

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA 1

INSTITUT D'AERONAUTIQUE ET DES ETUDES SPATIALES

DEPARTEMENT : CONSTRUCTION AERONAUTIQUE



Mémoire de fin d'études

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Aéronautique
Option : Structures Avions

**Etude de l'effet des éléments d'addition
(Sn, Cu, V) sur les propriétés structurales et
mécaniques de l'alliage Fer Aluminium**

Réaliser par :

HAOUES NESRINE

Encadrer par :

Mme : MECHRI .H

Mme : HAMLATI. Z

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (L.S.G.M), qui fait partie de l'Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) faculté de GM/GP. À cette occasion, je tiens, en premier lieu, à dire et écrire « El hamdo li Allah » donc à remercier ALLAH le tout puissant, de m'avoir donné autant de courage et de patience pour mener à terme ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à ma promotrice Madame H. MECHRI, maitre de conférences à l'Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce mémoire ainsi qu'à la confiance qu'elle m'a accordée pendant la réalisation de cette thèse. Encore merci pour sa gentillesse et sa compréhension.

Je souhaite remercier ma Co-promotrice Madame Z. HAMLATI, maitre de conférences à l'Institut d'Aéronautique et des Etudes Spatiales, de m'avoir proposé ce sujet et consenti tant d'efforts et de temps pour diriger ce travail de si près et de m'initier à la recherche.

Mes vifs remerciements vont également à mes proches qui m'ont aidé à persévérer dans cette voie. Je leur dois aujourd'hui ma réussite et je leur témoigne ma reconnaissance avec tout l'amour que je peux leur donner.

Enfin, que toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je te dédie ma mère ce travail en témoignage De mon profond amour.

Puisse Dieu le tout puissant, te préserver et t'accorder santé,

Longue vie et bonheur.

Je dédie ce travail également à mon père , à ma sœur

Et à tous les professeurs que j'ai rencontrés pendant

mon cursus universitaire et scolaire.

Résumé

Dans le cadre du travail présenté ici nous avons étudié des alliages Fe₇₂Al₂₆ wt. % et Fe₇₂Al₂₆X₂ (x=Cu, Sn, V) wt. % élaborés par la méthode de mécanosynthèse à partir des poudres élémentaires pur et à l'aide d'un broyeur planétaire « RETSCH PM 400 ». Le broyage à haute énergie est effectué sous atmosphère d'argon et à température ambiante, pendant une durée de 30h avec un temps de pause de 15 min toutes les 15 min de fonctionnement, en utilisant une vitesse de rotation de 200 (tr/min). Les propriétés structurales et microstructurales ont été déterminées par Microscopie électronique à balayage (MEB) et Diffraction des rayons X (DRX). Les valeurs de dureté ont été calculées par l'essai de microdureté Vickers (HV). Les résultats obtenus montrent l'influence de l'ajout de quelques milligrammes d'éléments d'addition (étain, cuivre et vanadium) a provoquer d'importants changements dans la microstructure et la dureté des alliages.

Mots clés :

Alliage FeAl, Diffraction de rayons X, Mécanosynthèse, Microscopie Electronique à Balayage, microdureté.

Abstract

In the frame of the work presented here we have studied Fe₇₂Al₂₆ wt alloys. % and Fe₇₂Al₂₆X₂ (x = Cu, Sn, V) wt. % produced by mechanical alloying method from pure elemental powders and we used for that planetary mill "RETSCH PM 400". The ball milling was carried out under an argon atmosphere and at room temperature, for a period of 30 hours with a pause time of 15 min every 15 min running time, using a rotating speed of 200rpm. The structural and microstructural properties were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). Hardness values are calculated by the Vickers microhardness test (HV). The results obtained show the influence of adding a few milligrams of the addition element (tin, copper and vanadium) caused important changes in the microstructure and the hardness of alloys.

Keywords:

FeAl alloy, X-ray diffraction, Mechanical alloying, Scanning Electron Microscopy, microhardness.

في إطار العمل المعروض هنا درسنا سبائك $Fe_{72}Al_{26}X_2$ ($x = Cu, Sn, V$) بطريقة السحق الميكانيكي العالي طاقة من مسحوق أساسي نقي باستخدام ساحق كوكبي الدوران «RETSCH PM 400». يتم السحق بالطاقة العالية تحت جو من الارغون بحرارة الغرفة لمدة 30 ساعة بتوقف يقدر ب 15 دقيقة كل 15 دقيقة من العمل. باستخدام سرعة دوران تبلغ 200 دورة في الدقيقة. الخصائص الهيكلية والبنوية يتم تحديدها باستعمال المجهر الالكتروني الماسح (MEB)، تقنيات انعراج الأشعة السينية X (DRX), نسبة المقاومات الداخلية تقاس باختبار الصلابة فيكرز (HV). النتائج المتحصل عليها تظهر تأثير زيادة القليل من عنصر الجمع (قصدير، نحاس، فناديوم) تسبب في حدوث تغيير كبير في البنية الدقيقة، قساوة السبائك.

كلمات رئيسية:

FeAl سبائك، انعراج الأشعة السينية، السحق الميكانيكي، المجهر الالكتروني الماسح، اختبار الصلابة.

Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	
Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1. 1 LES NANOSCIENCES ET LES NANOTECHNOLOGIES	4
1.1.1 Définitions nanomatériaux.....	4
1.1.2 Classification des nanomatériaux.....	5
1.1.3 La physique permet de comprendre le nanomonde.....	7
1.1.4 Fabrication des nanomatériaux.....	8
1. 2 LES NANOMATERIAUX DANS L'AERONAUTIQUE	10
1.2. 1 Exemple de nanoparticules les plus utilisés en aéronautique.....	10
1.2. 2 Application dans le domaine de l'aéronautique	16
1. 3 PROPRIETES DES NANOMATERIAUX	19
1.3.1 Propriétés mécanique	19
1.3.2 Propriétés électriques.....	20
1.3.3 Propriétés Magnétique.....	21
1. 4 LES ALLIAGES INTERMETALLIQUES FEAL	22
1.4.1 Structures cristallines	22
1.4.2 Diagramme de phase.....	23
1.4.3 Limites d'utilisation.....	24
1.4.4 Influence des éléments d'addition.....	25
Références bibliographiques de chapitre 1.....	27

CHAPITRE 2 TECHNIQUE D'ELABORATION ET CARACTERISATION.....	29
2.1 ELABORATION DES ECHANTILLIONS	30
2.1.1 Méthode d'élaboration : La mécanosynthèse.....	30
2.1.2 Les différents broyeurs mécaniques	32
2.1.3 Préparation des poudres	33
2.1.4 Description de boîte à gants.....	34
2.1.5 Description de broyeur utilisé	35
2.1.6 Paramètres du broyage	36
2.1.7 Mécanisme du broyage.....	39
2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	40
2.2.1 La diffraction de rayons X (DRX).....	40
2.2.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)	47
2.2.3 Etude microdureté Vickers	52
Références bibliographiques de chapitre 2.....	56
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION.....	57
3.1 ETUDE STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE PAR DRX	58
3.1.1 Procédure de dépouillement et d'identification des phases	58
3.1.2 Les phases présentes dans les alliages.....	64
3.1.3 Etude des paramètres microstructuraux et de paramètre de maille	66
3.2 ETUDE DE LA MORPHOLOGIE PAR MEB	71
3.2.1 Etude de série A « Fe ₇₂ Al ₂₈ »	71
3.2.2 Etude de série A « Fe ₇₂ Al ₂₆ Sn ₂ »	75
3.2.4 Etude de série A « Fe ₇₂ Al ₂₈ Cu ₂ »	77
3.2.3 Etude de série A « Fe ₇₂ Al ₂₈ V ₂ »	78
3.2 ESSAIS DE MICRODURETE	79
Références bibliographiques de chapitre 3.....	82
Conclusion générale et perspectives.....	83

Liste des figures

Figure 1.1: Nanoparticules de dioxyde de titane observées en microscopie électronique à balayage.....	5
Figure 1.2: Nanotubes de carbone multi parois observés en microscopie électronique à balayage.....	5
Figure 1.3: Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 800041	7
Figure 1.4: Les deux approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés.....	8
Figure 1.5: Représentation schématique du fullerène C60.....	11
Figure 1.6: Evolution du graphite au graphène.....	12
Figure 1.7 : Représentation schématique de nanotube de carbone.....	13
Figure 1.8 : Les applications de la nanotechnologie dans les domaines de l'aéronautique.....	16
Figure 1.9– (a) Structures cristallines désordonnées A2 et(b) ordonnées B2 et(c) D03.....	23
Figure 1.10– Diagramme de phases du système Fe-Al.....	24
Figure 1.11 - Diagramme Fer-Chrome – Influence de l'addition d'éléments gammagènes....	25
Figure 2.1- Mécanisme de la mécanosynthèse ; alternance de déformations plastiques, fractures, collages.....	31
Figure 2.2- Photographie de la jarre et des billes.....	32
Figure 2. 3- boîte à gants.....	33
Figure 2. 4 – a) Broyeur planétaire RETSCH PM 400, b) Mouvement des billes pendant le broyage.....	34
Figure 2. 5 - Facteurs considérés pour une expérience de broyage mécanique.....	37
Figure 2. 6 – Principe de la diffraction de rayons X.	40
Figure 2. 7 –Configuration du mode Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$).....	41
Figure 2. 8 – Constituent du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano.....	41
Figure 2. 9 – Préparation des échantillons pour la DRX.....	45
Figure 2.10 – Diffractomètre de type X'PERT Pro PANalytical, a) de l'extérieur, b) de l'intérieur.....	46
Figure 2.11 – Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon.....	47
Figure 2.12 – Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon.....	48
Figure 2.13 – Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.....	51
Figure 2.14 – Principe de dureté Vickers.....	52
Figure 2.15 – Presse hydraulique.....	53
Figure 2.16 – Mise en forme de poudre en pastilles.....	54
Figure 2.17 – Microduromètre Shimadzu HMV.....	54

Figure 2.18 –a) Empreinte laïsse par pénétrateur, b) indenteur équipé d’un pénétrateur en diamant.....	55
Figure 3. 1- Détermination ligne de base. a) ligne de base en vert, b) paramètre d’ajustement de ligne.....	59
Figure 3. 2- a) Les paramètres établis pour la recherche des pics. b) Représentation schématique d’un pic	60
Figure 3. 3- Le diffractogramme calculé après la recherche des pics.....	61
Figure 3. 4- Le rapprochement entre les deux profils par la fonction « fit profile ».	62
Figure 3. 5- a) Le tableau périodique qui permet le choix des éléments probables. b) Liste des phases candidates.....	63
Figure 3. 6- Spectres de diffraction des rayon X des échantillons $Fe_{72}Al_{26}$ et $Fe_{72}Al_{26}X_2$ (X=Cu, V, Sn) après 30h de broyage.....	64
Figure 3. 7- Spectre de diffraction des rayon X d’alliage $Fe_{72}Al_{26}V_2$ après 30h de broyage.....	65
Figure 3. 8- Diagramme de Williamson-Hall obtenu pour le composé $Fe_{72}Al_{28}Cu_2$ après 30h de broyage.....	69
Figure 3. 9- Evolution du paramètre de maille en fonction du l’élément d’addition.....	70
Figure 3. 10- Morphologie des poudres initiales : (a) Fe (X 500), (b) Al (X 400).....	72
Figure 3. 11- Morphologie des poudres après 30 heures de broyage, (a) X 500, (b) X 1500, (c) X 3000, (d) X 10000.....	73
Figure 3. 12- Analyse par EDX de la poudre $Fe_{72}Al_{28}$ après 30 heures de broyage.....	74
Figure 3. 13- Cartographie X d’une particule $Fe_{72}Al_{28}$ (après 30h de broyage) $\times 10000$	75
Figure 3. 14- Morphologie de la poudre $Fe_{72}Al_{26}Sn_2$ après 30 h de broyage, (a) X 1000, (b) X 14000.....	75
Figure 3. 15- Cartographies de la distribution des éléments Fe, Al et Sn, obtenue après 30 h de broyage.....	76
Figure 3. 16- Morphologie de $FeAlCu$ après 30 heures de broyage, (a) X 600, (b) X 1400, (c) X 3500, (d) X 12000.....	78
Figure 3. 17- Morphologie de la poudre $Fe_{72}Al_{26}V_2$ obtenue après 30 h de broyage, (a) SEI, (b) BEC.....	79
Figure 3. 18- Evolution de la microdureté en fonction de l’éléments d’additions.....	80

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Les avantages et limites des technologies antigivre et dégivrage	17
Tableau 1.2: Cartes d'identité des éléments d'additions.....	26
Tableau 2.1 - Les caractéristiques physiques de certains broyeurs.....	31
Tableau 2.2 - Liste des échantillons broyés avec les compositions nominales en pourcentages atomiques et massiques correspondants.....	32
Tableau 3.1 – Les angles de diffractions $[2\theta^\circ]$ des alliages obtenus après 30h de broyage.....	68
Tableau 3.2 –Résultat obtenus de taille $\langle D \rangle$ et de microdéformation $\langle \epsilon \rangle$, des alliages après 30h de broyage.....	70
Tableau 3.3 –Les résultats de la microdureté Vickers	82

Introduction générale

Les alliages intermétalliques constituent une classe de matériaux dont les propriétés particulières ont suscité un intérêt grandissant de la part des chercheurs au cours des dernières décennies. Parmi eux, les aluminures de fer se distinguent comme des matériaux ayant un important potentiel pour des applications à des températures intermédiaires, spécialement là où leur densité réduite et leur résistance à l'oxydation et à la corrosion leur donne un net avantage par rapport aux aciers inoxydables et aux superalliages.

Les alliages FeAl ont fait l'objet d'importantes recherches dans les années 60 mais à cause de leur fragilité excessive, Le recours au dopage par éléments d'addition a redonné espoir à cette famille d'alliage et a relancé la recherche. Si jusque-là les études portaient essentiellement, pour les aluminures, sur des alliages intermétalliques binaires, l'addition d'un troisième élément de transition commença d'être envisagée dans les années 80.

Les études dans le but de développer des applications dans le domaine aéronautique ont d'abord été relancée dans les années 1980 par la NASA. Une campagne d'études réalisée par le CEA a permis de trouver dans un premier temps une solution au problème de fragilité des alliages intermétalliques Fe-40%at. Al.

En effet, un ajout de quelques ppm at. de bore et de zirconium renforçant les joints de grains, associé à une élaboration incluant une étape de mécanosynthèse permettant de réduire la taille de grains, mène à l'obtention d'un alliage Fe-40%at. Al dont les caractéristiques avoisinent déjà les spécifications requises pour des applications industrielles. Cet alliage, appelé FeAl₄₀ Grade 3, est maintenant disponibles ou forme des barres extrudées.

Cependant de nombreux intermétalliques ont un inconvénient important : leur fragilité à température ambiante, qui a pour conséquence de limiter leur utilisation industrielle. Afin d'autoriser une certaine ductilité à température ambiante, plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre notamment :

- ✓ La métallurgie des poudres, qui permettent d'obtenir des tailles des grains réduits (ordre nanométrique).
- ✓ L'ajout d'élément, en quantités réduites, afin de renforcer les joints de grains et modifier le mode de rupture des échantillons.

Ces aspects font l'objet de notre travail. Le présent mémoire est donc composé de trois parties. Le premier chapitre vise une étude bibliographique sur les nanomatériaux et leur application en aéronautique. Le second chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées et les différentes techniques de caractérisation. Le dernier chapitre traite les différents résultats obtenus.

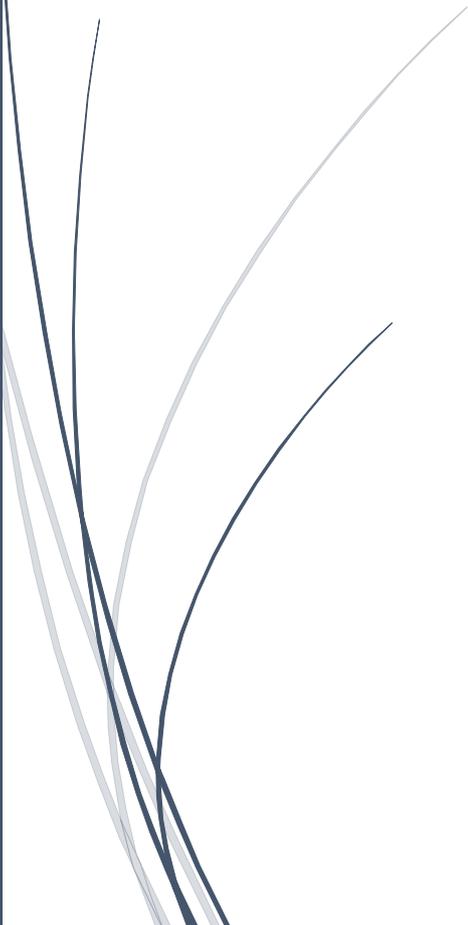
Enfin la conclusion générale et les perspectives de ce travail.



Chapitre 1



REVUE BIBLIOGRAPHIQUE



Le nanomonde, est celui des nanosciences et des nanotechnologies. Lorsque Richard Feynman lançait « il y a plein de place en bas », au cours d'une conférence de presse en 1959, le physicien américain suggérait en fait à la communauté scientifique des pistes de recherche nouvelles pour stocker l'information ou créer de nouveaux objets dans l'univers de l'infiniment petit. Mais les instruments nécessaires pour cela n'existaient pas encore. Ce monde recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable.

1. 1 Les Nanosciences et les nanotechnologies

Les nanosciences concernent plus précisément l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique.

Les nanotechnologies sont à la fois un ensemble d'outils, d'instruments, de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, manipuler, fabriquer, mesurer, les objets nanométriques. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences [1].

1.1.1. Définition des nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau naturel, forme accidentellement ou manufacture, contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat.

Selon la norme *ISO TS 80004-1*, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm, ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [2].

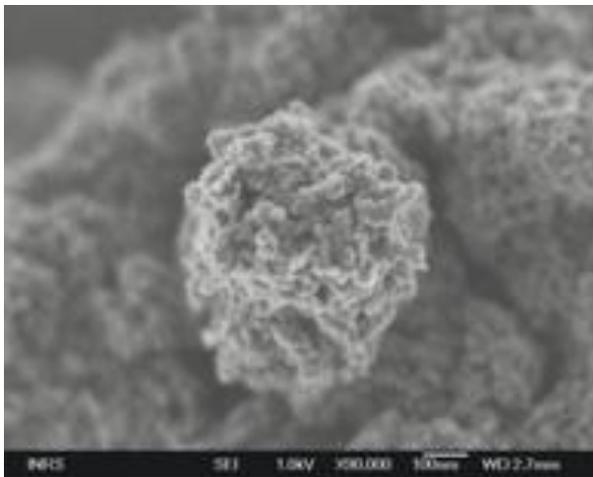
1.1.2. Classification des nanomatériaux

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux (figure 1.3) :

1.1.2.1. Les nano-objets

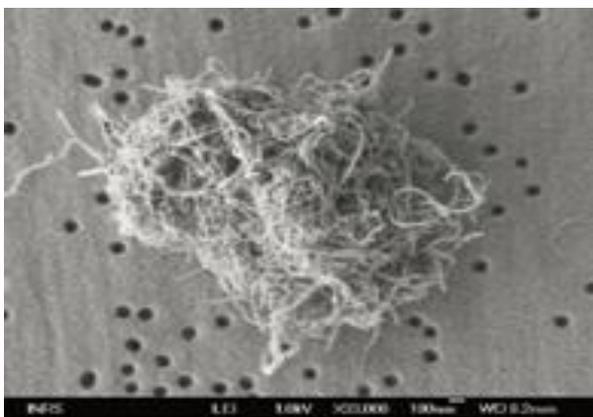
Ils sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

*les nanoparticules, qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc. ;



➤ Figure 1.1: Nanoparticules de dioxyde de titane observées en microscopie électronique à balayage [2].

*les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets, qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10000nm ;



➤ Figure 1.2: Nanotubes de carbone multi parois observés en microscopie électronique à balayage [2].

*les nanofeuillets, nanoplats ou nanoplaquettes, qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nanofeuillets d'argile, nanoplaquettes de séléniure de cadmium, etc.).

Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel [2].

1.1.2.2. Les matériaux nanostructurés

Ils sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles, parmi lesquelles :

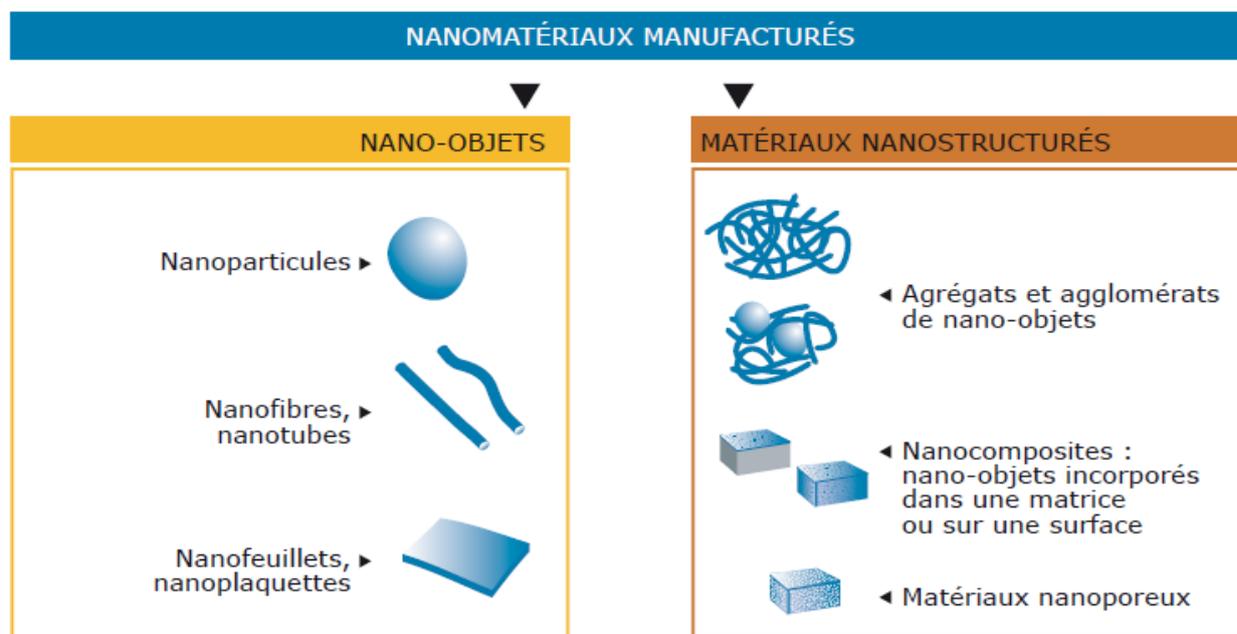
* les agrégats et agglomérats de nano-objets : les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires), soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm ;

* les nanocomposites : ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nanoobjets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites ;

* les matériaux nanoporeux : ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « nanomatériaux manufacturés ». Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants, tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe. D'autres, plus récents, sont fabriqués dans des quantités moindres, tels que les nanotubes de carbone, les quantum dots ou les dendrimères.

Il existe également des nanomatériaux produits par l’homme de façon non intentionnelle appelés parfois particules ultrafines issus de certains procédés thermiques et mécaniques, tels que les fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, etc [2].



➤ Figure 1.3: Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1[2].

1.1.3. La physique permet de comprendre le nanomonde

Les objets nanométriques possèdent souvent des propriétés chimiques, électriques, magnétiques différentes de celles des objets de même composition, lorsqu’ils sont macro ou microscopiques. À titre d’exemple, le « mouillage » - le degré d’étalement d’un liquide sur un solide - à l’échelle macroscopique est bien modélisé, alors que des phénomènes inattendus peuvent apparaître pour des gouttes de taille nanométrique.

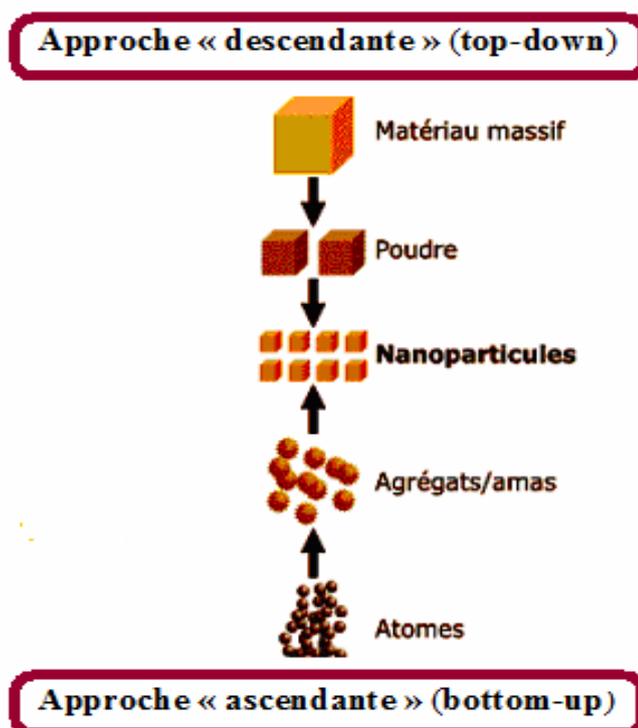
Alors que la physique classique est insuffisante pour décrire les propriétés individuelles des atomes, c’est dans le cadre quantique - principale théorie d’explication du « nanomonde » et des propriétés spécifiques à cette échelle- qu’il est possible d’étudier les mécanismes de résistance, de solidité et de durabilité des matériaux et de comprendre pourquoi ils sont isolants, conducteurs ou semi-conducteurs [3].

1.1.4. Fabrication des nanomatériaux

Les nano-objets et les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down). (Figure 1.4)

L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat [2]. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [2].

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.



➤ Figure 1.4: Les deux approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés [2].

1.1.4.1. Procédés par voie physique

Par voie physique, l'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). 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 physique 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) ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique [4].

1.1.4.2. Procédés par voie chimique

Par 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 adsorbées 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 de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisation inorganiques [4].

1.1.4.3. Procédés par voie mécanique

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprécipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion...) sont également développées pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures [4].

1. 2 Les Nanomatériaux dans l’Aéronautique

Les nanotechnologies s’efforcent de réaliser une rupture technologique dans de multiples industries en apportant les moyens de gagner un à plusieurs ordres de grandeur par rapport à l’état de l’art et concourir par la réduction de dimension d’un matériau ou de l’un de ses constituants ou d’un composant d’un dispositif au ‘*plus rapide, plus fort, plus léger, plus flexible, plus intelligent, moins énergivore, moins coûteux en fabrication et en fonctionnement...*’.

Le domaine aéronautique est naturellement concerné par cette révolution en marche que l’on considère les dispositifs fonctionnels embarqués ou les matériaux fonctionnels et structuraux.

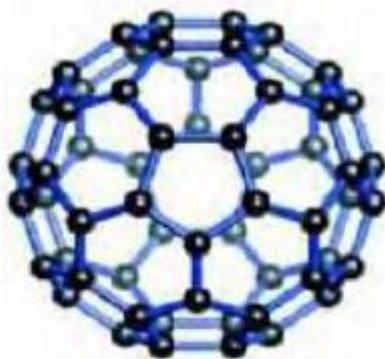
Pour ne citer qu’un exemple, les avions comportent une part croissante de matériaux composites dont l’une des faiblesses est le manque de conductivité. Contrairement aux parties métalliques, les structures composites ne peuvent évacuer facilement les très hauts courants engendrés par les arcs de foudre fragilisant ainsi les appareils vis-à-vis de certaines conditions de vol. Un des remèdes à l’étude est de charger les matériaux en très faibles quantités de nanostructures légères et très conductrices telles que les nanotubes ou le graphène, que nous introduirons plus tard [5].

1.2.1. Exemples de nanoparticules les plus utilisés en aéronautique

1.2.1.1. Les fullerènes

Les fullerènes sont des cages constituées d’atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 (Figure 1-5). La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto et coll., est sphérique et contient 60 atomes de carbone, le C₆₀, bien qu’on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre.

On a également rapporté la formation de fullerènes multicouches dont les dimensions peuvent s’étendre de 4 à 36 nm [6-3].



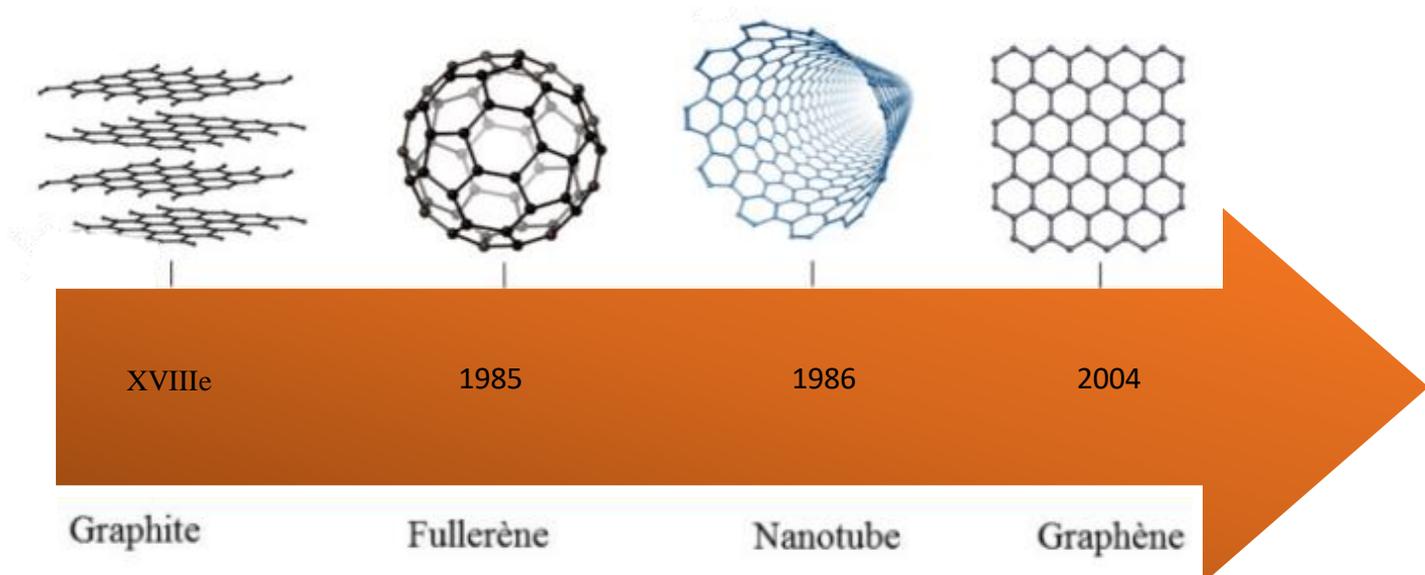
➤ Figure 1.5: Représentation schématique du fullerène C60 [3].

Compte tenu de leurs propriétés intéressantes, il a été suggéré de les utiliser dans le domaine électronique, des piles, des cellules solaires, des cellules à combustion, pour l'entreposage des données ou l'entreposage de gaz, ou encore comme additifs dans les plastiques. Incorporés à des nanotubes de carbone (NTC), les fullerènes voient leur comportement électrique modifié, créant des régions dont les propriétés semi-conductrices varient et offrent des applications potentielles en nanoélectronique. Leurs propriétés optiques changent elles aussi avec les longueurs d'onde permettant de ce fait des applications en télécommunications.

Enfin, étant des structures vides aux dimensions comparables à celles de plusieurs molécules biologiquement actives, les fullerènes pourraient être remplis de différentes substances et trouver des applications médicales notamment dans le domaine thérapeutique contre le cancer ou le virus du VIH [7-3].

1.2.1.2. Les nano feuillets de graphène

Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène. Ce dernier laisse apparaître des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques uniques et des applications sont actuellement envisagées en recouvrement comme dans le domaine des composants électroniques flexibles [7-3]. La figure 1-6 montre la différence entre le graphite, le fullerène, le nanotube et le graphène.



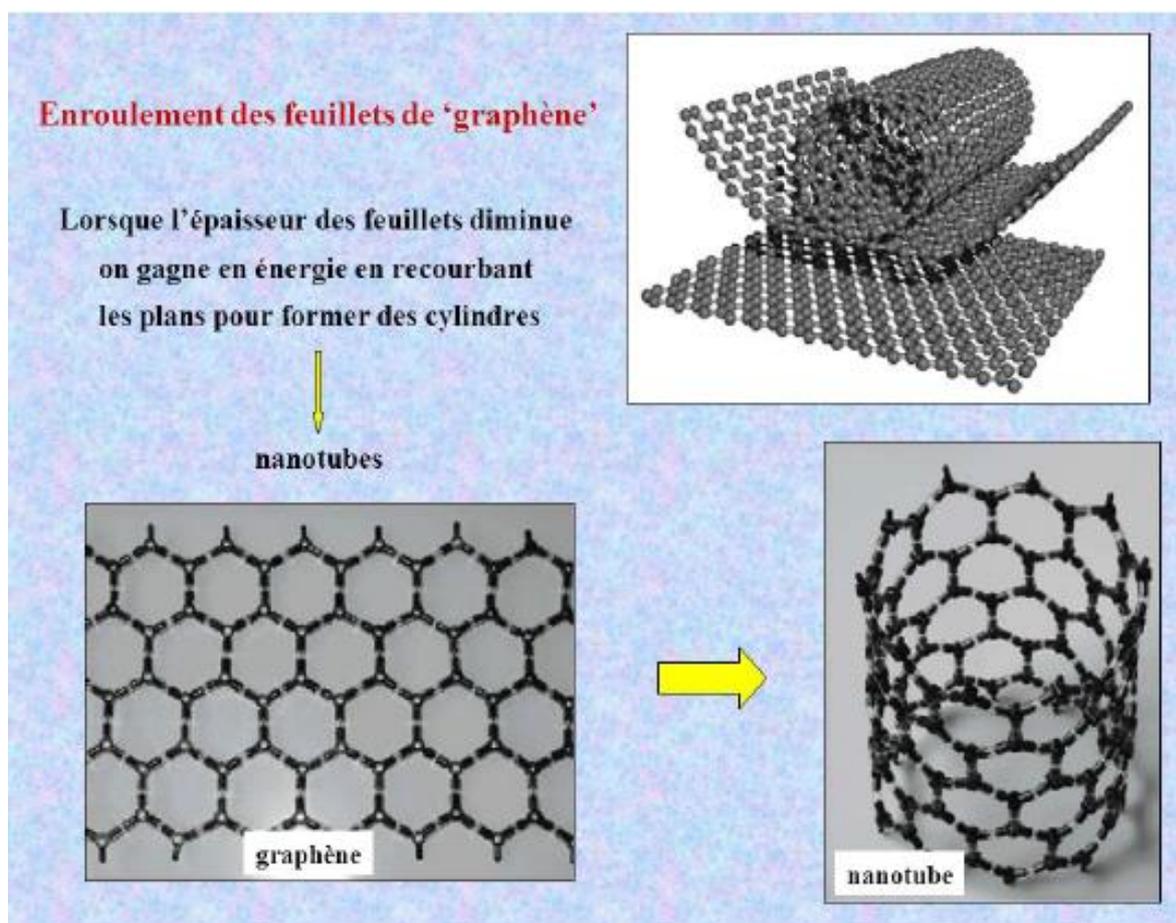
➤ Figure 1.6: Evolution du graphite au graphène [3].

Les attentes autour de ce matériau peuvent être expliquées par ses propriétés exceptionnelles :

- il n'est constitué que d'une seule couche d'atome, de maille hexagonale, dont l'épaisseur (de l'ordre de l'atome de carbone) est de 70 picomètres, soit un millionième d'un cheveu humain [8].
- il est considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger (0,77 milligrammes au mètre carré).
- il est parmi les matériaux les plus résistants connus à ce jour car il possède un module de Young voisin de ~ 1000 GPa et une limite à la rupture de 130 GPa [9].
- son module d'élasticité est élevé de l'ordre de $\sim 0,25$ TPa [10].
- il a une grande conductivité thermique $\sim 5\,000$ W.m⁻¹.K⁻¹ [11].
- sa surface spécifique théorique est de $\sim 2\,630$ m².g⁻¹ [12].
- il a une imperméabilité aux gaz standards, dont l'hélium [13].
- son point de fusion est supérieur à 3000 degrés Celsius [14].

1.2.1.3. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone constituant une nanofeuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur. Chaque bout peut être ouvert ou fermé par une demi molécule de fullerène. Ces nanotubes peuvent avoir une seule couche ou plusieurs couches de cylindres coaxiaux de diamètres croissants dans un axe commun comme montré dans la figure 1-7. Les NTC multicouches peuvent atteindre des diamètres de 100 nm. Endo (1986) semble être le premier à avoir rapporté l'existence de NTC [15-3]. Les NTC démontrent des propriétés métalliques ou semi-conductrices selon la façon dont le feuillet de carbone est enroulé sur lui-même alors que la substitution d'atomes de carbone permet de modifier et d'ajuster les propriétés électroniques. La densité de courant que peut transporter un nanotube est extrêmement élevée et peut atteindre le milliard d'ampères par mètre carré [16-3].



➤ Figure 1.7 : Représentation schématique de nanotube de carbone [3].

1.2.1.4. Les métaux

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi ceux-ci, les NP d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des NP. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes [17-3]. Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique. Des nanofils métalliques d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt, capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, ont également été mis au point et pourraient être utilisés pour le transport des électrons en nanoélectronique. Enfin, d'autres nanofils ont été élaborés à base de différents métaux, oxydes, sulfures et nitrures [7-3].

1.2.1.5. Les oxydes métalliques

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO₂), des crèmes solaires (TiO₂, ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO₂). Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc. En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine... D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nano-argiles [17-3].

1.2.1.6. Les polymères organiques

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Le chlorure de polyvinyle ou le latex ainsi produits, par exemple, peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nano fils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment. Certaines nano fibres organiques biodégradables pourraient être utilisées en médecine pour la réingénierie tissulaire, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments [18-3].

De nouvelles structures ont également été synthétisées comme les dendrimères qui représentent une nouvelle classe de polymères à structure contrôlée et de dimensions nanométriques. Ces dendrimères sont des macromolécules tridimensionnelles synthétiques élaborées à partir d'un monomère, déployant et multipliant de nouvelles branches par paliers successifs, jusqu'à constitution d'une structure symétrique synthétisée [17-3]. Ils sont considérés comme des éléments de base pour la synthèse à grande échelle de nanostructures organiques et inorganiques de dimensions de moins de 100 nm et laissent entrevoir des propriétés uniques. Les dendrimères permettent un contrôle précis, atome par atome, de la synthèse de nanostructures en fonction des dimensions, de la forme et de la chimie de surface désirée. Compte tenu qu'ils peuvent être conçus hydrophiles ou hydrophobes, leur utilisation peut être très diversifiée. Avec différents groupements réactifs de surface, on envisage notamment s'en servir abondamment dans le domaine médical et biomédical comme moyen d'acheminer des médicaments, des nutraceptiques, comme thérapies, pour des bio-essais ou encore comme agents de contraste en imagerie [19]. Compatibles avec les structures organiques telles l'ADN, ils peuvent de plus être fabriqués de façon à pouvoir interagir avec les nanocristaux métalliques et les nanotubes ou encore posséder une capacité d'encapsulation ou démontrer une fonctionnalité unimoléculaire [19].

On anticipe par ailleurs leur utilisation comme encre, comme agent de chélation métallique dans les résines échangeuses d'ions, dans les recouvrements, les cosmétiques ou encore comme modificateur de viscosité ou comme agent de réhabilitation environnementale [17-3].

1.2.2. Application dans les domaines de l'aéronautique

Grâce aux nanotechnologies, l'industrie du transport aérien progresse. EasyJet, par exemple, a été l'une des premières compagnies aériennes commerciales à utiliser sur ses avions un « nano-revêtement » en polymère repoussant la saleté et la poussière de manière à réduire le frottement. Et comme résultat : 2 % d'économie sur la facture de carburant [20]. La figure 1-8 montre les différentes applications de la nanotechnologie dans les domaines de l'aéronautique.



➤ Figure 1.8 : Les applications de la nanotechnologie dans les domaines de l'aéronautique [3].

1.2.2.1. Un système de dégivrage pour ailes d'avion à base de nanomatériaux

Lorsqu'un aéronef traverse des nuages de gouttes d'eau surfondues, un dépôt de glace se forme sur la partie frontale des différentes structures (ailes, pales, empennage, entrées d'air...). Cette accumulation de glace peut provoquer, d'une part, des modifications très importantes des profils aérodynamiques des voilures, et d'autre part, l'extinction des moteurs suite à l'ingestion de glace se détachant des entrées d'air.

➤ Tableau 1.1: Les avantages et limites des technologies antigivre et dégivrage [3].

	Technologie	Un avantage / Une limite
Antigivre	Revêtements de type sol-gel	Faible coût / Très faible tenue face à l'environnement
	Revêtements obtenus par chimisorption	Faible coût / Durée de vie faible (maintenance)
	Surfaces dopées avec des nanoparticules	Intégrité face aux rayures et sablage / Peu d'études sur l'efficacité en brouillard givrant
	Surfaces nanostructurées (bottom-up, top-down)	Efficacité / Technologie peu mature

Dégivrage	Couches minces conductrices (effet Joule)	Intégration facile / Forte consommation électrique
	Matériau absorbant (absorption optique - rayonnement thermique)	Consommation électrique plus réduite / Difficulté d'intégration

Pour être autorisé à voler dans ces conditions dites "givrantes", un aéronef doit posséder des systèmes de protections de dégivrage ou d'antigivrage installés sur les surfaces exposées. Ces derniers, activés par le pilote lorsque l'avion pénètre dans un nuage givrant, doivent minimiser les effets du givre et permettre à l'aéronef de poursuivre son vol. Néanmoins, les systèmes de dégivrage utilisés sur les aéronefs actuels ont des besoins énergétiques importants. De plus, il est difficile de les combiner avec des matériaux composites, qui prennent une place toujours plus importante dans les nouveaux modèles d'avions, les avantages et limites des technologies antigivre et dégivrage sont représentées sur la figure 1-6.

Ainsi, des chercheurs de l'Institut Fraunhofer de durabilité des structures et de fiabilité des systèmes (LBF) de Darmstadt (Hesse) ont développé un système de chauffage performant à consommation énergétique optimisée pour voilures d'aéronefs. Ce système est constitué de nanomatériaux intégrés dans la matière de l'aile, formant une couche conductrice elle-même surmontée d'une couche protectrice. Aucun matériau métallique n'a été utilisé, améliorant la protection contre la foudre et augmentant la résistance à la fatigue. Des essais au sol ont montré que la température de l'aile pouvait ainsi atteindre 120°C. Une campagne de tests a par ailleurs été menée en soufflerie, à une température ambiante de -18°C, en pulvérisant de l'eau sur l'aile. Une couche de givre apparaît alors sur la surface de la voilure, que le système de chauffage permet de faire fondre. Inversement, si l'eau est pulvérisée alors que le système de chauffage est déjà activé, aucune trace de givre n'apparaît sur l'aile [21-3].

1.2.2.2. La peinture composée de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont en effet des propriétés étonnantes : ils sont très résistants, conducteurs, et surtout il s'agit du matériau le plus foncé qui soit. Ces longs tubes de carbone pur, larges d'à peine quelques nanomètres (autant dire presque rien) absorbent un très large spectre de lumière – de la lumière du jour aux ultraviolets, en passant par les ondes radio. Ils pourraient donc servir de camouflage.

Le professeur L. Jay Guo, de l'université du Michigan, et ses équipes travaillent actuellement à rendre ce "rêve" possible. En guise de démonstration, ils ont recouvert de nanotubes de carbone une tranche de silicone sur laquelle un tank apparaissait en relief. A la suite de l'opération, la surface semble plate et noire.

Guo explique que si un radar croisait la route d'un avion recouvert de ces nanotubes, les ondes ne rebondiraient pas sur lui. Le radar ne le repèrerait donc pas.

Si produire des nanotubes est assez aisé, en recouvrir un avion paraît plus compliqué. La production se fait pour le moment dans des chambres plus petites que la taille d'un avion, à de très hautes températures et de fortes pressions. Pour Guo, il faudrait donc que ces nanotubes soient d'abord déposés sur des particules de petite taille, puis mélangés à de la peinture [22].

1.2.2.3. Tissu de renforcement de fibre de carbone Xantu. Layr XLB

La société néo-zélandaise, Revolution Fibres, a collaboré avec Mitsubishi Gas Chemical pour développer un voile intercalaire en nanofibres de nouvelle génération destiné à améliorer la ténacité des composites en fibres de carbone. Le nouveau matériau de voile en nanofibre, appelé Xantu. Layr XLB, offre des possibilités d'application particulièrement fortes dans le secteur de l'aérospatiale.

Xantu.Layr XLB est fabriqué à partir de la résine de polyamide thermoplastique XD10 récemment mise au point par Mitsubishi, Lexter. Lexter est une résine polyamide dérivée de xylylènediamine qui a fait ses preuves en tant que matrice thermoplastique pour les matériaux composites.

Résistant, résistant et résistant aux produits chimiques, il présente les avantages supplémentaires d'être hydrophobe et hautement compatible avec la résine époxy lorsqu'il est sous la forme d'un voile de nanofibre. Ces propriétés permettent aux voiles d'entrelacement de

nanofibres Xantu.Layr XLB d'améliorer les performances des stratifiés composites thermodurcis sans être compromis par une exposition à une humidité élevée, à l'essence ou à une gamme d'autres produits chimiques. Xantu.Layr est produit à l'aide d'une méthode de fabrication exclusive (Sonic Electrospinning Technology). Il s'agit d'un voile non-tissé ultra-mince constitué de nanofibres thermoplastiques d'un kilomètre de long, chacune environ 500 fois plus fines qu'un cheveu humain.

Lorsqu'il est placé entre les couches de fibre de carbone dans un stratifié composite, Xantu.Layr améliore la ténacité à la rupture (résistance au délaminage), la compression après la résistance au choc (tolérance aux dommages) et la résistance à la fatigue du composite sans ajouter d'épaisseur et de poids significatifs.

Un autre avantage de ce nouveau voile en nanofibre est son coût de fabrication plus bas, ce qui entraîne un prix de vente plus bas [23].

1.3 Propriétés des nanomatériaux

Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : les propriétés mécaniques, électriques et magnétiques.

1.3.1. Propriétés mécaniques

1.3.1.1. Limite élastique

La limite élastique R_e des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain. Il s'agit là d'un fait d'expérience de tous temps reconnu, qui est quantifié par une loi la plus utilisée en métallurgie physique à savoir la loi de Hall-Petch [24] :

$$R_e = R_{e0} + kd^{-1/2} \quad (1.1)$$

Avec R_{e0} est la limite élastique du monocristal,

K est un coefficient et d est le diamètre du grain.

Cette croissance de la limite élastique lorsque la taille du grain décroît s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de la transition fragile-ductile.

1.3.1.2. Dureté

Plus un métal est constitué de grains fins, plus il est dur. Au sein d'un métal classique, il existe des dislocations, qui sont des défauts de la structure unissant les agrégats. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans les nanomatériaux, la fraction de dislocation est très faible par rapport à la fraction des joints des grains et les joints triples. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante : le nanomatériau est plus dur qu'un métal polycristallin.

- **Exemples** La dureté Vickers d'un alliage FeAl est de 251 pour une taille des grains de 16 nm alors qu'elle est de 140-150 pour une taille des grains de 10 μm . Ainsi le Nickel nanophasé (élaboré par Electrodeposition, la taille des grains est de l'ordre de 10 nm) est quatre fois plus dur que le Nickel normal [24].

1.3.1.2. Malléabilité

La malléabilité d'un matériau représente ses capacités à se déformer sans se casser. Généralement il y a un choix à faire entre la dureté et la ductilité d'un matériau, or celui composé de nano particules peut être plus dure et plus ductile qu'un matériau ordinaire. En fait, on pense que la réduction de taille des particules entraîne des modifications des liaisons atomiques, qui seraient responsables de la dureté élevée d'un matériau. Pour ce qui est de la ductilité, les particules à cette échelle glisseraient entre elles lorsqu'un début de fracture survit.

- **Exemple** Les céramiques nano sont plus malléables que les céramiques classiques [24].

1.3.2. Propriétés électriques

Lorsque la taille des grains des matériaux est réduite à l'échelle nanométrique, la résistivité électrique devient très élevée par rapport à la résistivité électrique des matériaux classiques (la taille des grains est à l'échelle micrométrique). Par exemple, la résistivité mesurée dans le nickel nanométrique (taille des grains 11 nm) est trois fois plus grande que celle mesurée dans le nickel polycristallin (avec une taille de grains de 100 μm). On observe des augmentations semblables dans le cuivre, le fer et le plomb nanométriques (élaborés par condensation-évaporation, avec une taille des grains de l'ordre 6-25 nm). Cette augmentation de la résistivité électrique peut être attribuée à l'électron dispersant aux défauts tels que les joints de grains et les joints triples [24].

1.3.3. Propriétés magnétiques

En ce qui concerne les propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins, il est en général observé une diminution de l'aimantation à saturation dans l'état nanocristallin par rapport à l'état massif. Dans le même ordre, il est aussi observé une réduction de la température de Curie pour certains matériaux (Ni). Dans ces matériaux il est constaté que leur état magnétique est monodomaine. Il a aussi été observé un effet magnétocalorique dans les nanocomposites. Dans certains cas (par exemple le FeF₂), il est constaté que les cristallites ont une température de Néel comparable à celle du monocristal massif, mais les interfaces donnent une largeur de la transition s'étalant sur une dizaine de degrés [24].

Les deux types de matériaux magnétiques (durs et doux) ont été obtenus dans l'état nanocristallin. Pour les matériaux magnétiques durs, l'idée est de réaliser un couplage entre une phase magnétique dure avec une phase magnétique douce dans le but d'amplifier les propriétés des matériaux magnétiques durs. Pour ce qui concerne les matériaux magnétiques doux, une taille de grain le plus petit possible est désirée (parce que dans ce domaine la résistivité augmente), ainsi qu'une structure monodomaine dans chaque grain, qui est accompagnée d'une réduction du champ coercitif dans certaines conditions. Une méthode employée pour l'obtention des alliages magnétiques doux nanocristallins est la recristallisation des alliages amorphes. Les avantages de cette technique sont le fait que l'on peut produire de grandes quantités de matériaux, l'absence de porosité et la dimension variable de la taille de grains. En plus, il est possible d'obtenir des matériaux composites formés de nanocristaux incorporés dans une matrice amorphe [24].

1.4 Les alliages intermétalliques FeAl

Un intermétallique est un composé constitué de deux ou plusieurs éléments métalliques possédant une structure cristallographique, ordonnée à l'état stable, différente de celle des éléments qui le composent.

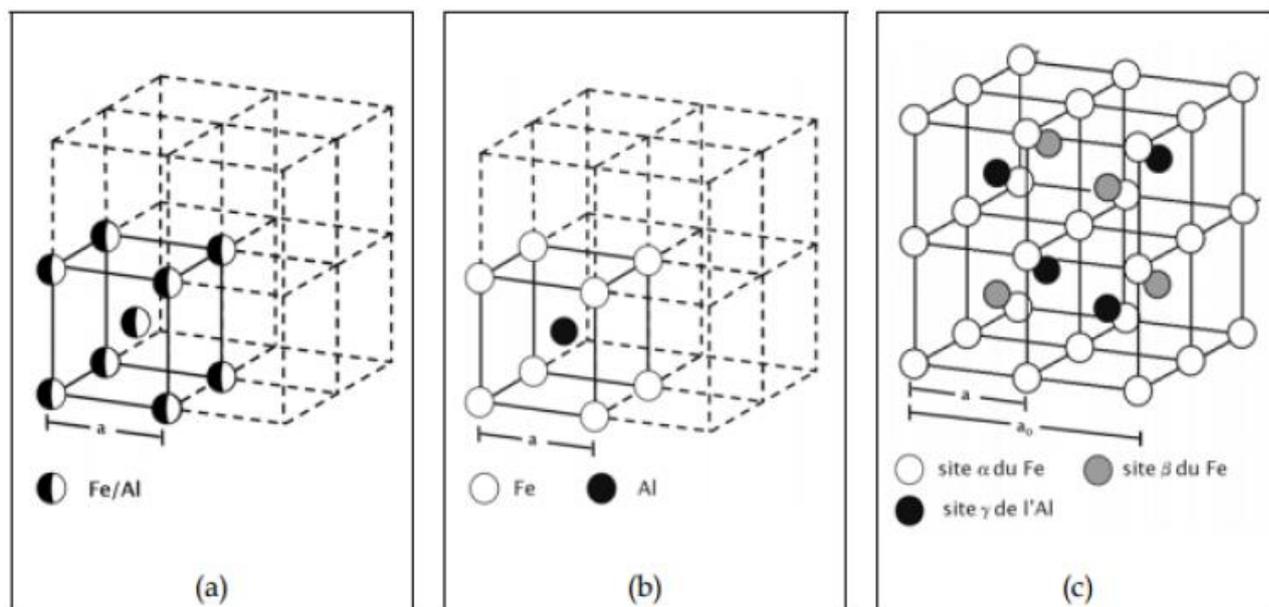
Les intermétalliques sont formés grâce à des forces de liaison entre les atomes de nature différente (A-B) qui sont plus importantes que celles entre atomes similaires (A-A ou B-B). Les atomes ont alors tendance à occuper des sites particuliers aboutissant à la formation de surstructures ou de structures ordonnées à longue distance. La grande intensité des forces de liaison entre les atomes est à l'origine de la température de fusion élevée des intermétalliques.

Le composé FeAl connaît à l'heure actuelle un large développement technologique. Il est utilisé comme élément de chauffe, composant de fours, échangeur de chaleur, pièces en mouvement (axes, soupapes, aubes de turbines...) pour l'automobile et l'aéronautique, comme attaches à hautes températures et d'une manière générale dans toutes les applications nécessitant une excellente résistance à la corrosion aux hautes températures [25].

1.4.1. Structures cristallines

Les alliages Fe-Al riches en fer peuvent présenter une structure cristallographique ordonnée (B2 ou D03) ou désordonnée (A2), la structure cristallographique et/ou la proportion entre les deux phases étant fonction de la composition, de la température, et éventuellement des traitements thermiques [26].

Les structures cristallines A2, B2 et D03 sont schématisées sur la Figure 1.6. La structure désordonnée A2 est une structure cubique centrée et possède un paramètre de maille a , les atomes de fer et d'aluminium sont distribués de manière aléatoire dans le réseau ainsi que schématisé sur la figure 1.9 a. La structure ordonnée B2 est aussi cubique avec un paramètre identique à celui de la structure désordonnée, les atomes de fer étant situés sur les sommets et les atomes d'aluminium au centre de la maille (Figure 1.9 b). Enfin, la structure cristalline D03 possède un paramètre de maille $a_0=2a$. Dans l'alliage stœchiométrique Fe₃Al de structure D03 les sites α et β sont occupés par les atomes de fer tandis que les atomes d'aluminium occupent les sites γ que définis sur la figure 1.9 c.

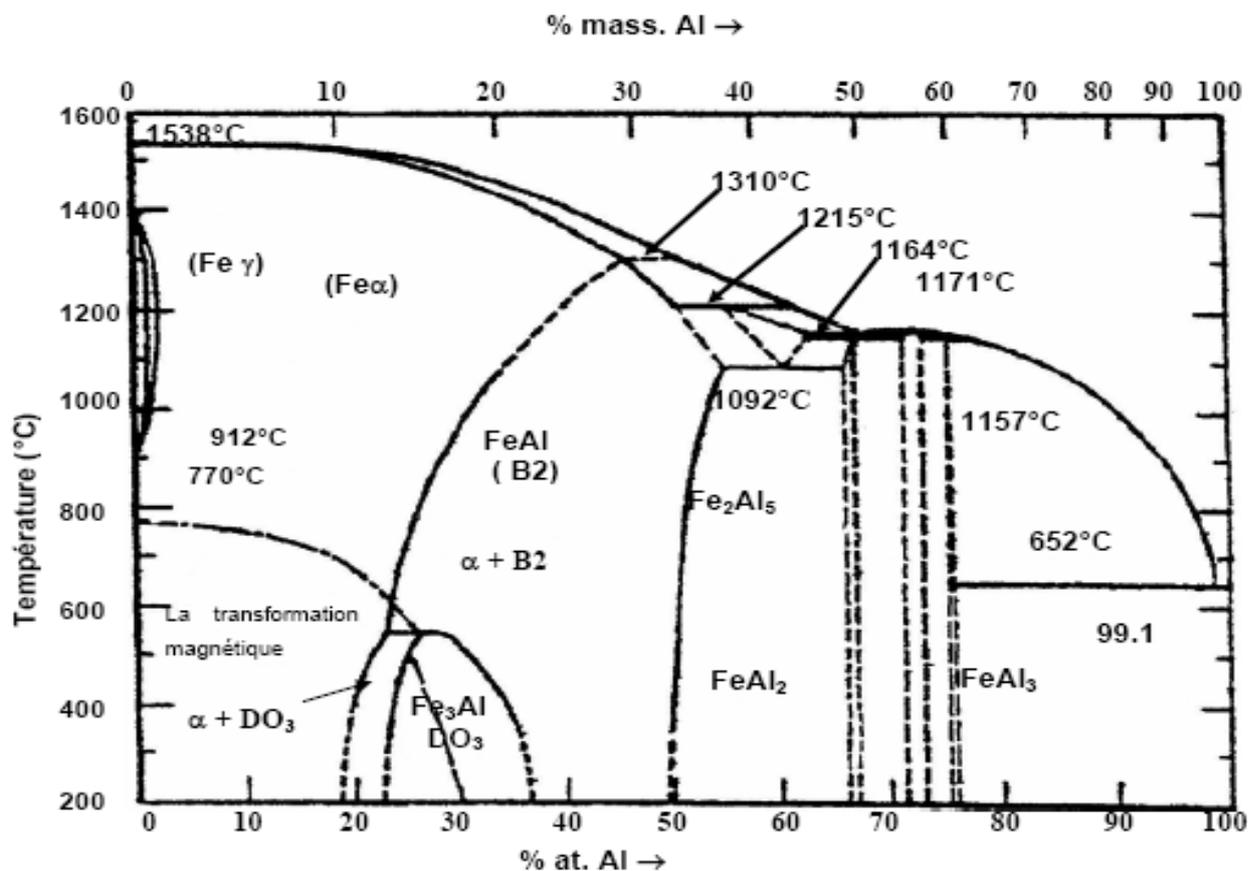


➤ Figure 1.9– (a) Structures cristallines désordonnées A2 et (b) ordonnées B2 et (c) D03 [26].

1.4.2. Diagramme de phases

Le diagramme de phase du système Fe-Al a été intensivement étudié depuis la découverte des phases ordonnées Fe₃Al et FeAl il y a 65 ans. Plusieurs diagrammes de phase ont été proposés, et ce n'est qu'à partir des années 70 qu'un accord qualitatif concernant leur forme a été réalisé, en utilisant différentes techniques, entre autres ; le MET, et la diffraction des rayons X [27].

La figure 1.10 présente le diagramme de phases Fe-Al. La région du diagramme de phases d'intérêt dans cette étude est le côté riche en fer où les phases α Fe, Fe₃Al et FeAl sont stables. La phase ordonnée FeAl de structure B2 est présente entre 23 et 52 % d'Al, la phase ordonnée Fe₃Al de structure D03 entre 23 et 36 % d'Al, tandis que le domaine de composition de la structure désordonnée α Fe correspond aux basses teneurs en aluminium.



➤ Figure 1.10– Diagramme de phases du système Fe-Al [27].

1.4.3. Limites d'utilisation

Deux inconvénients majeurs limitent l'utilisation de l'alliage intermétalliques FeAl [28], [29] :

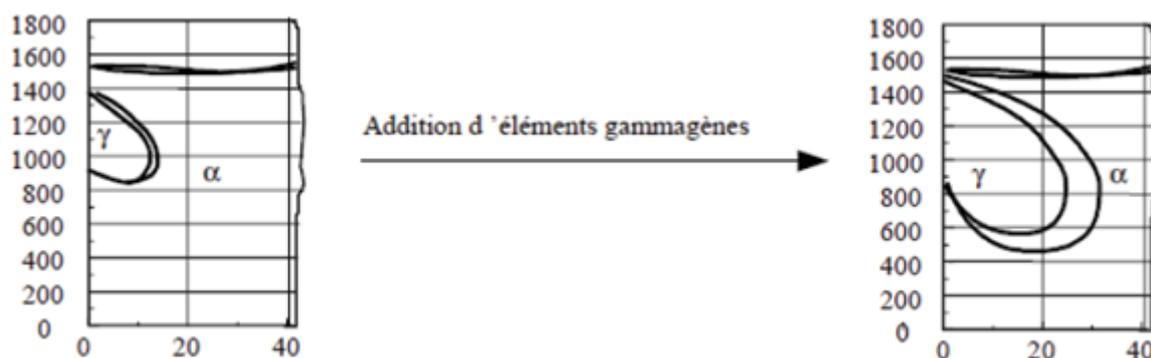
- Leur faible ductilité à température ambiante.
- Leur faible résistance au fluage avec une chute des propriétés mécaniques au-delà de 600°C ce qui restreint leur emploi à des températures intermédiaires.

Afin d'améliorer certaines propriétés des composées fer-aluminium, plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre notamment :

1. La métallurgie des poudres (mécanosynthèse), qui permet d'obtenir des tailles de grains réduites inférieures au μm [développé au 2eme chapitre].
2. L'ajout d'éléments, en quantités réduites tels que le zirconium ou le bore, qui ont tendance à renforcer les joints de grains et à modifier le mode de rupture du matériau.

1.4.4. Influence des éléments d'addition

Les éléments additionnels sont divisés en trois familles : les éléments alphagènes (silicium, aluminium, chrome, molybdène, tungstène, titane, niobium), les éléments gammagènes (nickel, manganèse, azote, carbone, cuivre, cobalt) [30], et les éléments neutres comme l'étain. Certains éléments ont des effets plus importants que d'autres.



➤ Figure 1.11 - Diagramme Fer-Chrome – Influence de l'addition d'éléments [30].

1.4.1.1. Les éléments alphagènes

Le vanadium (Va) :

C'est un élément alphagène, qui améliore la ductilité et la dureté de matériau, mais baisse la tenue de l'oxydation. Ces propriétés sont illustrées dans le tableau 1.2.

1.4.1.2. Les éléments gammagènes

Le cuivre (Cu) :

Il est additionné pour améliorer la résistance à la corrosion et pour réduire l'aptitude à la déformation. Ces propriétés sont illustrées dans le tableau 1.2.

1.4.1.3. Les éléments neutres

L'étain (Sn) :

C'est un bon conducteur électrique et résiste bien à la corrosion et aux frictions. Il s'allie facilement avec le fer et il est connu comme un affineur des grains. Ces propriétés sont illustrées dans le tableau 1.2.

➤ Tableau 1.2: Cartes d'identité des éléments d'additions [30].

symbole	V	Sn	Cu
Numéro atomique	23	50	29
Masse atomique (g/mol)	50.94	118.71	63.546
Réseau cristallins	Cubique centré	Hexagonale compacte	Cubique face Centré
Température de fusion C°	1910	231.93	1084.62
Type magnétique	Paramagnétique	Diamagnétique	Diamagnétique
Microdureté Vickers (MPa)	628	/	369
Module d'élasticité (GPa)	128	50	130

Références Bibliographiques Chapitre 1

- [1] Z. Hamlati, cour Nanotechnologie, université Saad Dahleb Blida, chap 1, page 5–6 (2018).
- [2] Disponible sur : <https://www.inrs.fr/htm/les-nanomateriaux.html>, (consulté le 7 avril 2020)
- [3] A. KAHOUADJI .M, Sahi, thèse de magister, IAES, université Saad Dahleb Blida (2019).
- [4] Y. Clavel, « Nanomatériaux : un potentiel énorme pour les produits industriels », revue de salon international des microtechniques, France, (2006).
- [5] A. Loiseau, B. Attal-Tretout. Nanotechnologies dans les matériaux pour l’aéronautique. Entretiens de Toulouse 2013, Apr 2013, TOULOUSE, France.
- [6] S. Bhattacharyya, R.A. Kudgus, R. Bhattacharya, P. Mukherjee, “Inorganic Nanoparticles in Cancer Therapy”, *PharmRes* 28:237–259 (2011).
- [7] G.H. Jeong, Y.W. Lee, M. Kim, S.W. Han, “High-yield synthesis of multi-branched gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties”, *Journal of Colloid and Interface Science* 329- 97–102 (2009).
- [8] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* 2007, 6, 183–191.
- [9] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science*, 2008, 321, 385-388.
- [10] C. Gomez Navarro, M. Burghard, K. Kern, *Nano Letters*, 2008, 8, 2045-2049.
- [11] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Letters*, 2008, 8, 902-907.
- [12] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff, *Nano Letters*, 2008, 8, 3498-3502.
- [13] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Nano Letters*, 2008, 8, 2458-2462.
- [14] Thèse Bourourou. M, Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs, Université de Grenoble (2015).
- [15] J.Y. Song, H-K.Jang, B.S. Kim, “Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts”, *Process Biochemistry* PRBI 8677, (2009).
- [16] R. Bhattacharya, P. Murkherjee, “Biological properties of “naked” metal nanoparticles”, *Adv Drug Deliv Rev*; 60:1289-306 (2008).

- [17] F.H. Li, J.X. Song, F. Li, X.D. Wang, Q.X. Zhang, D.X. Han, A. Ivaska, L. Niu, “Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on carbon nanotubes@SnO₂-Au composite”, *BiosensBioelectron* 25:883 (2009).
- [18] T. Sagara, N. Kato, N. Nakashima, “Electroreflectance study of gold nanoparticles immobilized on an aminoalkanethiol monolayer coated on a polycrystalline gold electrode surface”, *J. Phys Chem B* 106:1205 (2002).
- [19] A.I. Abdelrahman, A.M. Mohammad, T. Okajima, T. Ohsaka, “Fabrication and electrochemical application of three-dimensional gold nanoparticles: self-assembly”, *J. Phys Chem B* 110:2798 (2006).
- [20] Disponible sur : <https://www.iso.org/fr/news/2017/01/Ref2155.html>,(consulté le 9 May 2020)
- [21] Disponible sur : <https://www.techno-science.net/actualite/systeme-degivrage-ailes-avion-base-nanomateriaux-N10838.html>,(consulté le 9 May 2020).
- [22] Disponible sur : <https://www.atlantico.fr/pepite/nano-peinture-avions-invisibles-radars>,(consulté le 9 May 2020).
- [23] Disponible sur : <https://www.jecomposites.com/knowledge/international-composites-news/interleaving-veilscomposite-toughening>,(consulté le 9 May 2020).
- [24] N. Boukherroub, thèse de magister, université Mohamed Bougara, Boumerdes, 2010.
- [25] C.T. Liu and J .O.S tiegler. *Science*, 22 :636– 642, 1984.
- [26] N. M. M. Celis. Transformation de phases et comportement à l’oxydation d’alliages Fe-Al. PhD thesis, l’Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 2007.
- [27] S. M. Allen and J. W. Cahn. Coherent and incoherent equilibria in iron-rich iron-aluminum alloys. *Acta Metallurgical*, 23 :1017–1026, 1975.
- [28] F. Moret, R. Baccino, P. Martel, and L. Guetaz. Propriétés et applications des alliages intermétalliques b2-feal. Colloque 2, supplément au Journal de Physique III, 6 :281–289, 1996.
- [29] E. Suzon. Influence de traitements thermomecaniques sur les textures, microstructures et propriétés élastiques d’un alliage Fe-40at.grains fins : Procédés d’élaboration traitements de recristallisation. PhD thesis, Université de Metz, Metz, 2004.
- [30] Caractérisation de l’acier inoxydable X5CrNi18-10 et étude de son oxydation à température. AMY Zahia UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU 2013

A dark blue vertical bar is on the left side of the page. A blue arrow points to the right from the bar.

Chapitre 2

A decorative scroll box with a thin grey border and rounded corners. The text is centered inside the box.

**TECHNIQUES D'ELABORATION
ET DE CARACTERISATION**

Ce chapitre illustre les méthodes expérimentales utilisées, il comporte deux parties : la première partie est consacrée aux techniques d'élaboration qui englobent les outils et les conditions utilisées dans ce travail, ainsi la matrice de compaction. La seconde partie traite les techniques de caractérisation des propriétés morphologiques et structurales.

2.1 Elaboration des échantillons

Les alliages étudiés sont élaborés au sein du Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (L.S.G.M) de l'Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB).

2.1.1. Méthode d'élaboration : la mécanosynthèse

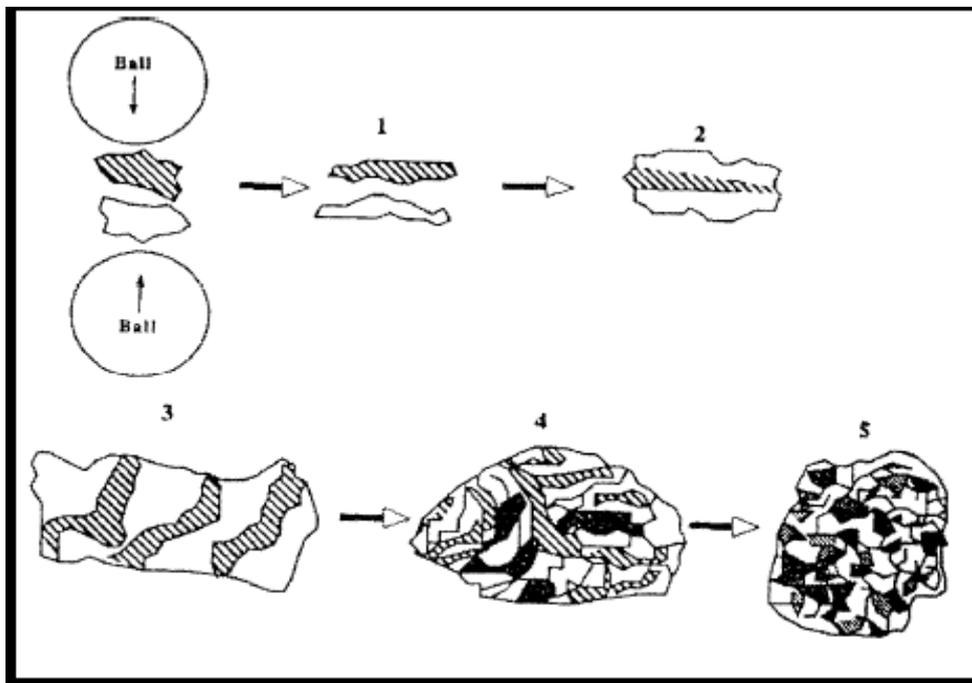
De nombreuses techniques ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux tels que :

La condensation gazeuse, les procédés chimiques, la méthode sol-gel, la solidification rapide, l'électro déposition et la mécanosynthèse. La mécanosynthèse quant à elle, est une technique de synthèse par broyage mécanique qui consiste à mélanger des poudres de différents métaux ou d'alliages ou de composites pour les faire réagir entre eux moyennant une haute énergie. Elle permet de transformer l'énergie mécanique en énergie chimique. Ainsi, des réactions se produisent entre les différentes phases présentes grâce aux fractures puis soudages répétés des particules qui multiplient les interfaces favorisant la diffusion des éléments à l'échelle atomique et par conséquent l'apparition de nouvelles phases avec une bonne homogénéisation du mélange [1].

L'avantage de la mécanosynthèse, par rapport aux autres techniques d'élaboration, réside dans la simplicité de sa mise en œuvre et la possibilité de produire des quantités importantes de poudres à l'état solide et à température ambiante. Cette méthode représente l'étape principale de la synthèse car elle permet de surmonter les problèmes associés à la grande différence entre les températures de fusion des composants ainsi que l'évaporation non désirée qui pourraient se produire pendant la fusion et la coulée. En outre, la mécanosynthèse permet de synthétiser des matériaux nanostructurés avec des propriétés uniques [2].

Quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par mécanosynthèse :

- Des poudres élémentaires ou préallées 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–détachement (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").



➤ Figure 2.1- Mécanisme de la mécanosynthèse ; alternance de déformations plastiques, fractures, collages [2].

2.1.2. Les différents broyeurs mécaniques

Les broyeurs à hautes énergies les plus utilisées sont des broyeurs de type : attriteur, vibrant ou planétaire. Ils comportent un (ou plusieurs) conteneur dans lequel est placée la charge constituée de la poudre et de billes. Les différents broyeurs se distinguent par le mécanisme de mise en mouvement du conteneur, mouvement permettant aux billes d'être en mouvement relatif permanent, comme les broyeurs attriteurs, où les billes sont mises en mouvement par l'intermédiaire de palettes en rotation, ou encore les broyeurs vibrants où le mouvement des billes est provoqué par des vibrations haute fréquence, et pour le broyeur planétaire, le mouvement des billes résulte de la rotation de la jarre.

Les trois types de broyeur de laboratoire les plus courants sont présentés dans Le tableau 2.1 avec les caractéristiques physiques de certains broyeurs.

➤ Tableau 2.1 - Les caractéristiques physiques de certains broyeurs [3].

Broyeurs	Attriteur	Planétaire	Vibrant
Nombre des billes	<1000	5-12	4-12
Diamètres des billes (mm)	2-10	10-20	10
Mouvement des billes	Roulement	Roulement+choc	choc
Vitesse de collision des billes et de la poudre (m/s)	0-0.8	2.5-4	<3.9
Energie cinétique (10 ² -J/bille)	<1	1-40	<12
Fréquence de chocs (Hz)	/ ⁽¹⁾	100	200
Puissance	<0.001	0.01-0.8	<0.24
Température moyenne du broyeur (°C)	150	50-20	60

⁽¹⁾ Le broyage agissant uniquement par frottements dans l'attriteur, les billes et la poudre sont continuellement en contact. Cette grandeur n'a donc pas de sens

2.1.3. Préparation des poudres

Afin d'élaborer les échantillons $Fe_{100-x}Al_x$ (% massique) FeAl-FeAlCu-FeAlV-FeAlSn, nous avons utilisé des poudres commercialisées par Goodfellow dont la pureté est de 99.995%. Nous avons effectué la pesée des poudres, correspondantes à la composition désirée, à l'aide d'une micro balance à quartz. Afin de bien homogénéiser les poudres, nous avons en premier effectué un mélange manuel dans un mortier durant 10 min, et puis par agitation manuelle à l'intérieur d'un tube à essais durant 15 min. Ensuite on place les poudres à broyer avec les proportions désirées (tableau 2.2) dans une jarre en acier inoxydable avec des billes de la même nature.

- Tableau 2.2 - Liste des échantillons broyés avec les compositions nominales en pourcentages atomiques et massiques correspondants.

	Série « A »	Série « B »	Série « C »	Série « D »
Alliages (% Atomique)	Fe56Al45	Fe56Al43Cu1	Fe56Al43Sn1	Fe56Al43V1
Alliages (% massique)	Fe72Al28	Fe72Al26Cu2	Fe72Al26Sn2	Fe72Al26V2
Capacité de la jarre (ml)	250	250	250	250
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	10	10	10	10

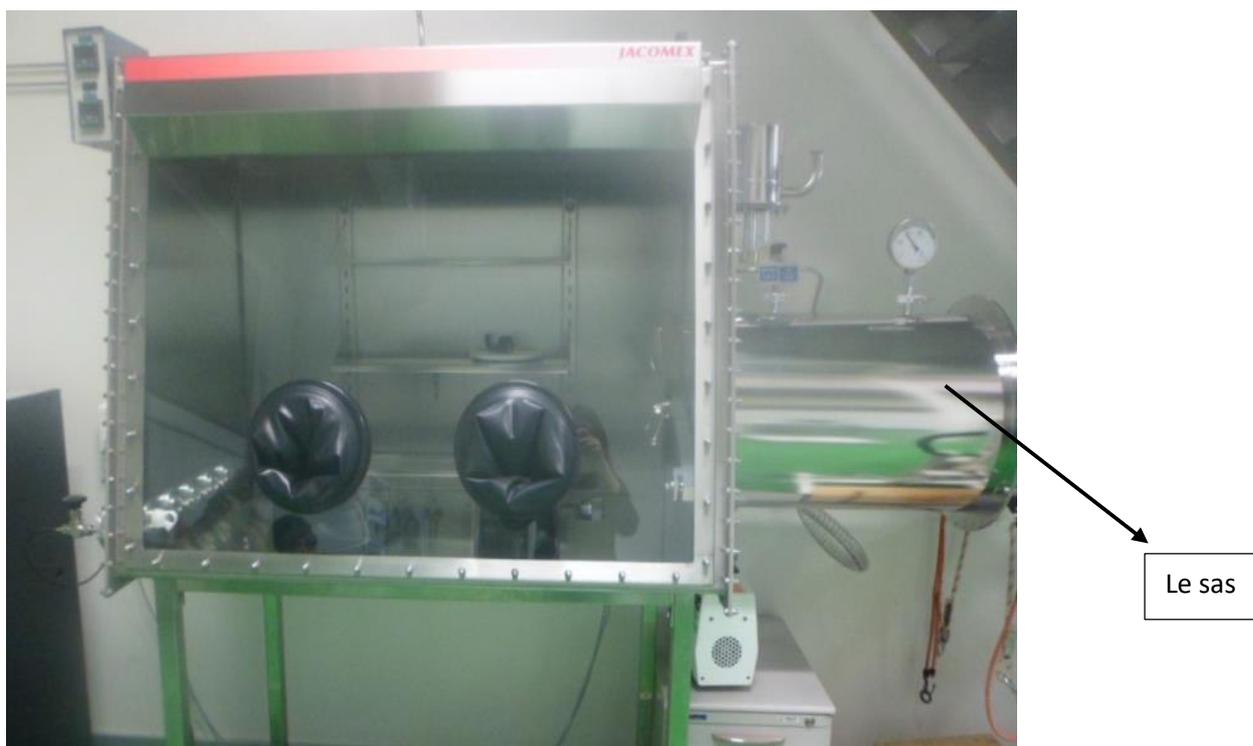


- Figure 2.2- Photographie de la jarre et des billes.

2.1.4. Description de la boîte à gants

Afin de minimiser la contamination en oxygène, les poudres élémentaires à broyer, avant et après broyage, doivent être manipulées et récupérées dans une boîte à gants sous atmosphère confinée en gaz inerte d'argon (figure 2.3). Cette dernière prend la forme d'enceinte hermétique inox avec une face de travaille transparente, des gants de manipulation, des unités de contrôle et de régulation et d'un sas de transfert sous vide.

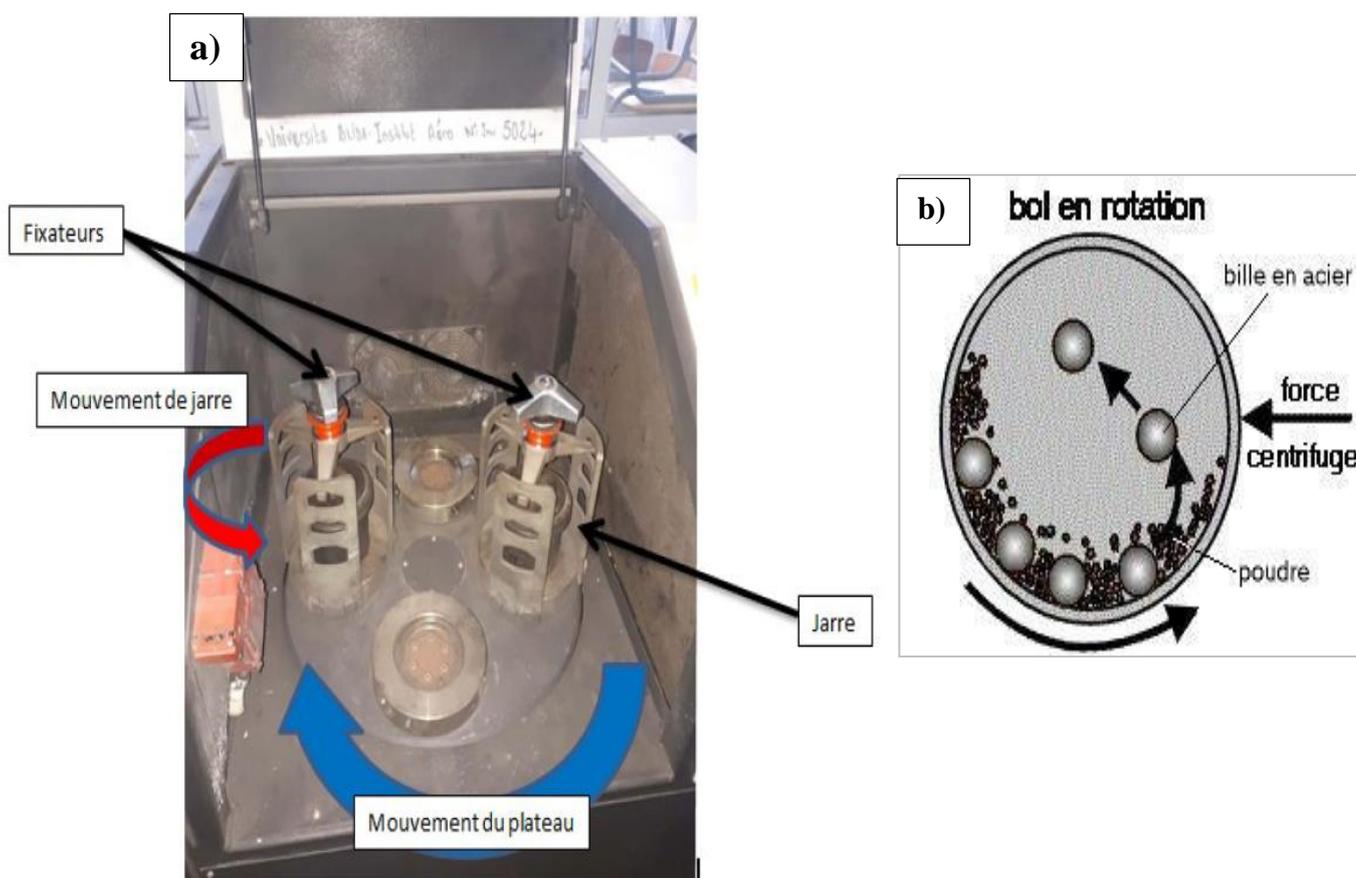
Tout d'abord, on a effectué 3 cycles de purification (vidange / remplissage) dans la chambre de sas avant d'introduire quoi que ce soit, ensuite, on a introduit le matériel dans le sas à l'aide du plateau coulissant et on a fermé la porte extérieure. On a fait le vide dans le sas, une fois le vide est effectué, on a rempli le sas par l'argon ensuite on a ouvert la porte intérieure pour rentrer le matériel.



➤ Figure 2. 3- boîte à gants.

2.1.5. Description du broyeur utilisé

Le broyeur que nous avons utilisé pour l'élaboration des alliages est un broyeur planétaire Pulvérisette PM400 de marque « Retsch » (figure 2. 4). Ce type de broyeur est idéal pour la synthèse des nanomatériaux, son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose deux jarres (ou une jarre et un contrepoids) tournant autour de leurs axes dans le sens opposé du mouvement du plateau (figure 2. 4) . La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc. Selon les cas, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut être observée. Pour éviter cela, il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que les matériaux à broyer.



➤ Figure 2. 4 – a) Broyeur planétaire RETSCH PM 400,
b) Mouvement des billes pendant le broyage [2].

2.1.6. Paramètres de broyage

Le broyage mécanique à haute énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ne sont pas encore maîtrisés et ont un effet considérable sur la composition du produit final. [4–5] :

a) Nature des poudres :

On distingue les mélanges des poudres ductile-ductile, ductile-fragile et fragile-fragile :

*Pour un mélange ductile-ductile, les particules de poudres sont aplaties, au début du broyage, par un processus de micro-forgeage. Les plaquettes des particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les distances de diffusion diminuent et la densité de défauts augmente. Pour des temps de broyages plus long, un vrai alliage se forme à l'échelle atomique.

*Dans le cas d'un mélange ductile-fragile, les particules ductiles sont aplaties et les particules fragiles sont fragmentées et incorporées dans la matrice ductile. Pour des temps de broyage long, il y a formation d'une structure lamellaire constituée de particules dans lesquelles les fragments fragiles sont distribués de façon uniforme s'ils sont insolubles. Dans le cas contraire, un mélange est formé entre les deux composés et une homogénéité chimique est réalisée.

*Pour un mélange fragile-fragile, les particules fragiles sont fragmentées et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Quand la taille des particules atteint une valeur critique, les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules.

b) Vitesse de broyage :

L'augmentation de la vitesse de rotation fait augmenter automatiquement celle des billes au sein de la jarre. Toutefois, il faut trouver une vitesse adéquate pour laquelle les billes retombent au fond de la jarre et interagissent avec la totalité de la poudre.

Il existe une vitesse, dite critique, à partir de laquelle l'état de centrifugation se produit. Les cimentiers qui utilisent des broyeurs industriels, travaillent habituellement avec des vitesses de rotation de l'ordre de 75% de la vitesse critique ; ceci permettant un mouvement plus efficace pour le broyage.

L'équation (1.2) permet d'estimer cette vitesse critique :

$$\Omega_c = \frac{32}{\sqrt{D_i}}$$

Avec : Ω_c , vitesse critique de rotation du broyeur (tr/min)

D_i , diamètre intérieur du broyeur (m)

c) Temps de broyage :

C'est un des paramètres les plus importants, il dépend de la vitesse du broyage, de la température d'opération, et du rapport massique billes/poudre. Des temps courts de broyage sont généralement souhaités vu le risque de contamination de la poudre par le matériau de la jarre.

d) Rapport massique billes/poudres :

Ce rapport est inversement proportionnel au temps de broyage pour obtenir des produits de broyage semblables. En effet, plus il y a de billes, plus des chocs se produisent augmentant l'énergie de fracture dans la jarre et plus vite les éventuelles réactions chimiques ont lieu. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1.

e) Taille des billes :

L'énergie du broyage augmente avec l'augmentation de la taille des billes. Un mélange de différentes tailles de billes est possible, cela permet de diminuer l'agglomération de la poudre.

f) Remplissage de la jarre :

Il faut laisser un volume libre pour le mouvement des billes. Typiquement un remplissage de la moitié de la jarre est réalisé.

g) Choix de l'agent de contrôle :

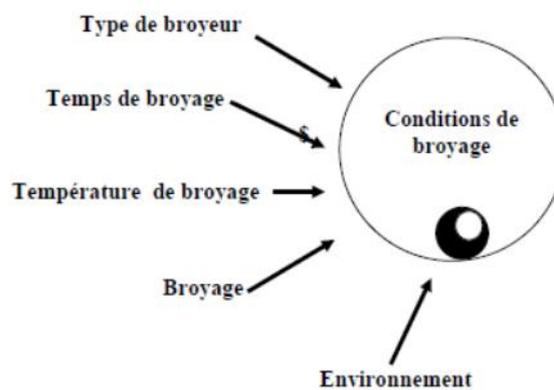
Sous forme de lubrifiants, des agents comme le carbone, des alcools, ou des produits organiques peuvent être ajoutés pour diminuer l'effet de l'agglomération surtout pour les matériaux mous

h) Atmosphère au sein de la jarre :

Il est possible de choisir différentes atmosphères inertes ou réactives selon le besoin. Pour éviter l'oxydation ou la contamination des poudres, il est commun d'utiliser de l'argon ou de l'hélium alors que par exemple, pour synthétiser des hydrures, de l'hydrogène est introduit dans la jarre de broyage.

i) La contamination :

C'est le grand défi du broyage mécanique et c'est difficile à éliminer. Elle dépend de plusieurs facteurs tel que : l'intensité de broyage, l'atmosphère de broyage et la nature des équipements de broyage.



➤ Figure 2. 5 - Facteurs considérés pour une expérience de broyage mécanique [2].

2.1.7. Mécanisme de broyage

La synthèse des alliages a été réalisée à partir d'un mélange de poudres d'éléments purs (fer, aluminium, vanadium, cuivre et étain). Les préparations de la charge (poudres et billes) ont été effectuées dans une boîte à gants, sous atmosphère contrôlée (argon) afin de prévenir tout risque d'oxydation des poudres pendant le broyage.

Pour chaque échantillon, 10g de mélange de poudres élémentaires sont introduits dans 2 jarres de broyage en acier chromé, d'un volume de 250ml avec des billes de 20mm de diamètre en acier inoxydable. Pour cette étude, quatre séries d'alliage ont été élaborées.

Dans un premier temps le rapport massique billes / poudre (BPR) a été fixé à 20 /1. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement. Une fois ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur. La vitesse de rotation du plateau a été fixée à 200 tours par minute (tr/min), par cycles de 30 minutes. Un cycle est constitué de 15 minutes de broyage suivi de 15 minutes de pause, ceci afin d'éviter un échauffement des jarres trop important.

Les propriétés structurales microstructurales des échantillons synthétisés ont été étudiées pour voir l'effet de dopage par cuivre, étain et vanadium sur le composé binaire FeAl, après une durée de broyage fixe de 30h.

2. 2 Techniques de caractérisation

Pour une meilleure caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir : la microscopie électronique à balayage (SEM), la diffraction des rayons X (XRD) et l'essai de microdureté Vickers (HV). Notons que toutes ces caractérisations ont été effectuées à la température ambiante.

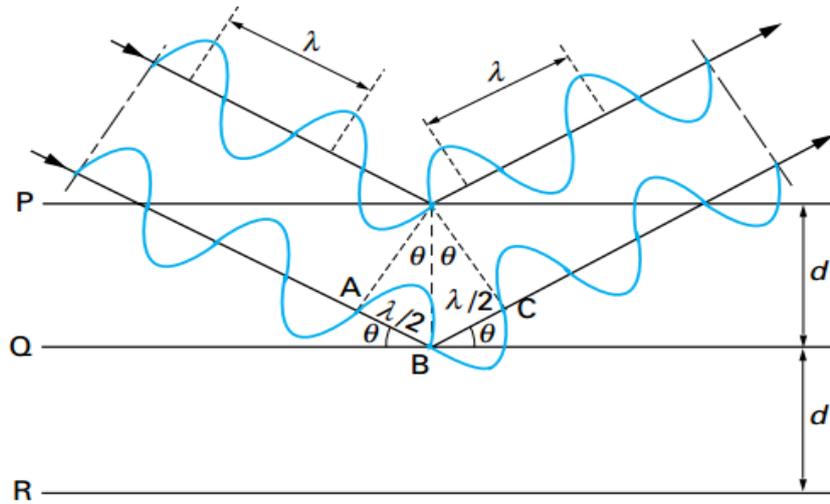
2.2.1. Caractérisation des poudres par diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale et microstructurale permettant l'identification des phases cristallines présentes dans un échantillon. Il existe plusieurs méthodes d'analyse des rayons X, pour ces travaux de thèse, seule la diffraction sur poudre est utilisée, c'est à dire en milieu poly-cristallin.

2.2.1.1. Principe :

Des rayons X, ondes électromagnétiques, sont émis vers l'échantillon et vont interagir avec le nuage électronique des atomes, le mettant en oscillation. Ceci va entraîner l'émission dans toutes les directions de l'espace d'un nouveau rayonnement de même longueur d'onde et de même phase que le rayonnement incident. Il s'agit d'une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh [6-7].

Les rayonnements réémis par les différents atomes vont alors interférer entre eux de façon constructive (les ondes s'additionnent) ou de façon destructive (les ondes s'annulent). On parle alors de diffraction. Ce phénomène est d'autant plus facilement observable lorsque les longueurs d'ondes des rayonnements utilisés sont de même ordre de grandeur que la distance séparant les entités observées. Ici, les distances inter réticulaires, distance séparant deux plans atomiques dans un cristal, sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X [7].



➤ Figure 2. 6 – Principe de la diffraction de rayons X [7].

Pour qu'il y ait interférence constructive, il faut que la différence de chemin parcouru entre les rayons diffusés par différents plans atomiques soit égale à un multiple de la longueur d'onde λ du rayonnement (voir Figure 2-6). Pour avoir diffraction, la première condition est d'être dans les conditions de réflexion [7]. La deuxième condition est que l'angle d'incidence θ des rayons X sur l'échantillon satisfasse la relation de Bragg :

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

avec :

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

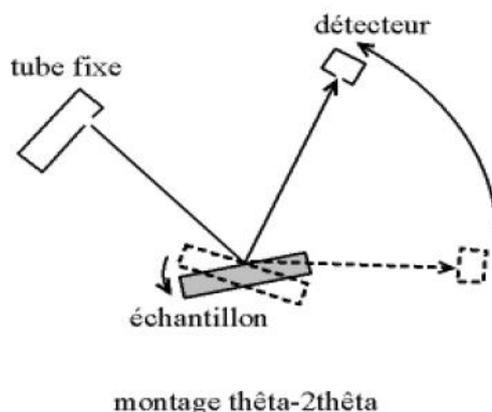
h, k et l : indices entiers des plans du réseau cristallin.

d_{hkl} : distance entre deux plans d'indices h, k et l .

θ_{hkl} : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans $h k l$.

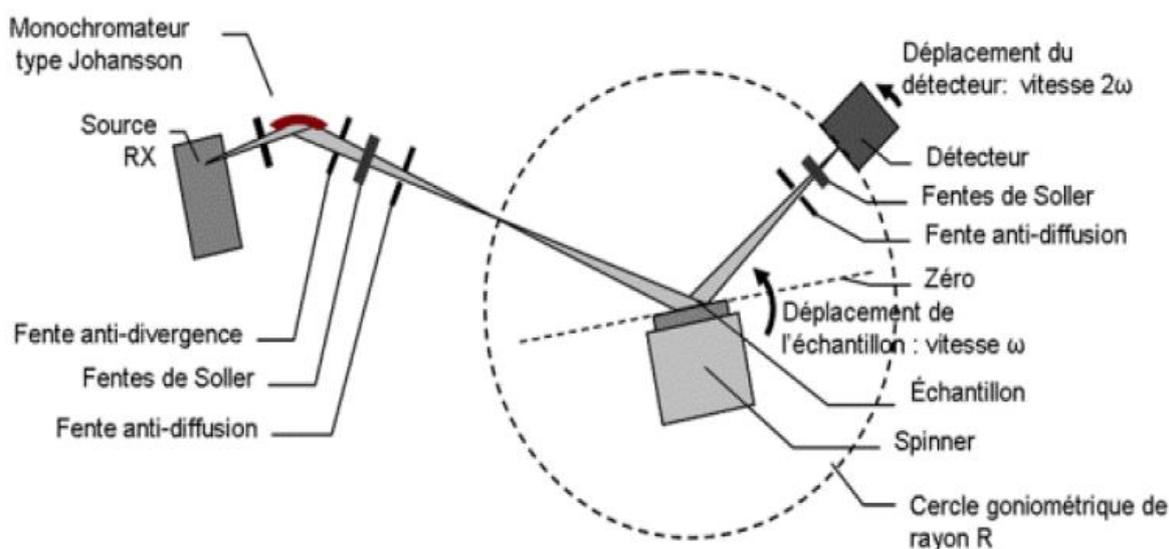
n : L'ordre de diffraction.

En faisant varier l'angle d'incidence θ et l'angle d'émergence θ' de la même quantité, on obtient un diffractogramme caractéristique de l'échantillon en mode Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$).



➤ Figure 2. 7 – Configuration du mode Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$)

La Figure (2.8) présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est 55 monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle(C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidences nulles, S, F et C sont alignés [8]. On réalise ainsi un balayage ($\theta, 2\theta$).



➤ Figure 2. 8 – Constituent du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano [7].

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification.

Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (anciennement JCPDS). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter réticulaire (calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

2.2.1.2. Méthodes d'analyse de profil des raies :

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

✓ Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des grains (cristallites) car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale. Le diamètre moyen, D , des grains diffractants est donné par la formule suivante [9] :

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2. 2)$$

Avec :

D est la taille des cristallites en nm,

λ : longueur d'onde des rayons X en nm,

β : largeur intégrale vraie égale à $[(\beta(\text{observée})-\beta(\text{instrumentale}))]$, $\beta(\text{observée})$ est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et $\beta(\text{instrumentale})$ représente la contribution de l'instrument à la largeur observée,

θ : angle de diffraction,

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

✓ Méthode de Williamson-Hall

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

$$\beta^*_{L} = \frac{1}{\langle D \rangle} + \varepsilon \cdot d^* \quad (2.3)$$

Où :

β^*_{L} est la largeur en coordonnées réduites égale à $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$, β représente la largeur intégrale physique (vraie) qui est égale à [β (observée) - β (instrumentale)], $d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ (distance inter-réticulaire en coordonnées réduites),

ε : taux de microdistorsions.

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des microdistorsions, Il faut donc tracer l'évolution de $\beta^*_{L} = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$, en fonction de $d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ pour tous les pics de diffraction du spectre. L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/\langle D \rangle$ (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microdistorsions ε (%)[10].

2.2.1.3. Le calcul de paramètre 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 :

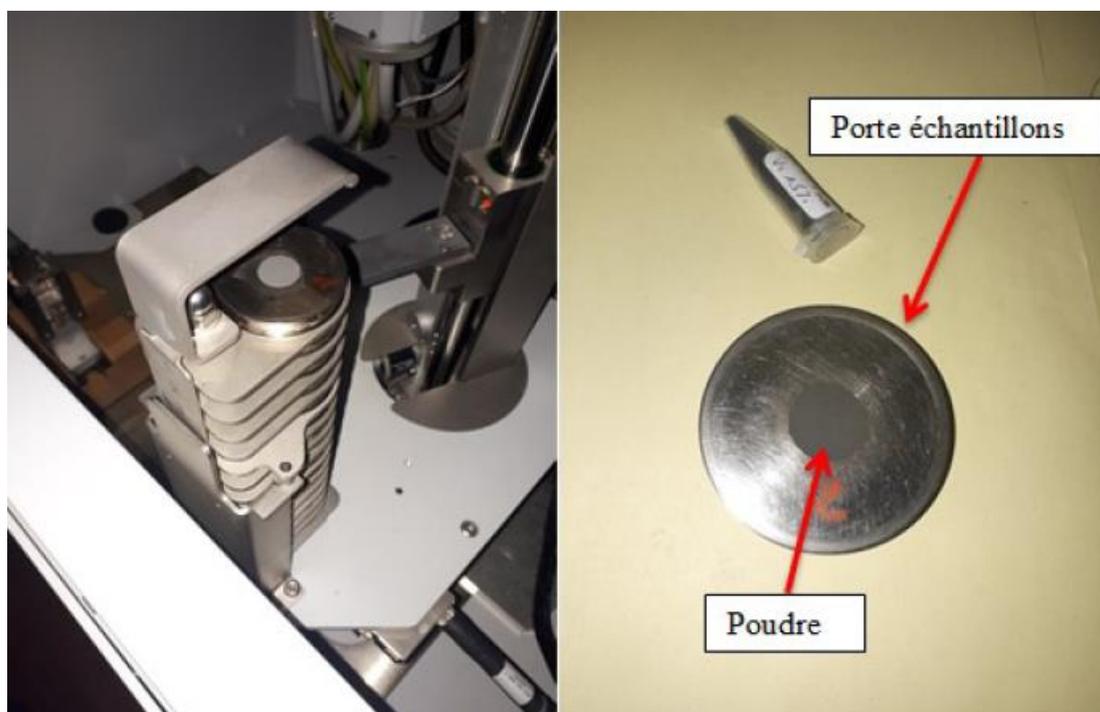
$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.4)$$

On peut donc calculer pour chaque pic de diffraction le paramètre de maille correspondant. On en déduit ensuite un paramètre de maille moyen [11].

2.2.1.4. Préparation des échantillons de poudre pour la DRX :

Plusieurs méthodes de préparation de poudre pour l'analyse DRX existent. La poudre peut être disposée dans un porte échantillon puis mise au niveau de référence. Cette mise à niveau consiste à égaliser la surface, par exemple à l'aide d'une lame de verre. Ce procédé induit une compression de la poudre qui peut favoriser l'orientation des cristaux et influencer sur les résultats DRX.

Le porte-échantillon peut être rectangulaire ou circulaire (Figure 2. 9). L'empreinte dans laquelle est disposée la poudre peut elle aussi être rectangulaire ou circulaire, avec des dimensions variables de 1 à 2 cm. La profondeur de l'empreinte (quelques dixièmes de mm) est choisie pour assurer une absorption quasi complète d'un faisceau RX perpendiculaire à la surface. La préparation de la surface a une très grande importance expérimentale - assurer le niveau "0" du goniomètre. - éviter de créer une "rugosité de surface" et des "orientations préférentielles" qui modifient les valeurs relatives des intensités diffractées [11].



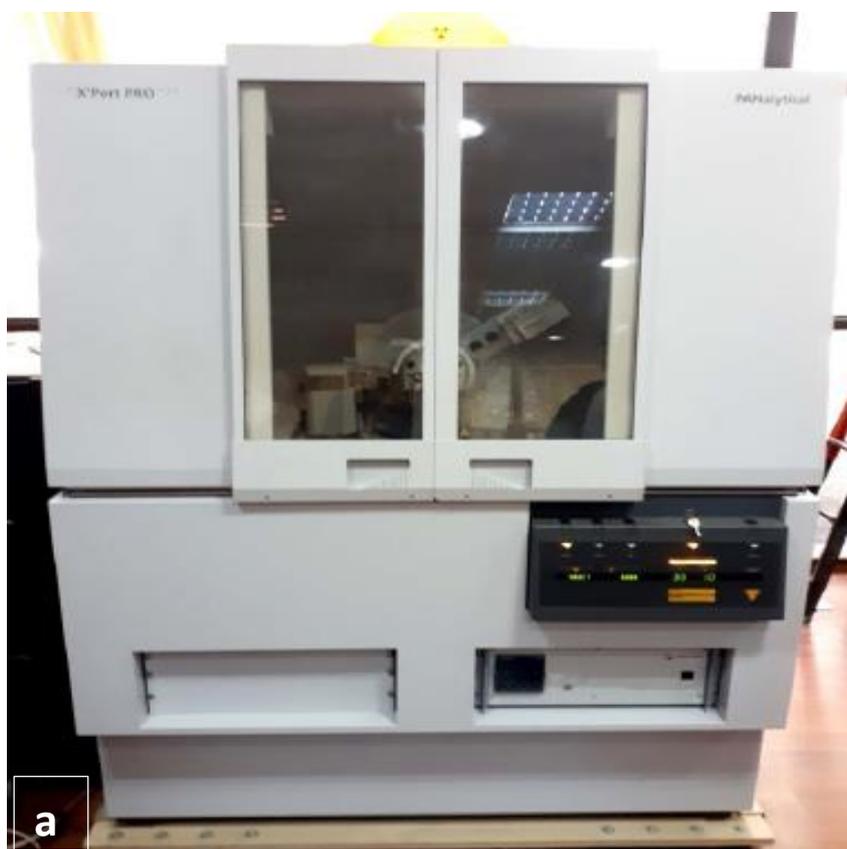
➤ Figure 2. 9 – Préparation des échantillons pour la DRX.

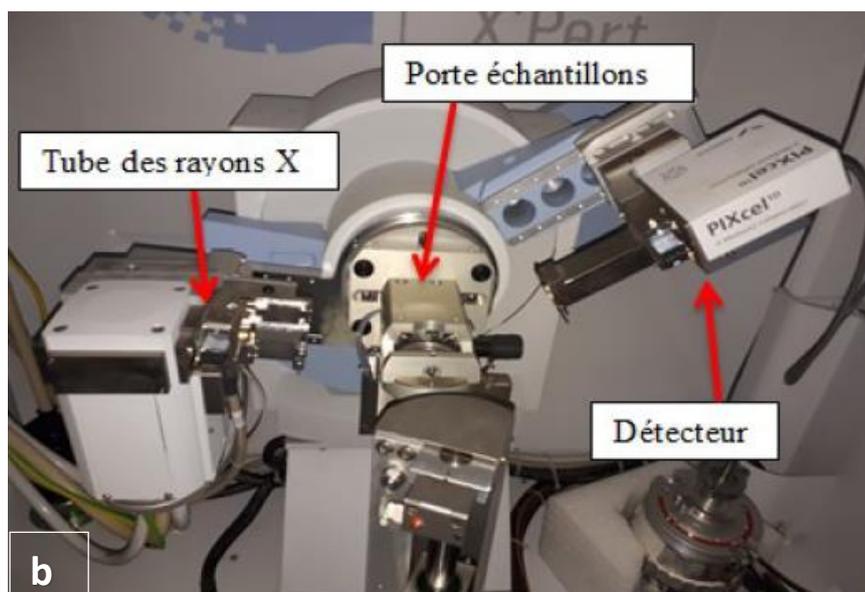
2.2.1.5. Description de diffractomètre PANALYTICAL X'Pert Pro :

Pour déterminer les propriétés structurales des poudres issues du processus de broyage mécanique, on a utilisé un diffractomètre à compteur proportionnel à gaz de marque PHILIPS PANALYTICAL X'Pert Pro (Figure 2. 10). Il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha_1=1.54056 \text{ \AA}$ et $\lambda K\alpha_2=1.54439 \text{ \AA}$), d'un détecteur linéaire et d'un monochromateur arrière (PIXcel). Les données sont collectées par un ordinateur utilisant le logiciel de contrôle PANalytical data collector. La tension d'accélération et l'intensité sur l'anticathode ont été fixées respectivement à 45 kV et 40 mA.

Pour la caractérisation des composés ternaires Fe-Al-Sn et Fe-Al-V, les diffractogrammes ont été réalisés de 20° à 110° en 2θ avec un pas allant de $0,026^\circ$ à $0,039^\circ$ et un temps moyen d'acquisition de 30 secondes par pas pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part aboutir aux informations contenues dans la forme, la largeur et le profil des raies. Pour la caractérisation d'alliage binaire Fe-Al et ternaire Fe-Al-Cu, les diffractogrammes ont été réalisés de 20° à 120° en 2θ avec un pas de 0.02° et un temps d'acquisition d'une seconde par pas.

L'identification des phases cristallisées se fait ensuite avec le logiciel X'Pert High Score de PANalytical et la base de références PDF-2.





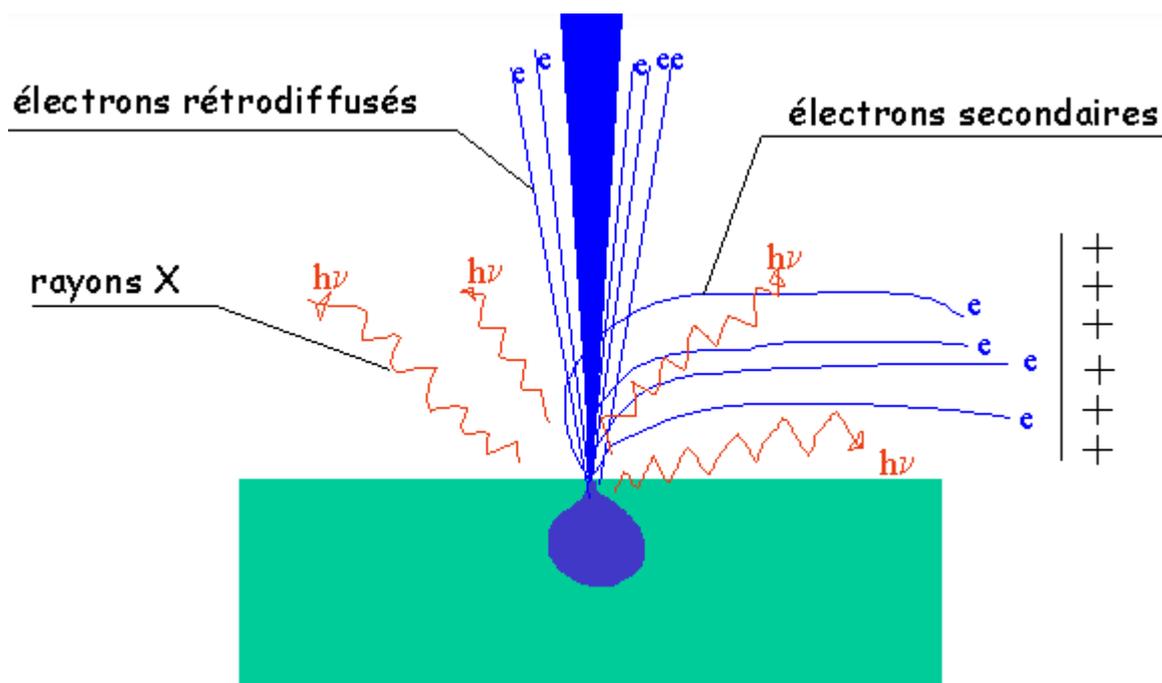
➤ Figure 2.10 – Diffractomètre de type X'PERT Pro PANalytical, a) :de l'extérieur, b) : de l'intérieur

2.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui a été mise au point dans les années 60 utilisée pour faire l'analyse des surfaces. Elle permet de se renseigner sur l'effet de l'élément d'addition (Cu-Sn-V) sur la morphologie et la taille des particules ainsi que sur la composition chimique de nos échantillons, avec une résolution allant jusqu'à l'ordre de 2nm.

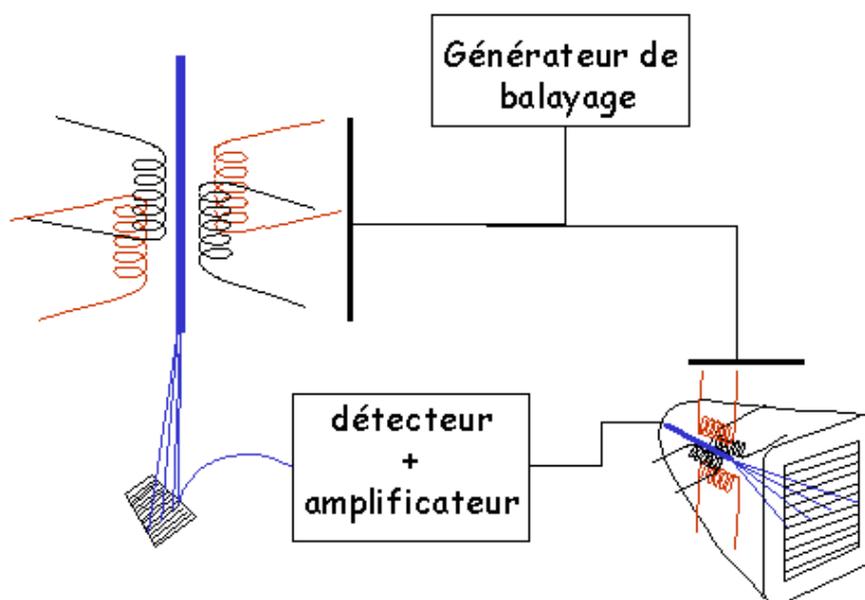
2.2.2.1. Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM -Scanning Electron Microscopy en anglais est une technique de microscopie basée sur le principe « des interactions électrons-matière ». Elle consiste à envoyer un faisceau d'électrons très fin émis par une cathode, qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon (épais ou opaque). Ensuite, l'impact de ce faisceau sur l'échantillon génère plusieurs types d'électrons : (rétrodiffusés, secondaires, Auger ...), de rayons X et de la cathodoluminescence des électrons transmis de la chaleur (Figure 2. 11).



➤ Figure 2.11 – Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon [12].

Ces derniers sont captés par des détecteurs appropriés et fournissent un signal électrique qui une fois amplifié, peut servir à moduler l'intensité du spot de l'écran. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief (Figure 2. 12) [12].



➤ Figure 2.12 – Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon [12].

2.2.2.1. Les imageries en MEB :

L'image en MEB est reconstituée à partir des données des détecteurs, et vu qu'il y a différents types de particules émises lors des interactions alors on aura différents modes et type d'imagerie.

- **Imagerie en électrons secondaires :** les électrons secondaires (inélastiques) ont une faible énergie (< 50 eV), ils proviennent donc des couches proches de la surface (<10 nm) et permettent d'obtenir des images de bonne qualité et de haute résolution (la zone de réémission de ces électrons fait à peu près le même diamètre que le faisceau, soit environ 10 nm) [11]. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase.
- **Imagerie en électrons rétrodiffusés :** les électrons rétrodiffusés (élastiques) sont des électrons issus des collisions du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon [11]. Ces électrons sont plus énergétiques que les électrons secondaires (allant jusqu'à 30 KeV) ; ils ont une énergie voisine de celle du faisceau primaire et proviennent d'une profondeur plus importante de la cible (100 à 200 nm) [13]. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible (la zone de réémission de ces électrons fait plusieurs fois le diamètre du faisceau, soit environ 100 nm). De plus, les électrons rétrodiffusés sont sensibles aux numéros atomiques des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaissent très brillantes (clairs) alors que les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent plus sombres, produisant un contraste chimique [11].
- **Imagerie par émission de rayon X :** les rayons X sont des photons qui se libèrent lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient combler une lacune créée par un électron éjecté d'une couche profonde lors du bombardement de l'atome par un électron primaire. L'énergie de ces photons correspond à la différence d'énergie entre les deux couches. Dans le MEB elle est comprise entre 0.5 et 30 KeV [14]. L'image donnée s'appellent cartographie X ou en trouve la répartition chimique

élémentaire, telle qu'elle indique où se trouve l'élément souhaité dans la surface par l'apparition d'une couleur.

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet ainsi d'obtenir une image agrandie de la surface d'échantillon épais mais aussi d'en analyser la composition.

2.2.2.2. Préparation des échantillons :

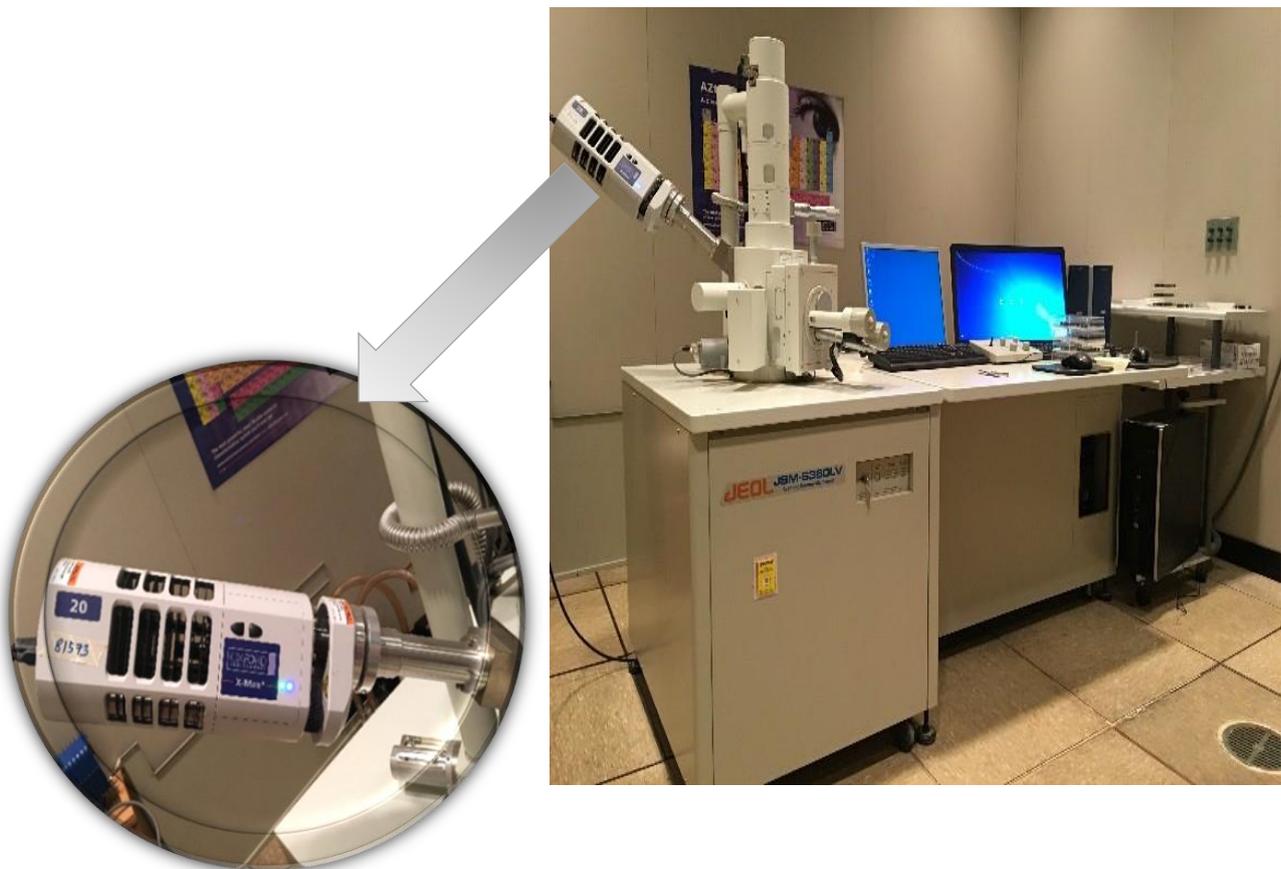
Plusieurs méthodes de préparation de poudre pour l'analyse en MEB existent, la seule différence réside dans la conductivité des constituants et la sécheresse. Pour cela, on doit déshydrater nos échantillons en utilisant une série graduée d'acétone ou d'éthanol, par contre le séchage à l'air provoque un affaissement et un rétrécissement ci pour ça on le remplace par un solvant organique comme l'acétone.

L'échantillon doit être conducteur de l'électricité, faute de quoi il accumule progressivement les charges électriques au cours de l'observation. Les poudres peuvent être fixées directement à l'aide d'un ruban adhésif double face électriquement conducteur. On peut également, pour des poudres très fines, les déposer sur un film mince posé sur une grille de microscope.

Une fois préparé correctement, l'échantillon doit être introduit dans la chambre objet du microscope et fixé sur un support adéquat. Ensuite, on effectue le vide dans le sas. Dans cette chambre on peut le déplacer en x y z ou l'incliner ou le tourner il y a toutes les possibilités. On a travaillé avec une tension d'accélération de 3kv.

2.2.2.3. Dispositif expérimentale :

Nous avons utilisé pour la caractérisation morphologique de nos échantillons un microscope électronique à balayage de type JEOL [JSM-6830], avec une tension d'accélération aller jusqu'à 30 kv à une distance de travail de 15 mm équipé d'un spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDX), disponible au CDTA (centre de développement des technologies avancées). La figure (2.13) présente une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé.



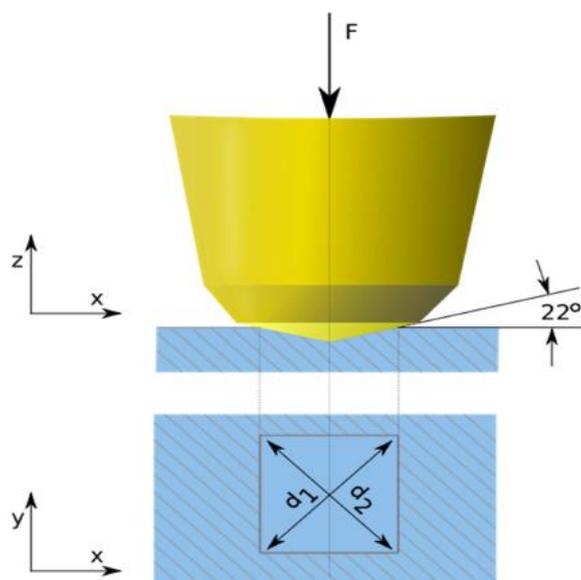
➤ Figure 2.13 – Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDX.

2.2.3. Etude de la micro-dureté Vickers

Pour effectuer les mesures de dureté de nos échantillons, de très nombreuses méthodes d'évaluation de la dureté ont été proposées. Les plus courantes et les plus familières consistent à mesurer la résistance à la pénétration, permis ces derniers on distingue l'essai de Vickers (HV : Hardness Vickers).

2.2.3.1. Principe :

Il consiste à imprimer dans le métal testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal a base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de 136° , sous l'action d'une force connue (figure 2.14). On mesure la diagonale de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur [15].



➤ Figure 2.14 – Principe de dureté Vickers [15].

Dans l'essai Vickers (Smith et Sandland 1925), une pyramide à base carrée en diamant est utilisée comme pénétrateur. La dureté Vickers HV est définie par [16]:

$$HV = \frac{\text{la charge appliquée}}{\text{la surface de l'empreinte}}$$

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{9.80665 d^2} \cong 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (2.4)$$

Avec : $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$

F (N) : La charge appliquée au pénétrateur.

d (mm) : Le diagonale moyen de l'empreinte.

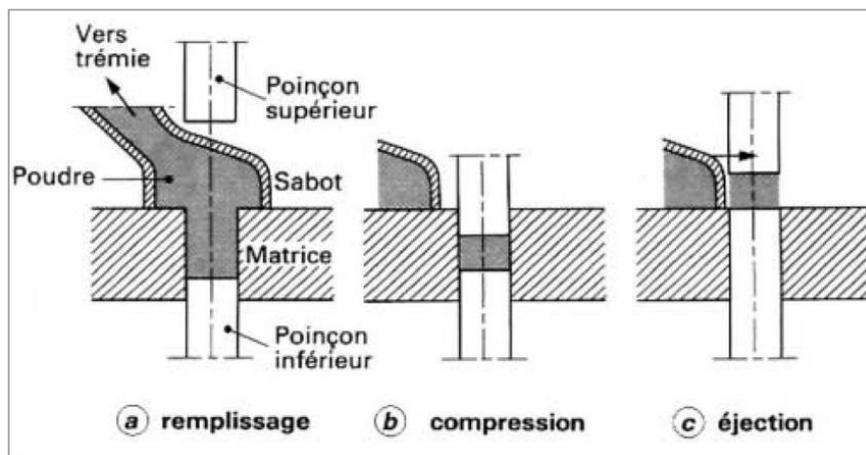
2.2.3.2. Préparation des échantillons par compaction :

Pour effectuer l'essai de microdureté Vickers, nous avons procédé à l'élaboration de pastilles par compactage uniaxial à froid des poudres broyées à l'aide d'une presse hydraulique montrée dans la figure 2.15, avec une pression de compaction de 15 Mpa et une durée de 20 minutes pour chaque pastille.



➤ Figure 2.15 – Presse hydraulique.

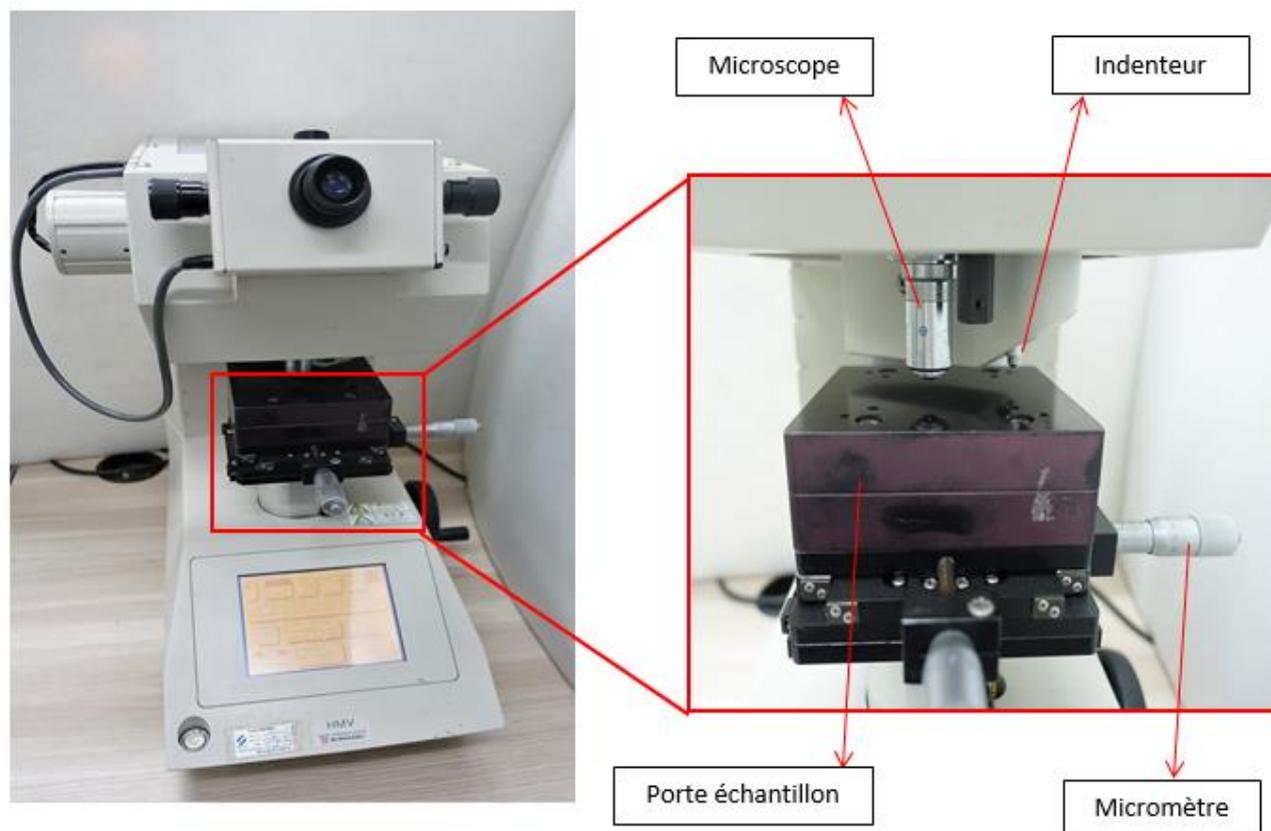
Il s'agit de mettre les poudres élaborées sous forme de pastilles de 1g et de 13mm de diamètre en suivant ces étapes : remplissage, compression et éjection (figure 2.16).



➤ Figure 2.16 – Mise en forme de poudre en pastilles [15].

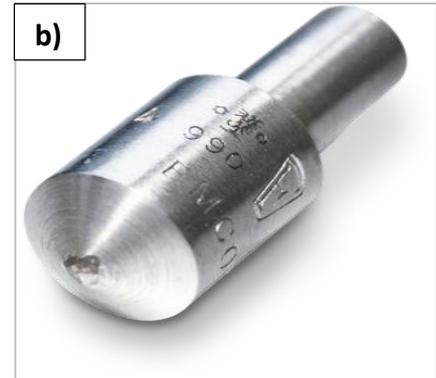
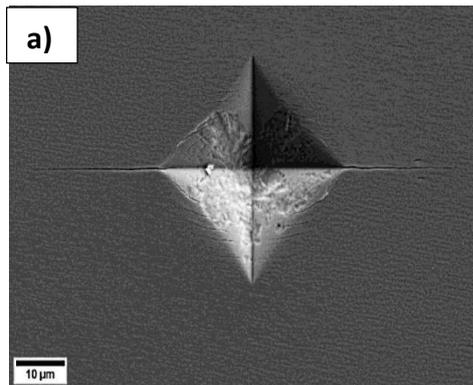
2.2.3.3. Equipement de mesure :

Les mesures de dureté des échantillons ont été effectuées à l'aide d'un un microduromètre Vickers de marque « Shimadzu HMV » (voir Figure 2.17).



➤ Figure 2.17 – Microduromètre Shimadzu HMV.

Le microduromètre est équipé d'un pénétrateur de forme pyramide en diamant. Appliquée avec une charge équivalente à 1.961 N (HV0.2) pendant une durée de 15 seconde ; L'empreinte doit être suffisamment nette pour permettre une lecture précise, ce qui exige un bon état de surface de la pièce testée. Le prélevement de mesure des diagonales d'empreintes est calculé automatiquement.



- Figure 2.18 – a) Empreinte laïsse par pénétrateur.
b) indenteur équipé d'un pénétrateur en diamant [16].

Références Bibliographiques Chapitre 2

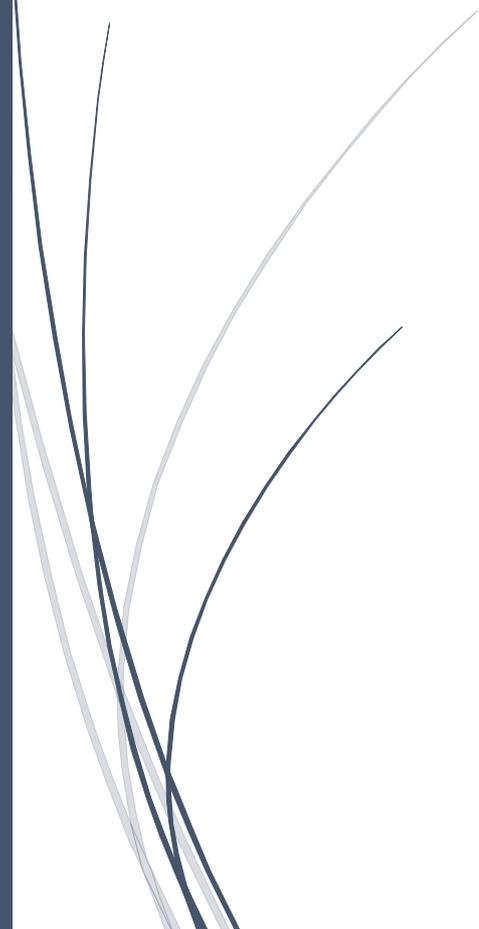
- [1] D.E. Djoumessi Lekeufack. Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique. Perspective en photocatalyse. PhD thesis, Université Bernard Lyon 1, 2010.
- [2] Z. Hamlati, thèse de doctorat, université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Etude de phases métastables dans les alliages Fe-Al et Fe-Al-X obtenus par broyage à haute énergie, (2014).
- [3] Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif, G. Martin G. Martin, *PHys.Rev. B* 48(1993)14.
- [4] The emergence and policy implication of converging new technologies integrated from the nanoscale. *Journal of Nanoparticle Research*, 7 :129–143, 2005.
- [5] E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A.Mocellin, and O.Tillemen. Some recent developments in mechanical activation and mechanical alloying. *Journal of Materials Chemistry*, 9 :305–314, 1999.
- [6] Broll, N., *Caractérisation de Solides Cristallisés Par Diffraction X*, 1996.
- [7] Jean-Benoît Denis. Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système Ti-V-Fe. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2016.
- [8] N. Gascoin, P. Gillard, G. Baudry, "Characterisation of Oxidised Aluminium Powder: Validation of a new Anodic Oxidation Bench", *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, pp. 348–357, 2009.
- [9] S. Vives, E. Gaffet and C. Meunier, *Mater. Sci. Eng. A* 366 (2004) 229–238.
- [10] G. K. Williamson and W. H. Hall. *Acta Metallurgica*. Vol 1 (1953) 22-31.
- [11] Pierre Gravereau, « *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres* », ICMC-CNRS, Université Bordeaux1, 2012.
- [12] Disponible sur : <https://www.futurasciences.com/>,(consulté le 19 juillet 2020).
- [13] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.*, 2(1969) 65-71.
- [14] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Choice of Collimators for Crystal Spectrometers for Neutron Diffraction, *Nuclear Instruments and Methods*, 3(1958)223-228.
- [15] P. KEMPE, Nano indentation et micro rayage en environnement contrôlé Colloque, SF2MSection-Ouest : Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion, Angers, 2005.
- [16] Cheng Y.-T. et Cheng C.-M., "Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation", *Applied physics letters*, 73(5), p. 614, 1998.

A dark blue vertical bar is on the left side of the page. A blue arrow points to the right from the bar.

Chapitre 3

A decorative scroll box with a thin black border and rounded corners. The text is centered inside the box.

RESULTATS ET DISCUSSION



Ce chapitre s'articulera en deux parties ; la première partie présente les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyses structurales et microstructurales (XRD) et morphologiques (MEB) de système binaire $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ wt. % et ternaire $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{X}_2$ (x=Cu, Sn, V) wt. %. Les propriétés mécaniques obtenues suite à des essais de microdureté dans un microduromètre Shimadzu seront aussi présentées. Dans la deuxième partie ces résultats seront discutés et interprétés. Les expériences ont été effectuées à température ambiante, après un temps de broyage de 30 heures.

3.1 Etude structurale et microstructurale par DRX

L'étude par diffraction de rayons X nous a permis d'identifier deux Type d'analyse ; une analyse qualitative qui concerne l'identification des phases et la détermination des propriétés structurales et une analyse quantitative qui concerne les paramètres microstructuraux comme la taille de grains. L'analyse des échantillons a été suivie à l'aide d'un logiciel X'Pert HighScore Plus, le contrôle est assuré par le logiciel PANalytical data collector et le tracé des graphes a été effectué par OriginPro 9.

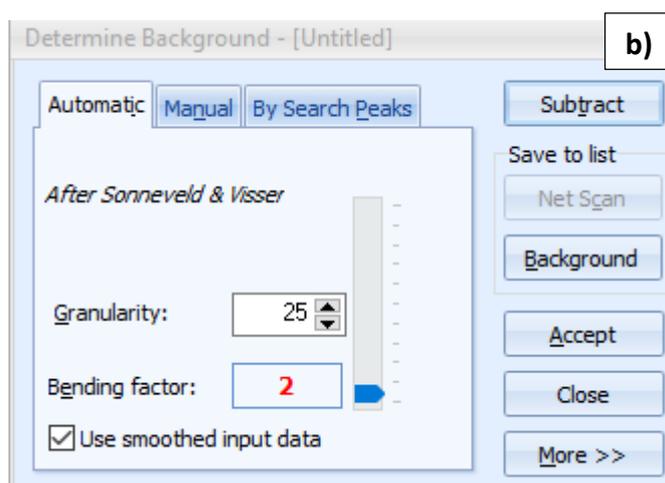
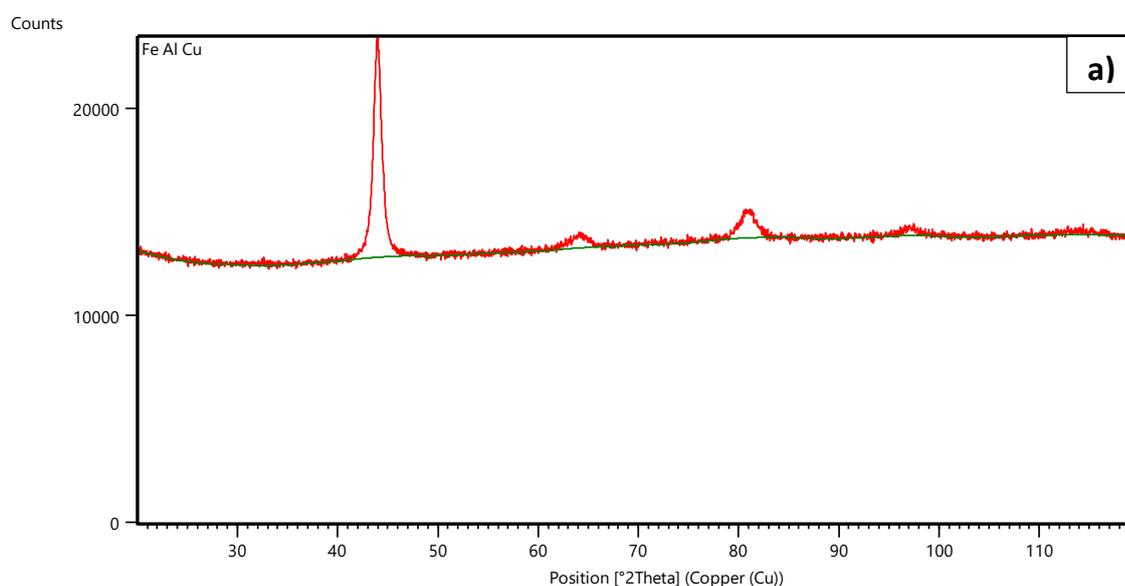
3.1.1. Procédure de dépouillement et d'identification des phases

L'identification des composés présents dans une poudre cristalline se fait par comparaison du diffractogramme enregistré avec les diffractogrammes de composés de référence stockés dans les bases de données PDF-2 (Powder Diffraction File de JCPDS - ICDD : International Centre for Diffraction Data) et PAN-ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

L'identification se fait selon la procédure suivante :

3.1.1.1 Soustraction du bruit de fond (Background)

Le bruit de fond génère une fluctuation du signal de courte période issu du tube RX, pour l'éliminer on doit ajuster une ligne de référence appelée « ligne de base », seulement les pics qui se situent au-dessus de cette ligne vont être considérés (Figure 3.1 a). Les paramètres de 'Granularity' et de 'Bending Factor' représentent successivement la courbure et l'intervalle de la ligne, ils sont ajustés de manière à simuler une ligne de base correspondant à l'échantillon (Figure 3.1 b).



➤ Figure 3. 1- a) ligne de base en vert, b) paramètre d'ajustement de ligne.

3.1.1.2 Recherche des pics

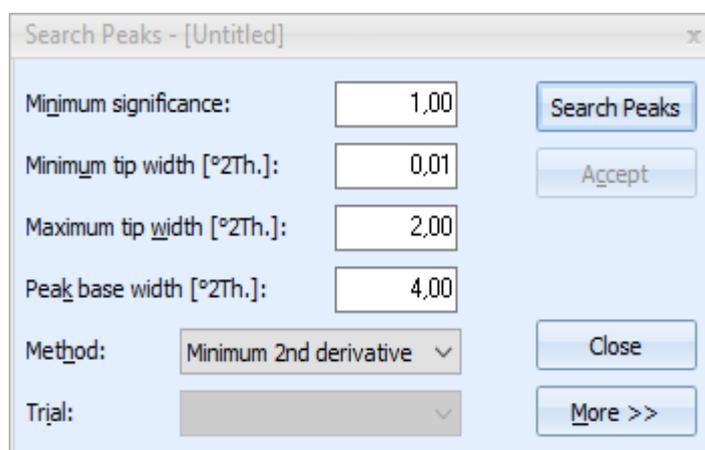
La recherche de pics est effectuée de façon automatique et cela par détermination de position, estimation de largeur et intensité des pics du diffractogramme. L'algorithme de recherche de pic utilise la méthode de minimum de la dérivée seconde. Les paramètres qui apparaissent sur la fenêtre « Search peaks » représentent : (Figure 3 .2 a)

- Significance du pic :

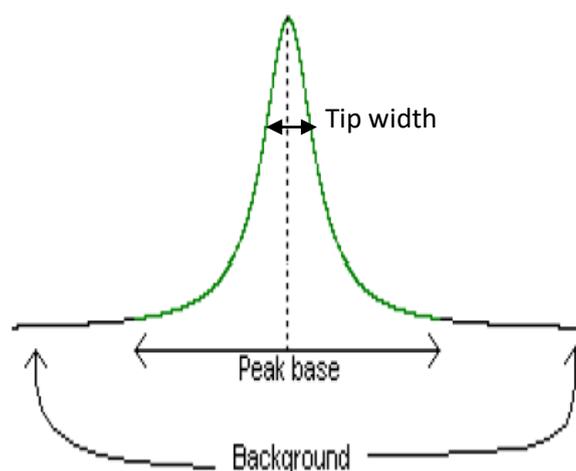
- Surface de dérivée seconde, elle désigne la probabilité qu'un pic éventuel ne soit pas induit par le bruit de fond.

- Peak tip width :

- Distance entre les points d'inflexion, les valeurs par défaut donnent de bons résultats pour la plupart des diffractogrammes. Pour le cas des larges pics augmenter le maximum peak tip width (Figure 3 .2 b). Les paramètres Minimum Significance et Minimum tip width sont ajustés afin d'avoir une liste de pics complète, sans omission ou ajout superflu.



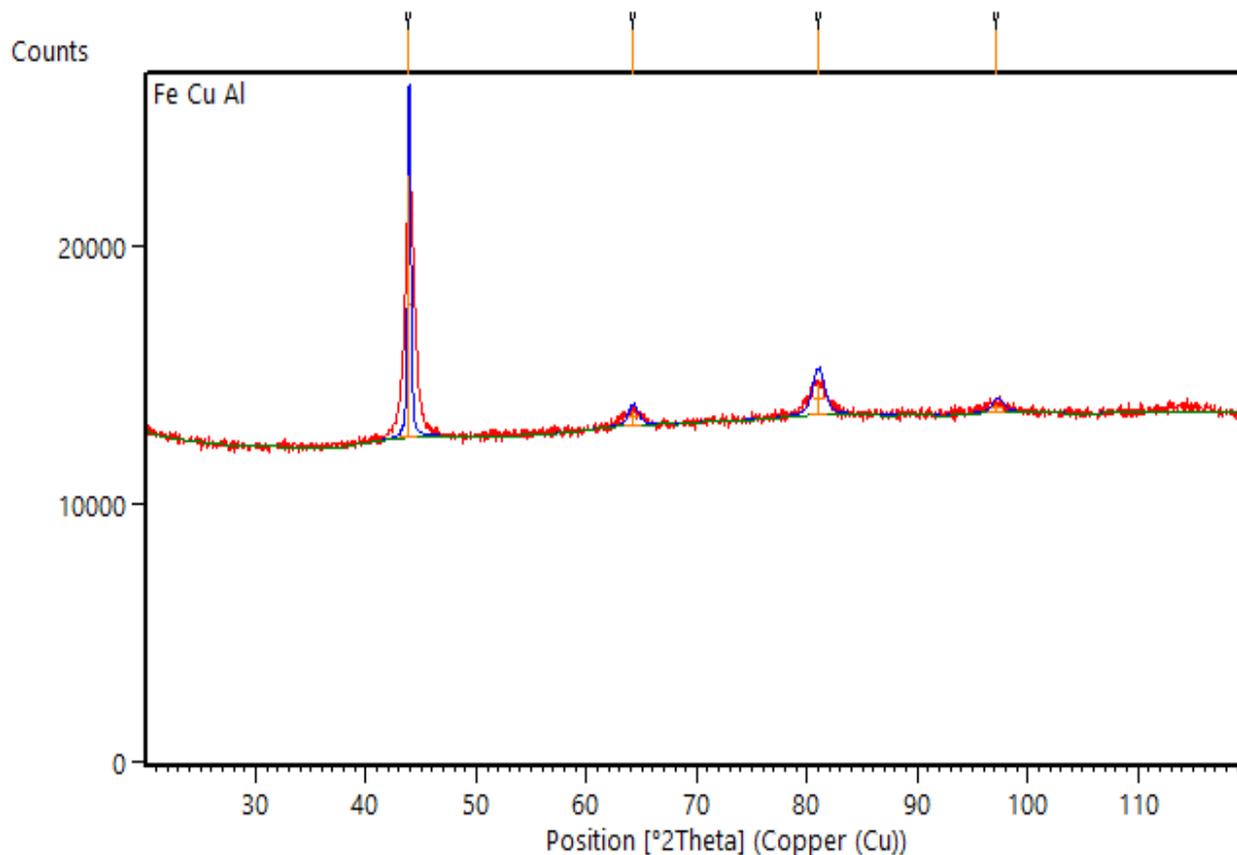
a)



b)

➤ Figure 3. 2- a) Les paramètres établis pour la recherche des pics. b) Représentation schématique d'un pic [1].

En cliquant sur « Search Peaks », un spectre bleu apparaît sur le diffractogramme, qui représente le diffractogramme calculé (voir Figure 3.3).

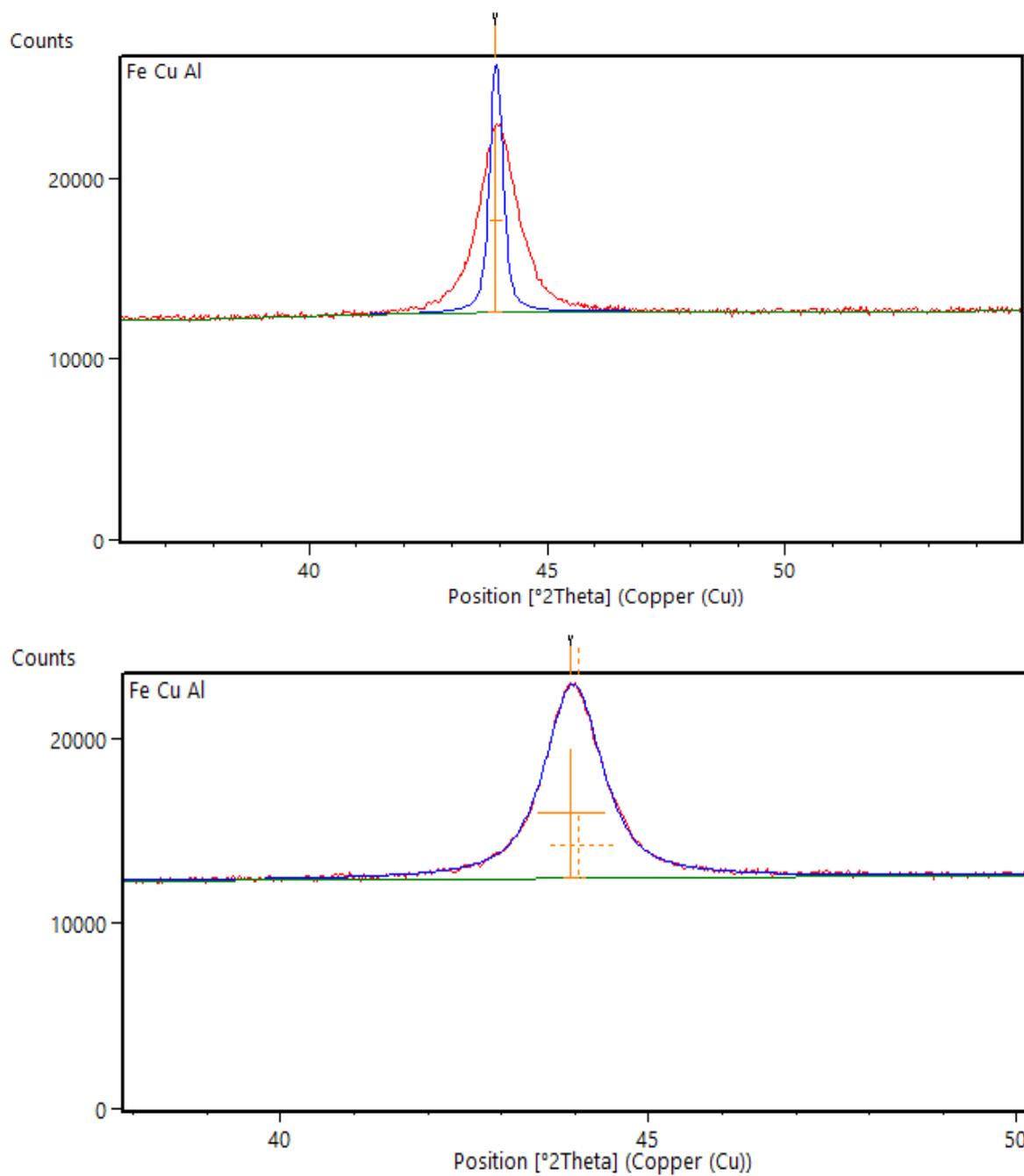


➤ Figure 3. 3- Le diffractogramme calculé après la recherche des pics.

3.1.1.3 Étape de fitting

Le fitting est une technique de traitement des diagrammes de poudre permettant d’ajuster des modèles calculés aux données observées. Ces modèles mathématiques sont générés au moyen d’une simulation du profil des raies de diffraction.

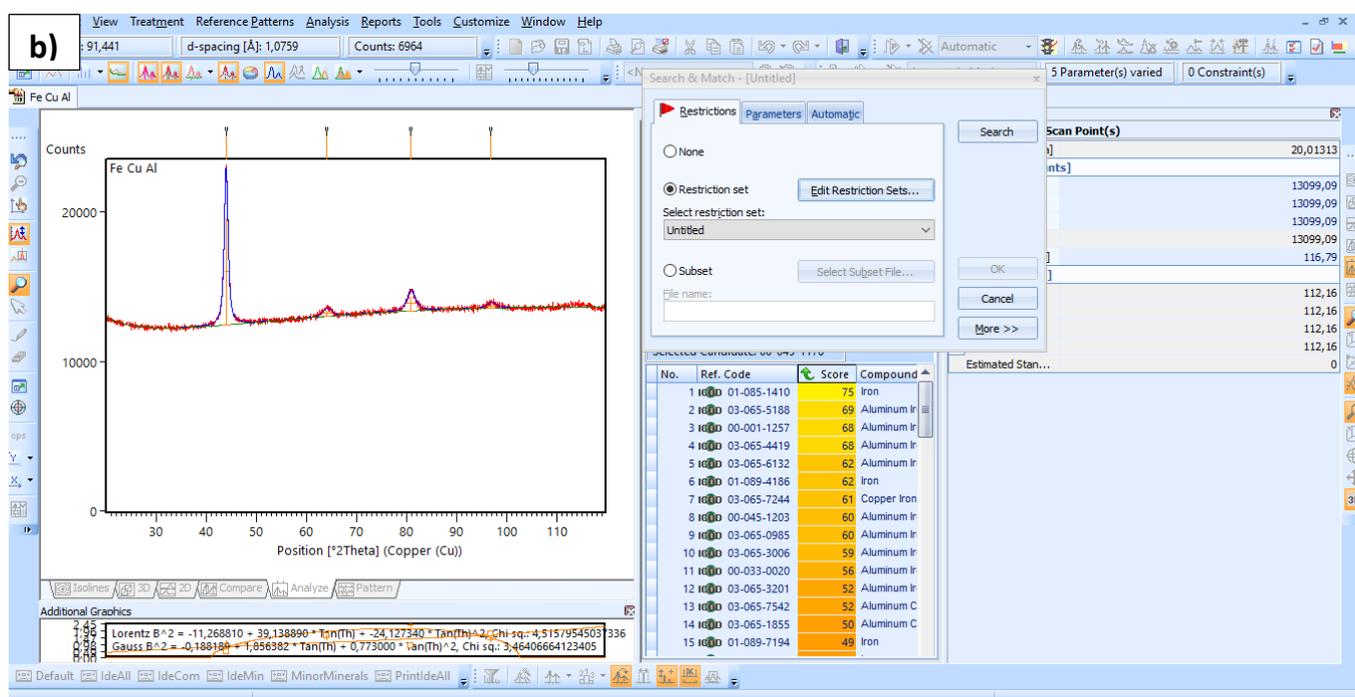
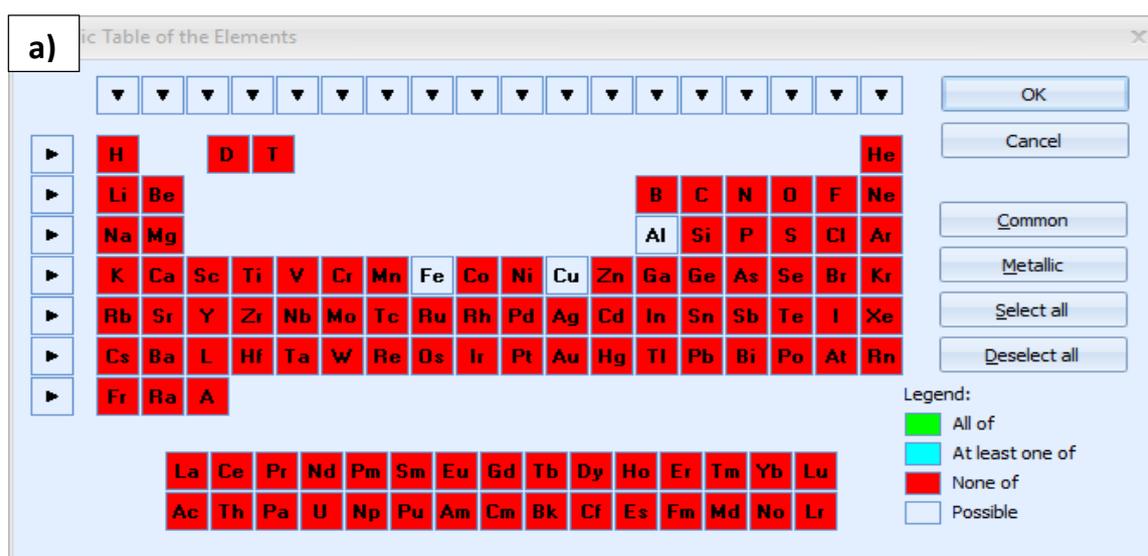
Dans cette étape on a choisi d’effectuer un fitting par défaut « Fit Profil », on remarque que le profil de spectre calculé converge vers le spectre expérimental après 11 cycle, c.-à-d. la valeur minimale dans la méthode de moindre carrés a été atteinte (Figure 3.4).



➤ Figure 3. 4- Le rapprochement entre les deux profils par la fonction « fit profile ».

3.1.1.4 Identification des phases

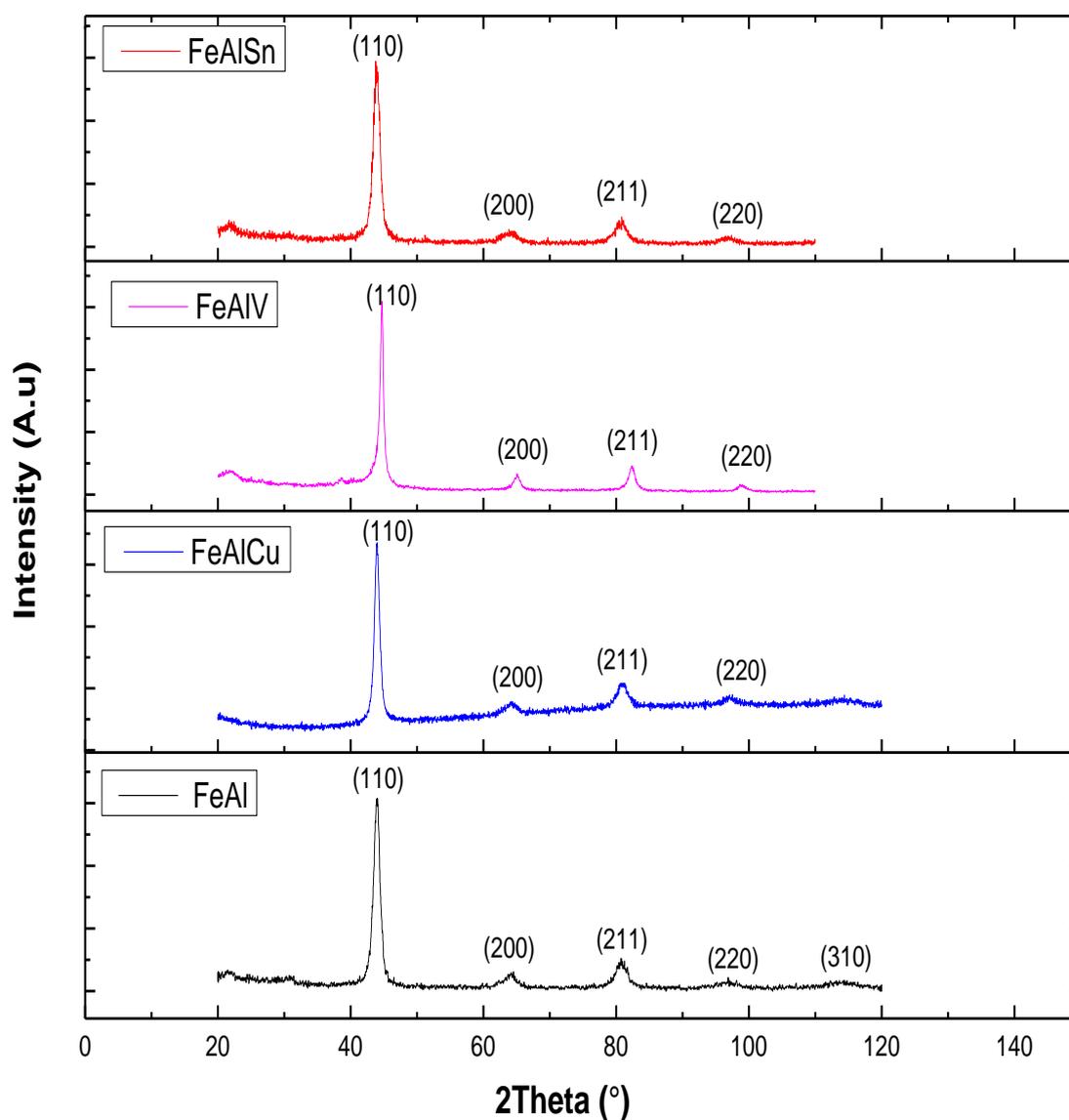
L'étape d'identification des phases se fait en deux parties : la première consiste à la recherche des phases en éditant les restrictions où nous imposons les éléments élémentaires « Search » (Figure 3. 5 a), les restrictions Permet de comparer des données des similarités. La deuxième consiste à identifier les phases présent qui correspondant à nos pics permet les phases candidates (Figure 3.5 b). Un score plus élevé indique une meilleure correspondance « Match ».



➤ Figure 3. 5- a) Le tableau périodique qui permet le choix des éléments probables.
b) Liste des phases candidates.

3.1.2. Les phases présentes dans les alliages

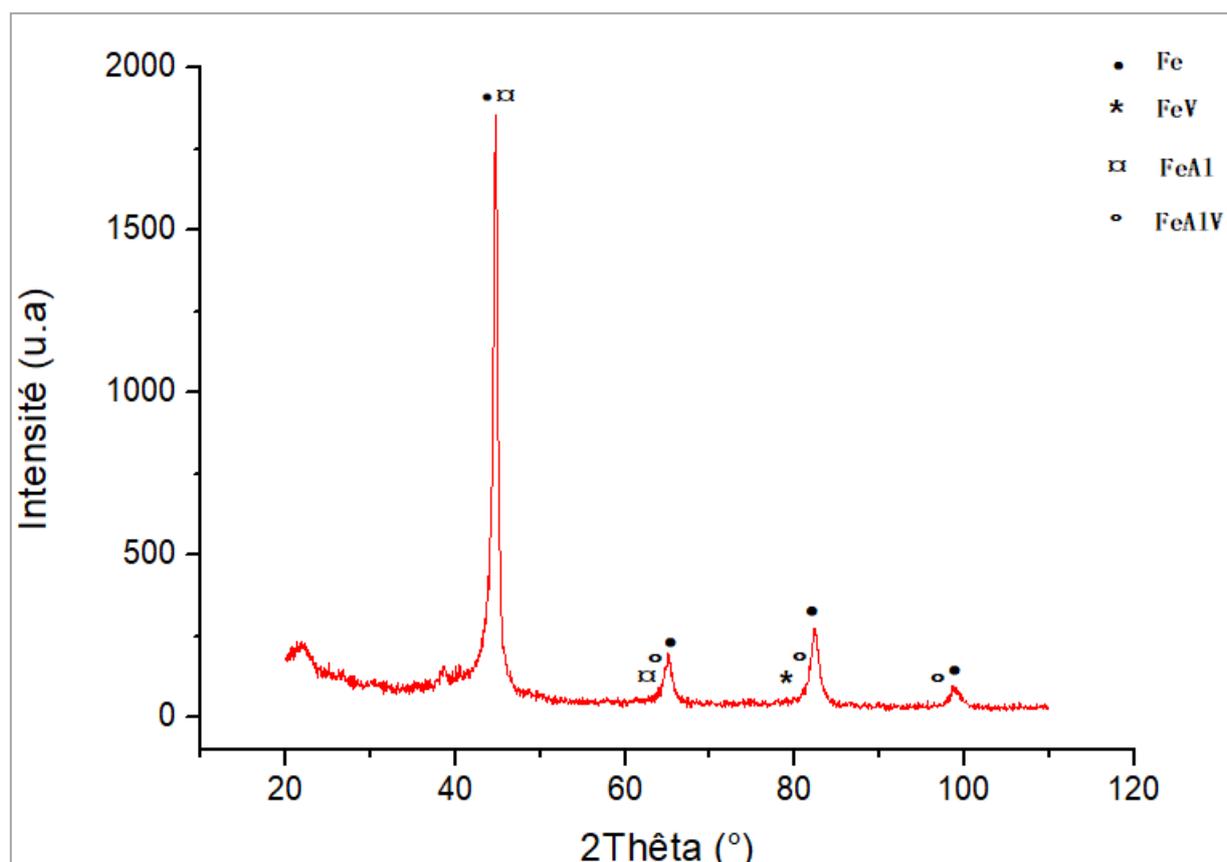
La figure 3. 6 montre la superposition des diffractogrammes obtenus par le logiciel X'Pert HighScore Plus après 30 heures de broyage à haute énergie des échantillons $Fe_{72}Al_{28}$ et $Fe_{72}Al_{26}X_2$ (X=Cu, V, Sn) wt. % . Ces diagrammes présentent effectivement les trois principales raies (110), (200) et (211) caractéristiques d'une structure cristalline cubique centrée « CC » pour les alliages.



➤ Figure 3. 6- Spectres de diffraction des rayons X des échantillons $Fe_{72}Al_{28}$ et $Fe_{72}Al_{26}X_2$ (X=Cu, V, Sn) après 30h de broyage.

En conséquence, nous pouvons interpréter la présence de tous les pics observés dans chaque diagramme dans la même famille des plans diffractant d'indice (hkl) : (110), (200) et (211) par la supposition de présence de domaine monophasé des alliages FeAl, FeAlSn FeAlCu. Ce fait indique que les atomes de (Sn, Cu) et/ou d'Al occupent certains sites (ordonnés ou désordonnés) dans la maille conventionnelle cubique centrée (cc) de α -Fe et forment ainsi trois solutions solides : α -Fe(Al) pour l'alliage binaire, α -Fe (Al, Sn) et α -Fe (Al, Cu) pour les alliages ternaires.

En revanche, comme illustre la figure 3.7 après 30 heures de broyage des éléments purs (Fe, Al et V), L'homogénéisation de l'alliage n'est pas atteinte, nous constatons toujours la présence des phases du fer pur, de plus, l'apparition des trois nouvelles phases (FeV, FeAl et FeAlV). Par conséquent, on constate que nous n'avons pas encore atteint la formation de la solution solide FeAlV.



➤ Figure 3. 7- Spectre de diffraction des rayon X d'alliage Fe₇₂Al₂₆V₂ après 30h de broyage.

En comparant les spectres des raies de diffraction des alliages ternaires FeAlCu, FeAlSn et FeAlV par rapport au spectre d'alliage binaire FeAl, on remarque que la position des pics (angle de diffraction [$2\theta^\circ$]) varie d'un alliage à un autre, surtout dans le cas de FeAlV (voir tableau 3.1) ce qui prouve que le dopage par une petite quantité d'élément d'addition (Cu, V, Sn) influe sur les paramètres microstructuraux.

➤ Tableau 3.1 – Les angles de diffractions [$2\theta^\circ$] des alliages obtenus après 30h de broyage.

	FeAl	FeAlCu	FeAlSn	FeAlV
1	43,96°	43,97°	43,93°	44,699°
2	63,9°	64,04°	63,91°	64,97°
3	80,68°	80,87°	80,62°	82,268°
4	96,84°	96,91°	96,7°	98,83°
5	114°	/	/	/

3.1.3. Etude des paramètres microstructuraux et du paramètre de maille

3.1.3.1 Etude de la taille des cristallites et du taux moyen de microdéformation

On a choisi de déterminer la taille des cristallites par deux méthodes, la méthode de Scherrer et la méthode de Williamson-Hall décrites dans le chapitre II.

✓ Méthode de Scherrer

Elle est classée parmi les méthodes simplifiée de déconvolution, elle consiste à déterminer la taille des cristallites $D(\text{nm})$, en utilisant la relation de Scherrer :

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

D est la taille des cristallites en nm,

λ : longueur d'onde des rayons X en nm,

β : largeur intégrale vraie en rad,

θ : angle de diffraction en rad,

K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (dans notre cas 0,91).

✓ Méthode de Williamson-Hall

Cette méthode permet d'évaluer les effets des contraintes et de la taille à l'aide de digramme W-H. Il suffit de tracer $\beta * \cos(\theta) = f(4\sin(\theta))$, où la pente représente le taux de microdistorsions et l'intersection avec l'axe d'ordonnée représente la taille des grains (voir figure 3. 8).

Tout d'abord, avant l'examinassions des résultats il faut souligner que la méthode de Scherrer prend en considération l'effet de taille de pic le plus intense seulement et néglige l'effet de microdéformation, c'est pour cela qu'une estimation de la précision espérée est souvent difficile. Cependant ; les résultats peuvent être abordés par la méthode de Williamson-Hall qui consiste à déterminer la valeur moyenne de la taille des domaines cohérents de cristallite, en tenant compte de l'effet de microdéformation.

En guise de comparaison avec les résultats obtenus par la méthode de Williamson-Hall et de Scherrer, le tableau 3.2 donne les différentes valeurs de la taille des cristallites $\langle D \rangle$ et les valeurs de taux de microdéformation $\langle \epsilon \rangle$.

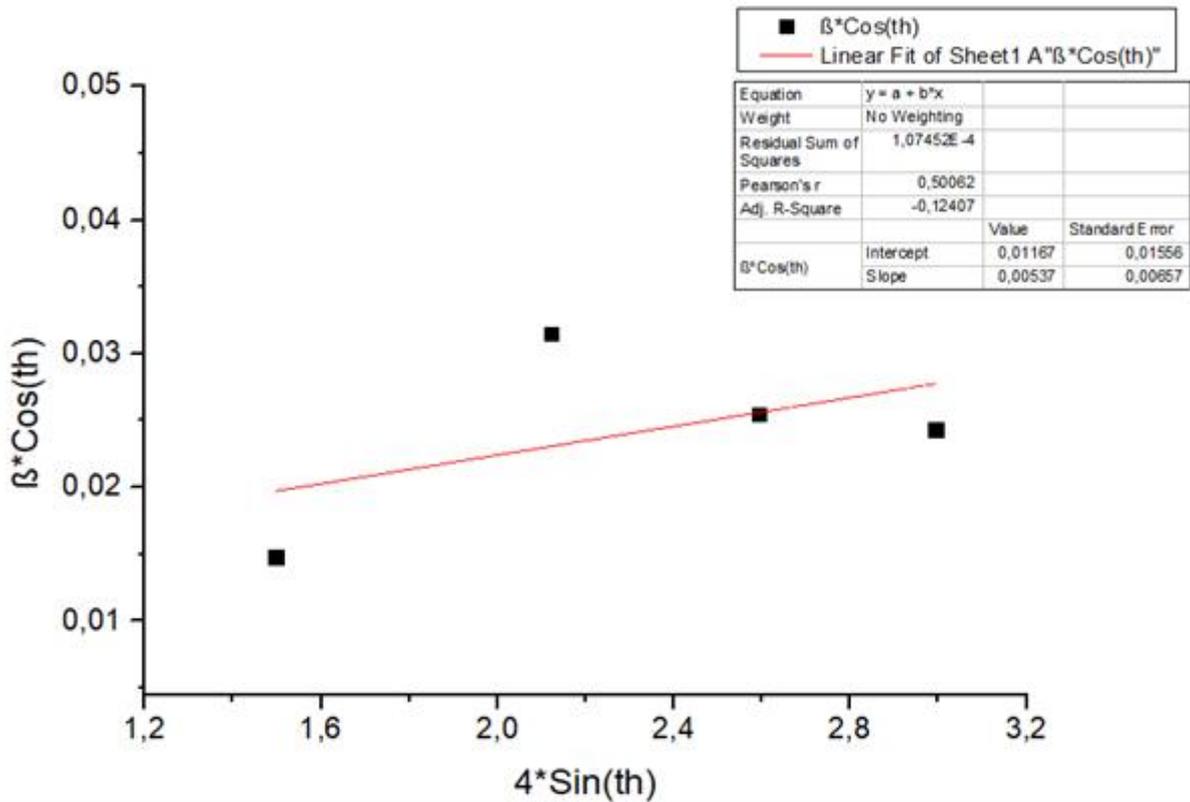
➤ Tableau 3.2 –Résultat obtenus de taille $\langle D \rangle$ et de microdéformation $\langle \epsilon \rangle$, des alliages après 30h de broyage.

	Scherrer	Williamson-Hall	
	Taille (nm)	Taille (nm)	Microdéformation (%)
FeAl	7,74	10	1,55
FeAlSn	7,60	7,84	0,53
FeAlCu	9,47	12,01	0,537
FeALV	14,70	19,22	0,8

Commençons par examiner les résultats de taille, on remarque que la plus petite valeur a été observée dans le cas de FeAlSn et au fur et à mesure d'ajout de (Cu et V) la taille augmente. Notons que la plus grande taille est celle de FeALV. En outre, le taux de microdéformation diminue par rapport à celle de FeAl. On peut constater à travers ces résultats que l'élément de l'étain a une grande capacité d'affinement de taille contrairement aux autres éléments.

Par conséquent, L'élargissement des pic observés dans les diffractogrammes RX des alliages ternaires par rapport au alliage binaire résulte du produit de convolution de deux fonctions, similaire aux travaux de [2]

- Une fonction de taille qui diminue par rapport à l'état initiale durant le broyage,
- Une fonction de microcontraintes qui augmente avec l'augmentation de temps de broyage, et qui est induite de déformation macroscopique de matériau.



➤ Figure 3. 8- Diagramme de Williamson-Hall obtenu pour le composé Fe₇₂Al₂₈Cu₂ après 30h de broyage.

La figure 3.8 illustre le diagramme de Williamson-Hall de l'alliage ternaires FeAlCu (similaire aux autres diagrammes) qui représente le cas d'un échantillon avec microcontraintes et tailles de cristallites anisotrope.

3.1.3.2 Etude de paramètre de maille

Nous avons calculé le paramètre de maille, a (nm), pour tous les échantillons en utilisant la relation relative au réseau cubique (pour la structure cubique centré, $h+k+l$ doit être pair) qui s'écrit sous la forme suivante [3] :

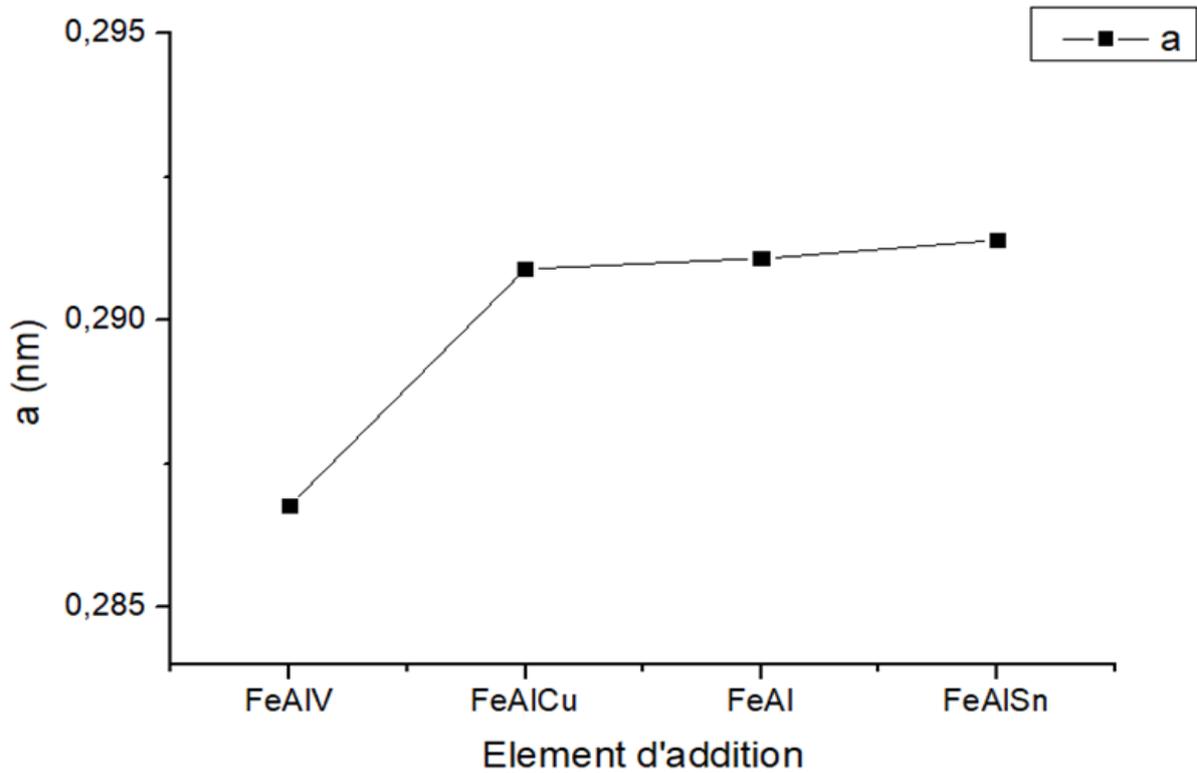
$$a = d_{h,k,l} \sqrt{h^2 + K^2 + L^2} \quad (3. 2)$$

Avec :

a : paramètre de maille

$d_{h,k,l}$: Distance interréticulaires.

h, k et l : indices de Miller.



➤ Figure 3. 9- Evolution du paramètre de maille en fonction du l'élément d'addition.

Comme illustré sur la figure 3. 9, les valeurs du paramètre de maille varient d'un alliage à un autre, la plus petite valeur a été observée dans le cas de FeALV, ensuite FeAlCu, FeAl et FeAlSn successivement. Nous pouvons attribuer ces résultats à la substitution des atomes de l'aluminium, cuivre, étain et vanadium dans la maille de fer (la matrice) provoquons la formation des solutions solide α -Fe(Al) pour l'alliage binaire, α -Fe (Al, Sn), α -Fe (Al, Cu) et α -Fe (Al, V) pour les alliages ternaires ; avec un grand degré de solubilité dans le cas de FeALV qui est gouverné par la même structure cristalline (cubique centré pour Fe et V) et par la limite géométrique des éléments ($r_{Fe}=0,126nm$, $r_{V}=0,134nm \rightarrow \Delta r=5,97\% < 15\%$). Contrairement aux autres alliages qui ont un degré de solubilité limité et ceci est dû à la différence dans la structure cristalline des éléments et par leurs tailles relatives :

- Rayon atomique : $r_{Fe}=0,126nm$, $r_{Al}=0,143nm$, $r_{Cu}=0,128nm$ et $r_{Sn}=0,158nm$.
- Structure cristalline : Fe (CC), Al(CFC), Cu(CFC), Sn(Hc).

Par conséquent, le décalage des pic observés dans les diffractogrammes RX par rapport au pic de l'alliage binaire (FeAl) vers les grandes angle (cas de FeAlCu et FeAlV) résulte de la diminution de paramètre de maille, et vers les petites angle (FeAlSn) résulte de l'augmentation de paramètre de maille.

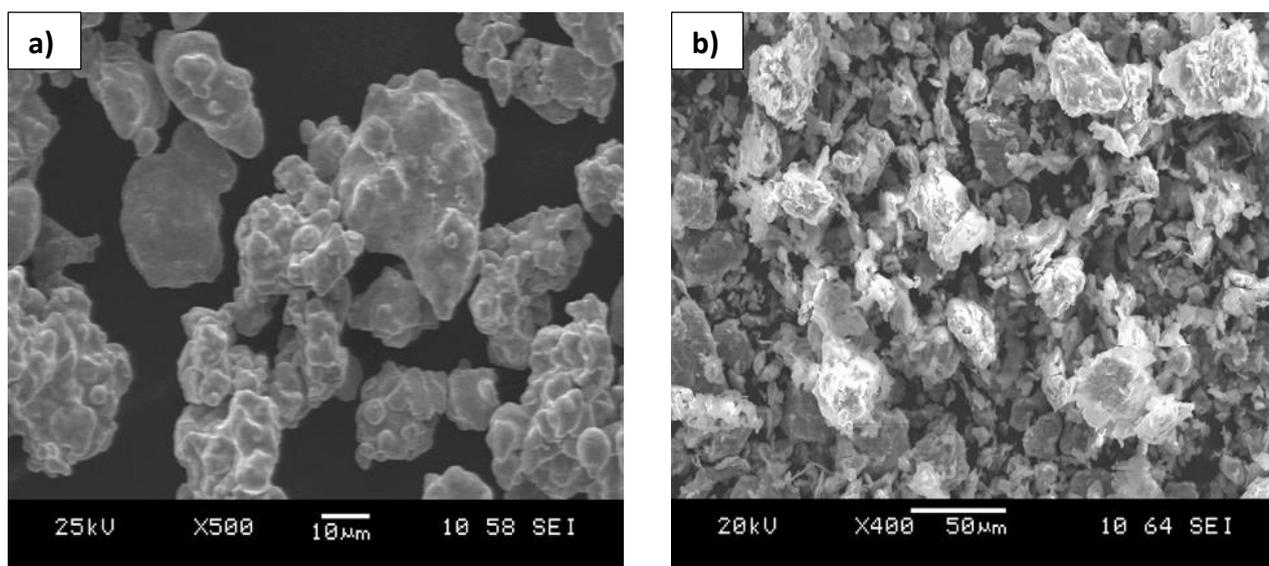
3. 2 Etude de la morphologie par MEB

La morphologie des échantillons $Fe_{72}Al_{28}$ et $Fe_{72}Al_{26}X_2$ (X=Cu, V, Sn) wt. %, élaborés par broyage de 30 heures , a été observée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies obtenues nous renseignent sur les processus qui régissent le broyage, la forme des particules, leurs tailles et leurs homogénéisations.

3.2.1. Etude de série A « $Fe_{72}Al_{28}$ »

La figure 3.10 illustrent les morphologies des poudres pures initiales (fer et aluminium), ayant servies à l'élaboration par mécanosynthèse des alliages.

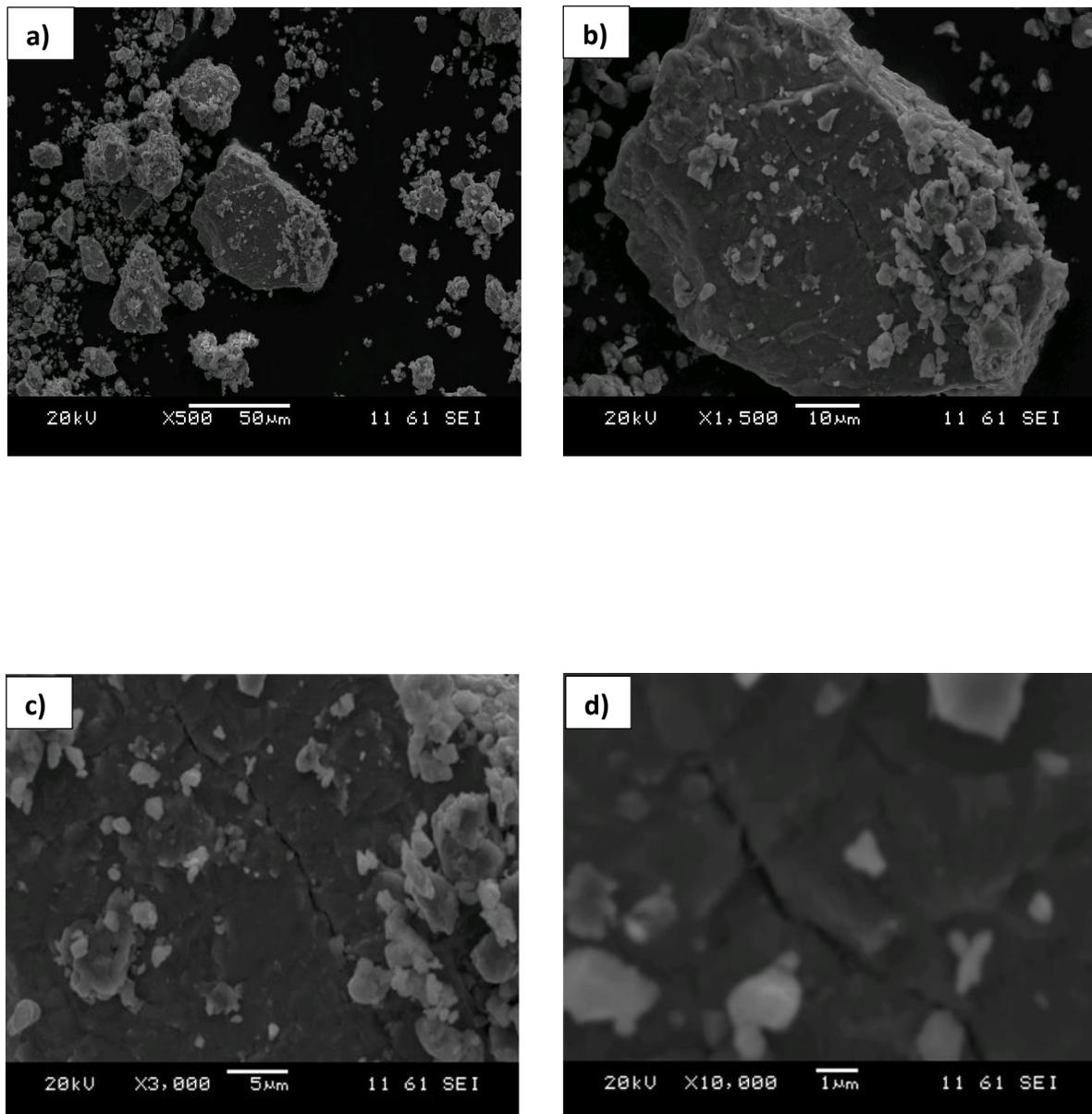
La figure 3.10.a) montre des grains sous forme d'agrégats. Leur taille est estimée à quelques dizaines de microns. Certains agrégats sont sphériques, d'autres sont constitués de cristallites homogènes. Pour la poudre d'aluminium, nous remarquons la présence d'une structure arborescente, formée de particules de taille moyenne estimée à $50\mu m$.



➤ Figure 3. 10- Morphologie des poudres initiales : (a) Fe (X 500), (b) Al (X 400).

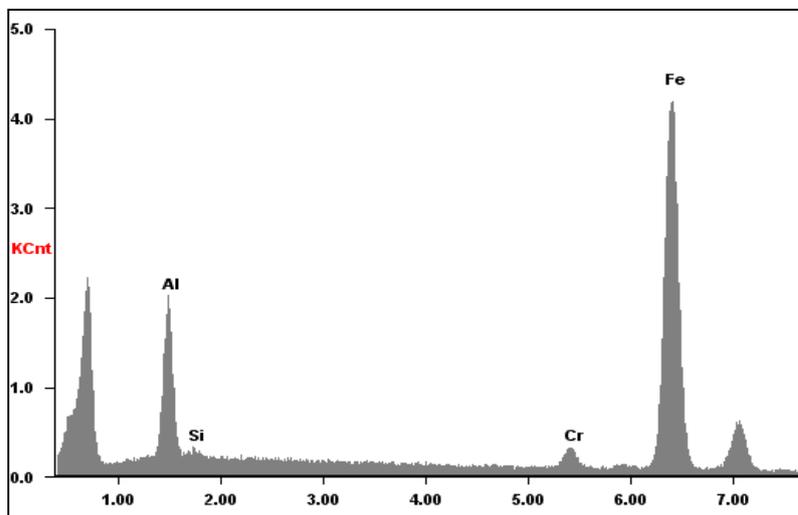
L'observation de la morphologie permet de mettre en évidence l'aspect dendritique des poudres pures commerciales, avec une pureté de 100% pour le fer et de 99,71% pour l'aluminium. Résultat confirmé par EDX (analyse par dispersion d'énergie de rayon X).

Lorsque le broyage se prolonge (30 heures), une réapparition des grosses particules est observée. Des observations à plus fort grossissement montrent qu'il y a des endommagements ou détériorations qui apparaissent sur la surface du grain représenté sur la figure 3.11 b), c), d). Un broyage 30 heures n'a pas permis d'atteindre l'homogénéité escomptée.



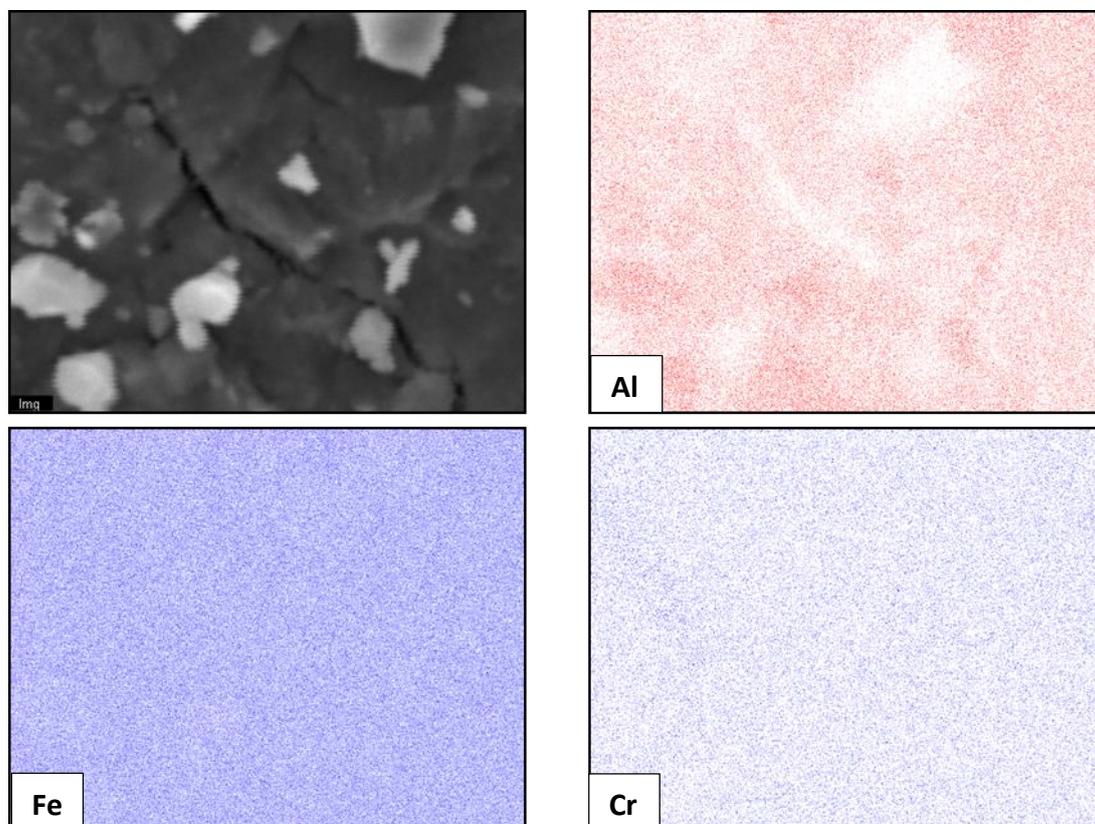
➤ Figure 3. 11- Morphologie des poudres après 30 heures de broyage, (a) X 500, (b) X 1500, (c) X 3000, (d) X 10000.

Toutefois l'analyse par EDX a mis en évidence le début d'une convergence vers les valeurs initialement visées (figure 3.12). A 30 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'échantillon.



<i>Elément</i>	<i>At%</i>	<i>Wt%</i>
<i>AlK</i>	15.78	27.67
<i>SiK</i>	00.99	01.67
<i>CrK</i>	02.48	02.26
<i>FeK</i>	80.74	68.40

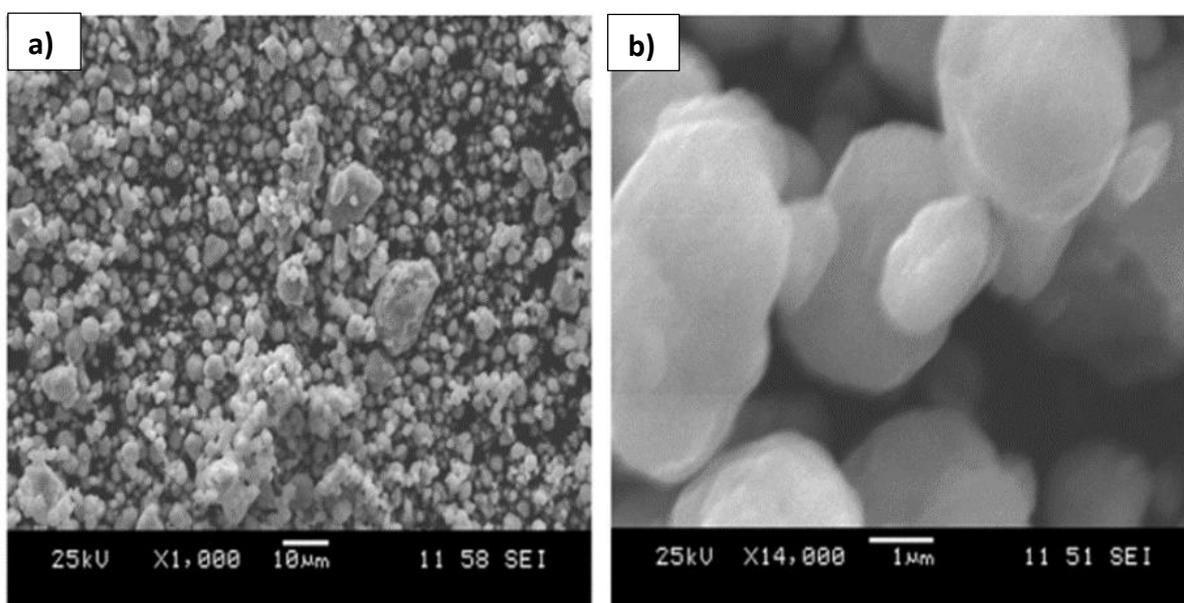
➤ Figure 3. 12- Analyse par EDX de la poudre Fe₇₂Al₂₈ après 30 heures de broyage.



➤ Figure 3. 13- Cartographie X d'une particule Fe₇₂Al₂₈ (après 30h de broyage) ×10000.

3.2.2. Etude de série B « Fe₇₂Al₂₆Sn₂ »

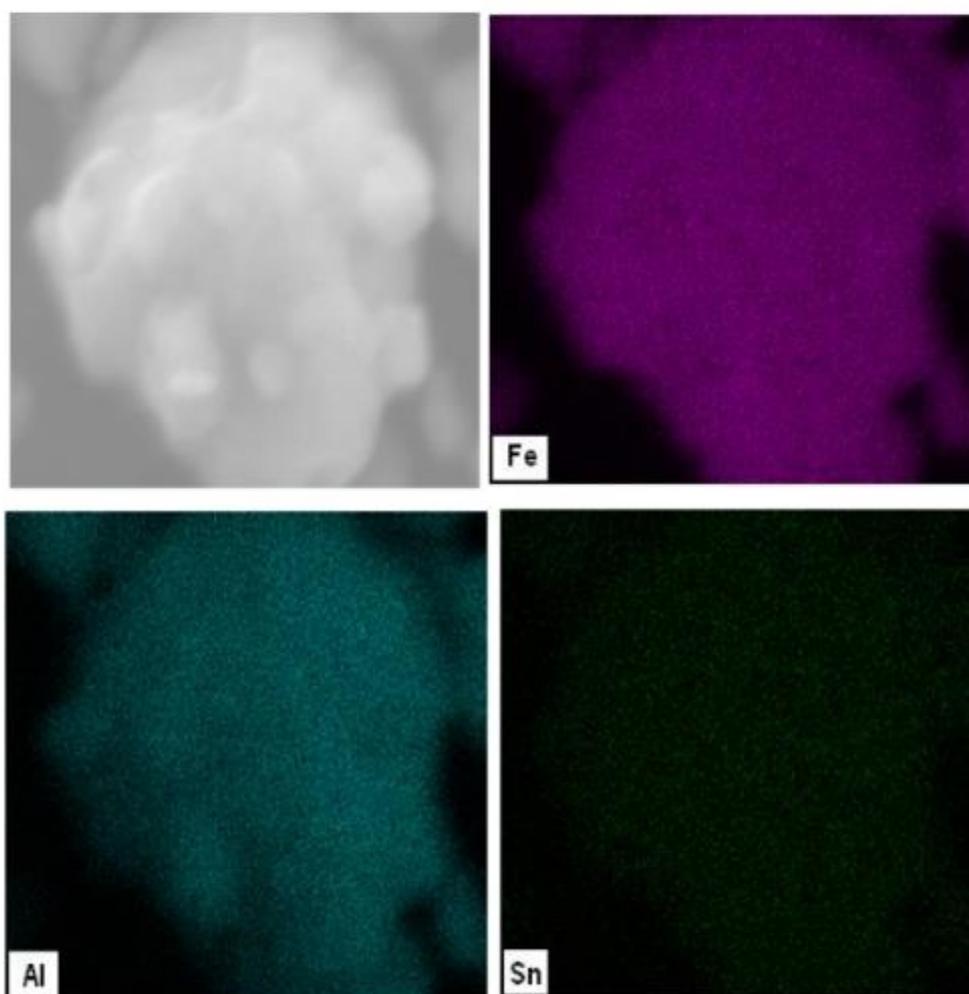
Sur la figure 3.14 sont données les images MEB en mode de détection des électrons secondaires (SEI) de la poudre Fe₇₂Al₂₆Sn₂ après 30 h de broyage à deux agrandissements différents. Remarquons d’abord que la taille des particules observée est plus petite que dans le cas du broyage sans l’étain. L’image agrandie 1000 fois montre une distribution homogène de la taille des particules.



➤ Figure 3. 14- Morphologie de la poudre Fe₇₂Al₂₆Sn₂ après 30 h de broyage, (a) X 1000, (b) X 14000.

Ceci montre qu’un équilibre est atteint entre le taux de soudage qui tend à augmenter la taille moyenne des particules et le taux de fracturation, qui tend à la diminuer. L’image de plus fort agrandissement (14 000 fois) met en évidence la forme ovale des particules et une taille moyenne de l’ordre de 2 à 5 µm. il faut invoquer la présence de particules isolées (10 nm) dont l’apparition est liée au caractère ductile du matériau sous l’effet du broyage.

La cartographie des éléments (figure 3. 15) montre que la poudre est multi élémentaire. Elle contient tous les éléments. L'alliage est homogène : tous les éléments y sont bien dispersés à une échelle micrométrique. L'élément Sn se trouve aussi dans la matrice et se corréle parfaitement avec l'élément Al et Fe. L'élément Al est aussi bien dispersé dans la poudre. Ce qui indique que les trois éléments se sont complètement alliés et ont formé la solution solide FeAlSn. Ces observations sont en accord avec les résultats de la caractérisation structurale par DRX,



➤ Figure 3. 15- Cartographies de la distribution des éléments Fe, Al et Sn, obtenue après 30 h de broyage.

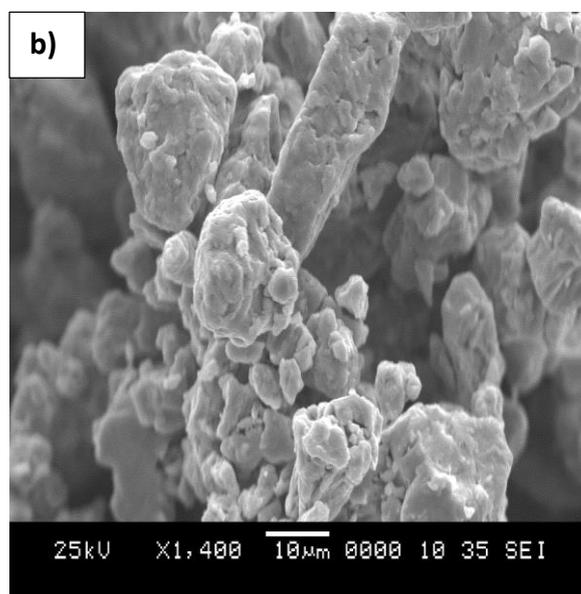
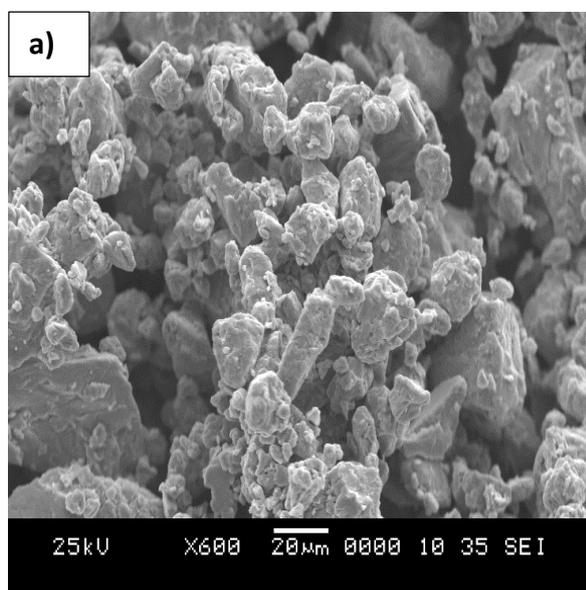
3.2.3. Etude de série C « Fe₇₂Al₂₆Cu₂ »

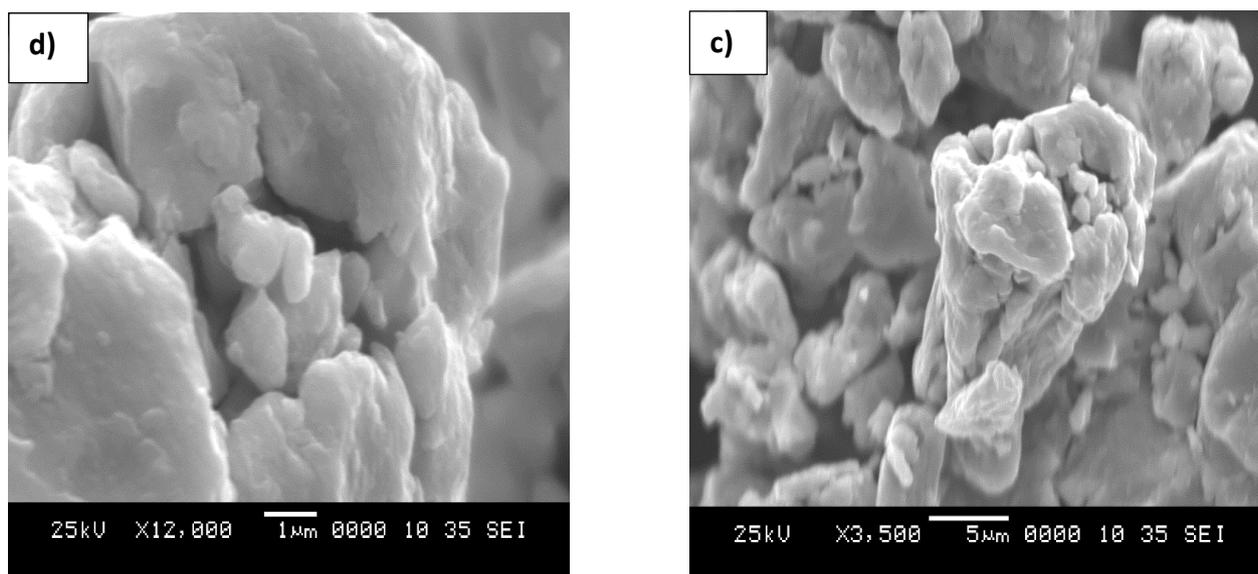
Un affinement considérable et une diminution de la taille des particules sont évidents ; c'est la première chose qu'on remarque après l'observation de micrographie en mode des électrons secondaires d'alliage FeAlCu (Figure 3.16), après un temps de broyage de 30 heures.

À ce stade, après l'agrandissement d'image de 600 fois (Figure 3.16.a), la distribution des particules paraît semi-homogène, et ça dû à la présence des formes irrégulière avec des tailles approximatives variant entre 2-20 µm.

Des observations à plus fort grossissement montrent qu'il y a une formation des agglomérats qui prennent progressivement une forme polyédrique, en raison de phénomène de soudure froides répétées, qui apparaissent sur la surface du grain représenté sur la figure 3.16 b), c), d).

On constate qu'un broyage de 30 heures n'a pas permis d'atteindre l'homogénéité escomptée.





➤ Figure 3. 16- Morphologie de FeAlCu après 30 heures de broyage, (a) X 600, (b) X 1400, (c) X 3500, (d) X 12000.

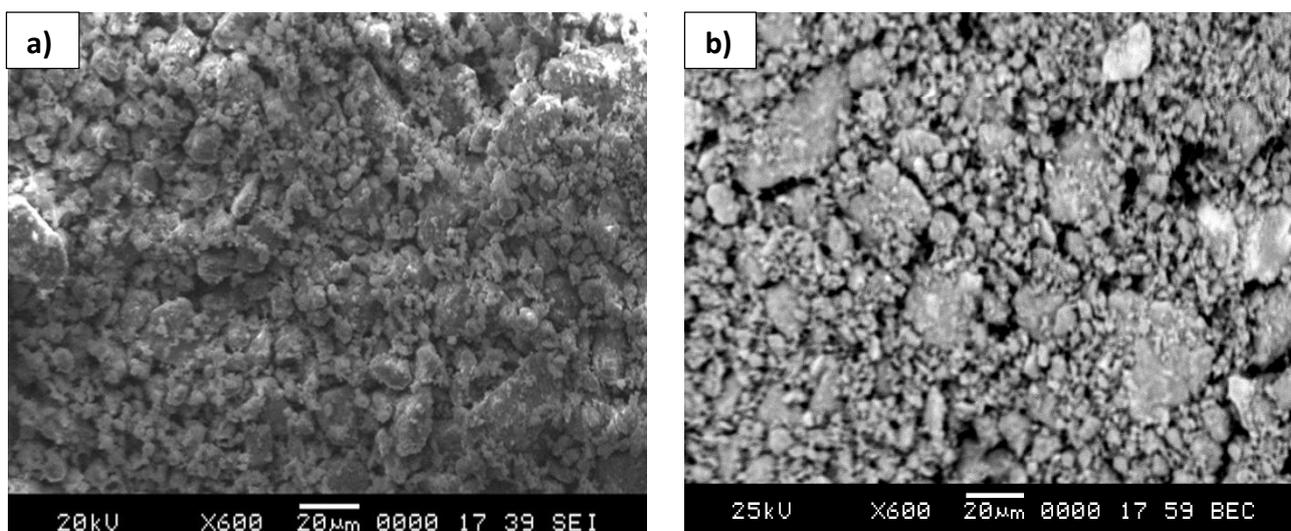
3.2.4. Étude de série D « $Fe_{72}Al_{26}V_2$ »

L'évolution morphologique d'échantillon $Fe_{72}Al_{26}V_2$ a été observée en deux modes de détection, mode des électrons secondaires (SEI) et mode des électrons rétrodiffusés (BEC). L'image est agrandie 600 fois.

La figure 3.17.a) illustre La micrographie observée par (SEI). Cette figure montre l'existence des fines particules, qui sont majoritaires et quelques grosses particules (20 μ m), résultant de l'action conjuguée de trois processus : déformation, fracture et agglomération.

Ceci indique que les particules commencent à s'homogénéiser mais l'équilibre n'est pas encore atteint.

La micrographie obtenue par (BEC), illustrée dans la figure 3.17.b), reflète un signal dégradé dans les nuances de gris avec quelques nuances plus brillantes qui indique la présence des particules de fer, ce qui confirme que la formation de solution solide FeALV n'est pas encore atteinte. Ces résultats sont confirmés par la DRX.



➤ Figure 3. 17- Morphologie de la poudre $Fe_{72}Al_{26}V_2$ obtenue après 30 h de broyage, (a) SEI, (b) BEC.

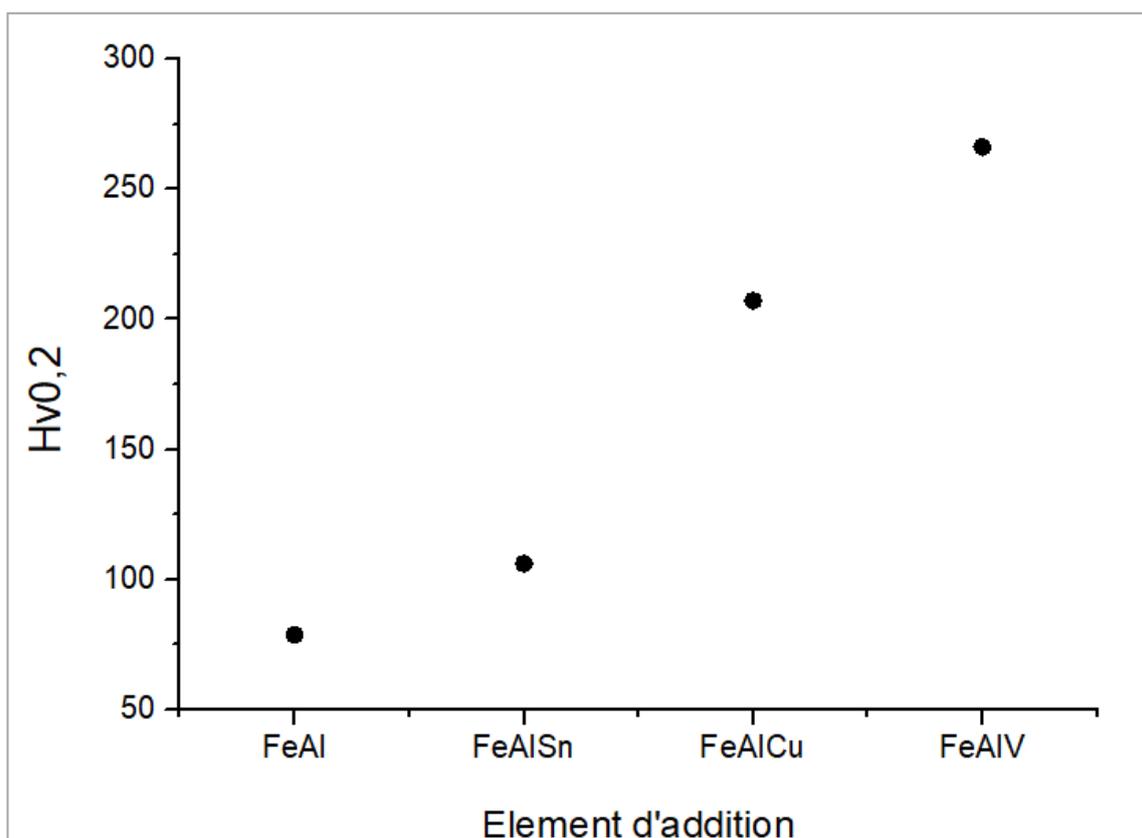
3. 3 Essais de microdureté

Pour les essais de microdureté, nous avons utilisés un microduromètre Vickers de marque « Shimadzu HMV », qui est doté d'un pénétrateur en diamant de forme pyramidal et un microscope avec un agrandissement qui peut aller jusqu' à 400 fois.

Une fois les paramètres injectés dans le programme (valeur de la charge) la phase à indenter est localisée est ramenée en un point connu de la réglette (deux superposées).

En lançant l'indentation, le pénétrateur se déplace de sorte à indenter la phase ciblée. La charge est appliquée pendant 20 secondes puis retirée automatiquement. Le microscope se repositionne sur l'empreinte et visualise les diagonales de l'empreinte.

L'appareil affiche les mesures effectuées et le programme calcule par la suite la valeur de la microdureté correspondante [4]. Cette procédure doit être répéter 4 fois en ciblant les différentes zones des échantillons.



➤ Figure 3. 18- Evolution de la microdureté en fonction de l'éléments d'additions.

Les résultats de mesure de microdureté sont rassemblés dans tableau 3 .3 :

➤ Tableau 3. 3 –Les résultats de la microdureté Vickers.

	FeALV	FeAlCu	FeAlSn	FeAl
Hv0,2 (point 1)	261	208	107	84,6
Hv0,2 (point 2)	279	207	90	76,1
Hv0,2 (point 3)	251	190	124	82,4
Hv0,2 (point 4)	274	224	103	71,8
La moyenne	266,25	207,25	106	78,73

On constate d'après l'analyse de courbe (Figure 3.18) que la dureté est croissante respectivement pour les alliages ternaires FeAlSn, FeAlCu et FeAlV et que l'alliage FeAl semble le moins dur.

La raison de cette augmentation des valeurs de microdureté comprend de nombreux effets tels que le durcissement par déformation, la réduction de la taille des cristallites et la formation de phases de solution solide.

Références Bibliographies Chapitre 3

- [1]** Didier Grumbach, X'PertHighScore, identification de phases.
- [2]** L. Castex, J.L. Lebrun, G. Maeder, J.M. Sprael, Publications scientifiques et techniques de l'ENSAM Paris, Détermination de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, 22 (1981), pp. 51–60.
- [3]** A. KAHOUADJI .M, Sahi, thèse de magister, IAES, université Saad Dahleb Blida (2019).
- [4]** KAHINA KHELOUI, thèse de doctorat, universités Mouloud Mammeri, TIZI-OUZOU (2011).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail avait comme objectifs principaux, la synthèse de composés nanostructurés de type $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$, $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{Sn}_2$, $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{Cu}_2$ et $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{V}_2$, par mécanosynthèse et l'étude de l'effet des éléments d'addition tels que (Sn, Cu et V) sur les propriétés structurales ainsi sur la microdureté de composés intermétalliques FeAl.

Pour cela, nous avons commencé par définir le concept de nos matériaux en s'appuyant sur une étude bibliographique complète. Cette étude nous a permis d'abord de nous familiariser avec la notion de nanomatériaux et ces propriétés, puis de comprendre la liaison de ces matériaux avec le domaine d'aéronautique. Notre attention s'est portée sur les structures cristallines et les limites d'utilisation des alliages FeAl.

Nous avons ensuite choisi la mécanosynthèse comme méthode la mieux adaptée pour obtenir une structure homogène et nanométrique des matériaux, et ça à l'aide d'un broyeur planétaire de marque RETSCH PM 400 avec une vitesse de 200tr/mn, sous une atmosphère d'argon avec un rapport masse de bille sur la masse de poudre égale à 20 :1, pendant une durée de broyage de 30 heures.

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence :

- La présence de solution solide $\alpha\text{-Fe(Al)}$ pour l'alliage binaire, $\alpha\text{-Fe(Al, Sn)}$ et $\alpha\text{-Fe(Al, Cu)}$ pour les alliages ternaires ;
- L'apparition de trois nouvelles phases (FeV , FeAl et FeAlV) dans le cas d'alliage $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{V}_2$;
- L'absence de la phase oxydée pour tous les échantillons élaborés.

Les analyses microstructurales (analyse des tailles des cristallites et des taux de microdéformations) réalisées en fonction du l'élément d'ajout ont révélé une diminution rapide de la taille des cristallites dans le cas de $Fe_{72}Al_{26}Sn_2$, ce qui indique que l'étain permet une meilleure nanostructuration de la poudre. Ainsi qu'une augmentation des tailles dans les cas de $Fe_{72}Al_{26}Cu_2$ et $Fe_{72}Al_{26}V_2$, une origine possible à ces évolutions serait le degré de solubilité limités de ces éléments dans la matrice de fer. En outre la microdéformation diminue dans tous les échantillons par rapport au alliage référent.

L'observation par microscope électronique à balayage de nos échantillons, montre bien la morphologie des particules des quatre séries obtenus pour une même durée de broyage. Pour l'alliages binaire la micrographie montre des grosses particules $50\mu m$ et quelque fines particules $1\mu m$, avec la présence des endommagements réparties sur la surface du grain, d'où l'homogénéité escompté n'est pas encore atteinte. Au fur et à mesure d'ajout des éléments d'addition une réduction de taille des particules est apparée, qui ça diffère d'un élément à un autre (l'alliage dopé par Sn ça taille moyenne varie de $2-5\mu m$, et celui dopé par V varie de $3-7\mu m$ et pour le cas Cu est dans les alentours de $8\mu m$), cette différence dû à la ductilité de ces derniers. La poudre semble plus homogène et plus fine dans le cas de $FeAlSn$, donc L'équilibre entre fracture et soudage a été atteint à 30 h de broyage.

Les essais de la micro-dureté Vickers ont montré une augmentation considérable de cette dernière avec l'ajout des éléments, on peut l'attribuée à la réduction de la taille des cristallites et la formation de phases de solution solide.

L'ensemble des résultats de ce mémoire montre le potentiel de cette classe de matériaux pour des applications dans l'industrie d'aéronautique. Pour Approfondir cette étude, différent axe de recherche peut être envisagées : une étude thermique par DSC, étude de comportement à la corrosion, MET ...etc.