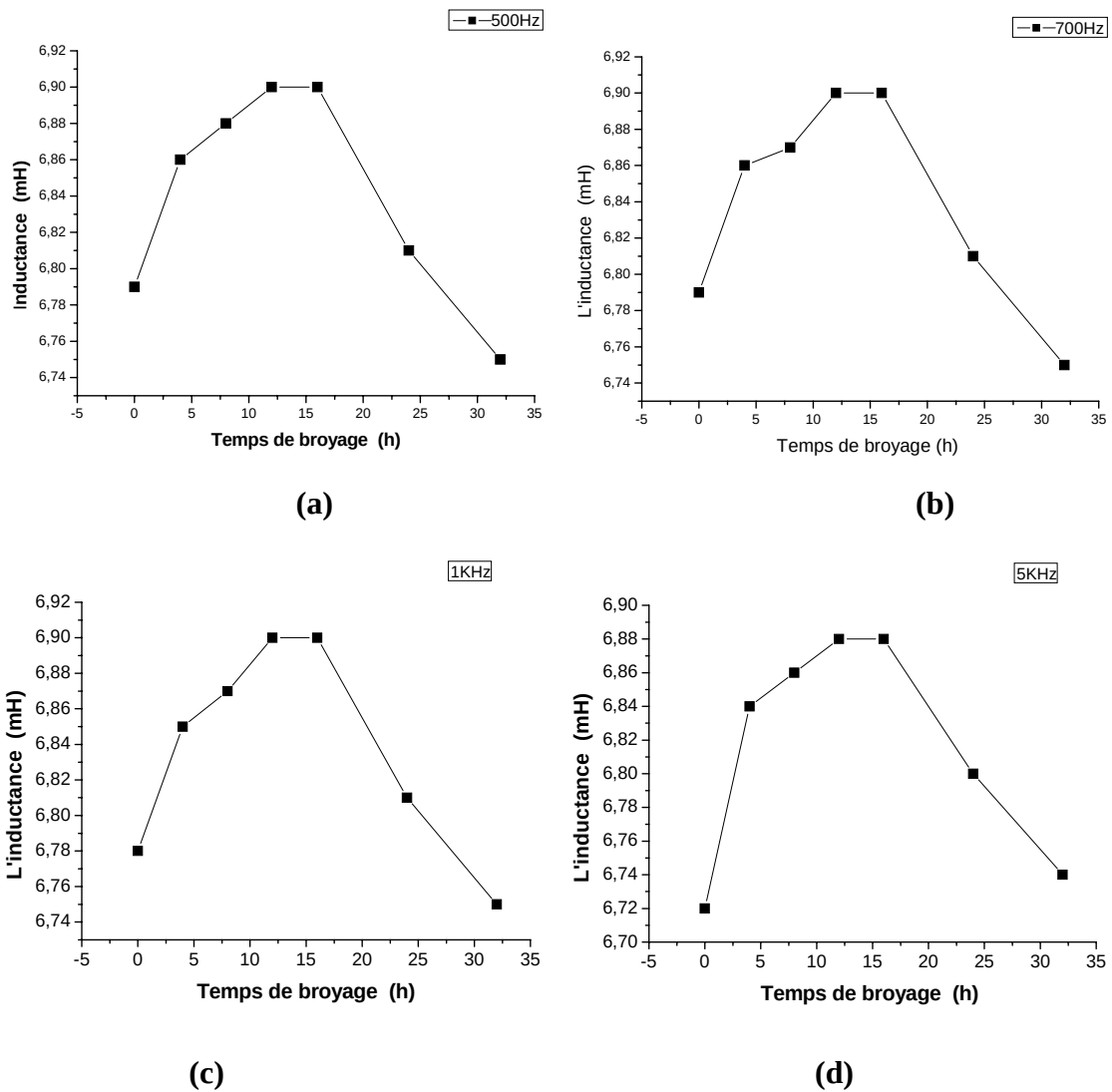


Figure 3.19 : Variation de l'inductance en fonction de la durée de broyage, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

Au vu des résultats de CF, nous remarquons après 12 heures de broyage, un changement des allures des deux paramètres (R,L). Ce changement peut être attribué au changement des propriétés magnétiques et électriques de nos échantillons.

Pour confirmer ces résultats, on a mesuré les paramètres magnétique H_c , B_r et M_s en fonction du temps de broyage.

3.3.2 Effet du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage $Fe_{72}Al_{28}$

Les figures 3.20 et 3.21 représentent les variations du champ coercitif H_c et de l'induction rémanente B_r en fonction du temps de broyage.

Nous remarquons que le champ coercitif H_c et l'induction rémanente B_r diminuent, en fonction de la durée de broyage. Une chute rapide est constatée à 4 heures de broyage, Ceci peut être expliquée par la dispersion de l'aluminium dans la matrice de fer et aussi par la diminution de la taille des grains. Fenineche et al [58] ont observé le même comportement dans le cas des alliages Fe-Co et Co-Ni . On peut déduire que notre alliage a un comportement d'un matériau magnétiquement doux.

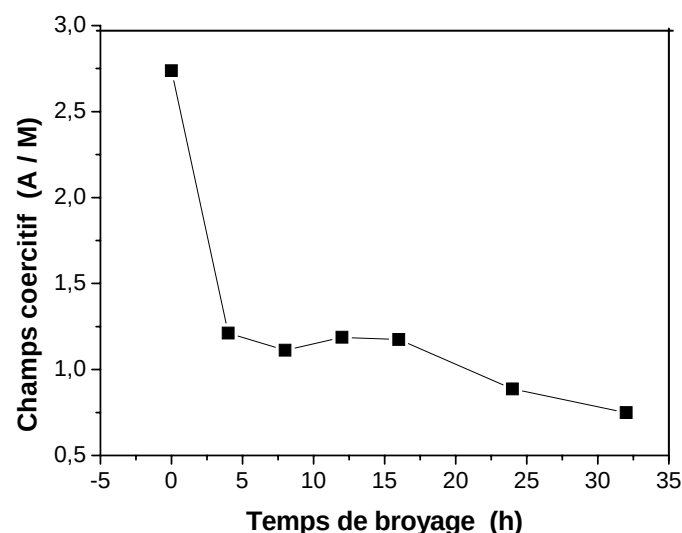


Figure3.20 : Evolution du champs coercitif H_c en fonction de la durée de broyage

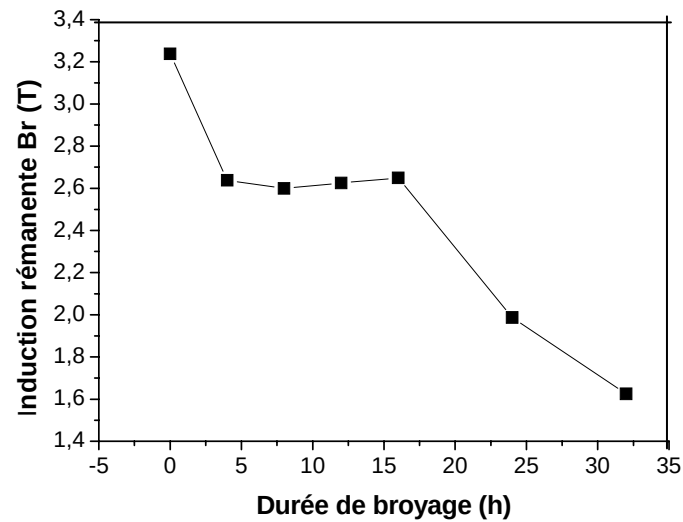


Figure 3.21 : Evolution de l'induction rémanente Br en fonction de la durée de broyage

L'évolution du moment de saturation M_s en fonction de la durée de broyage pour les alliages Fe-28%Al nanocristallins est représentée sur la figure 3.22. On peut remarquer que l'aimantation à saturation M_s augmente lorsque la durée de broyage augmente. Cette augmentation de l'aimantation à saturation peut être liée à la réduction de la taille du grain [59]. Chaque grain peut se comporter comme un domaine magnétique éliminant ainsi l'influence des paroi de Bloch [60] et devient un grain monodomaine.

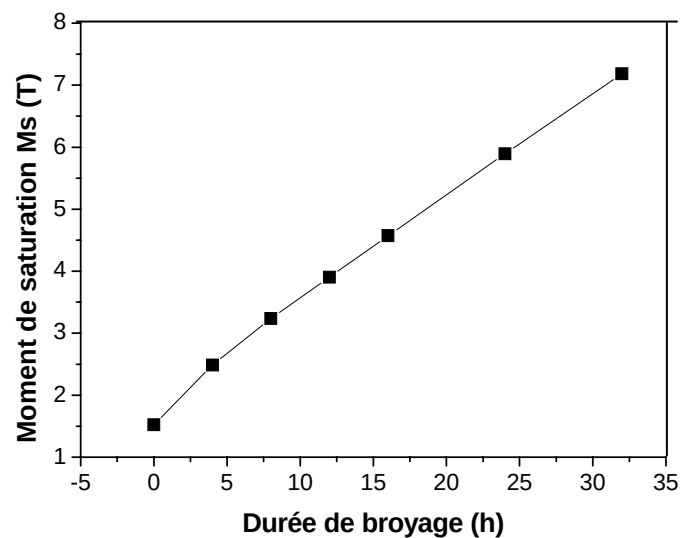


Figure 3.22 : Evolution du moment de saturation M_s en fonction de la durée de broyage

3.4 Résultats des Hyperfréquences

Contrairement aux métaux usuels, l'affinement de la taille de particules pendant la mécanosynthèse, s'accompagne par des effets de surface qui dans les nanomatériaux, ne peuvent pas être négligés. Cet effet de surface est caractérisé par un arrangement désordonné, une densité importante et une composition chimique différente. C'est ce phénomène de confinement qui confère à nos alliages cette faculté d'absorption des ondes électromagnétiques [61].

La figure 3.23 montre l'évolution du coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage. On constate que le coefficient de réflexion diminue au fur et à mesure de l'augmentation du temps de broyage. A 9 GHz, le coefficient de réflexion atteint la valeur de 0.79, après 32 heures de broyage. Cette diminution est probablement liée à la diminution de la taille des particules. Les résultats de l'auteur [61] étaient plus satisfaisants, dans le cas du Fe-40 % Co, le coefficient de réflexion a atteint une intensité équivalente à 0.794 après seulement 2 heures de broyage.

On constate que notre matériau conducteur à basse fréquence devient absorbant à haute fréquence.

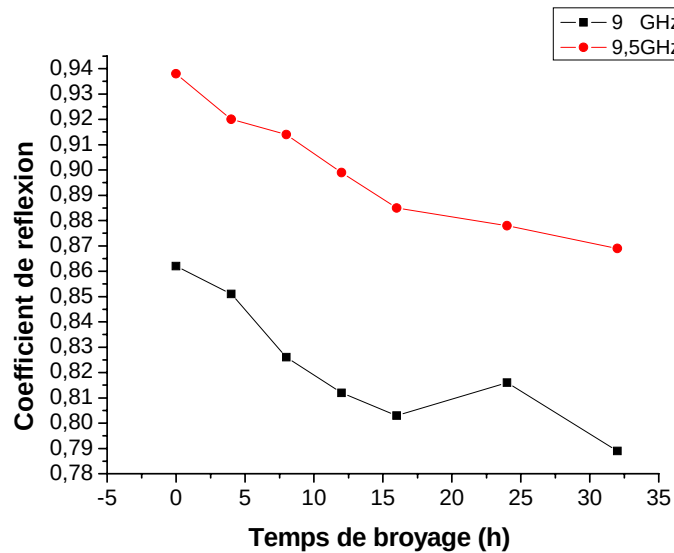


Figure 3.23 : Variation du coefficient de réflexion Γ en fonction de la durée de broyage.

3.5 Résultats de la microdureté

La figure 3.24 représente l'évolution de la microdureté en fonction de temps du broyage. On constate une augmentation de la microdureté jusqu'à 12 heures de broyage. Cette augmentation peut être attribuée à la diminution de la taille des cristallites. De telles valeurs élevées de la microdureté sont dues aux microdistorsions induites par les dislocations créées durant la phase de mécanosynthèse. Après 12 heures une légère diminution de la microdureté est observée, elle peut être due aux défauts des pastilles (fissures).

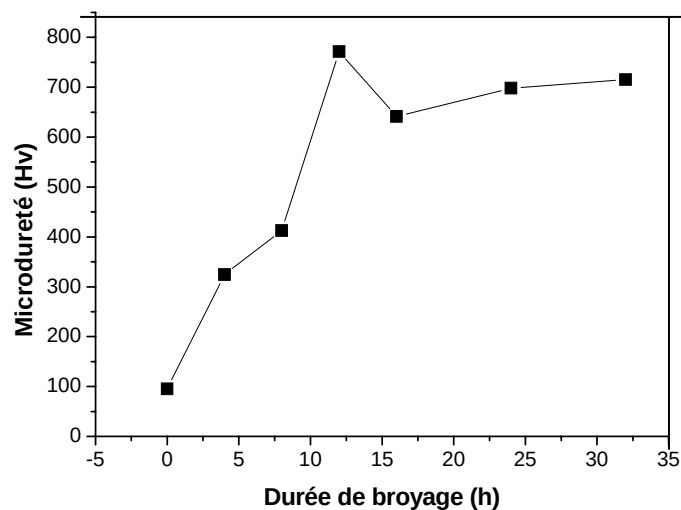


Figure 3.24 : Variation de la microdureté en fonction de la durée de broyage

CHAPITRE 4

ETUDE DE LA CORROSION

4.1 Généralités

Les moyens de transport et en particulier les avions, sont soumis à des environnements très sévères au cours de leur exploitation. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [62].

L'étude des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique. La corrosion est un problème industriel important qui dépend des aspects chimiques et mécaniques de l'environnement et peuvent causer la défaillance de structure d'avion sans avertissement.

4.1.1 Historique

La corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer (figure 4.1). Les Romains connaissaient déjà la corrosion. Au premier siècle apr. Jésus-Christ, Pline (23 à 79 après J.C.) mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze : de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre la corrosion [63].



Figure 4.1 : Ecrous : celui de gauche est très corrodé.

4.1.2 Définition

La définition officielle du terme corrosion, donnée dans la norme ISO 8044, est :
 « interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs » [64].

On distingue deux principaux processus de corrosion :

- La corrosion électrochimique (ou corrosion « humide » de l'anglais *humid corrosion*).
- L'oxydation ou corrosion par les gaz à haute température (en anglais, *oxidation* ou *high temperature corrosion*), ou encore corrosion sèche (*dry corrosion*).

Les facteurs de corrosion ont diverses origines :

- Physiques : dues à l'érosion du vent, au sable, ou résultat de choc ...
- Chimiques : liées à des produits chimiques, du à la présence d'oxygène en atmosphère sèche à haute température.
- Biologiques : les altérations étant liées au développement de micro-organismes (bactéries, champignons, algues ...).
- Électrochimiques : la corrosion se développe alors en présence d'un électrolyte composé par exemple d'eau, de sels et d'oxygène.

4.1.3 La corrosion, phénomène de surface

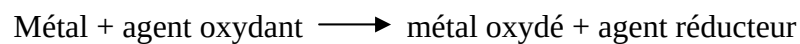
Toute réaction de corrosion est contrôlée, au moins à son début, par l'état de surface.

La surface et l'ensemble des caractéristiques qui la définissent (rugosité, composition, structure, contraintes) jouent un rôle important sur la résistance à la corrosion, que ce soit à l'échelle microscopique (nanométrique, micrométrique) ou macroscopique. Ce sont les atomes métalliques de la surface qui « voient » le milieu en contact [63]. Toute surface se caractérise par un certain nombre de paramètres, tels que :

- La résistance à la corrosion.
- L'aptitude à l'assemblage.
- La résistance à l'usure et le bon comportement en frottement.
- La conformité au recyclage et à l'action sur l'environnement.

4.1.4 Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (figure 4.2) est due à la réaction (4-1).

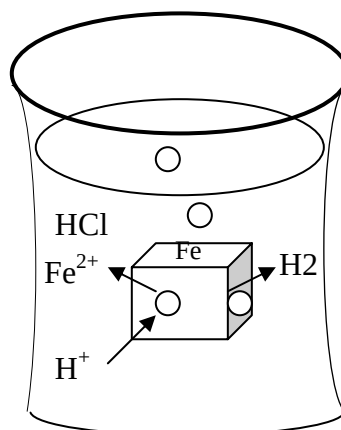


Figure 4.2 : Corrosion du fer en milieu acide

4.1.5 L'électrolyte

Un électrolyte est un système renfermant des particules, les ions, de charge positive (cations) ou négative (anions) [64].

4.1.6 Vitesse de corrosion

On mesure la vitesse de corrosion en:

- masse par unités de surface et de temps.
- nombre de moles par unités de surface et de temps.
- épaisseur corrodée par unité de temps.
- Densité de courant.

4.1.6.1 Les facteurs influencent la vitesse de corrosion

Parmi les facteurs qui interviennent lors d'un phénomène de corrosion, on cite:

- Le pouvoir oxydant du milieu agressif : plus ce pouvoir est élevé plus le métal est susceptible de se corroder rapidement.
- L'influence de la surface du site cathodique : la vitesse de corrosion varie dans le même sens que le rapport des surfaces cathode/anode.
- L'influence de l'agitation du milieu agressif : plus l'agitation de la solution agressive est rapide plus la vitesse de corrosion est importante.
- L'influence de l'association avec un métal plus corrodable : la vitesse de corrosion d'un métal peut être diminuée, voire annulée en l'associant électriquement avec un métal plus réactif, qui se corrode a sa place. On peut citer d'autres facteurs intervenant sur la vitesse de corrosion, par exemple, en dehors du phénomène de passivation qui modifie la surface du métal, certains produits (inhibiteurs) additionnés au milieu agressif, sont susceptibles de ralentir la vitesse de corrosion. De même la température influe sur la vitesse de corrosion.

4.1.7 Aspects phénoménologiques des attaques de corrosion

4.1.7.1 Corrosion uniforme et corrosion localisée :

La corrosion uniforme (uniform corrosion) est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface on trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides, elle se caractérise par une attaque de toute la surface du métal en contact avec le milieu corrosif.

On appelle corrosion localisée une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques.

En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériaux ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problèmes que la corrosion uniforme.

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs :

- Composition chimique et microstructure du métal ;
- Composition chimique de l'environnement ;
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.) ;
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique, la corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects parfois inattendus.

Cependant, on rencontre régulièrement certains types de corrosion ainsi dans son livre Fontana [64] propose une classification en huit catégories.

La corrosion galvanique (galvanise corrosion) appelée aussi corrosion bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux .la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

La corrosion caverneuse (crevice corrosion) est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique .on observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessible à l'oxygène.

La corrosion par piqûres (pitting corrosion) est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince, Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

La corrosion intergranulaire (intergranular corrosion) est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

La corrosion sélective (sélective leaching) est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

La corrosion érosion (érosion corrosion) est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière, Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement d'un fluide.

La corrosion sous contrainte (stress corrosion cracking) est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

4.1.8 Protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion peut s'effectuer de différentes façons, soit en rendant le milieu non agressif à l'encontre des matériaux, soit en rendant les matériaux passifs pour le milieu considéré, soit en isolant les matériaux du milieu par un revêtement interne, soit en provoquant des conditions électrochimiques telles que le métal ou l'alliage

considéré deviennent cathodiques. Aucune de ces protections n'est absolument parfaite, et il faut être conscient de leurs limites d'utilisation [65].

4.1.9 Les méthodes d'évaluation des paramètres de corrosion

Parmi les principales méthodes appliquées pour évaluer les paramètres de la corrosion, pour tester l'efficacité des revêtements et des inhibiteurs, nous citons :

4.1.9.1 La Méthode pondérale

Cette méthode est basée sur la mesure de poids de l'échantillon avant et après exposition au milieu agressif.

4.1.9.2 Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont couramment utilisées pour examiner le comportement des métaux vis-à-vis de la corrosion. Elles sont connues pour la richesse d'informations qu'elles sont susceptibles de fournir telles que : le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, etc. Les méthodes de la cinétique électrochimique sont basées sur l'exploitation de la relation fondamentale établie par Butler – Volmer. Dans le cas d'une réaction sous contrôle de transfert de charge pur. Cette relation peut être donnée, pour un couple mixte, constitué d'un métal en présence d'un oxydant dans une solution donnée, par l'expression (4-2) [66].

$$i = i_{corr} [\exp (2.3 (E - E_{corr}) / b_a) - \exp (-2.3 (E - E_{corr}) / b_c)] \quad (4-2)$$

$$b_a = 2,3 . R . T / \alpha . n_a . F \quad (4-3)$$

$$b_c = 2,3 . R . T / \beta . n_c . F \quad (4-4)$$

Où :

b_a : Pente anodique

b_c : Pente cathodique.

F : Constante de Faraday (96500 C/mole).

T : Température absolue (K).

α et β : Sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.

n_a et n_c : Représentent le nombre des électrons échangés à l'anode et à la cathode respectivement.

1- Evolution du potentiel en fonction du temps ($e = f(t)$)

Cette tension exprime la différence de potentiel entre la solution et le métal. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence. Il est défini par rapport à l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation (i_a) et de réduction (i_c) qui se produisent à la surface du matériau lorsqu'il est immergé dans la solution [66].

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps fournit une indication sur les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire, tout dépend des conditions expérimentales.

2- Méthode de Tafel

Cette méthode utilise les portions de la courbe [$i = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E_a \gg E_{corr}$ (domaine anodique) où $E_c \ll E_{corr}$ (domaine cathodique). L'équation de Butler –Volmer peut être simplifiée [47].

Pour la branche anodique ($E_a \gg E_{corr}$)

$$\Rightarrow i_a = i_{corr} \exp [(2.3 (E - E_{corr}) / b_a)] \quad (4-5)$$

$$\Rightarrow E - E_{corr} = a + \log(i) \quad (4-6)$$

$$\eta_a = a + \log(i) \quad (4-7)$$

Où

η_a : polarisation.

a : l'ordonnée à l'origine

Pour la branche cathodique ($E_c \ll E_{corr}$)

$$\Rightarrow i_c = -i_{corr} \exp [(-2.3 (E - E_{corr}) / b_c)] \quad (4-8)$$

$$\Rightarrow E - E_{corr} = a' + b' \log (i') \quad (4-9)$$

$$\eta_b = a' + b' \log (i') \quad (4-10)$$

Les équations (4-7) et (4-10) représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe $[\log (i) = f(E)]$ doit présenter une partie linéaire appelée couramment « droite de Tafel ». Cette dernière permet de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodique et cathodique jusqu'au potentiel de corrosion ($E = E_{corr}$), comme il est illustré sur la représentation potentiodynamique (figure 4.3).

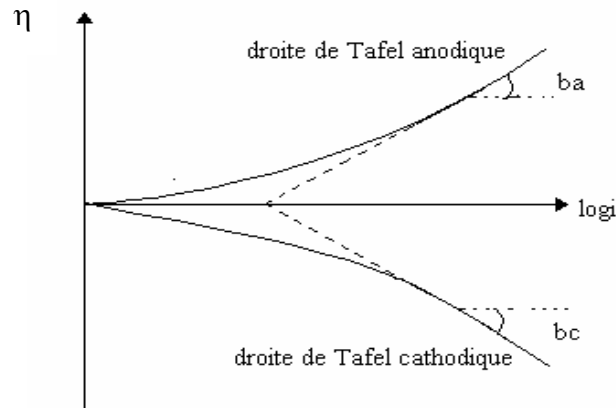


Figure 4.3 : Courbe de polarisation

3- Méthode de la résistance de polarisation R_p (loi de Stern et Geary)

Cette méthode consiste à mesurer la pente de la courbe de polarisation $E = f(i)$ au voisinage du potentiel de corrosion (figure 4.4). Cette pente a la dimension d'une résistance désignée par le nom de résistance de polarisation R_p [67]. En pratique, on impose à l'électrode de travail un balayage de potentiel alternativement anodique et cathodique de très faible amplitude ($-5 \leq E - E_{corr} \leq +5$), autour du potentiel de corrosion. La résistance de polarisation peut être déterminée par la loi de Stern et Geary (4-

12) obtenue par un développement limité de 1^{er} ordre de l'expression de Buttlér –Volmer lorsque : $E - E_{\text{corr}} \rightarrow 0$,

$$\Delta i = i_{\text{corr}} \cdot [1 + 2.3 \Delta E / b_a - 1 + 2.3 \Delta E / b_c] \Rightarrow \Delta i / \Delta E = 2.3 \cdot i_{\text{corr}} \cdot [1/b_a + 1/b_c] \quad (4-11)$$

Donc

$$\Delta E / \Delta i = R_p = b_a \cdot b_c / 2.3 [i_{\text{corr}} \cdot (b_a + b_c)] \quad (4-12)$$

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et de considérer l'interface métal/solution au voisinage immédiat du potentiel de corrosion. Ce qui évite toute modification de l'état de surface au cours de la détermination de la résistance de polarisation, en réduisant ainsi les phénomènes de transport et en négligeant les chutes ohmiques [66].

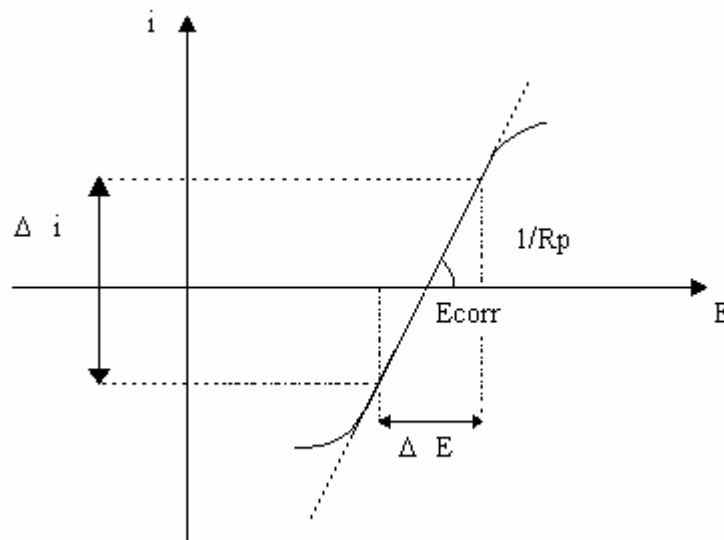


Figure 4.4 : Courbe de polarisation linéaire

4.1.9.3 Spectrométrie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle est la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps sans perturbation importante [66].

La spectrométrie d'impédance électrochimique consiste à mesurer l'impédance, qui repose sur l'application d'une excitation électrique alternative, de faible amplitude de 5 à 10 mV, sur une large gamme de fréquences, à un point de la courbe de polarisation

stationnaire. Les fréquences balayées le long des mesures d'impédance vont généralement de centaine de Kiloherz (kHz) à quelques millihertz (mHz). A basses fréquences, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface. Seuls les processus rapides sont visibles à hautes fréquences, et au fur et à mesure que celles ci diminuent, la contribution des étapes, de plus en plus lentes, apparaîtra.

- Méthode de calcul

L'impédance Z est définie selon la loi d'ohm par le rapport entre le courant et la tension :

$$Z = E / I \quad (4-13)$$

Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de potentiel en fonction de la fréquence, induit un courant sinusoïdal déphasé d'un angle par rapport à ce potentiel, selon les équations suivantes :

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (4-14)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (4-15)$$

Où :

E_0 : Amplitude maximale du signal.

I_0 : Amplitude maximale du signal résultant

ω : Pulsation (rad /seconde).

φ : Angle de déphasage entre la tension et le courant

t : Temps (seconde).

L'analyse vectorielle fournit une bonne méthode de description de l'onde en terme d'amplitude et donc l'impédance peut être représentée dans le plan cartésien ou polaire.

- Impédance d'une interface électrochimique

Une interface électrochimique est assimilée, au regard de son comportement, à un circuit électrique équivalent comprenant une impédance caractérisée exclusivement par un effet capacitif et un effet résistif (figure 4.5). Ce circuit équivalent doit refléter effectivement, par ses composantes et son comportement, la réponse de l'interface électrochimique, à une excitation électrique identique.

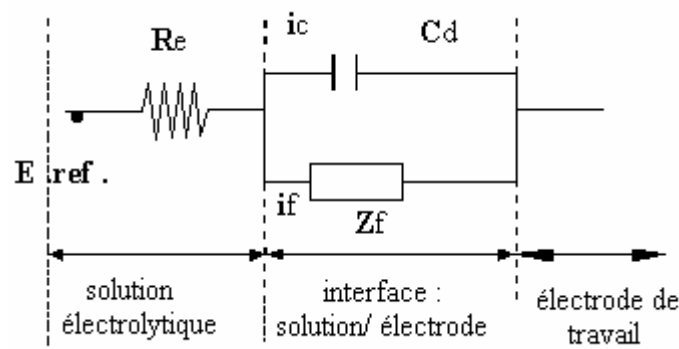


Figure 4.5 : Circuit électrique équivalent à une interface électrochimique [66]

R_e : Résistance de la solution

I_c : Courant capacitif (ou de charge)

I_f : Courant faradique

C_d : Capacité de la double couche

Z_f : Impédance faradique

- Le condensateur C_d , traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique, de part et d'autre de l'interface électrode/solution.
- L'impédance faradique, Z_f , traduit la contribution électrochimique du système (transfert de charge, transport de matière ou adsorption–désorption) dans la réponse électrique observée

En négligeant l'effet de l'état de surface, l'impédance faradique (Z_f) a pour expression théorique :

$$1/Z_f = \partial I / \partial E + \sum (\partial I / \partial \theta_i) \cdot (\Delta \theta_i / \Delta E) + \sum (\partial I / \partial c_j) \cdot (\Delta c_j / \Delta E) \quad (4-16)$$

Où :

E : potentiel électrochimique.

I : le courant total traversant l'interface, fonction des constantes de vitesse K_i

θ_i : la fraction de surface occupée par l'espèce i .

c_j : la concentration de l'espèce j .

Le premier terme de l'expression théorique correspond à la réaction interfaciale (transfert de charge), le second terme à l'adsorption tandis que le troisième terme est relatif au transport de matière.

4.1.10 Corrosion de l'alliage FeAl

J. Cebulski et al [68], ont étudié le comportement de l'alliage FeAl par rapport à la corrosion en utilisant la méthode de la résistance de polarisation, et ce à différents pourcentages d'aluminium (38 %, 40 % et 42 %). Les tests de corrosion ont été réalisés dans du HCl à 0.2 % et du H₂SO₄ à 3 %. Des observations au SEM (Scanning Electron Microscope) ont aussi été faites pour pouvoir évaluer l'état de la surface après chaque test.

- Dans le HCl à 0.2 %, la meilleure résistance à la corrosion a été constatée dans les alliages à faible pourcentage en aluminium c-à-d 38 %.

- Dans le H₂SO₄ à 3 %, c'est l'alliage Fe₄₀Al qui résiste le mieux.

Cette équipe a constaté que le pourcentage d'aluminium, influence très fortement, la résistance à la corrosion de ces alliages.

4.2 Aspect expérimental

Afin de caractériser le comportement électrochimique de l'alliage Fe₇₂ Al₂₈ vis-à-vis de la corrosion et de connaître la vitesse avec laquelle il se corrode, un essai de corrosion a été effectué au niveau du laboratoire d'électrochimie au sein de l'institut de chimie (université de Blida). L'expérience a été faite pour différents temps de broyage (4, 8, 12, 16, 24, 32 heures).

Les essais de corrosion employés pour évaluer et qualifier la résistance à la corrosion, sont, d'une part des tests normalisés et d'autre part, des essais spécifiques qui ont pour objectif de reproduire des conditions plus représentatives de celles rencontrées en pratique.

La potentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps. La détermination de cette tension est indispensable avant toute autre mesure électrochimique. Son évolution dans le temps fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de nos échantillons.

Il s'agit aussi de l'étude de l'évolution du courant en fonction du potentiel imposé. En effet, en imposant un potentiel, on provoque la polarisation de l'électrode de travail. Ceci se traduit par le passage d'un courant entre l'électrode de travail et une contre électrode métallique. Elles vont permettre la détermination du potentiel de corrosion E_{corr} , de la densité du courant de corrosion I_{corr} et de la résistance de polarisation R_p .

4.2.1 Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule électrochimique à double paroi de capacité de 250 ml. L'électrode de travail est un disque en acier au carbone (X60), de $0,78 \text{ cm}^2$ de section. La contre électrode est une grille en platine, de $4 \times 4 \text{ cm}^2$, placé vis-à-vis de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée ECS (+0.24 V/ENH).

4.2.2 Préparation de l'électrode de travail

Au centre de la pastille, de forme circulaire, est soudé un fil conducteur. L'ensemble est enrobé d'une résine thermodurcissable à base de méthacrylate de méthyle. La figure 4.6 décrit le schéma de l'électrode de travail.

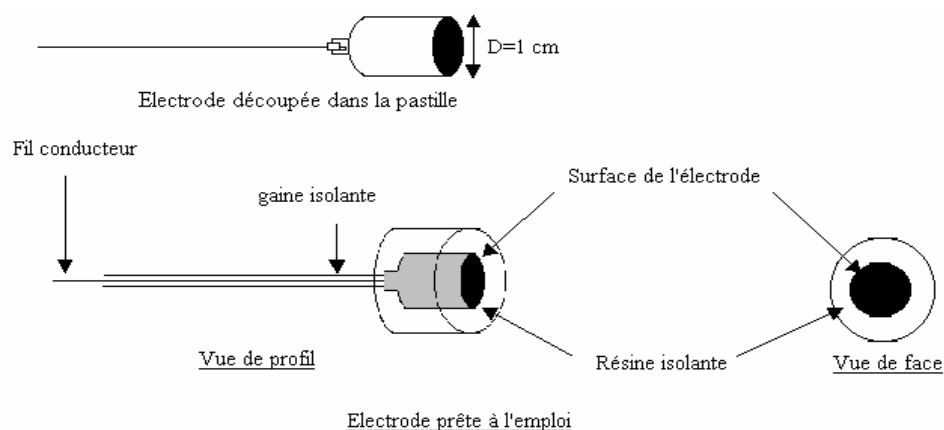


Figure 4.6 : Schéma de l'électrode de travail.

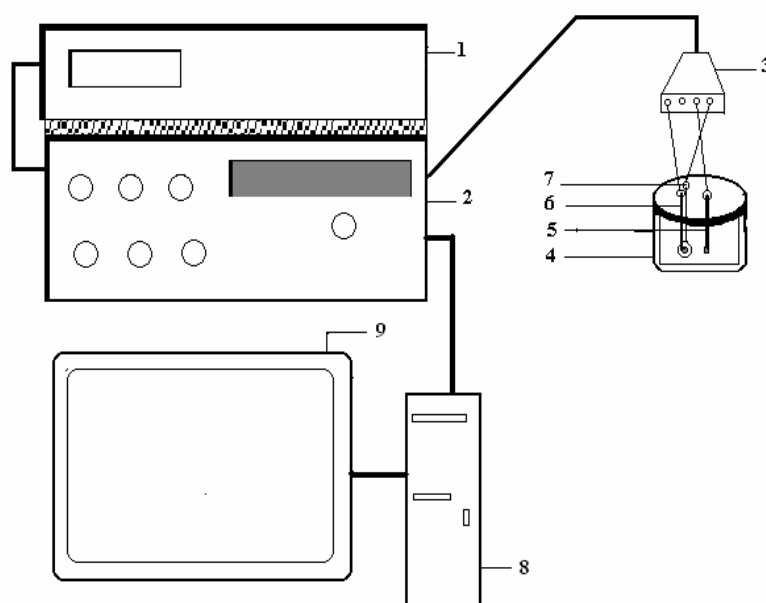
4.2.3 L'électrolyte

La mesure de la vitesse de corrosion par les méthodes électrochimiques utilisées a été effectuée dans une solution acide. Le pH de la solution est ajusté à 2 avec de l'acide HCl. Le milieu électrolytique est aéré.

4.2.4 Chaîne de mesure électrochimique

Nous avons utilisé la technique de la résistance de polarisation R_p , la chaîne de mesure utilisée est schématisée par la figure 4.7, elle comprend :

- Un potentiostat/Galvanostat EG& G (PAR 273A) muni d'une carte d'interface.
- Un analyseur de fréquence EG& G (type 5210).
- Un micro-ordinateur.
- Une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes.



- 1-Analyseur de fréquence.
- 2-Potentiostat- Galvanostat.
- 3-Electromètre.
- 4-Cellule électrochimique.
- 5-Electrode auxiliaire.
- 6-Electrode de référence.

- 7-Electrode de travail.
- 8-Unité centrale.
- 9-Monitor.

Figure 4.7 : Schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique [69].

4.2.5 Acquisition et traitement des données

Deux types de logiciels pilotent la chaîne de mesure à travers deux cartes d'interface:

-Le logiciel POWER SUITE : Ce logiciel permet l'acquisition des données et leur traitement pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (EIS).

-Le logiciel de corrosion SOFT CORRIII : Ce logiciel permet entre autres d'effectuer des mesures par la technique de la résistance de polarisation linéaire et celle des droites de Tafel (C'est le logiciel que nous avons utilisé pour notre étude).

4.3 Résultats et interprétations

4.3.1 Evolution du potentiel en fonction du temps de maintien

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre avec la création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps assez long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion E_{corr} . Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur du potentiel.

L'évolution du potentiel au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion.

Au début de l'immersion, le potentiel décroît depuis une valeur noble, puis se stabilise (tableau 4.1). Prenons l'exemple de l'échantillon broyé pendant 16 h, le potentiel varie de -584.8 jusqu'à -557.3. Dans notre cas tous les échantillons subissent une corrosion uniforme.

La chute de tension se traduit par l'existence d'une porosité. Par ailleurs, la chute du potentiel s'explique par une augmentation de cette porosité débouchante (écaillage), c'est-à-dire par une augmentation de la surface du substrat en contact avec l'électrolyte.

Les valeurs du potentiel obtenues après l'essai sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 4.1 : Variation du potentiel en fonction du temps de broyage.

t (heure)	4	8	12	16	24	32
E (mV)	-474.8 -436.3	-453.7 -415.3	-484.9 -452.3	-584.8 -557.3	-473.8 -446.3	-586.8 -559.3

La forte diminution du potentiel au début de l'immersion est liée soit à l'activation de la réaction cathodique du phénomène de corrosion, soit à un abaissement de l'activité de la réaction anodique. La stabilité du potentiel libre montre que les systèmes oxydant / réducteur qui participent à la corrosion sont de même cinétique tout au long de l'immersion des échantillons dans leur milieu d'étude.

Pour les échantillons de 24 heures et de 16 heures de broyage le potentiel décroît lentement pour enfin se stabiliser, par contre pour l'échantillon de 4 heures de broyage après peu de temps d'immersion le potentiel chute brusquement, pour les échantillons de 8 heures et 12 heures de broyage le potentiel se dégrade moins que 4 heures.

4.3.2 Les courbes $E=f(I)$ et calcul de la vitesse de corrosion

Le logiciel SOFT CORRIII trace les courbes $E=f(I)$ et calcul la vitesse de corrosion (en mpy : millimètre par an) ainsi que d'autres paramètres :

R_p : la résistance de polarisation (Ohms) , et représente la pente.

E : la tension (mV) ;

I : Le courant (μA) et l'intervalle du potentiel dans lequel nous travaillons.

- 4 heures de broyage :

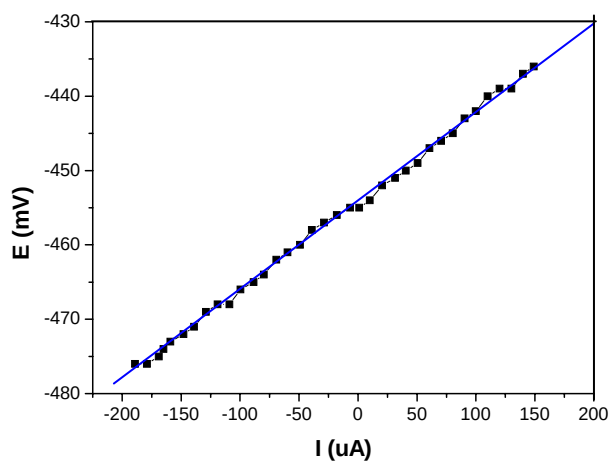


Figure 4.8: Evolution du potentiel en fonction de I pour 4 h de broyage.

Vitesse de corrosion = 187.8 mpy

$R_p = 119.2 \text{ Ohms}$

$E(I=0) = -454.2 \text{ mV}$

$I_{\text{corr}}(R) = 182.1 \text{ uA}$

Begin : -474.8 mV

End : -436.3 mV

- 8 heures de broyage :

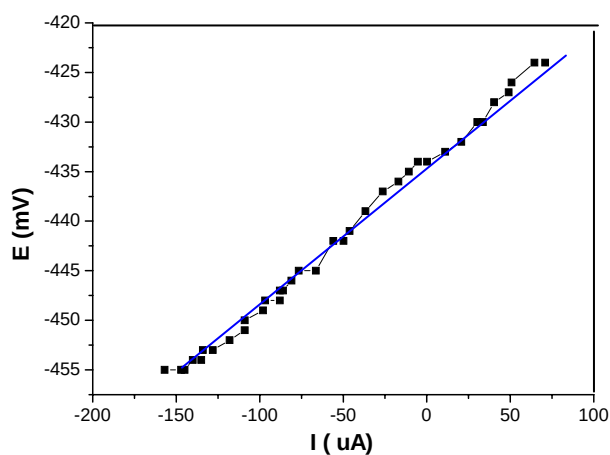


Figure 4.9 : Evolution du potentiel en fonction de I pour 8 h de broyage.

Vitesse de corrosion = 153.2 mpy

$R_p = 146.2 \text{ Ohms}$

$E(I=0) = -434 \text{ mV}$

$I_{\text{corr}}(R) = 148.5 \text{ uA}$

Begin : -453.7 mV

End : -415.3 mV

- 12 h de broyage :

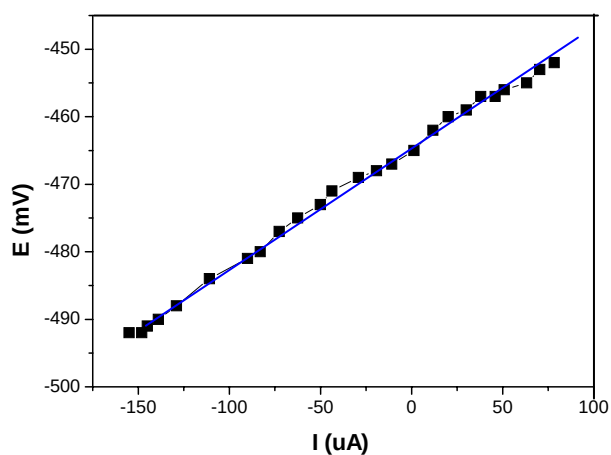


Figure 4.10 : Evolution du potentiel en fonction de I pour 12 h de broyage.

Vitesse de corrosion = 129.3 mpy

$R_p = 173.2$ Ohms

$E(I=0) = -464.5$ mV

$I_{corr}(R) = 125.4$ uA

Begin : -484.9 mV

End : -452.3 mV

- 16 h de broyage :

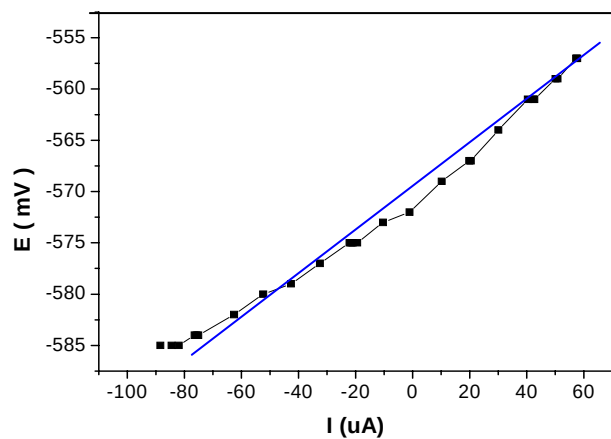


Figure 4.11 : Evolution du potentiel en fonction de I pour 16 h de broyage

Vitesse de corrosion = 110.5 mpy

$R_p = 202.40$ Ohms

$E(I=0) = -570.1$ mV

$I_{corr}(R) = 107.3$ uA

Begin : -584.8 mV

End : -557.3 mV

- 24 h de broyage :

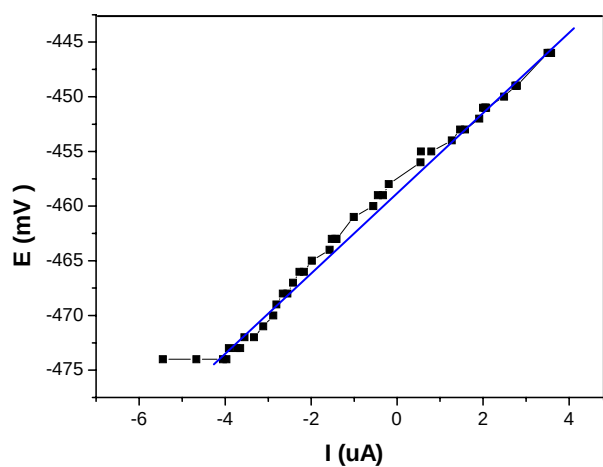


Figure 4.12 : Evolution du potentiel en fonction de I pour 24 h de broyage

Vitesse de corrosion = 6.083 mpy

$R_p = 3.676 \text{ KOhms}$

$E(I=0) = -458.1 \text{ mV}$

$I_{\text{corr}}(R) = 5.907 \text{ uA}$

Begin : -473.8 mV

End : -446.3 mV

- 32h de broyage :

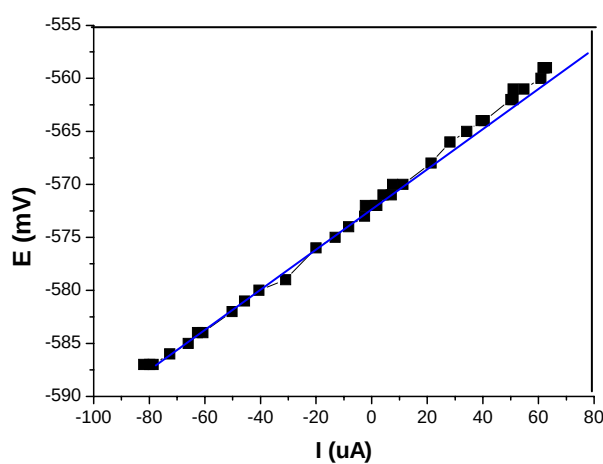


Figure 4.13 : Evolution du potentiel en fonction de I pour 32 h de broyage

Vitesse de corrosion = 112.4 mpy

$R_p = 199.0 \text{ Ohms}$

$E(I=0) = -571.8 \text{ mV}$

$I_{\text{corr}}(R) = 104.1 \text{ uA}$

Begin : -586.8 mV

End : -559.3 mV

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à la vitesse de corrosion en fonction de la taille des grains, d'après les résultats présentés ci-dessus, nous pouvons établir le tableau suivant :

Tableau 4.2 : Paramètres électrochimiques pour chacun des échantillons.

	4h	8h	12h	16h	24h	32h
V_{corr} (mpy)	187.8	153.2	129.3	110.5	6.083	112.4
E_{corr} (mV)	-454.2	-434	-464.5	-570.1	-458.1	-571.8
I_{corr} (uA)	182.1	148.5	125.4	107.3	5.907	104.1
R_p (Ohms)	119.2	146.2	173.2	202.40	$3.676 \cdot 10^3$	199.0

On constate que la vitesse de corrosion diminue en fonction du temps de broyage. Cette diminution est sûrement due à la réduction de la taille des grains, à 24 h de broyage la vitesse de corrosion atteint son minimum et elle est égale à 6.083 mpy, ce qui est très faible par rapport aux autres échantillons, c'est ici qu'apparaît le rôle du broyage, ce temps est suffisant pour allier les deux éléments grâce aux processus fracture - soudage et d'avoir une distribution homogène sur la surface. On peut dire que l'alliage $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ nanostructuré, broyé pendant 24 heures a une bonne tenue à la corrosion. On remarque aussi en augmentation de la vitesse à 32 h de broyage, cela peut être due au désordre provoqué par de grand temps de broyage. On peut donc conclure qu'il y a aucune amélioration de la tenue à la corrosion au delà de 24 heures de broyage.

Remarque :

Les vitesses de corrosion obtenues sont relativement grande cela est due à la grande agressivité du milieu d'étude (HCl 3%).

Nous pouvons remarquer aussi que R_p augmente au fur et à mesure que la vitesse de corrosion diminue, cela peut se traduire par un ralentissement de la cinétique de corrosion.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons réussi à élaborer par broyage mécanique des poudres nanostructurées, essentiellement composées de grains nanométriques. Cette étape préliminaire a nécessité de nombreuses précautions concernant les conditions de broyage (contrôle de la vitesse de broyage, contamination,...), ainsi que dans le conditionnement des échantillons afin de s'affranchir des altérations des poudres.

La combinaison de différentes techniques de caractérisation, (microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, courant de Foucault, mesures magnétiques, hyperfréquences, microdureté et enfin les testes de corrosion), a permis de conclure clairement au scénario suivant :

- L'observation par microscope électronique à balayage de nos échantillons, a montré que leurs compositions sont proches de la composition nominale, et qu'ils sont globalement homogènes à l'échelle du micron.
- Les résultats obtenus par DRX montrent que le broyage mécanique permet de dissoudre l'aluminium dans le fer. La formation des alliages binaires $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ est possible après 4 heures de broyage des éléments purs fer et aluminium. La structure est cubique centrée (cc). L'extension du temps de broyage jusqu'à 32 heures présente une taille de cristallite égale à 10 nm.
- L'étude des propriétés magnétiques et de la microdureté, montre que nos alliages Fe-Al nanostructurés se comportent dans l'ensemble comme des matériaux magnétiquement doux, avec une dureté importante.
- La technique des courants de Foucault montre que :
 - 1- la création de courant de Foucault à la surface des pastilles est due à la variation des propriétés structurales et magnétiques de nos échantillons.
 - 2- les pertes par effet Joule, diminuent à partir d'un certain temps de broyage (après 8 h de broyage).

- Le coefficient de réflexion des alliages Fe-Al nanostructurés diminue en fonction de la taille des grains.
- L'étude de la corrosion a montré que la vitesse de la corrosion diminue au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. Ce fait peut être attribué à l'affinement des grains.

En perspectives, nous espérons développer la mécanosynthèse du système FeAl en augmentant le temps de broyage, et en faisant varier : la vitesse et le rapport massique billes/poudre, la composition des alliages..., et en utilisant d'autres techniques pour mieux comprendre le mécanisme de formation des alliages FeAl telle que le MET (Microscopie Electronique en Transmission), et la spectrométrie Mössbauer, nous espérons aussi développer l'étude de la corrosion et cela en utilisons d'autres techniques tel que, la méthode de Tafel et la technique des impédances, et d'autre milieux (NaCl, H₂SO₄ ...).

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

R.P.B	: Rapport masse billes sur masses poudres
M.A	: Mécanosynthèse, Mechanical alloying
D_A	: Diamètre de cylindre d'attriteur
H	: Hauteur de cylindre d'attriteur
Ω	: La vitesse angulaire de plateau
ω	: La vitesse angulaire des jarres
d	: Taille des grains
χ	: Susceptibilité magnétique
χ_i	: Susceptibilité magnétique initiale
H	: Champ magnétique
B	: Inductance magnétique
E_K	: Energie d'anisotropie magnétocristalline
M	: Aimantation
H_d	: Le champ démagnétisant
$E_{magé}$	: Energie anisotropie magnétostatique ou de forme
$N_{x, y, z}$	: Les facteurs (de champ) démagnétisant qui dépendent de la forme de la particule.
E	: Energie anisotropie de surface
$E_{m,e}$	: Energie magnétoélastique
σ	: La contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau.
μ	: Perméabilité magnétique
μ_i	: Perméabilité initiale
μ_{MAX}	: Perméabilité maximale
μ_0	: Perméabilité magnétique du vide
χ_{MAX}	: Susceptibilité maximale

B_r	: Induction rémanente
H_C	: Champ coercitif
M_r	: Aimantation rémanente [T]
M_S	: Aimantation à saturation [T]
R_C	: Taille critique
E_B	: Energie de barrière
T	: Température [°K]
r_p	:Résistance parallèle
r_{ap}	:Résistance antiparallèle
a	:Paramètre de maille
cc	: Cubique centré
cfc	:Cubique à face centré
T_C	: Température de curie
M_b	: Masse des billes
m_p	:Masse de la poudre
D	: Diamètre des billes
λ	:Longueur d'onde
d_{hkl}	:Distance interréticulaire entre les plans diffractants (hkl) dits en position de Bragg.
β_L	:La largeur a mi-hauteur des pics les plus intenses
I	: courant
Z	: Impédance
L	: Inductance
δ	:Profondeur de pénétration
ρ	:La résistance électrique de matériau
e	:Epaisseur de la pastille
R	: Résistance
V_S	: La vitesse de la source
H_V	: Dureté de Vickers
F	: Charge d'essai
d_1 et d_2 :	Mesure de l'empreinte réalisée à 90° (2 diagonales du carrée de l'empreinte)
g :	Accélération de la pesanteur
I_{corr} :	Courant de corrosion

R_p	: Résistance de polarisation
V_{corr}	: Vitesse de corrosion (A.m^{-2})
E_{corr}	: Potentiel de corrosion

APPENDICE B

MECANISME PHYSIQUE

La mécanosynthèse est une technique de broyage qui permet d'élaborer toute sorte de matériaux (de métalliques à ioniques, cristallins ou non), notamment des matériaux difficiles à synthétiser tels que des solutions solides étendues, des alliages d'éléments immiscibles, des composés métastables. Les particules sont aplaties, fracturées puis soudées (collage-décollage), le collage- décollage sont les événements de base dans l'élaborations des alliages nanostructurés par mécanosynthèse . L'évolution de la mixture des poudres passe par quatre stades .

o Stade initial

Durant ce stade, des particules de poudres sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes puisque le matériau est généralement doux à ce stade. Le micro forgeage entraîne un changement de la forme des particules individuelles, des clusters ou agglomérats de particules. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec une séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage.

o Stade intermédiaire

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade (orientation aléatoire des lamelles). Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des

dislocations peuvent prendre place. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade.

o Stade final

Un affinement considérable et une diminution de la taille des grains sont évidents à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celle de stade initial et stade intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier a une composition identique à celle du mélange initial et dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaisons des particules de poudre sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules. Ce cas peut être bien décrit par la relation de HALL-Petch .

o Stade complet

A la fin des processus de mécanosynthèse, les particules des poudres présentent, une structure extrêmement déformée et métastable. La structure lamellaire peut être observée par microscopie électronique à balayage. Un alliage ayant une composition identique à celle de départ est formée.

APPENDICE C
PROPRIETES CHIMIQUES DU FER ET DE L'ALUMINIUM

Propriétés	Fer	Aluminium
Série chimique	Métaux de transition	Métal pauvre
Couleur	Blanc argenté ; reflets gris	Blanc lustre métallique
Masse volumique	7874 Kg/m ³	2700 Kg/m ³
Masse atomique	55.845 u	26.981 u
Structure cristalline	Cubique centré	Cubique face centrée
Température de fusion	1808 °K	933.47 °K
Température de vaporisation	3023 °K	2792 °K
Paramètre de maille	0.2866 nm	0.4041nm

APPENDICE D

SPECTROMETRIE MOSSBAUER

La spectroscopie Mössbauer est basée sur la résonance fluorescente sans recul de photons-gamma découverte en 1958 par R. L. Mössbauer. A cause de la largeur naturelle de la raie de ce rayonnement-gamma, l'effet Mössbauer est observable sur des échantillons solides dans la gamme d'énergie de quelques keV à 100 keV et est réservé à quelques dizaines de noyaux parmi les noyaux lourds du tableau périodique. Les plus utilisés sont le Fe-57, le Sn-119, le Sb-121, et l'Eu-125. Un spectromètre Mössbauer comprend une source de rayons-gamma qui se déplace avec une accélération constante entre deux vitesses extrêmes. L'énergie du rayonnement-gamma est donc modifiée par effet Doppler. Le rayonnement-gamma est absorbé par un absorbeur stationnaire et ensuite détecté par une chaîne de comptage de type nucléaire en fonction de la vitesse de la source radioactive. Le spectre est alors enregistré comme un pourcentage de transmission relative en fonction de la vitesse de la source, qui est une mesure de l'énergie du rayonnement-gamma.

Grâce à son caractère non destructif, la spectrométrie Mössbauer apporte une contribution originale à la connaissance des caractéristiques magnétiques et structurales des matériaux. En effet, la sensibilité des spectres Mössbauer aux changements de l'arrangement spatial des atomes voisins permet de tirer des informations sur l'environnement atomique local des noyaux Mössbauer et de suivre le processus de l'inter diffusion des éléments purs à l'échelle atomique en fonction du temps de broyage.

La spectrométrie Mössbauer est limitée à certains isotopes dont le plus utilisé est le ^{57}Fe ($E_0 = 14.4\text{keV}$) à cause de l'importance technologique de cet élément ainsi qu'à son abondance dans la nature. Le principe expérimental est schématisé sur la figure 1. La spectroscopie Mössbauer est utilisée pour l'étude des matériaux solides très divers, des semi-conducteurs, des matériaux magnétiques, des minéraux, et des alliages.

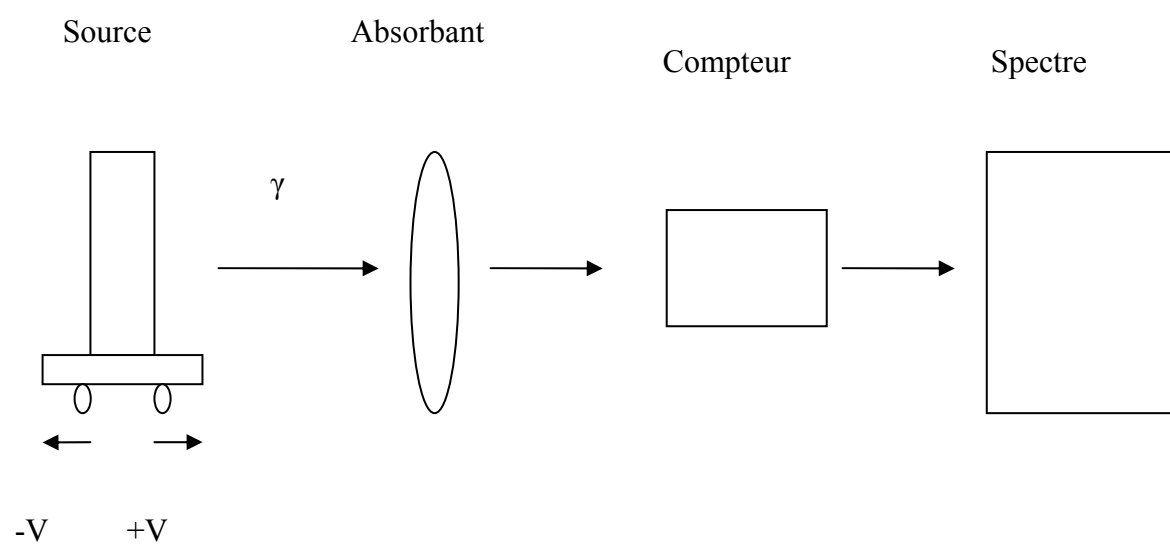


Figure 1: Principe expérimental de la spectrométrie Mössbauer.

REFERENCES

1. Gilles Le Marois et Dominique Carlac'h, «Les nanomatériaux au cœur de la galaxie nano », dans Les Nanotechnologies, Les Annales des Mines, « Réalités industrielles », février 2004.
2. Discours du 29 décembre, devant l'American Chemical Society, 1959.
3. Paul Costa, «Structure et élaboration de nanomatériaux », traité des matériaux, Technique de l'ingénieur, Septembre 2001.
4. Nanomatériaux un potentiel énorme pour les produits industriels, revue du salon international dans microtechnique N°103, Octobre 2005.
5. Marc Depuis, serie augo, « nanomatériaux », Paris 2001.
6. Galerne, « matériaux nanostructurés », université Blaise Pascal chambon, Septembre 2002, pp 8-13.
7. Hamzaoui R., ''Etude de corrélation entre la microstructure et les propriétés physiques des alliages Fe-Co obtenus par mécanosynthèse'', Thèse de Magister en Physique- U.S.T.H.B, Chapitre 1, (2001), pp 10-15.
8. Gaffet. E and Yousfi.L., "Crystal to non-equilibrium phase transition induced by ball-milling", Mat. Sci. For. 88-90 (1992), pp 51-58.
9. Bergheul S., '' Contribution A l'Etude Des Nanocomposites A Base de Fer, Elaboration et Caractérisation'', Thèse de Doctorat, Université de Blida, Chapitre 1, (2006), pp19-28.
10. Komarnei S, '' Nanocomposites'', Journal Materials Chemistry, V 2, n°12, (1992), pp 1219-1230.
11. Abeles B, Sheng. P, Coutts M.D and Arie .Y.,'' structural and Electrical properties of Granular Metal-Films'', Advantage Physics, V 24, (1975), pp 407-461.
12. Murali S, ''Assembling Nanoparticules and biomacromolecules Using Electrostatic interactions'', Pure Applications Chemistry, V 74, n°9, (2002), pp 1621-1630.
13. Grafoute M., ''Etude des Propriétés Structurales et Modélisation des Poudres Nanostructurées de Fer Obtenues par broyage Mécanique'', Thèse de Doctorat, Université du Maine, Chapitre 1, (2004), pp 19- 34.
14. Thomas. G. J., Siegel. R. W. and Eastman. J. A., Scr. Metall. Mater. 24, 201 (1990).

15. Finnis F. W. et Sinclair J. F., *Philos. Mag.*, 29, 6443 (1984).
16. Baviera.P, Harel.S, Garem.HetGrosbras.M, Laboratoire de métallurgiephysique-UMR6630 (1999).
17. Laslouni W., ‘‘Elaboration et Caractérisation d’un Alliage FeCuCo nanostructuré’’, Thèse de Magister, U.S.T.H.B, Chapitre 1, (2005), pp 9-20.
18. Secolovsky. L.M., ‘‘magnetic FeXCu_{100-x} MGR hyperfine’’133 (2001), pp 47-52.
19. Dominique.C, Henery.Y, ‘‘Etude Prospective sur les Nanomatériaux’’, Paris, Mai 2004.
20. Begin Colin.S, Wolf.F, G.Legoer, physique VI, France (1997), pp 473-482.
21. Suryanarayana.C, *Bull. Materials, Science.* 17, 307-346 (1994).
22. Galdeno S., ‘‘influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre’’, thèse de doctorat, Paris 7, Chapitre 1, (2001) pp 12-18.
23. Abdellaoui M., ‘‘transition de Phases sous Chocs mécaniques : Mécanosynthèse du Système Magnétique Fe-Si’’, Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux, Paris VI, Chapitre 2, (1994) pp 72-75.
24. Lardé R., ‘‘ Étude d’alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure-comportements magnétiques-propriétés magnétorésistives ’’ Thèse de Doctorat, Université de Rouen, Chapitre 2, (2005), pp 68-80.
25. Hellstern. E, Fecht H.J., Fu Z. and Johnson W.L., ‘‘ Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and A/Ru’’, *J.Appl. Phy.* 65 (1) (1989), 305-310.
26. Bonetti.E., Campari.E.G., Pasquini L., Sampaolesi. E. and Valdre.G., ‘‘Structural and elastic properties of nanocrystalline iron and nickel prepared by ball milling in controlled thermodynamic environment’’, *Mat. Sci. For.* 269-272 (1998), 1005-1010.
27. Gaffet.E., Bernard.F., Niepce.J.C., Charlot.F., Gras. C., Le Caer. G., Guichard. J.L, Delcroix. P., Mocellin.A. and Tillement.O., ‘‘Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis’’, *J.Mater. chem.* 9 (1999), 305-314.
28. L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti and E. Navarro, ‘‘Grain-boundary structure and magnetic behaviour in nanocrystalline ball-milled iron’’, *Phys. Rev. B* 56 (14) (1997), 8894-8901.
29. J.Xu, G.S Collins, L.S.J. Peng and M. Atzmon, ‘‘Deformation-assisted decomposition of unstable Fe₅₀Cu₅₀ solid solution during low energy ball milling’’, *Acta Mat.* 47 (4) (1999), 1241-1253.

30. Pochet P., ‘‘ Etude expérimentale et modélisation des changements de phases sous broyage à haute énergie’’, Thèse de Doctorat, Université de Lille I, chapitre 1, (1997), pp21-22.
31. Gaffet, Andieu Kohter, ‘‘activation mécanique et mécanosynthèse, développement d’un broyeur planétaire’’, matériaux2002.
32. C. Suryanarayana, ‘‘ Mechanical alloying and milling’’, Prog. In Mat. Sci. 46 (2001), 1-184.
33. E. Gaffet, F. Faudot, M. Harmelin Mater. Sci. Forum **88-90**, 375-82 (1992).
34. H. Bakker, G. F. Zhou and H. Yang, Progress in Materials Science **39**, 159-241 (1995).
35. « Métallurgie, Etude des Alliages » ; M1I, Techniques de l’ingénieur, (1990).
36. M.A Morris-Munoz, A. Dodge and D.G. Morris, "Structure, strength and toughness of nanocrystalline FeAl" Nanostructured Materials, Vol.11 No.7, pp 873-885, 1999. Elsevier Ltd. Science.
37. K.Wolski, G Caer, P.Delcroix, "Influence of milling condition on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying ", MATER, A207 (1996) 97-104.
38. D.Oleszak and H.Matyja, ‘‘ Nanocrystalline Fe-Based Alloys Obtained By Mechanical Alloying’’ Nanostruct.Mater, Vol.6.pp425-428. (1995).
39. E. Jartych, J.K.Zurawicz, D.Oleszak, M.Pekala., ‘‘Magnetic properties and structure of nanocrystalline FeAl and FeNi alloys ‘‘Nanostructured Materials, Vol12, pp 927-930, 1999, Elsevier Science Ltd.
40. Run- hua Fan, J.Sun, H.Y.Gong, K.Sun, W.Wang., ‘‘ Structural Evolution Of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Fe-Al Powders’’ 149 (2005) 121-126.
41. Pochet P, Bellon P., Chaffron L, Martin G, ‘‘Order-Disorder Transition Under Application to Ball Milling’’, Materials Research society Symposium, V. 400, (1996), pp13-18.
42. H. Skoglund, M.K. Wedel, B. Karlsson, ‘‘Processing of fine-grained mechanically alloyed FeAl’’, Intermetallics 12 (2004) 977-983.
43. C. Dufour, A.Andouard, F. Beuneu, J. Dural, J.P.Girard, A. Hairie, M. Levalois, E.Paumier, M. Toulemonde, J. Phys.: Condens. Matter 5, 4573, 1993.
44. T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C.M. van Kats, K.P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 175-177, 350, 2001.
45. Georgie Couderchon, « Alliage magnétique doux », traité des matériaux, Technique d’ingénieur.

46. Combes P.F.,'' Electromagnétisme, vide et milieux matériels'' 2^{ème} Edition, Masson, (1991), pp 5-65.
47. J.Z.Jiang, C.Gente, R.Borman, materials science and enginery A242 (1998) 268-277.
48. Y.G. Yoo, S.C. Yu and W.T. Kim, "Magnetic properties of nanocrystalline Cu-Fe-Coalloys processed by mechanical alloying", IEEE Trans. Mag. 31 (6) (1995), 3769-3771.
49. Lardé R.,''Étude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure-comportements magnétiques-propriétés magnétorésistives '' Thèse de Doctorat, Université de Rouen, Chapitre 2, (2005), pp 34-40.
50. Xong Goo Yoo, Seang Cho Yu, Won Taekim, materials science and engineariy, A304-306 (2001),928-931.
51. D.E.Newbury.,''Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press (1986).
52. J.P Bailon, J.M Dorlot, " Des Matériaux", 3^{ème} édition, Presses internationales , polytechnique, (2000-2001).
53. Kittel.C, « Introduction des matériaux à l'état solide », Paris (1972).
54. Nondestructive Testing Handbook second Edition (volume Four Electromagnétic testing) eddy current,flux leakage and microwave nondestructive testing American society for nondestructive testing.
55. Bergheul S., '' Contribution A l'Etude Des Nanocomposites A Base de Fer, Elaboration et Caractérisation'', Thèse de Doctorat, Université de Blida, Chapitre 1, (2006), pp109-137.
56. O.El Kedim, S.Paris, C.Phigini, F.Bernard, E.Gaffet, Z.A.Munir, Materials Science and Engineering A369 , 49-55 (2004) .
57. E.P Yelsukov, A.L Ulyanov, G.A Dorofeev,"comparative analysis of mechanisms and kinetics of mechanical alloying in Fe-Al and Fe-Si systems" Acta Materialia 52 (2004) 4251-4257.
58. Fenineche N.E, El Kedim O. And gaffet E., "Magnetic properties Study of nanocrystalline Cobalt and Cobalt-Based Alloys", Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, V. 2, (2000), pp 41-48.
59. E.Jartych,J.K.Zurawicz,D.Oleszak,M.Pekala.J.Magn.Magn.Mater. 208, 221-230 (2000).
60. Sourmail T., '' Evolution of Strength and Coercivity During Annealing of FeCo Based Alloys", Scripta Materialia, V.51, (2004), pp 589-591.

61. S.Bergheul,H.Tafat,M.Azzaz,"Formation and Magnetic Properties of Nanocrystalline FeCo Alloys Produced by mechanical Alloying", Journal of Materials engineering and performance. **15**, 349-351 (2006).
62. Uhlig H., "Corrosion et Protection", Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).
63. G. Béranger, H. Mazille, "Corrosion des métaux et alliages, Mécanismes et phénomènes", Edition Lavoisier- Paris, (2002), pp 32-73.
64. R. Berneron, J.C. Charbonnier, Bulletin du cercle d'études des Métaux, Tome XIV, n°9, Mars 1980
65. Encyclopédie Des Sciences Industrielles, Mécanique - généralités, applications, Quillet, Paris, (1974).
66. Hamitouche H., "Etude de l'Efficacité Inhibitrice de Quelques Tensioactifs, Synthétisés a partir de Coupes pétrolières, dans la lutte Contre la Corrosion Interne des pipelines", Thèse de Magister, Chapitre 5, (2004), pp 36-40.
67. C. Fiand, "Utilisation des méthodes électrochimiques pour la mesure des vitesses de corrosion ", 2^{ème} Ecole maghrébine de corrosion, Alger, (1993).
68. J. Cebulski, R. Michalik,S. Lalik "Assessment of Corrosion Resistance in Liquid Media of FeAl Intermetallic Phase Based Alloys With Varied Aluminium Content", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. **16**, 40-45 (2006).
69. Hamitouche H., "Etude de l'Efficacité Inhibitrice de Quelques Tensioactifs, Synthétisés a partir de Coupes pétrolières, dans la lutte Contre la Corrosion Interne des pipelines", Thèse de Magister, Chapitre 5, (2004), pp 80-83.