

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences

Département de physique

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Nano-Physique

Thème :

Elaboration de Poudres Nano structurées à Base de Fe, Si et Zn par
Mécanosynthèse et Caractérisations Physico-chimique

Réalisé par :

- Bellamine Boumediene
- Haneche Said

Soutenu le 21 / 09 / 2022 devant le jury composé de :

Dr. Amine Amrane	MCA	USDB	Président
Dr. Laslouni Warda	MCB	USDB	Examinatrice
Dr. Belkada Rachid	D.R	CRTSE	Encadreur
Dr. Hassein-bey Abdelkader	MCB	USDB	Co-Encadreur

Blida1 -2021-2022

Remerciements

*Nous remercions grandement notre encadreur **Mr. Belkada Rachid***

pour sa disponibilité et ses précieux conseils..

*Nous tenons aussi à remercier **Mr. Hassein-Bay Abdelkader** chef spécialité*

nano-physique d'être notre co-encadreur pendant ce travail.

*Nous remercions également les membres de jury, **Mme Warda Laslouni** et **Mr Amine Amrane** nous avons été honneur accepter examiner notre de mémoire de*

master

Nous remercions également tous les enseignants de notre département de physique à l'université Saad Dahleb de Blida et tous les membres qui nous ont

accueilli au Centre de

Recherches en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique CRTSE.

Dédicace :

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

❖ *A mon père et ma très chère mère pour leurs affections et leur amour que dieu les garde et les protège.*

❖ *À mes frères et sœurs.*

❖ *A mes très chers amis et camarades.*

❖ *Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

BELAMINE Boumediene

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

❖ *A mon père et ma très chère mère pour leurs affections et leur*

amour que dieu les garde et les protège.

❖ *À mes frères et sœurs.*

❖ *A mes très chers amis et camarades.*

❖ *Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du*

moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

HANECHÉ Saïd

الملخص:

العمل المنجز في هذه المذكرة يهتم بدراسة تفصيل و تطوير نوعين من مخاليط المسحوق ، وهما خليط يعتمد على Fe و Si والآخر يعتمد على Fe و Si و Zn. يتم تحضير المخاليط عن طريق طحن ميكانيكي عالي الطاقة لمساحيق دقيقة من الحديد والسيليكون والزنك من أجل الحصول على مخاليط من الجسيمات الدقيقة جدًا ذات الأحجام المتغيرة وذات الأبعاد الميكرومترية والنانومترية. استخدمنا العديد من التقنيات لتوصيف المركبات المنتجة ، ولا سيما تقنية XRD ، والمسح المجهر الإلكتروني (MEB) وقياس توزيع حجم الجسيمات عن طريق قياس الحبيبات بالليزر. أكدت دراسة الأشعة السينية تكوين سبيكة Fe-Si بعد 60 و 80 ساعة من الطحن بحجم قدره 110 نانومتر لأوقات طحن ممتدة ، يؤدي خليط $Fe_{85}Si_{15}$ إلى تكوين مرحلة مستقرة يكون قياس العناصر المتكافئ فيها هو $Fe_{90}Si_{10}$. لم تسمح إضافة الزنك (5% و 10%) بالكتلة في خليط $Fe_{85}Si_{15}(100-x)-Zn$ بتكوين سبيكة ثلاثية $Fe_aSi_bZn_c$ ، بسبب تفضيل تشكيل $Fe_{90}Si_{10}$ ، علاوة على ذلك جعلت إضافة الزنك في خليط $Fe_{85}Si_{15}$ من الممكن تحسين الخصائص الهيكلية في $Fe_{85}Si_{15}(100-x)-Zn_x$.

Résumé :

Les travaux réalisés dans ce mémoire portent sur l'élaboration et la caractérisation de deux types de mélanges de poudres, à savoir un mélange à base de Fe, Si et un autre à base de Fe, Si et Zn. l'élaboration des mélanges est effectuée par un broyage mécanique à haute énergie de poudres fines de Fe, Si et Zn afin j'obtenir des mélanges de particule très fines de tailles variables ayant des dimensions micrométriques et nanométrique. nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation des composés élaborés, notamment la technique DRX, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la distribution de la taille des particules par granulométries laser. L'étude aux rayons X a confirmé la formation d'alliage Fe-Si après 60 et 80 heures de broyage avec 110 nm lois taille. pour des temps de broyage poussé le mélange $Fe_{85}Si_{15}$ donne naissance à la formation d'une phase stable dont la stœchiométrie est $Fe_{90}Si_{10}$. l'ajout de Zinc (5% et 10%) en masse dans le mélange $Fe_{85}Si_{15}(100-x)-Zn_x$ n'a pas permis de former un alliage ternaire $Fe_aSi_bZn_c$ à cause d'une préférence à former la phase $Fe_{90}Si_{10}$. par ailleurs l'ajout de Zn dans le mélange $Fe_{85}-Si_{15}$ a permis d'améliorer les propriétés structurales dans $Fe_{85}Si_{15}(100-x)-Zn_x$

Abstract:

The work carried out in this thesis relates to the development and characterization of two types of powder mixtures, namely a mixture based on Fe, Si and another based on Fe, Si and Zn. the preparation of the mixtures is carried out by high-energy mechanical grinding of fine powders of Fe, Si and Zn in order to obtain mixtures of very fine particles of variable sizes having micrometric and nanometric dimensions. we used several techniques for characterizing the compounds produced, in particular the XRD technique, scanning electron microscopy (SEM) and measurement of the particle size distribution by laser granulometries. The X-ray study confirmed the formation of FeSi alloy after 60 and 80 hours of grinding with 110 nm size laws. for extended grinding times, the Fe₈₅Si₁₅ mixture gives rise to the formation of a stable phase whose stoichiometry is Fe₈₅Si₁₅. the addition of zinc (5% and 10%) by mass in the Fe₈₅Si₁₅(100-x)-Zn_x mixture did not make it possible to form a ternary Fe_aSi_bZn_c alloy because of a preference to form the Fe₉₀Si₁₀ phase. In addition, the addition of Zn in the Fe₈₅-Si₁₅ mixture has improved the structural properties in Fe₈₅Si₁₅(100-x)-Zn_x.

Sommaire:

Introduction générale :	1
CHAPITRE I	5
Généralités sur les nanomatériaux	5
I.1 - Matériaux nanostructurés	6
I.1-1 Introduction	6
I.1-2 La définition de nanomatériaux :	6
I.1-3 Les différentes familles de nanomatériaux :	6
I.1-4 Classification des nanomatériaux	7
I.1-5 Propriétés des nanomatériaux :	8
I.1-6 Domaines d'application des nanomatériaux :	8
I.2- La Mécanosynthèse :	10
I.2-1 Introduction :	10
I.2.2. Différents types de broyeurs utilisés :	10
I.2.3. Différents procédés de mécanosynthèse :	12
I.2.4. Principe de la mécanosynthèse :	13
I.2-5 Le système binaire Fe-Si :	14
I.2.6. Diagramme de phases Ternaire FeSiZn	16
Chapitre II	17
Elaboration et caractérisation	17
II.1. Introduction	18
II.2. Poudres de base	18
II.2.1. La poudre de fer :	18
II.2.2. Le Silicium :	18
II.2.3 le zinc :	19
II 3 les caractéristiques physiques du fer et du silicium et du zinc :	19
II 4. Technique d'élaboration	20
II 4.1 La mécanosynthèse de l'alliage Fe-Si et Fe-Si-Zn	20
II.4.2 Les conditions d'élaboration	20
II.4.3 La manipulation	24
II.5 Techniques de caractérisation	26

II.5.1 La diffraction des rayons X (DRX) :.....	26
II.5.2 Granulométrie laser	29
II. 4 Le dépôt	33
II 4.1 Les couche minces :	33
II 4.2 Technique de dépôt :	33
II.5 Etude des couches minces Fe₈₅Si₁₅ déposées.....	34
II.5.1 préparations des substrats utilisés pour le dépôt :	34
II.5.2 Dispositif utilisé pour le dépôt PVD :	35
II.5.3 Etapes de réalisation du dépôt PVD	36
II.5.4 Etude des couches minces Fe ₈₅ Si ₁₅ déposées	37
CHAPITRE III	38
Résultats et Discussion.	38
III.1. Résultats de mélanges Fe-Si	39
III.1.1 Résultats de la granulométrie	39
III.1.2. Morphologie des poudres Fe ₈₅ Si ₁₅	42
III.1.3 Evolution de la structure cristalline	46
III.2. Résultats de mélanges (Fe₈₅Si₁₅)Zn₁₀.....	48
III.2.1 Evolution de la micrographie MEB et l'analyse EDS d'une poudre de (Fe ₈₅ Si ₁₅) _{100-x} Zn _x :	48
III.2.2 Résultat de DRX.....	50
Conclusion :	53
REFERENCES	54
annexe.....	59

Liste des figures :

Figure I 1 : Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques.	7
Figure I 2 : Schéma montrant l'effet de la mécanosynthèse sur les particules et les grains. ...	10
Figure I 3 : Différents types de broyeurs	12
Figure I 4 : Schéma du principe de broyage à haute énergie – Alternance entre déformation plastique, fracture et collage.....	14
Figure I 5 : Diagramme de phases du système binaire FeSi	14
Figure II 1 : (a) Broyeur à mortier de type (retsch RM200), (b) Silicium avant le broyage (c) Silicium récupéré après le broyage	20
Figure II 2 : Broyeur planétaire de type (retsch PM200).....	21
Figure II 3 : Présentation du mouvement de plateau et les jarres du broyeur.....	22
Figure II 4 : les billes et les jarres du broyeur en acier inoxydable	22
Figure II 5 : Le sable et l'éthanol utilisé Pour Le nettoyage.....	23
Figure II 6 : balance électronique	23
Figure II 7 : (a) la poudre après broyage (b) récupérer la poudre et mettre dans boite	26
Figure II 8 : Diffractomètre des rayons X de type panalytical empyrean..... Error! Bookmark not defined.	
Figure II 9 : Placement de poudre sur les ports échantillons. . Error! Bookmark not defined.	
Figure II 10 : Granulomètre laser voie humide de marque Malvern.	30
Figure II 11 : Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus.....	31
Figure II 12 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie).....	32
Figure II 13 : Techniques de dépôt des couches minces.....	33
Figure II 14 : Les substrats utilisés : (a) Al et (b) Al-Mg et verre (c).....	34
Figure II 15 : Nettoyeur à ultrasons de type BIOBLOCK SCIENTIFIC et Becher avec les substrats.....	35
Figure II 16 : Équipement utilisé pour la technique PVD.....	36

Figure II 17 : les porte échantillons.	36
Figure II 18 : la poudre Fe-Si sur le creuse en tungstène.....	37
Figure III 1 : Distribution granulométrique des mélanges Fe ₈₅ Si ₁₅ après 1h, 4h et 10h de Broyage.	39
Figure III 2 : Distribution granulométrique des mélanges Fe ₈₅ Si ₁₅ après 30h, 60h et 80h de	40
Figure III 3 : Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de broyage.	41
Figure III 4 : Evolution du coefficient d'uniformité en fonction de temps.	42
Figure III 5 : Micrographies MEB des poudres Fe ₈₅ Si ₁₅ broyées à 60 h.....	43
Figure III 6 : Analyses EDS des poudres Fe ₈₅ Si ₁₅ broyées à 60 h.....	43
Figure III 7 : Micrographies MEB des poudres Fe ₈₅ Si ₁₅ broyées à 80h.	44
Figure III 8 : Analyses EDS des poudres Fe ₈₅ Si ₁₅ broyées à 80h.....	Error! Bookmark not defined.
Figure III 9 : Diffractogramme de rayons X d'alliage Fe ₈₅ Si ₁₅ en fonction du temps de broyage (60h, 80h).	47
Figure III 10 : Micrographies MEB de poudre (Fe ₈₅ Si ₁₅)Zn ₁₀ broyées à 80h.	49
Figure III 11 : analyse EDS des poudres (Fe ₈₅ Si ₁₅)Zn ₁₀ broyées à 80h.....	49
Figure III 12 : Diffractogramme de rayons X d'alliage (Fe ₈₅ Si ₁₅) Zn ₁₀ en fonction du temps de broyage (80h).....	50
Figure III 13 : Diffractogramme de rayons X d'alliage (Fe ₈₅ Si ₁₅) Zn ₅ en fonction du temps de broyage (80h).....	51

Liste de tableaux :

Tableau I 1: Domaines d'applications par type de nanomatériaux	8
Tableau I 2: Variation de la stœchiométrie dans les différentes phases dans le système Fe-Si.	14
Tableau II 1 : les caractéristiques physiques du fer et du silicium et du zinc.....	19
Tableau II 2 : Les valeurs des éléments Fe, Si et Zn pour les différents alliages les sont illustrées dans le tableau.....	24
Tableau II 3 : Les conditions opératoires employées dans ce travail.	25
Tableau III 1 : Caractéristique des échantillons dans l'analyse granulométrique par laser. ...	40
Tableau III 2 : Surface spécifique des échantillons pendant différent temps de broyage.	41
Tableau III 3 : coefficients d'uniformité en fonction du temps de broyage.	42
Tableau III 4 : analyses EDS des poudres $Fe_{85}Si_{15}$ broyées à 60 h.	44
Tableau III 5 : analyses EDS des poudres $Fe_{85}Si_{15}$ broyées à 80h.	46
Tableau III 6 : Largeur du pic principal et Angle de diffraction pour chaque pic de diffraction de l'échantillon $Fe_{85}Si_{15}$	47
Tableau III 7 : analyse EDS des poudres $(Fe_{85}Si_{15})Zn_{10}$ broyées à 80h.	50

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale :

Le terme nanomètre associé étroitement à la science et la technologie, a été utilisé pour la première fois en 1914 par Richard Adolf Zsigmondy [1]. Le physicien américain et lauréat du prix nobel Richard Feynman a introduit le concept spécifique de la nanotechnologie en 1959 dans son discours lors de la réunion annuelle de l'american physical society. ceci est considéré comme le premier discours universitaire sur la nanotechnologie. il a présenté une conférence intitulée « *There's Plenty of Room at the Bottom* ». durant les dernières décennies vers les années 1990, le progrès technologique a permis à la naissance d'une nouvelle technologie en industrie ; nanotechnologie qui a ouvert de nombreux horizons dans le domaine des sciences des matériaux. cette technologie repose sur la connaissance approfondie et la maîtrise de l'infiniment petit structurant les matériaux dans leurs diversités. les propriétés de la matière à l'échelle macro- ou microscopique inhibe certaines propriétés imprévues à une échelle sub-microscopique. en effet le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en termes de réactivité chimique, de résistance chimique, de résistance mécanique, de conductivité électrique et de fluorescence. l'émergence de la nanotechnologie conduit donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, mécaniques, optiques, etc.) peuvent être modifiées à l'échelle sub-microscopique. l'exemple le plus souvent citée est celui de l'or qui est normalement inactif à l'échelle micrométrique alors qu'il devient un excellent catalyseur de réactions chimiques lorsqu'il prend des dimensions de l'ordre nanométriques. la nanotechnologie touche toutes les grandes familles de matériaux à savoir : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les métalloïdes, etc.

Les nanomatériaux se distinguent généralement par leurs formes définies selon les dimensions structurelles des nano-objets qui les constituent. il existe trois grandes catégories de nanomatériaux, à savoir les nanoparticules à trois dimensions, nanofibres et leurs dérivée à deux dimensions, et les nanofeuilles à une dimension spatiale. les propriétés physiques spécifiques de ces nanomatériaux, sont donc obtenues en structurant, pour édifier des matériaux, par des entités nanométriques d'où le caractère de matériaux nanostructures. parmi ces matériaux nanostructurés, on trouve en général trois familles selon la dimension et la dispersion des nanoparticules qui forme ces matériaux nanostructurés. les agrégats ou les

agglomérats de nanoparticules ou nano-entités. ces derniers peuvent se présenter sous forme individuelle en particules primaires ou sous forme d'agglomérats dont la taille est de l'ordre de 100 nm ou sensiblement supérieure à cette valeur. les nano composites formés globalement ou en partie de nano-objets qui leur attribuent des propriétés améliorées ou spécifiques à la dimension nanométrique. dans les nano composites les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines autres propriétés spécifiques. une autre famille dans les matériaux nanostructures sont les matériaux nanoporeux ayant des pores de taille nanométrique. les matériaux nanostructures sont très attractifs pour l'accroissement technologique futur dans de nombreux domaines d'applications et d'innovation due à leurs propriétés originales [2].

Les propriétés des matériaux nanostructures peuvent être contrôlées précisément d'une manière directe ou indirecte par la manipulation de leurs taille, forme, les conditions de synthèse ou une fonctionnalisation appropriée. deux approches principales sont utilisées pour la synthèse des nanomatériaux : les approches appelées Top-down (descendantes) et les approches appelées Botton-up (ascendantes). dans l'approche descendante, les matériaux sous forme de solide subissent des transformations mécaniques ou physiques pour fractionner le solide en particules fines nanostructures. parmi les méthodes descendantes on peut citer le broyage mécanique à haute énergie, l'ablation au laser, les procédés de pulvérisations et l'électro-explosion, etc. dans l'approche ascendante (Botton-up), les matériaux nanostructures sont fabriqués en s'appuyant sur la manipulation fondamentale des atomes ou des molécules. dans cette méthode, une ségrégation contrôlée des atomes ou des molécules se produit lorsqu'ils sont assemblés en nanostructures souhaitées (gamme de tailles de l'ordre de quelques nanomètres). en général, il existe deux méthodes de base utilisant l'approche ascendante, à savoir la synthèse en phase gazeuse et la formation en phase liquide. certaines des méthodes utilisées dans l'approche ascendante conçoivent l'arc plasma, le processus de dépôt chimique en phase vapeur, la décomposition organométallique, la pyrolyse laser, l'épitaxie par faisceau moléculaire, la méthode sol-gel, la synthèse humide et les techniques d'auto-assemblage.

Dans notre étude nous avons adopté l'approche descendantes en utilisant la technique du broyage mécanique à haute énergie, appelée mécanosynthèse. elle permet, sans passer par la fusion des éléments, de former des composés et ayant une structure selon une nomenclature caractéristique de phases identifiées par des analyses de la structure atomique. l'opération de broyage se déroule à sec ou humide par le biais d'un broyeur à haute énergie équipé de

conteneurs (jarres) contenant la poudre de base et des billes en matériaux plus dur que les constituants du mélange a élaboré. les composés synthétisés par mécano-synthèse subissent une succession de traitement mécanique à l'état solide et en poudre impliquant des collisions qui engendrent un soudage à froid, une fracturation et un re-soudage répétés de particules de poudre mélangées dans un broyeur à billes à haute énergie pour produire un matériau homogène. la mécano-synthèse développé à l'origine pour produire des superalliages à base de nickel et de fer renforcés par dispersion d'oxyde pour des applications dans l'industrie aérospatiale. elle est devenue récemment capable de synthétiser une variété de phases d'alliage à l'équilibre et hors équilibre à partir de poudres élémentaires ou de mélanges de poudres pré-alliées. Les phases hors équilibre synthétisées comprennent des solutions solides sursaturées, des phases cristallines et quasi-cristallines métastables, des nanostructures et des alliages amorphes.

Dans la présente étude nous avons choisi de mettre en œuvre la synthèse de deux matériaux à base de Fe-Si et Fe-Si-Zn. nous sommes intéressés à l'élaboration des alliages sous des poudres nanostructurés Fe₈₅ Si₁₅ ensuite on ajoute le zinc à ces alliages.

L'objectif porte sur la préparation d'un mélange de poudre nanostructurés à base de Fe, Si et Zn en utilisant un procédé de broyage mécanique. les poudres nanométriques obtenues sont déposées sur différents substrats par la technique PVD (évaporation-condensation) afin d'avoir des couches minces à base de Fe-Si et Fe-Si-Zn.

Pour cette étude nous avons utilisé différentes méthodes de caractérisation à savoir : la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer les caractérisations structurales des alliages. La microscopie électronique à balayage (MEB) qui donne la morphologie de la poudre broyée. La granulométrie pour mesures de la taille des particules.

Le mémoire est structuré en une introduction générale et trois chapitres :

- Dans Le premier chapitre on a présenté les généralités sur les nanomatériaux et la mécanosynthèse .
- Le second chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales D'élaboration et de caractérisation utilisées.
- Le troisième chapitre est résultat discussions de travail à savoir la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage et la granulométrie.

- Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Généralités sur les nanomatériaux

I.1 - Matériaux nanostructurés

I.1-1 Introduction

Les matériaux nanométriques ou (nanostructures) sont particulièrement attractifs en raison de leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques contrairement au matériau. depuis plusieurs années, grâce à ses propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs et industrielles, du point de vue théorique et expérimental [3].

I.1-2 La définition de nanomatériaux :

Les nanomatériaux sont des matériaux composés pour tout ou en partie de nano-particules (Présentant une dimension entre 1 et 100 nm) leur conférant des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique [4].

I.1-3 Les différentes familles de nanomatériaux :

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux : les nanoobjets et les matériaux nanostructures.

I.1-3-a- Les nano-objets

Ce sont des matériaux possédant une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique qui est défini comme un spectre de dimensions comprises entre 1 nm et 100 nm. parmi les nano-objets il est possible de différencier trois catégories :

- Les nanoparticules ont des dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique.
- Les nanofibres et nanotubes sont des structures tubulaires en deux dimensions, à une échelle nanométrique et une troisième dimension significativement supérieure tels que les nanotubes de carbone qui se caractérisent par une section allant de 1 jusqu'à quelques dizaines de nanomètres et une longueur situant entre 500 et 10000 nm.
- Les nano-feuillets et nano-plaquettes désignent des nano-objets à une seule dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures.

I.1-3-b- Les matériaux nanostructures :

Ce sont des matériaux qui présentent des structures internes ou des surfaces à l'échelle nanométrique. Parmi ces matériaux, on peut distinguer plusieurs familles :

- Les agrégats et agglomérats de nano-objet : les nano-objets peuvent se présenter sous forme de particules primaires ou sous forme de particules faiblement liées (agglomérats) ou fortement liés (agrégats). leur taille est supérieure à 100 nm.
- Les nano composites sont des matériaux constitués partiellement ou totalement de nano-objets, l'incorporation de ces nano-objets dans une matrice ou sur une surface peut modifier les propriétés des matériaux (propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc.).
- Les matériaux nanoporeux désignent essentiellement les matériaux qui ont des pores de l'ordre de nanomètre.

I.1-4 Classification des nanomatériaux

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins (figure I.1) [5].

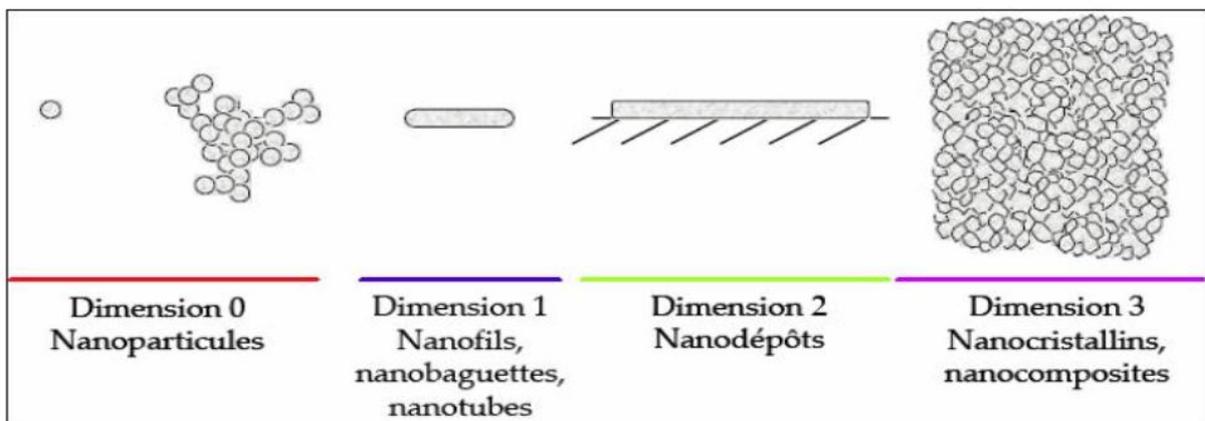


Figure I 1 : Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques. [5].

- a) **Matériaux de dimension 0** : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques,
- b) **Matériaux de dimension 1** : matériaux sous forme de nano fils ou de nanotubes,
- c) **Matériaux de dimension 2** : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique,

d) Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.

I.1-5 Propriétés des nanomatériaux :

La réduction de la taille de cristallites à l'échelle nanométrique associée à la présence d'une fraction importante des atomes dans les joints de grains confère aux nanomatériaux des propriétés physiques, mécaniques et magnétiques modifiées et souvent améliorées par rapport à celles des matériaux de taille de grains conventionnelle.

I.1-6 Domaines d'application des nanomatériaux :

Les applications des nanomatériaux sont nombreuses et sont décrites ci-dessous d'après le rapport intitulé « Étude prospective des nanomatériaux », réalisé par la société française développement & conseil (2004) [6].

Le Tableau I 1, présente des exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important :

Tableau I 1: Domaines d'applications par type de nanomatériaux. [6].

Nano céramiques	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux composites structuraux ; • Composants anti-UV ; • Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la micro électronique ; • Applications photo catalytiques ;
Nano métalliques	<ul style="list-style-type: none"> • Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse • Couches conductrices des écrans ; • Les capteurs ou encore les matériaux énergétiques ;
Nanoporeux	<ul style="list-style-type: none"> • Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse ; • Domaine biomédical pour les applications de type vectorisation ou encore implants ;
Nanotubes	<ul style="list-style-type: none"> • Nano composites conducteurs électriques ; • Matériaux structuraux ; • Les nanotubes mono feuillets pour des applications dans le domaine de l'électronique, les écrans ;

<p>Nanomatériaux massifs</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Revêtements durs ; • Composants structuraux pour l'industrie aéronautique, l'automobile, les conduites pour les industries pétrolières et gazières, le domaine sportif ou encore le secteur anticorrosion;
<p>Dendrimères</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Domaine médical (administration de médicaments, détection rapide) ; • Domaine cosmétique ;
<p>Quanta Dots</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Applications optoélectroniques (écrans) ; • Cellules photovoltaïques ; • Encres et peintures pour applications de type marquage anti Contrefaçon Fullerènes Secteurs du sport (nano composites) et des cosmétiques ;
<p>Nano fils</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Applications dans les couches conductrices des écrans ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques ;

I.2- La Mécanosynthèse :

I.2-1 Introduction :

La mécanosynthèse ("Mechanical Alloying") est un terme général pour définir un procédé d'élaboration à l'état solide d'alliages pulvérulents par des chocs mécaniques. née aux États-Unis vers les années 1970, cette technique est initialement développée par Benjamin pour l'élaboration de composites à fines dispersions d'oxydes réparties dans une matrice métallique, [7]. composites à structures résistantes à haute température destinés à l'aéronautique. La mécanosynthèse est maintenant un procédé d'élaboration de toutes sortes de composés intermétalliques, semi-métalliques, nitrures (de composés ioniques et de composites et de façon générale, un moyen d'étude de réactions à l'état solide (figure I 1). le broyage peut aussi être utilisé comme moyen d'activation de certaines réactions ou formations de composés [7]

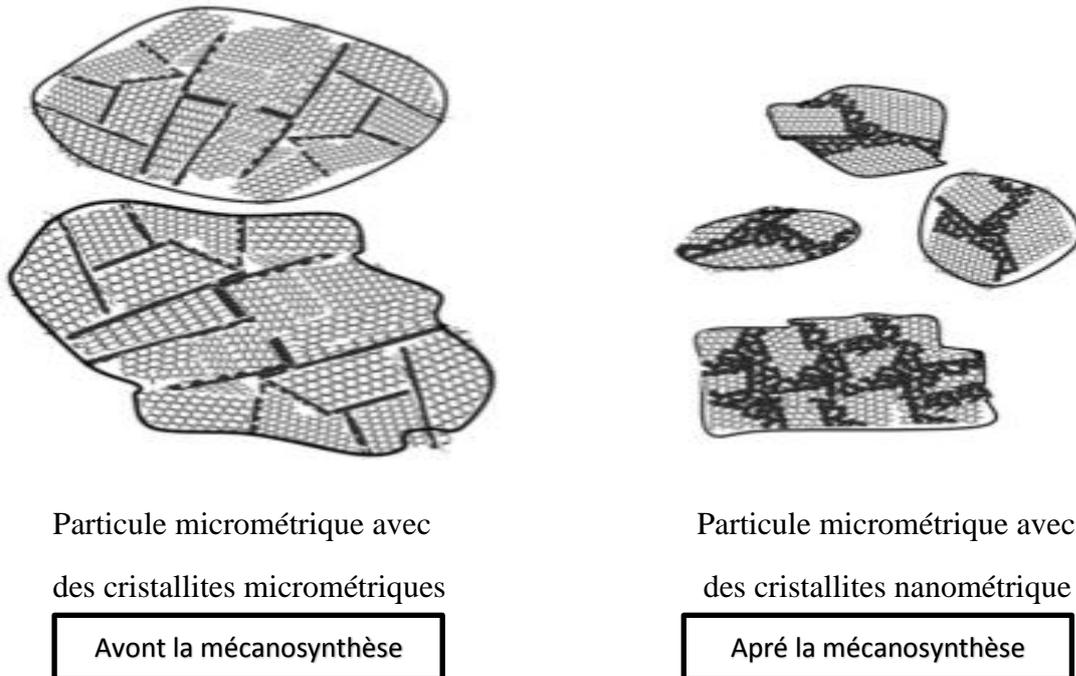


Figure I 2 : Schéma montrant l'effet de la mécanosynthèse sur les particules et les grains. [8]

I.2.2. Différents types de broyeurs utilisés :

Il existe différents types de broyeurs qui peuvent être utilisés pour faire un broyage classique ou à très haute énergie [9]. nous avons choisi d'énumérer les plus communément utilisés.

a) Broyeur Attriteur ou à Friction :

L'attriteur a été le premier broyeur utilisé par Benjamin [10] pour obtenir des alliages mécaniques par broyage. dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant, la capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie entre 10kg et 50 kg, la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 250 tr/min (voir Figure 1.3 a).

b) Broyeur Horizontal :

Dans ce type de broyeur, la poudre et les billes (ou des barreaux) sont placées dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre. le broyeur horizontal permet de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre d'une tonne. cependant, il est bien plus adapté à la production industrielle qu'en recherche et développement. le cylindre tourne autour de son axe horizontal. les effets combinés de la force centrifuge induite par cette rotation et de la gravité entraînent la montée et la descente des billes (barreaux) sur les particules de poudre. Pour effectuer un broyage à très haute énergie avec un broyeur horizontal, il faut augmenter la durée de broyage. une étude sur ce sujet, menée en 1993 par Yamada et Koch [11] ont montré que 20 minutes de broyage avec un broyeur vibrant SPEX étaient équivalentes à 20 heures de broyage avec un attriteur (à faible énergie de broyage) et à quelques jours avec un broyeur horizontal (voir Figure 1.3 b).

c) Broyeur à vibration ou vibratoire (vibratory mill) :

Le broyeur vibratoire est constitué d'un bol soumis à un mouvement de vibration à très haute fréquence. parmi ces types de broyeurs, on peut distinguer ceux qui ont un seul axe de vibration et qui contiennent en général une seule bille de broyage, et ceux qui vibrent à haute fréquence selon les 3 axes. Il existe plusieurs modèles commercialisés comme fritsch (pulvérisent 0 ou pulvérisent 23), Spex 8000 M Shaker mill (voir Figure 1.3 d1,2).

d) Broyeur planétaire :

Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement planétaire de ses jarres. les jarres, dans lesquelles on met les billes sont fixées sur des supports tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant. les jarres de rayon r tournent avec une vitesse angulaire α , le plateau de rayon

R tourne avec une vitesse angulaire Ω . dans ce type de broyeur, la vitesse angulaire du plateau est opposée à celle des jarres. pour le broyeur planétaire, il existe 2 modes de broyage : par mode choc (impact) et par mode friction [12]. dans le mode par friction, la poudre est piégée entre billes-parois ou billes-billes qui exercent sur elle des forces tangentielles et des forces normales, induisant une réduction de la friction progressive de la surface de ses grains. pour le mode par choc, les grains entrent en collision avec la paroi dont la cinétique est élevée et subit une fragmentation (voir Figure 1.3 c).

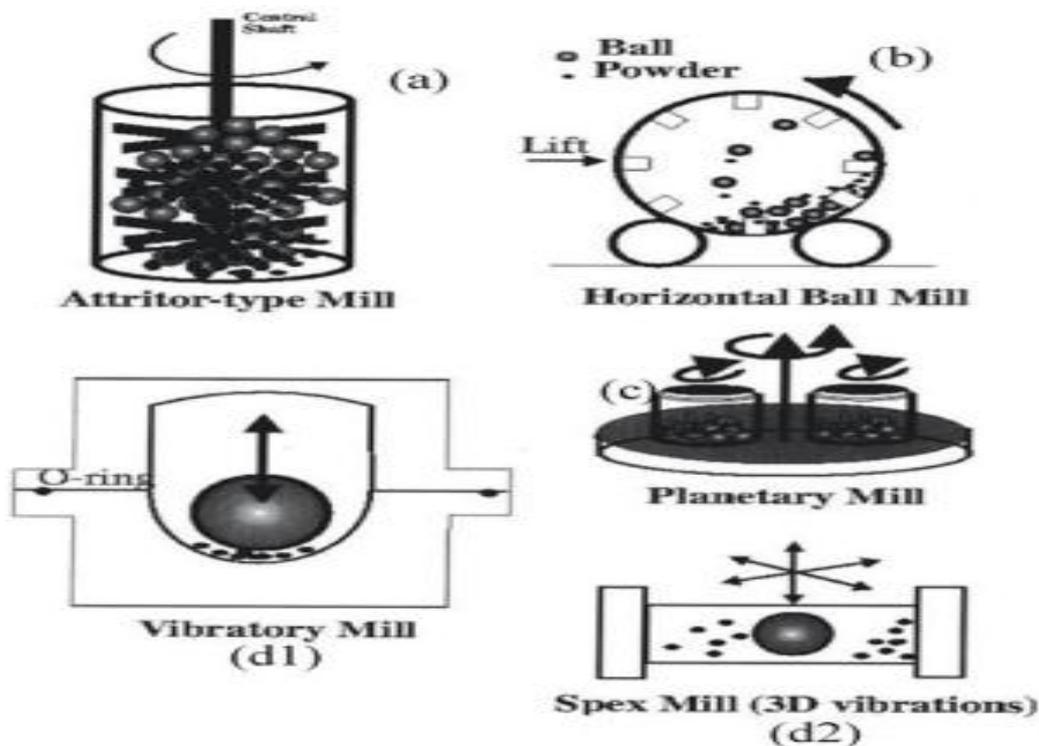


Figure I 3 : Différents types de broyeurs [13].

I.2.3. Différents procédés de mécanosynthèse :

La mécanosynthèse a été utilisée la première fois dans les années 60, par John Benjamin [14] pour produire des superalliages à base de nickel et de fer par dispersion d'oxyde renforcée (oxide dispersion strengthened (ODS)) pour une application dans le domaine de l'aérospatial [14], ce procédé appelé procédé de première génération [10]. par la suite le procédé de la mécanosynthèse s'est développé et amélioré avec le temps. on peut distinguer trois procédés de mécanosynthèse [14] :

I.2.3.1- Mécanosynthèse directe :

Elle consiste à faire de l'activation mécanique d'une ou plusieurs poudres pour une durée déterminée (courte ou longue durée) jusqu'à l'obtention de produit fini. le procédé ODS fait partie de la mécanosynthèse directe.

I.2.3.2- Mécanosynthèse indirecte :

Une technique fait coupler entre l'activation mécanique (en générale en courte durée) et un autre procédé.

I.2.4. Principe de la mécanosynthèse :

La technique de mécanosynthèse consiste à mettre du 'solide –solide' (en générale sous forme de poudre), 'solide-liquide' ou 'solide –gaz', et les outils de broyage (billes ou tiges d'acier ou de tungstène) dans un récipient en acier (ou autres) inoxydable scellé (le scellage peut être effectué sous différents milieux gazeux : air, argon, etc.) et broyé pendant une durée déterminée. Lors du broyage, les particules de poudre peuvent être piégées entre 2 billes ou entre une bille et les parois d'une jarre, et grâce à l'énergie apportée par le broyeur, les particules sont soudées entre elles, fracturées et ressoudées à plusieurs reprises (Figure I 4) [15]. dans le cas d'un mélange de 2 ou plusieurs produits, lors du broyage, ces dernières vont se mélanger et se lier entre elles pour produire un produit fini sous forme d'une poudre. ce processus peut être divisé en 3 étapes : dans la première étape, les particules se réarrangent et se remplissent, les particules glissent les unes sur les autres avec un minimum de déformation et de fractures, ce qui induit à une réduction de la taille des particules ainsi la modification de leurs formes.

Dans la seconde étape, des déformations élastiques et plastiques sont appliquées sur les particules. durant cette phase, le phénomène de collage (soudage à froid) est le plus observé, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des particules de poudre à cause de leur agglomération. il est à noter que dans le processus de la mécanosynthèse la température peut atteindre entre 60°C et 300 °C en fonction des matériaux broyés [16]. néanmoins le collage ou le soudage est appelé « soudage à froid » ne pourra pas dépasser les 1000 °C, c'est pour cela, qu'on ne peut pas parler d'un soudage à chaud.

Dans la dernière étape, les particules sont fracturées, ce qui entraîne une déformation supplémentaire et/ou une fragmentation des particules, ce qui a pour conséquence de réduire la taille des particules.

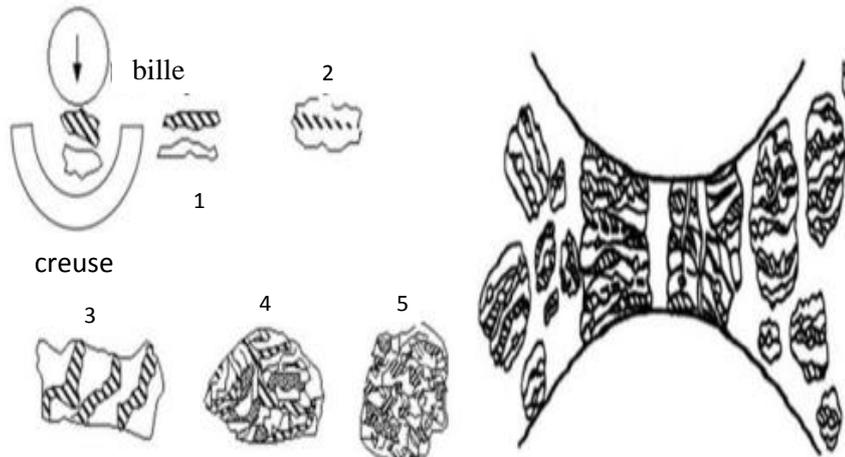


Figure I 4 : Schéma du principe de broyage à haute énergie – Alternance entre déformation plastique, fracture et collage [13].

I.2-5 Le système binaire Fe-Si :

La figure I 5 représente le diagramme de phase du système binaire Fe-Si

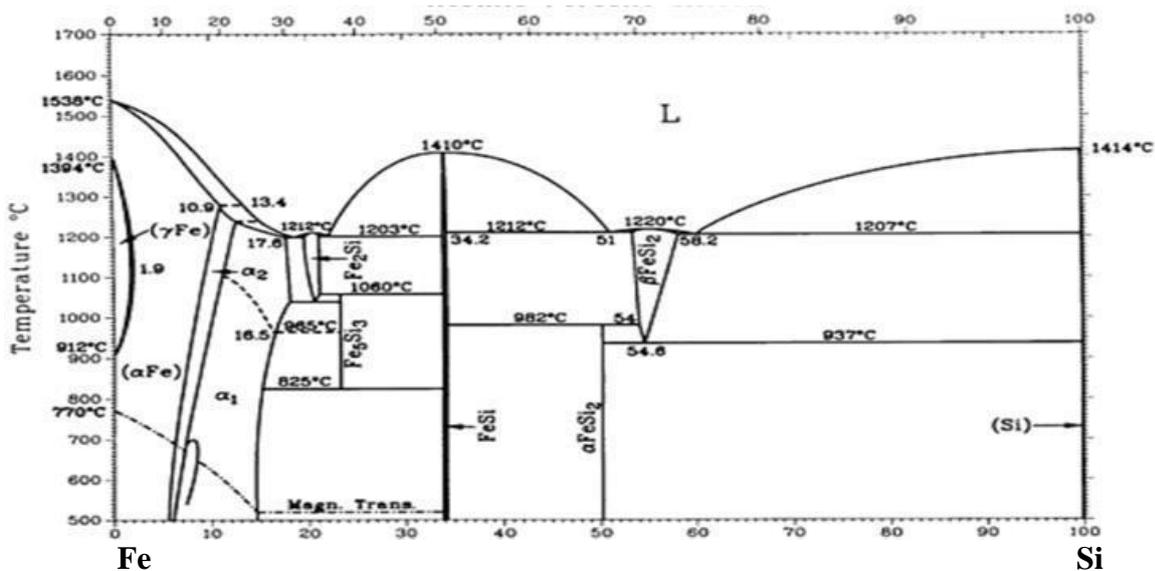


Figure I 5 : Diagramme de phases du système binaire FeSi [18].

Tableau I 2: variation de la stœchiométrie dans les différentes phases dans le système Fe-Si [19].

Phase	Composition en poids %	Groupe d'espace
(γ) Fe	0 à 10.9	<i>Fm3m</i>
(α) Fe	0 to 1.63	<i>Im3m</i>
α_2	~5 à 12	<i>Pm3m</i>
α_1	~5 à 18	<i>Fm3m</i>
Fe ₂ Si	~ 20.1	<i>P3m1</i>
Fe ₅ Si ₃	23.2	<i>P6₃/mcm</i>
FeSi	~ 34	<i>P2₁3</i>
(B)FeSi ₂	53.4 à 58.2	<i>P4/mmm</i>
(α)FeSi ₂	50.2	<i>Cmca</i>
(Si)	100	<i>Fd3m</i>

Le diagramme de phase correspondant à la figure I.5 est assez complexe, il présente une phase riche en silicium, deux phases riches en fer et une phase mono siliciure (FeSi). Nous pouvons compter pas moins de dix phases pour le diagramme de Fe-Si, dont quatre sont stables à la température ambiante (Fe₂Si, Fe₅Si₃, FeSi, FeSi₂).

On note aussi la présence des phases en équilibre :

-La phase liquide L.

-La Solution solide finale Si.

-La solution solide finale qui représente la phase allotropique Fe de type α et δ

1-La phase cubique centré α qui est stable en dessous 910° avec un maximum de solubilité 1.36% de Si.

2-La phase cubique faces centrées δ qui est stable dans l'intervalle de température [910°- 1392°] avec un maximum de solubilité 10.9% de Si.

I.2.6. Diagramme de phases Ternaire FeSiZn

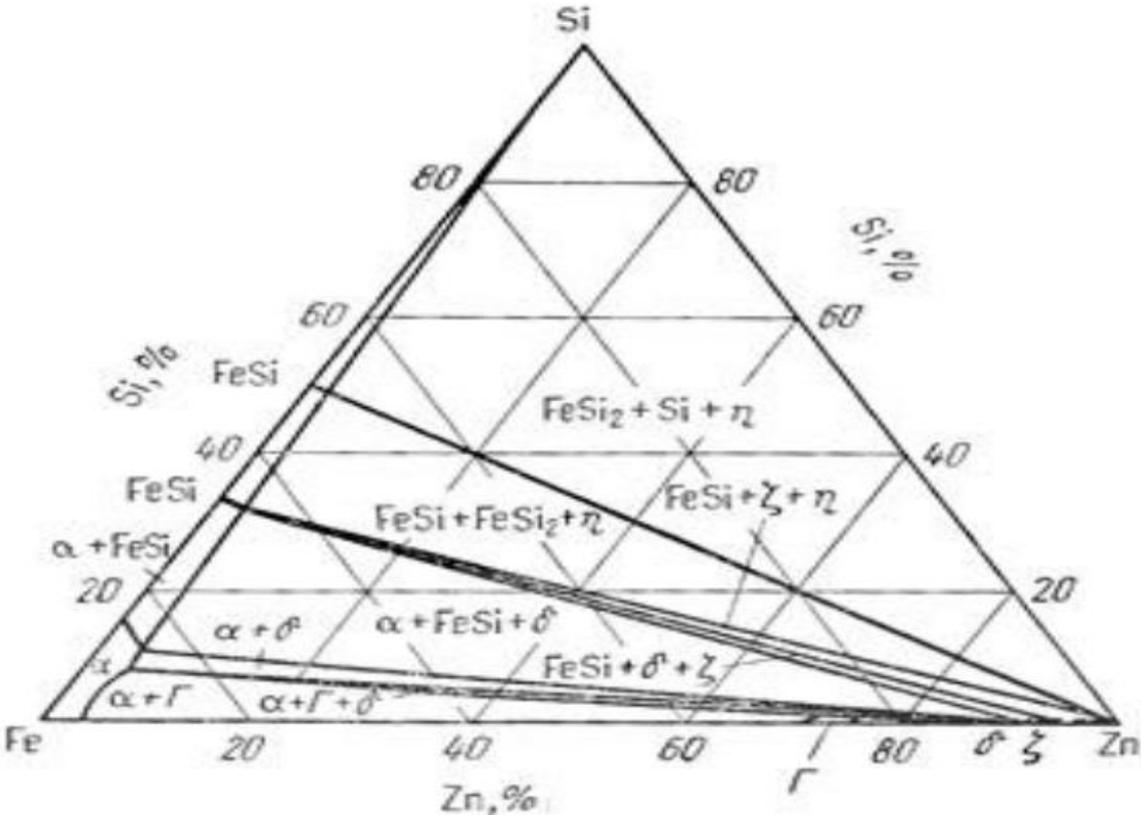


Figure I 6 : Diagramme de phases Ternaire FeSiZn [19].

Chapitre II

Elaboration et caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on a fait une étude sur les éléments constituant le mélange de poudre utilisé pour la production de l'alliage Fe-Si-Zn. par la suite nous avons entamé une étude sur les techniques d'élaboration et caractérisation utilisées. pour l'élaboration des échantillons nous avons réalisé des mélanges de Fe, Si et Zn par la technique de la mécanosynthèse à des différents temps de broyage. l'étude structurale de la poudre obtenue durant le broyage a été caractérisée par le diffractomètre de la diffraction à rayons X. la morphologie, la forme et la taille des particules a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage et granulométrie laser permet la mesure de la taille des particules.

II.2. Poudres de base

II.2.1. La poudre de fer :

Le fer est un élément chimique avec le symbole Fe et le numéro atomique 26. il appartient aux éléments de sous-niveau d et est situé au sommet des éléments du huitième groupe dans le tableau périodique. il est chimiquement classé parmi les métaux de transition. en termes de masse, le fer occupe la première place en termes d'abondance d'éléments chimiques dans la terre (32,1%).

La poudre de Fer est une poudre commerciale fabriquée par SIGMA-ALDRICH (Allemagne), elle présente une pureté de 97%. Sa taille est $<10 \mu\text{m}$.

II.2.2. Le Silicium :

Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14, de symbole Si. ce métalloïde tétravalent appartient au groupe 14 du tableau périodique. c'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, soit 25,7 % de sa masse [20], mais il n'est comparativement présent qu'en relativement faible quantité dans la matière constituant le vivant. il n'existe pas dans la nature à l'état de corps simple, mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), d'origine biogénique (fabriqué par un organisme vivant comme les diatomées ou les radiolaires), on le trouve sous forme de silice amorphe (dans le sable), ou d'origine lithogénique lorsqu'il est sous la forme de silice minérale (le quartz, la cristobalite, etc.)

Dans notre étude, nous avons utilisé du silicium pur (pureté 99%) comme le montre la figure.

II.1. (b), obtenus à partir des lingots de siliciums fabriqués dans le centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE).

II.2.3 le zinc :

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn, et il se situe dans le tableau périodique parmi les éléments de la première série dans les métaux de transition, et c'est un des éléments importants pour ses nombreuses utilisations.

Le zinc est le vingt-quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre et possède des isotopes stables 5. les principaux minerais de zinc sont la sphalérite, le sulfure de zinc (ZnS).

La poudre de zinc est une poudre commerciale fabriquée par SIGMA-ALDRICH (Allemagne), elle présente une pureté de 98%. sa taille est $<10 \mu\text{m}$.

II 3 les caractéristiques physiques du fer et du silicium et du zinc :

Tableau II 1 : les caractéristiques physiques du fer et du silicium et du zinc.

Elément	Fe	SI	Zn
Numéro atomique	26	14	30
Masse atomique (g/mol)	55,845	28,085	65,38
Structure Electronique	[Ar] $3d^5 4s^2$	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$
Masse volumique (g/cm ³)	7,874	2,33	7,13
Structure cristallographique	α (CC), γ (CFC),	Cubique diamant	Cristallin hexagonal
Rayon α (Å°)	1,27	1,1	1,34
Température de Fusion (°C)	1535	1414	787,15
Dilatation à 20°C 10^{-6}	12	3,2	2,2

Résistivité à 20°C $\Omega.m$	10	$2,4. 10^3$	6
Etat magnétique	Ferromagnétique	Solide diamagnétique	Antimagnétique
Couleur	Blanc argenté	Gris foncé	Gris clair

II 4. Technique d'élaboration

II 4.1 La mécanosynthèse de l'alliage Fe-Si et Fe-Si-Zn

Nous avons réalisé l'étude de la mécanosynthèse de l'alliage $Fe_{85}Si_{15}$ et $(Fe_{85}Si_{15})_{100-x}Zn_x$ en fonction du temps de broyage, la masse de poudre utilisée est de 20g par jarre. la structure a été étudiée après différentes durées de broyage (1h, 4h, 10h, 30h, 60h, 80h)

II.4.2 Les conditions d'élaboration

II.4.2.1 broyeur à mortier

Afin d'obtenir une taille de silicium inférieure à $10\mu m$ nous avons utilisé broyeur à mortier de type (retsh RM 200) avec un temps de broyage de 13 minutes (Figure II.1)



(a)

(b)

(c)

Figure II 1 : (a) Broyeur à mortier de type (retsch RM200), (b) Silicium avant le broyage
(c) Silicium récupéré après le broyage

II.4.2.1.1 Principe de fonctionnement

Le broyeur à mortier RM 200 broie et triture par pression et friction. la matière de broyage est conduite par un racloir entre le mortier et le pilon dans le mortier tournant. ce guidage forcé garantit que toute la quantité chargée sera soumise en permanence au processus de broyage et de trituration et qu'elle y soit aussi mélangée intensivement. le pilon est disposé en quinconce par rapport au mortier ; par le contact avec le mortier en rotation et/ou la matière de broyage, il le suit automatiquement. le poids même du pilon et la pression de ressort réglable agissant sur son arbre génèrent la pression de broyage. [21]

II.4.2.2 Broyeur planétaire PM 200

Un broyeur planétaire de type (retsch PM 200) (Figure II.2) est un broyeur à haute énergie qui produit des poudres ultrafines. son principe repose sur la rotation d'un plateau sur lequel se trouvent deux jarres, chaque jarre (l'un par rapport à l'autre) tournant sur lui-même dans des sens opposés, (Figure II.2).

II.4.2.2.1 Principe de fonctionnement

Le bol de broyage est disposé de manière excentrique sur la roue solaire du broyeur planétaire à boulets. le sens de rotation de la roue solaire est opposé à celui du bol de broyage dans un rapport de 1 :

Les billes de broyage situées dans le bol sont soumises à une déviation provoquée par le mouvement de rotation superposé, qui est responsable de la force de coriolis. la différence de vitesse entre la bille et le bol de broyage se traduit par l'interaction entre l'impact et le frottement, libérant une énergie dynamique importante. la combinaison de ces forces se traduit par le degré de broyage efficace du broyeur planétaire à billes. [22]



Figure II 2 : Broyeur planétaire de type (retsch PM200)

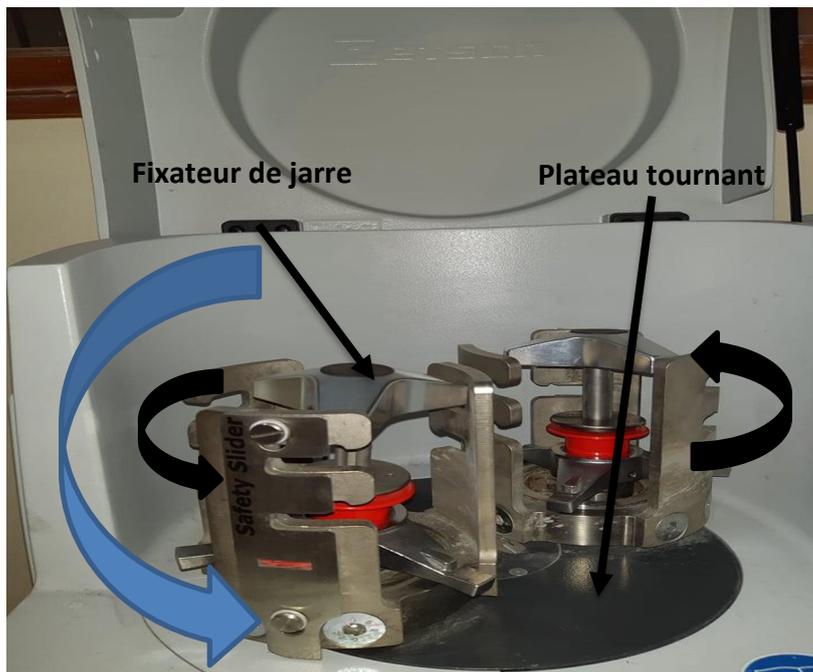


Figure II 3 : Présentation du mouvement de plateau et les jarres du broyeur ;

II.4.2.2.2 les billes et les jarres du broyeur

Broyeur planétaire de type (retsh PM 200) équipé de deux jarres en acier inoxydable d'une capacité de 250 ml pour chacune. nous avons utilisé 21 billes également en acier inoxydable de 11 mm de diamètre. (**Figure II 4**).

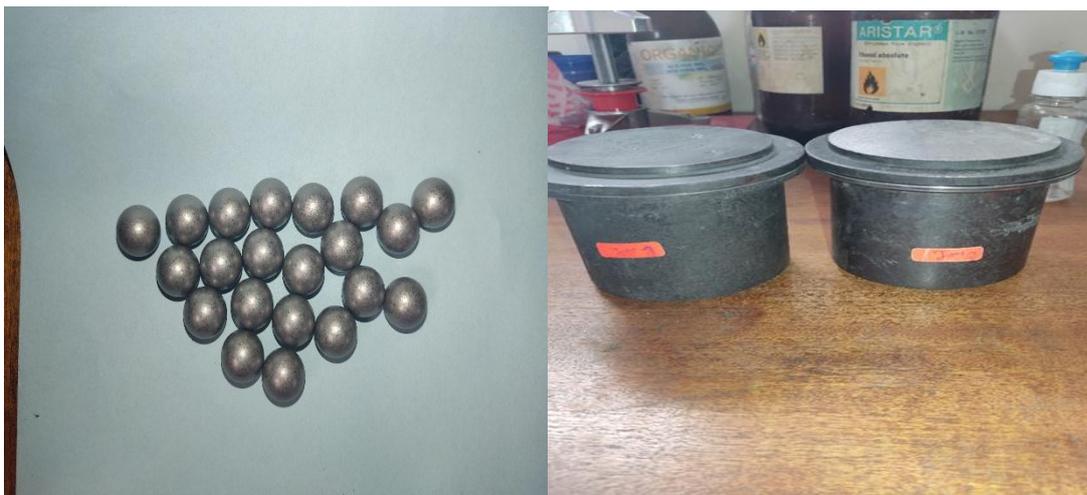


Figure II 4 : les billes et les jarres du broyeur en acier inoxydable.

II.4.2.3 Nettoyage

Avant de commencer à travailler, nous devons nettoyer le matériel utilisé tels que les jarres et les billes pour éviter toute contamination dans notre expérience. utiliser l'éthanol ou de l'acétone pour nettoyer bien les jarres, par contre le nettoyage des billes a été effectués à l'aide du sable verser dans les jarres et broyer pendant 1h avec une vitesse de 200 tr/mn, on enlève le sable du jarre et met l'éthanol avec les billes dans les jarres.



Figure II 5 : Le sable et l'éthanol utilisé pour le nettoyage

II.4.2.4 Préparation de mélanges de poudre

Dans cette partie on a utilisé une balance commerciale pour peser les jarres et une balance électronique pour peser les billes et la poudre (**Figure II 6**).



Figure II 6 : balance électronique.

Poids d'une jarre est 2414g

Poids d'une bille est 5.425g,

Nous avons utilisé 21 billes donc le poids est 113.925g

a) Mélanges massique de poudre Fe Si :

Poids de mélange Fe_{85%}Si_{15%} est 20g

Pour le poids de Si :

20g → 100%

X → 15% X= 3g

Pour le poids de Fe :

20g → 100%

X → 85% X= 17g

Le poids total des jarres + billes + poudre = 2548g

Nous avons pesé plusieurs échantillons selon le temps de broyage utilisé.

b) Mélanges massique de poudre Fe Si Zn :

Le pourcentage des éléments Fe, Si et Zn dans les alliages (Fe₈₅Si₁₅)_{100-x}Zn_x. Ont été calculé comme suit :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe} = 0.85 \cdot (20 - x). \\ \text{Si} = 0.15 \cdot (20 - x). \\ \text{Zn} = x \end{array} \right\} \text{Fe} + \text{Si} + \text{Zn} = 100\%$$

Poids de mélange (Fe₈₅Si₁₅)_{100-x}Zn_x est 20g

Tableau II 2 : Les valeurs des éléments Fe, Si et Zn pour les différents alliages les sont illustrées dans le tableau.

Échantillon	Fe	Si	Zn
(Fe ₈₅ Si ₁₅) Zn ₁₀	15.3g	2.7g	2g
(Fe ₈₅ Si ₁₅) Zn ₅	16.15g	2.85g	1g

II.4.3 La manipulation

Les conditions opératoires employées dans ce travail sont regroupées dans le tableau II. 3 ci-dessous.

Tableau II 3 : Les conditions opératoires employées dans ce travail.

Le rapport M poudres / M billes	5.69
Masse de la poudre	20 g
Vitesse de rotation (tr/mn)	250 tr/mn
Temps de broyage (h)	(1-4-10-30-60-80) h
Intervalle de Temps (mn)	20 mn
Temps de pause (break time) (mn)	10 mn
Fracture massique	Fe ₈₅ Si ₁₅ _ (Fe ₈₅ Si ₁₅)Zn ₁₀ _ (Fe ₈₅ Si ₁₅)Zn ₅

Afin de calculer avec précision le temps de broyage, en tenant compte du temps de repos, nous avons effectué le processus suivant :

1 h \longrightarrow 1.5 h (1h de broyage et 30min de pause)

4 h \longrightarrow 6 h

10 h \longrightarrow 15 h

30 h \longrightarrow 45 h

60 h \longrightarrow 90 h

80 h \longrightarrow 120 h

Au début, nous mettons la poudre pendant une heure selon les paramètres indiqués dans un tableau et un ordre séquentiel des temps (1h, 4h, 10h, 30h, 60h, 80h) jusqu'à ce que nous atteignons 80 heures et à chaque fois nous récupérons la poudre et la mettons dans des boîtes spéciales.



Figure II 7 : (a) la poudre après broyage (b) récupérer la poudre et mettre dans boîte

Afin de nettoyer les jarres et le lieu du travail.

Remarque :

Nous avons utilisé des gants, des masques et un tablier comme éléments de protection. il n'y a pas assez de temps pour 80 heures dans le broyeur, donc le temps doit être divisé et redémarrer le broyeur jusqu'à ce que le temps requis soit terminé broyeur sensible. toute différence de poids entre les jarres conduit au broyeur ne fonctionne pas.

II.5 Techniques de caractérisation

II.5.1 La diffraction des rayons X (DRX) :

II.5.1.1 Introduction

La Diffraction des Rayons X (DRX ou XRD) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques qui composent un matériau, elle donne des informations sur les structures, les orientations privilégiées du cristal et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne des grains, la cristallinité, les tensions internes et les défauts des cristaux dans le matériau.

Dans notre étude nous avons utilisé un diffractomètre des rayons X de la marque panalytical empyrean. (Figure II.8).



Figure II 8 : Diffractomètre des rayons X de type panalytical empyrean.



Figure II 9 : Placement de poudre sur les ports échantillons.

II.5.1.2 Principe de la diffraction des rayons X loi de Bragg

Quand un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ tombe sur un cristal, les rayons X sont diffusés (réfléchis) dans toutes les directions de l'espace par les plans réticulaires du cristal, mais l'intensité du faisceau réfléchi n'est pas négligeable que lorsqu'il y a satisfaction de la loi de Bragg [23] :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3)$$

Avec

d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques .

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n = ordre de réflexion (nombre entier)

λ = longueur d'onde des rayons X.

II.5.1.3 Mesure de la taille des grains

Pour la mesure de la taille des grains utilisée une méthode de Williamson- Hall,

La taille de la cristallite, D , a été calculée à l'aide du Scherrer Eq. (4)

$$D = K\lambda\beta(2\theta)\cos\theta \quad (4)$$

où $\beta(2\theta)$ est la pleine largeur à la moitié maximale du pic et K est une constante liée à la forme cristalline prise pour avoir une valeur de 0,94 [35].

La densité de dislocation a été calculée à l'aide de Eq. (5)

$$\delta=1/D^2 \quad (5)$$

L'analyse de Williamson-Hall (W-H) nous permet de déterminer les contributions à l'élargissement des pics XRD. L'analyse W-H a été réalisée en supposant le modèle de déformation uniforme (UDM). Dans ce modèle, les contributions individuelles à l'élargissement du pic sont exprimées comme suit :

$$\beta_{hkl}=\beta_S+\beta_D \quad (6)$$

où β_{hkl} est la pleine largeur à la moitié maximale (FWHM) d'un pic. β_D est le FWHM correspondant à la taille finie des cristallites qui est donnée par l'équation de Scherrer (4), et β_S est le FWHM dû à la déformation induite (ϵ) donnée par la formule de Wilson [24].

$$\beta_S=4\epsilon\tan\theta \quad (7)$$

On suppose que la déformation est uniforme dans toute la direction cristallographique. En utilisant (4), (6) et (7), l'équation de Williamson-Hall est donnée par

$$\beta_{hkl}\cos\theta=K\lambda D+4\epsilon\sin\theta \quad (8)$$

En traçant $\beta_{hkl}\cos\theta$ contre $4\sin\theta$

la taille et la souche moyennes des cristallites ont été estimées comme suit :

$$D=K\lambda c \quad (9)$$

Et ϵ = pente où c est l'ordonnée à l'origine sur l'axe vertical

Où :

β : Largeur du pic principal à mi-hauteur

θ : Angle de diffraction,

λ : Longueur d'onde de rayonnement X utilisé = 1,54 Å).

II.5.1.4 Principe de fonctionnement

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

II.5.2 Granulométrie laser

Nous avons utilisé le granulomètre laser voie humide de marque Malvern et de type Mastersizer 2000 (**figure II 10**). cet équipement nous permet de mesurer la distribution granulométrique (volume et nombre) d'échantillons sous forme de poudre. selon son principe, la méthode est adaptée à des particules quasi sphériques dont les propriétés optiques (indice de réfraction et indice d'absorption) sont connues.

Les mesures granulométriques ne peuvent être effectuées que si la poudre en question est exempte d'agrégats. par conséquent, les liquides et les dispersants doivent être adaptés à la poudre analysée. bicher doit être nettoyé après chaque utilisation pour éviter toute contamination.

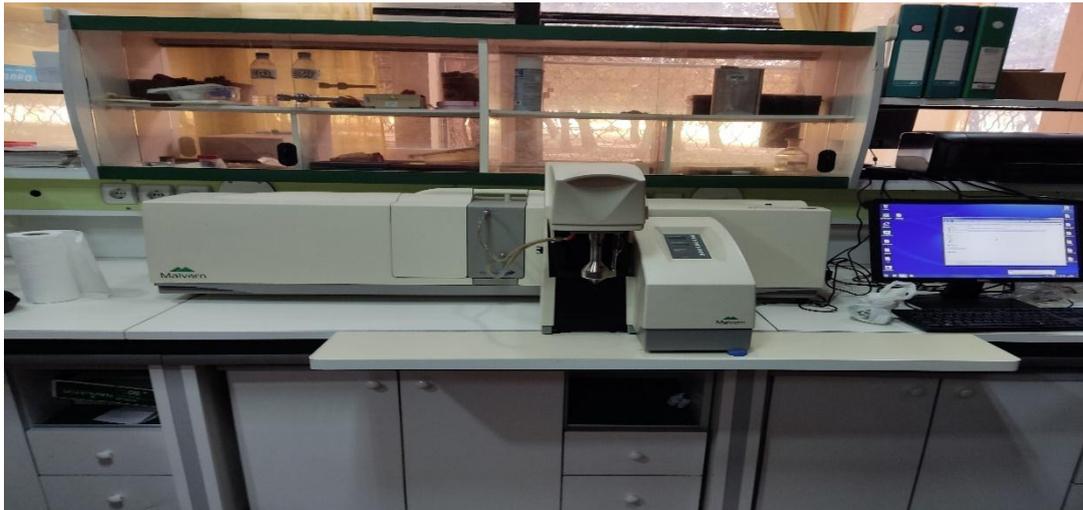


Figure II 10 : Granulomètre laser voie humide de marque Malvern.

II.5.2.1 Introduction

La mesure de la taille des particules par diffusion laser est une technique de mesure indirecte utilisée pour déterminer la taille des particules de matériaux très fins. nous parlons de matériaux dont la taille ne mesure que quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres. Les granulomètres laser, tels que ceux que nous trouverez, sont principalement utilisés dans les industries qui traitent des matériaux à grains fins ou en poudre. cependant, il n'est pas rare d'en trouver dans les laboratoires et les centres médicaux. en fait, ces appareils à la pointe de la technologie peuvent mesurer avec précision des matériaux dont les dimensions sont comprises entre $0,01 \mu$ et $3500 \mu\text{m}$. [24]

II.5.2.2 Principe de fonctionnement

La granulométrie laser fonctionne sur le principe de la diffraction et de la diffusion des particules frappées par le faisceau lumineux. les particules traversent un rayon fixe, et chaque particule diffracte la lumière en fonction de sa taille. la lumière diffractée est ensuite reçue par un détecteur qui la convertit en une image diffractée. en utilisant un modèle optique et un programme approprié (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer), l'image va changer. enfin, nous avons une courbe semi-logarithmique de la distribution volumique des particules.

En pratique, un appareil de granulométrie laser est doté d'un contenant pour l'échantillon à mesurer. après placement, le faisceau est projeté sur l'échantillon. les particules présentes dans ce dernier vont alors émettre des rayons, qui seront mesurés par l'appareil.

la technique de mesure par granulométrie peut être effectuée par voie sèche ou par voie humide selon la nature de l'échantillon analysé. [25]

II.5.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les analyses au MEB ont été réalisées par le biais d'un Microscope de type JEOL JSM 6830 qui se trouve de notre centre CRTSE (**figure II 11**).



Figure II 11 : Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus

II.5.3.1 Introduction

Microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) c'est une technique microscopique basée sur le principe de l'interaction électron-matière. le faisceau d'électrons est balayé sur la surface de l'échantillon à analyser, et en réponse, certaines particules sont réémises. différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire des images de surface. en pratique, à l'aube du 21ème siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm à 20 nm. [26]

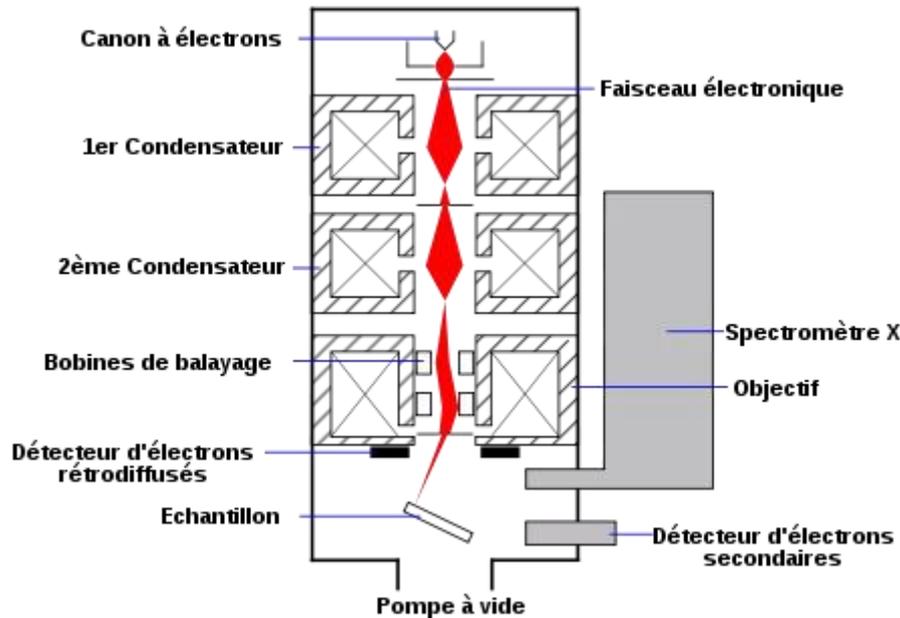


Figure II 12 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie) [26].

II.5.3.2 Principe de fonctionnement

Le faisceau d'électrons incident est balayé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une bobine magnétique à travers laquelle un courant variable passe.

L'interaction entre ces électrons et l'échantillon va émettre de nouveaux électrons (électrons secondaires, rétrodiffusés et Auger) et des rayons X, qui seront captés par des détecteurs spécifiques placés autour de l'échantillon :

- Les électrons secondaires proviennent de la couche superficielle de l'échantillon, pour lesquels des images caractéristiques de sa surface (contours, morphologie, etc.) peuvent être obtenues.
- Les électrons rétrodiffusés, sensibles aux propriétés des atomes qui composent l'échantillon, peuvent distinguer des régions de différentes compositions chimiques sur l'image
- les électrons Auger permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon
- les rayons X (ou photons X) permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon (microanalyse X).

Ainsi, le microscope électronique à balayage peut être utilisé à la fois pour faire une image de la topographie de l'échantillon avec un grossissement pouvant atteindre plusieurs millions de fois (caractérisation morphologique) et pour déterminer la nature des atomes constituant l'échantillon (caractérisation chimique). En pratique, l'échantillon étudié doit être conducteur électrique, ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince de métal ou de graphite (métallisation sous vide), afin d'éviter l'accumulation de charges électriques à sa surface et la présence gênante de zones « lumineuses » sur l'image. Selon la nature du (ou des) échantillon(s) étudié(s), la procédure complète (préparation de l'échantillon / introduction de l'échantillon dans le sas du microscope / réglages du microscope / acquisition des images et des spectres X) peut durer entre quelques heures et plusieurs jours. [25]

II. 4 Le dépôt

II 4.1 Les couche minces :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

II 4.2 Technique de dépôt :

Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (figure II 13). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse [27], sol-gel, spin-coating et dipcoating [28] emploient des solutions comme précurseurs.

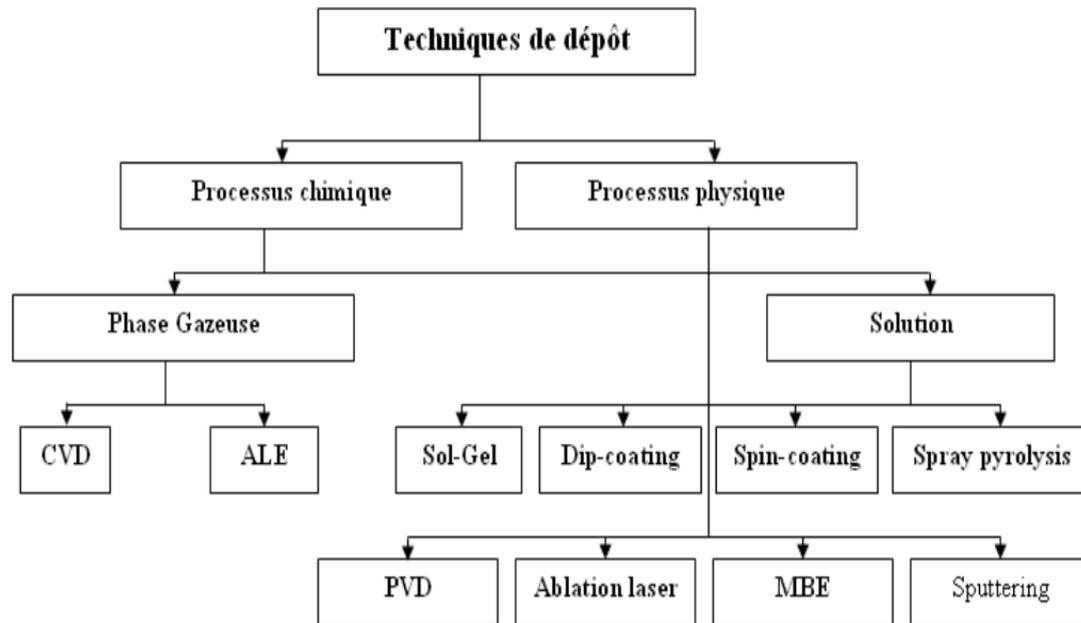


Figure II 13 : Techniques de dépôt des couches minces.

II.5 Etude des couches minces Fe₈₅Si₁₅ déposées

II.5.1 préparations des substrats utilisés pour le dépôt :

Dans ce travail, nous sommes intéressés à déposer la poudre de Fe₈₅-Si₁₅ obtenue en 80 heures de broyage sur deux substrats de deux matériaux différents Al et Al-Mg Avec des dimensions de 1 sur 1 cm et un substrat de verre a également été utilisé comme référence pour une surveillance facile de dépôt dessus. l'aluminium a été choisi pour sa résistance à la corrosion. **(Figure II 14).**

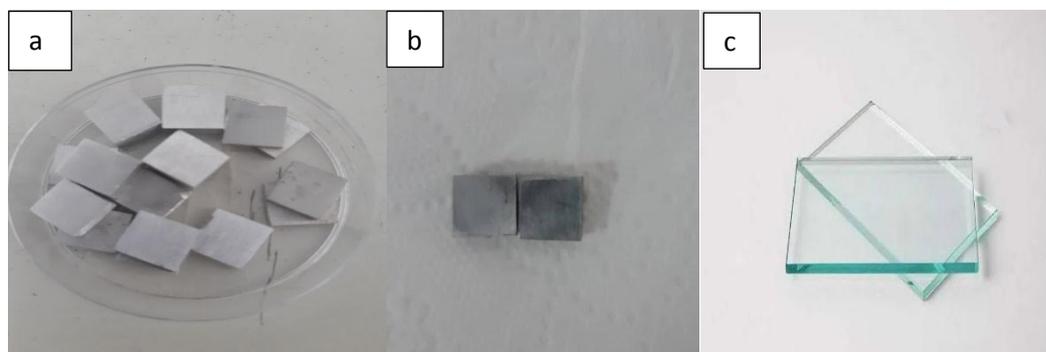


Figure II 14 : Les substrats utilisés : (a) Al et (b) Al-Mg et verre (c).

Les deux substrats ont subi un polissage mécanique sous eau distillée et sur papier abrasif (grade 200) pour avoir une certaine rugosité afin d'améliorer leur adhérence

Nous avons nettoyé les substrats à fond à l'aide d'éthanol et l'acétone pour éliminer les impuretés qui y collent.

Nous avons mis les substrats à l'intérieur de becher et nous y avons ajouté de l'acétone et nous l'avons mis à l'intérieur de nettoyeur à ultrasons pendant 5 minutes (le nettoyeur à ultrasons a été spécialement conçu pour nettoyer les tamis de test et convient également à une utilisation générale en laboratoire.) (Figure II 15).



Figure II 15 : Nettoyeur à ultrasons de type BIOBLOCK SCIENTIFIC et Becher avec les substrats.

II.5.2 Dispositif utilisé pour le dépôt PVD :

Dans ce travail on s'intéresse au dépôt physique par vaporisation (PVD). la poudre broyée est déposée par évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur par effet joule. le matériau ainsi vaporisé se dépose ensuite par condensation sur le substrat à recouvrir. l'évaporateur se compose d'une chambre de dépôt et d'un système de vide.

L'enceinte de l'évaporateur contient trois électrodes en cuivre qui peuvent être connectées à une source d'alimentation. une nacelle en tungstène contenant le matériau à évaporer est placée entre les deux électrodes.

À l'aide du sélecteur, nous pouvons sélectionner l'électrode de puissance souhaitée, le système offre la possibilité de co-déposition.

II.5.3 Etapes de réalisation du dépôt PVD

Les étapes de préparation avant le dépôt sont les suivantes ;

1) Le pompage s'effectue en deux étapes, le premier pompage et le second pompage sont assurés par la pompe à palettes et la pompe à diffusion d'huile respectivement, et le degré de vide obtenu est supérieur à 10^{-5} bar



Figure II 16 : Équipement utilisé pour la technique PVD.

2) Placer les substrats (Al et Al-Mg et verre) dans les porte échantillons



Figure II 17 : les porte échantillons.

3) Mettre la poudre sur une creuse en tungstène qui est placée entre deux électrodes de cuivre

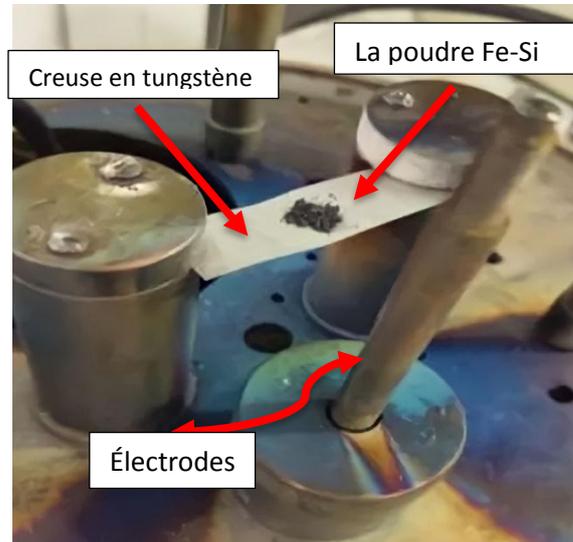


Figure II 18 : la poudre Fe-Si sur le creuse en tungstène.

Une note importante :

Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le mécanisme de synthèse du Fe-Si-Zn et ses propriétés physiques et chimiques.

L'une des raisons pour lesquelles on n'obtient pas de résultat est le manque d'expériences et de ressources scientifiques dans ce domaine et nous espérons que ce travail sera complété par d'autres étudiants.

II.5.4 Etude des couches minces $Fe_{85}Si_{15}$ déposées

Après broyage de 80 h, les poudres synthétisées ont été déposées sur trois substrats (Al et Al-Mg et verre), cette expérience a été un échec pour plusieurs raisons, notamment :

nécessite plus de degrés de vide supérieur à 10^{-8} bar et c'est ce que nous n'avons pas pu réaliser.

Nous n'avons pas atteint le point de fusion de silicium ($1500^{\circ}C$)

une demande de qualité spéciale du nacelle(creuse) comme peut résister à des températures élevées.

CHAPITRE III

Résultats et Discussion.

III.1. Résultats de Mélanges Fe-Si

Dans ce chapitre nous traitons les résultats obtenus à l'aide de la granulométrie, et la Microscopie électronique à balayage (MEB), et la Diffraction de rayon X (DRX).

III.1.1 Résultats de la granulométrie

III.1.1.1 Le Co-Broyage d'alliage Fe₈₅Si₁₅ sous différents temps

Dans cette partie les résultats de synthèse des mélanges Fe₈₅Si₁₅ sont présentés. nous étudions les aspects morphologiques à travers différents temps de broyage, les changements structuraux observés lors de l'émergence de nouvelles phases et les défauts résultants dans le réseau seront également évalués en calculant la taille et la vitesse de déformation des cristallites.

Les mesures de la taille des particules par granulométrie laser sont représentées dans les figures suivantes.

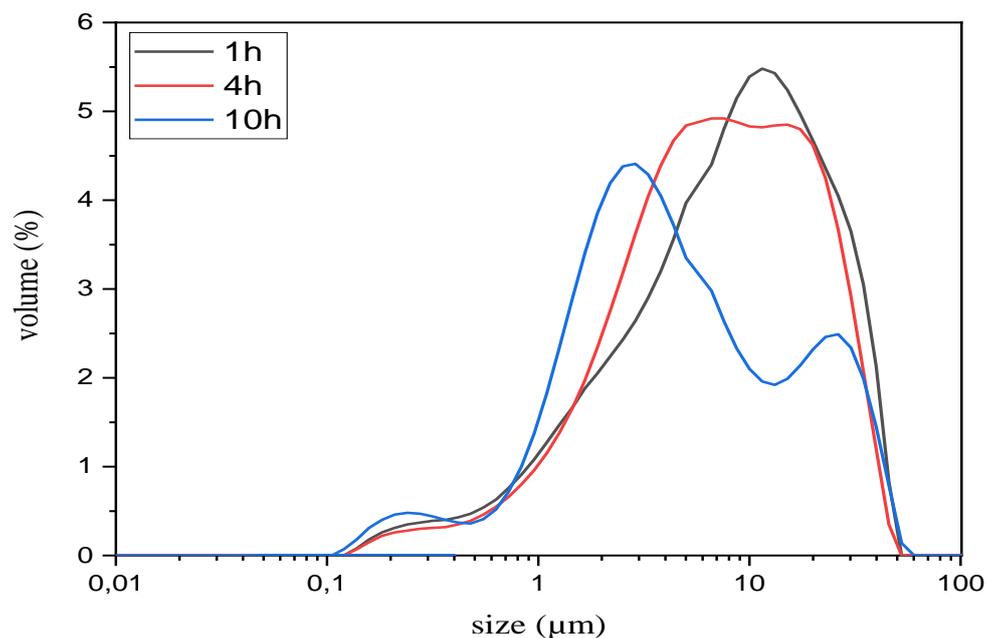


Figure III 1 : Distribution granulométrique des mélanges Fe₈₅ Si₁₅ après 1h, 4h et 10h de Broyage.

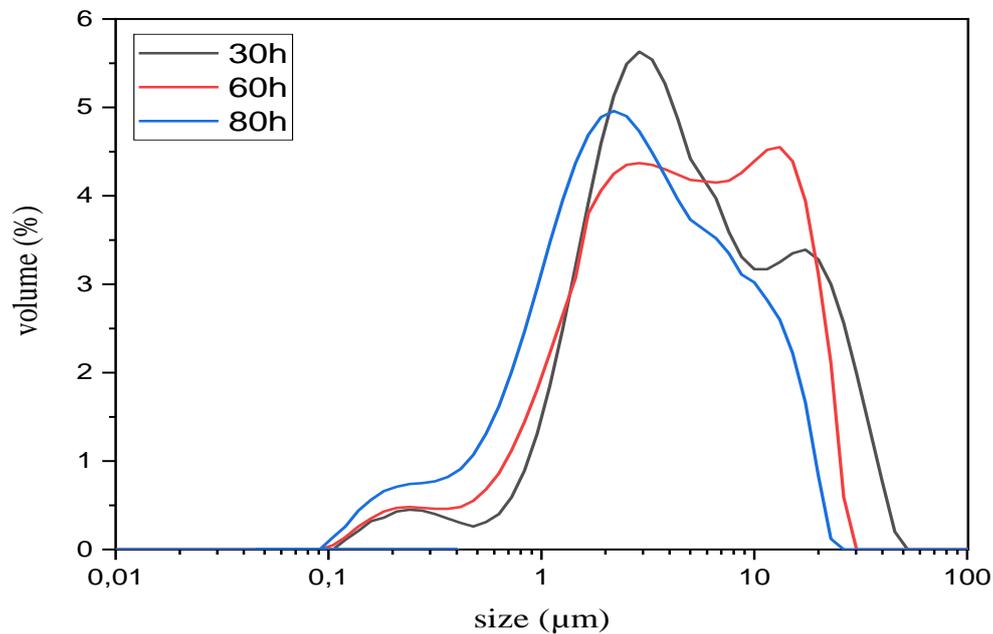


Figure III 2 : Distribution granulométrique des mélanges Fe₈₅ Si₁₅ après 30h, 60h et 80h de Broyage.

Les échantillons en poudres de FeSi broyées présentent une répartition granulométrique légèrement dispersées de type binodale. les diamètres caractéristiques d10%, d50% et d90% des échantillons, calculés à partir du logiciel (théorie de Mie), sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau III 1 : Caractéristique des échantillons dans l'analyse granulométrique par laser.

Échantillon	1h	4h	10h	30h	60h	80h
d10%(µm)	1.461	1.628	1.195	1.092	1.058	0.681
d50% (µm)	8.540	7.195	4.365	3.752	4.792	2.930
d90% (µm)	25.983	23.085	19.849	18.578	17.247	13.346

III.1.1.2. Distribution granulométrique et surface spécifique du mélange Fe₁₅Si₈₅ après broyage

Nous avons examiné le changement de la taille des particules via la technique de la granulométrie laser, ces résultats vont mettre en évidence le mécanisme de la mécanosynthèse qu'il s'agit de deux opérations répétitives de fracture et soudure jusqu'à atteindre l'équilibre.

La **Figure III 1** et **III 2** présentent la distribution cumulative granulométrique du mélange Fe₈₅Si₁₅ en fonction du temps de broyage appliqués (1, 4, 10, 30, 60 et 80 heures). on observe que plus le temps de broyage augmente, plus la taille des particules diminue, et ceci jusqu'à 80 h de broyage. ce résultat est attribué à la fracture des particules ou le phénomène d'affinement qui est plus favorisée pour des temps de broyage élevés.

Dans la première heure de broyage nous avons remarqué une taille moyenne estimé à 8.54µm, elle diminue progressivement en fonction du nombre d'heures de broyage jusqu'à 2.93 µm.

La modification de la distribution granulométrique contribue à la variation de la surface spécifique qui est un facteur étroitement lié à la morphologie de la poudre. la (**Figure III 3**) montre la variation de la surface spécifique en fonction du temps de broyage pour l'alliage Fe₈₅Si₁₅

Tableau III 2 : Surface spécifique des échantillons pendant différent temps de broyage.

Echantillon	1h	4h	10h	30h	60h	80h
Surface spécifique(m ² /g)	1.93	1.87	2.73	3.05	2.85	4.14

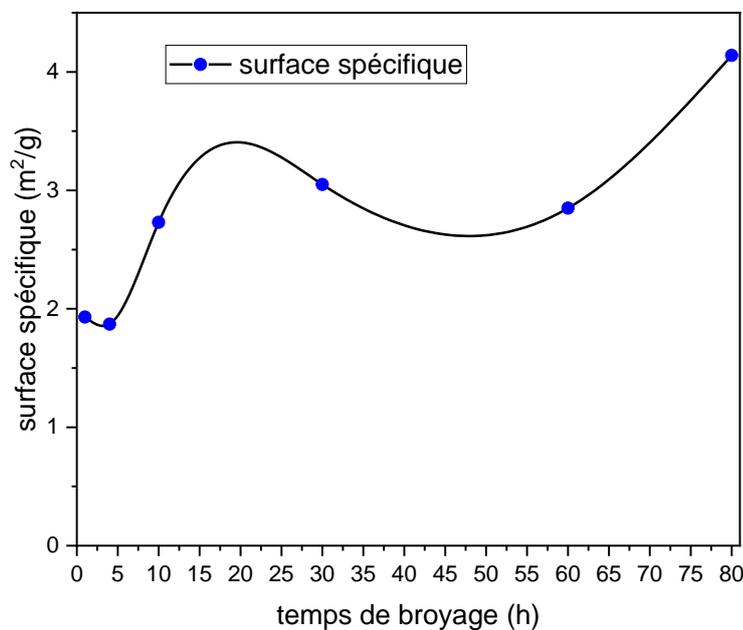
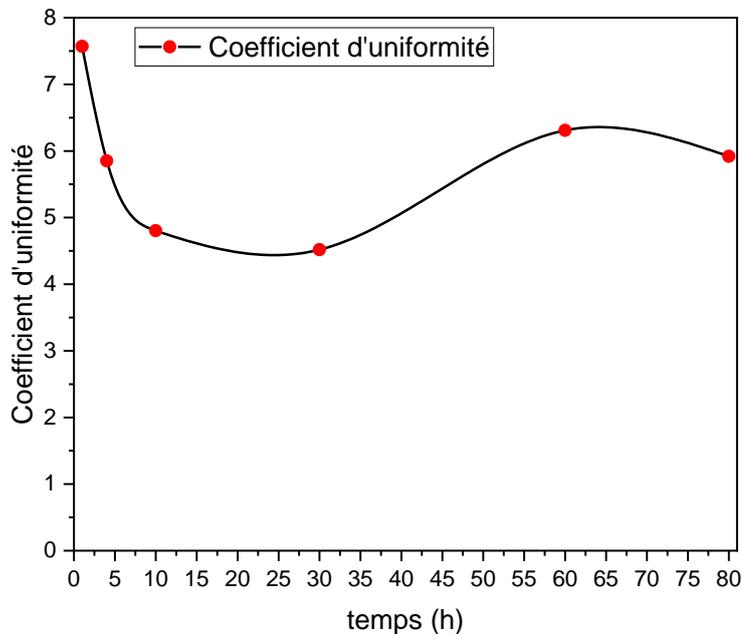


Figure III 3 : Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de broyage.

Le coefficient d'uniformité caractérise la répartition en taille des éléments, il se calcule de la façon suivante : $Cu = D_{60}/D_{10}$, Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.3

Tableau III 3 : coefficients d'uniformité en fonction du temps de broyage.

Echantillon	1h	4h	10h	30h	60h	80h
Coefficient d'uniformité	7.571	5.852	4.803	4.518	6.31	5.92

**Figure III 4** : Evolution du coefficient d'uniformité en fonction de temps.

Jusqu'à 30h de broyage les coefficients d'uniformités diminuent régulièrement donc la granulométrie est uniforme, à partir de 60h et jusqu'à 80h de broyage la granulométrie est multiforme.

III.1.2. Morphologie des poudres Fe₈₅Si₁₅

III.1.2.1 morphologie et l'analyse EDS d'une poudre de (Fe₈₅Si₁₅) broyage:

L'aspect morphologique ainsi que l'analyse qualitative des poudres de Fe₈₅Si₁₅ broyées ont été discutées, en utilisant des micrographies obtenues par le microscope électronique à balayage. deux poudres traitées différemment ont été analysées (60 h et 80 h).

La (**Figure III 5**) présente des micrographes MEB montrant ainsi la morphologie de la poudre Fe₈₅Si₁₅ broyée à 60 heures ainsi l'analyse chimique par EDS.

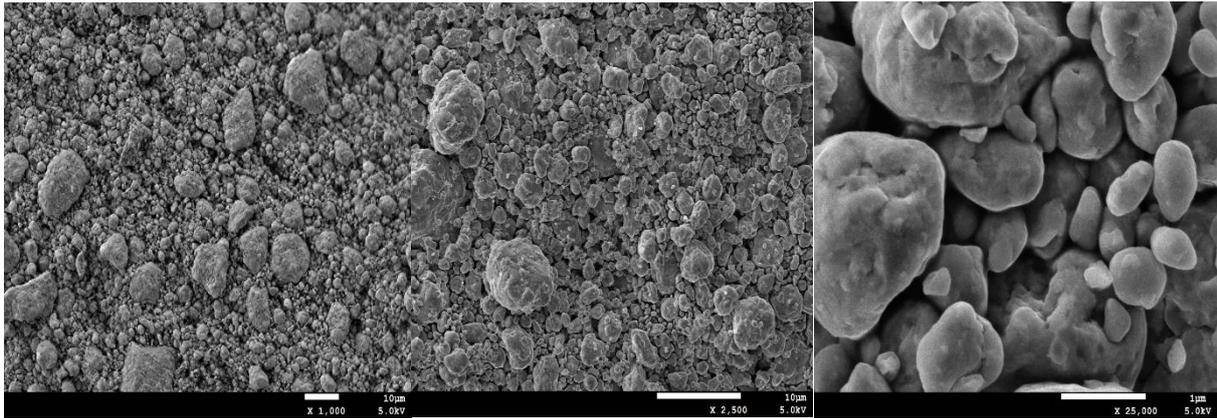


Figure III 5 : Micrographies MEB des poudres Fe₈₅Si₁₅ broyées à 60 h

On remarque clairement que les particules sous forme polyédrique agrègent de petites particules sur de grosses particules. ils sont eux-mêmes constitués de cristallites. les particules observées se sont formées par agglomération sous l'impact de la bille et la paroi de la jarre. en fait, l'existence de deux groupes de tailles différentes peut s'expliquer comme suit : les petites particules sont générées par le processus de rupture déclenché lors du processus de broyage, tandis que les agglomérats sont formés simultanément par le soudage à froid des petites particules.

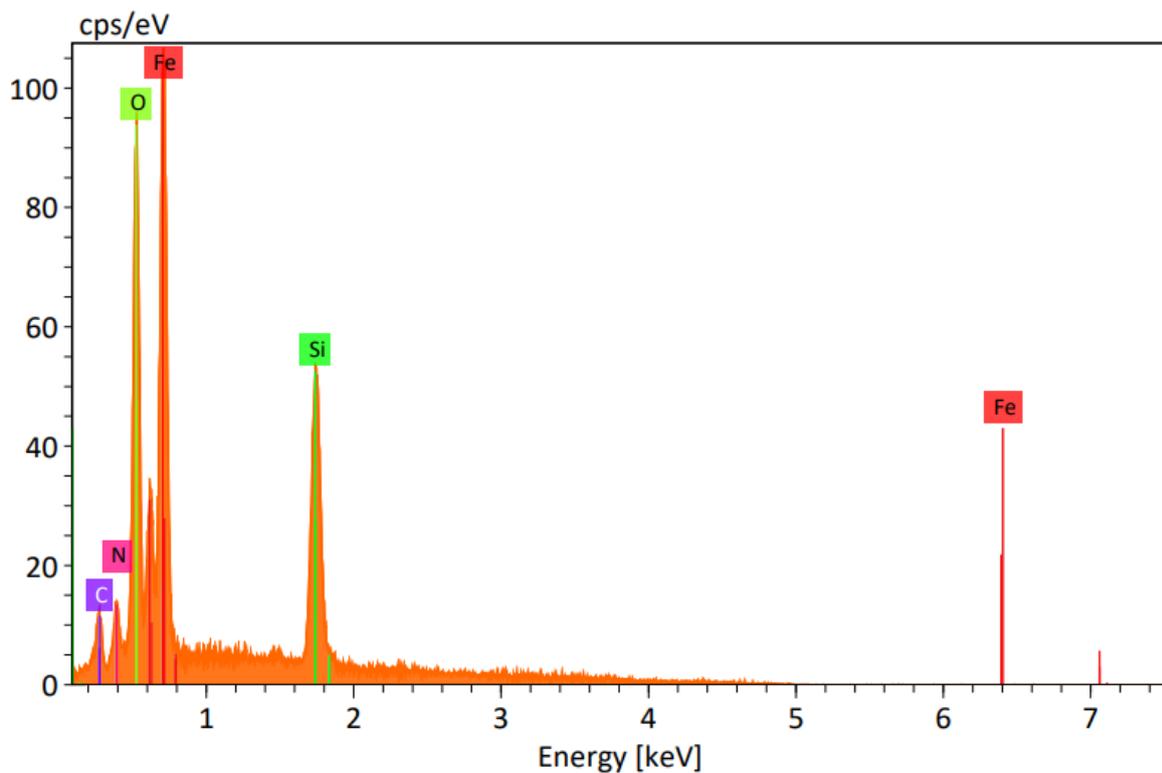
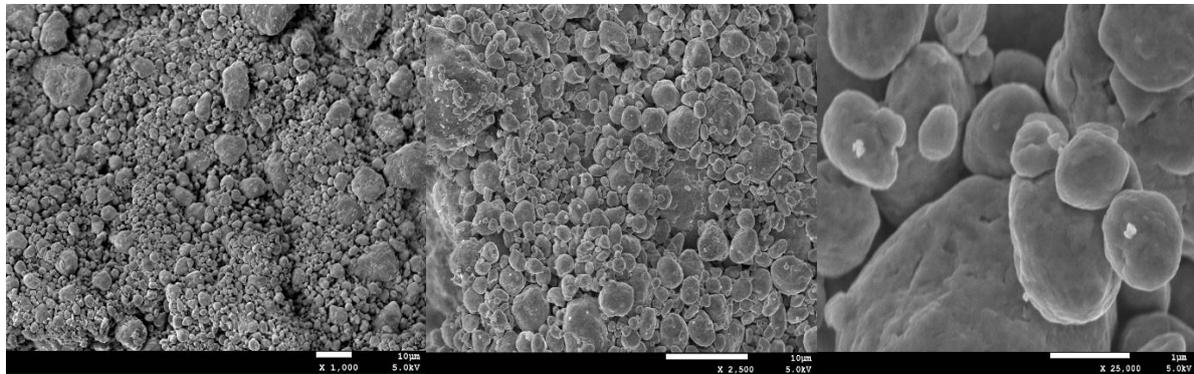


Figure III 6 : analyses EDS des poudres Fe₈₅Si₁₅ broyées à 60 h.

Tableau III 4 : analyses EDS des poudres $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ broyées à 60 h.

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
fer	26	L-Serie	61872	57,46	32,09	7,91	11,64
silicium	14	K-Serie	34225	20,30	22,54	1,14	4,77
Oxygène	8	K-Serie	36807	17,59	34,29	2,54	12,21
Azote	7	K-Serie	3840	2,78	6,20	0,57	17,21
Carbone	6	K-Serie	2919	1,88	4,88	0,41	18,53
			Total :	100,00	100,00		

**Figure III 7** : micrographies MEB des poudres $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ broyées à 80h.

La (**figure III 7**) montre la micrographie MEB et l'analyse EDS d'une poudre de $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ broyée pendant 80 heures. pour cette poudre on voit qu'elle est plus fine et ses deux populations (grande et petite) ont quasiment le même volume, ce qui nous permet de dire qu'après 80h de broyage il y a un équilibre entre processus de soudure et rupture. ces résultats sont cohérents avec ceux de la taille des particules.

a) Analyse EDS :

La figure montre l'analyse EDS d'échantillons de $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ broyés à différents temps de broyage. La quantification des spectres EDS a montré la présence de tous les éléments qui composaient le mélange initial, nous avons également noté la présence de toutes les impuretés et le mélange a été contaminé par l'atmosphère ou les outils de broyage (jarres et billes), respectivement et les éléments existants sont (oxygène O carbone C azote N). (**figure III 8**)

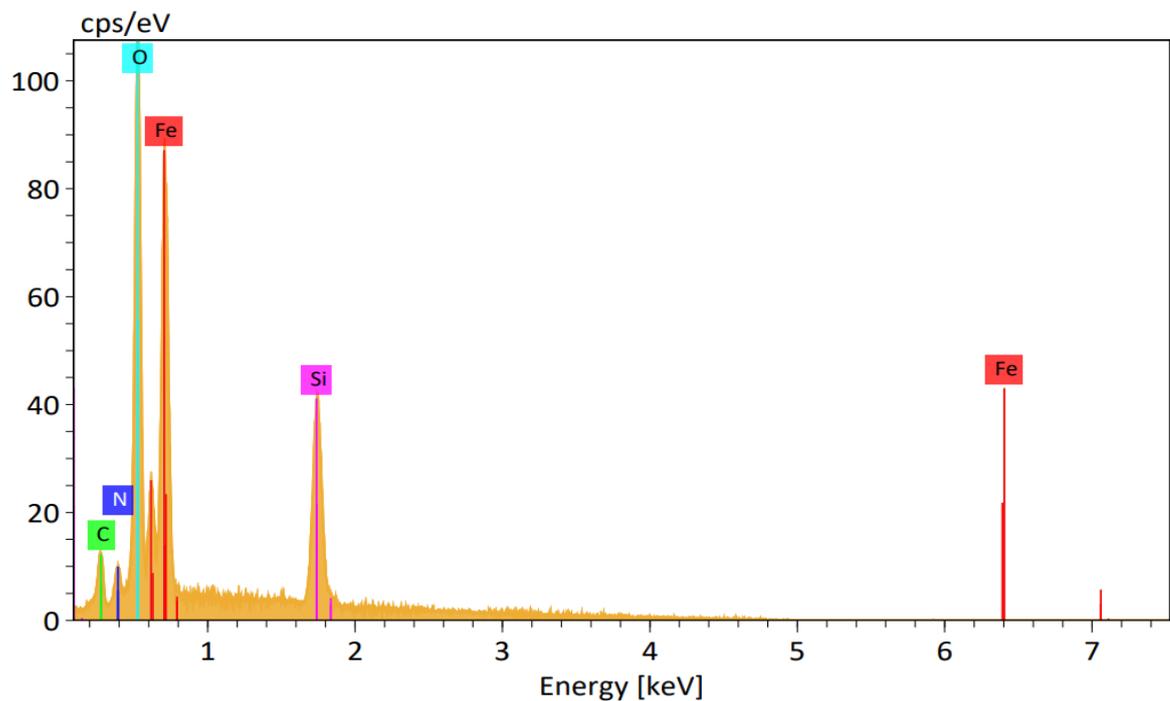


Figure III 8 : analyses EDS des poudres $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ broyées à 80h.

Tableau III 5 : analyses EDS des poudres Fe₈₅Si₁₅ broyées à 80h.

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm.	Atom.	erreur abs. [%]	erreur rel. [%] [%]
					[%]	(1 sigma)	(1 sigma)
Fer	26	L-Serie	56007	54,11	28,34	7,40	11,73
Oxygène	8	K-Serie	49189	23,55	43,06	3,27	11,89
Silicium	14	K-Serie	29300	17,99	18,74	1,01	4,83
Carbone	6	K-Serie	3566	2,22	5,42	0,46	17,66
Azote	7	K-Serie	2948	2,13	4,44	0,46	18,38
Total :				100,00	100,00		

III.1.3 Evolution de la structure cristalline

L'analyse est basée sur des observations de l'intensité du pic de Bragg ; lorsque le broyage forme de nouvelles phases ou devient cristallin, certains pics peuvent disparaître et la taille de particule est très petite. la position des pics dans le diffractogramme de diffraction des rayons X est un point important pour analyser la formation de phase lors du broyage mécanique en fonction du temps de broyage. certains pics peuvent quitter leur position d'équilibre lorsque de nouvelles phases se forment. la largeur du pic à mi-hauteur renseigne sur la granulométrie et la contrainte lors de la mise en œuvre de l'alliage par synthèse mécanique.

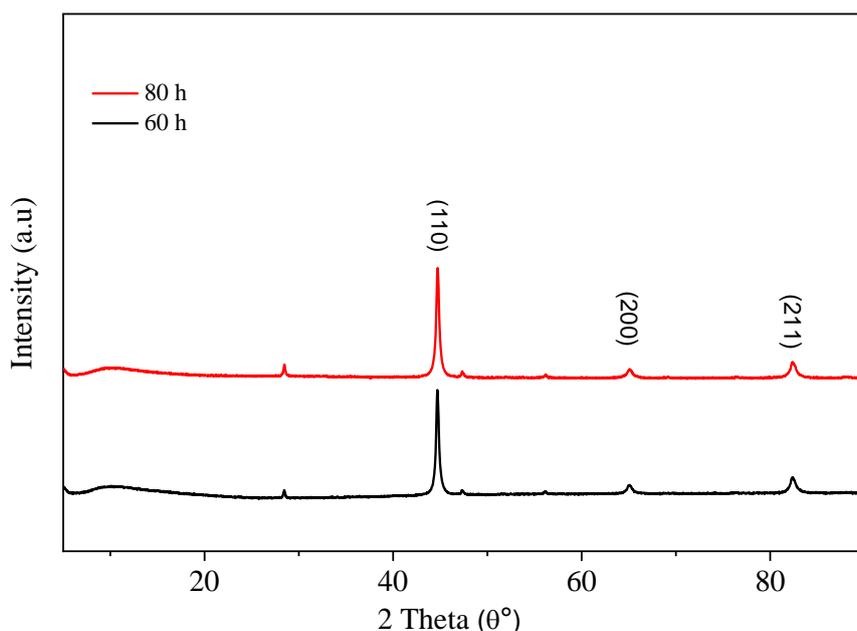


Figure III 9 : Diffractogramme de rayons X d'alliage $Fe_{85}Si_{15}$ en fonction du temps de broyage (60h, 80h).

La (**Figure III 9**) montre les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange de poudres $Fe_{85}Si_{15}$ à différents temps de broyage (60h, 80h). avec la progression du processus de broyage, on a observé l'apparition et la disparition de certains pics attribués à la formation de phases intermédiaires.

Les expériences précédentes ont confirmé la présence des phases oxydées, phase principale Fe, ainsi que la phase Fe_3Si_5 et observé l'apparition d'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'oxyde de silicium (SiO_2). le mélange d'oxydes métalliques est créé par un processus de "passivation" de la surface de la poudre nanocristalline, éventuellement provoqué par l'entrée d'air atmosphérique dans des chambres à vide et des bocaux, pour manipuler la poudre dans l'air. de plus, d'autres travaux ont confirmé une expansion significative de la surface spécifique de la poudre (m^2/g) [29].

A partir de 60 heures et jusqu'à 80 heures de broyage, nous observons la disparition totale des phases oxydées, ainsi que la phase Fe_3Si_5 et la présence de la phase principale de fer et la phase de mélange fer silicium ($FeSi$), le début de formation d'une nouvelle phase $Fe_{90}Si_{10}$, cette phase est apparue après 60h de broyage avec un réseau cristallin cubique centré ($a = b = c = 2.86 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). la superposition des pics de diffractions de la raie (110) de la phase $Fe(\alpha)Si$ montre une variation de la forme du pic. **Voir annexe 1.**

L'élargissement des différents pics peut être dû à l'affinement de la taille des cristallites ou l'effet des microdéformations. (Lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.). ces résultats sont confirmés par d'autres chercheurs [29].

III.1.3.1 Taille de cristallite et microdéformation d'alliage $Fe_{85}Si_{15}$ a 80h :

Afin de calculer la taille des cristaux, nous avons utilisé une méthode de Williamson- Hall [30]

Tableau III 6 : Largeur du pic principal et Angle de diffraction pour chaque pic de diffraction de l'échantillon $Fe_{85}Si_{15}$.

2Θ (dégrée)	Thêta (radians)	β_t (dégrée)	$\beta \cos\Theta$	$4 \sin \Theta$
28,43028	0,496201993	0,00234	3,59152E-05	1,9043561
44,71012	0,780338803	0,44073	0,005466649	2,81408095
47,34265	0,826285119	0,27014	0,003194829	2,94167681

56,13909	0,97981196	0,32249	0,003136087	3,32157045
65,08797	1,13599938	0,83852	0,006164619	3,62782237
82,42126	1,438522361	1,003	0,002308796	3,96505819

Où :

β : Largeur du pic principal à mi-hauteur

θ : Angle de diffraction,

λ : Longueur d'onde de rayonnement X

La pente de la parcelle est souche.

Ainsi, la valeur de la déformation (ϵ) = $1,86492 \cdot 10^{-5}$

Veillez noter : la déformation (ϵ) est le rapport entre deux longueurs, il s'agit donc d'une quantité sans dimension.

calculons maintenant la taille des cristallites.

la valeur de l'ordonnée à l'origine "c" = 0.00126

Y-ordonnée à l'origine = c = $\lambda k/D$

ou $(\lambda k/D) = 0.00126$

donc $D = \lambda k/0.00126$

Où $K = 0.9$ est le facteur de forme et $\lambda = 0,15406$ nm est la longueur d'onde du X

source de rayon, en mettant ces valeurs, nous obtenu

$D = (0.9 \cdot 0.15406) / 0.00126 = 110$ nm

nous obtenons une taille des cristallites après 80 heures de broyage égale à 110 nm.

III.2. Résultats de Mélanges ($\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$) Zn_{10}

III.2.1 Evolution de la micrographie MEB et l'analyse EDS d'une poudre de ($\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$) $_{100-x}\text{Zn}_x$:

La morphologie des particules de chaque échantillon de la série d'alliages ($\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$) $_{100-x}\text{Zn}_x$ ($x = 5, 10$ at.%) a été observée en mode électrons secondaires par un microscope électronique à balayage (MEB), l'analyse de la composition chimique a été effectuée grâce à l'analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX)

La Figure III 10 : présente des micrographes MEB montrant ainsi la morphologie de la poudre $(\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15})\text{Zn}_{10}$ broyée à 80 heures ainsi l'analyse chimique par EDS.

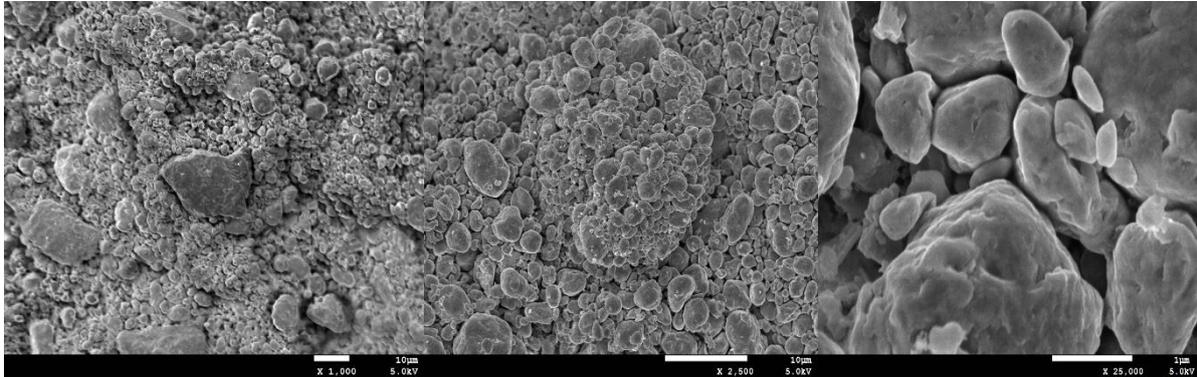


Figure III 10 : Micrographies MEB de poudre $(\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15})\text{Zn}_{10}$ broyées à 80h.

La figure III 10 : montre clairement l'effet de l'ajout de zinc dans la composition finale de FeSi. On observe l'existence de zinc en proportion importante dans le mélange.

Analyse EDS :

On observe l'existence des autres pics autres que ceux des éléments (oxygène O carbone C azote N) de la poudre initiale, ceci montre qu'il y a des impuretés et contamination éventuellement introduite lors de la mécanosynthèse.

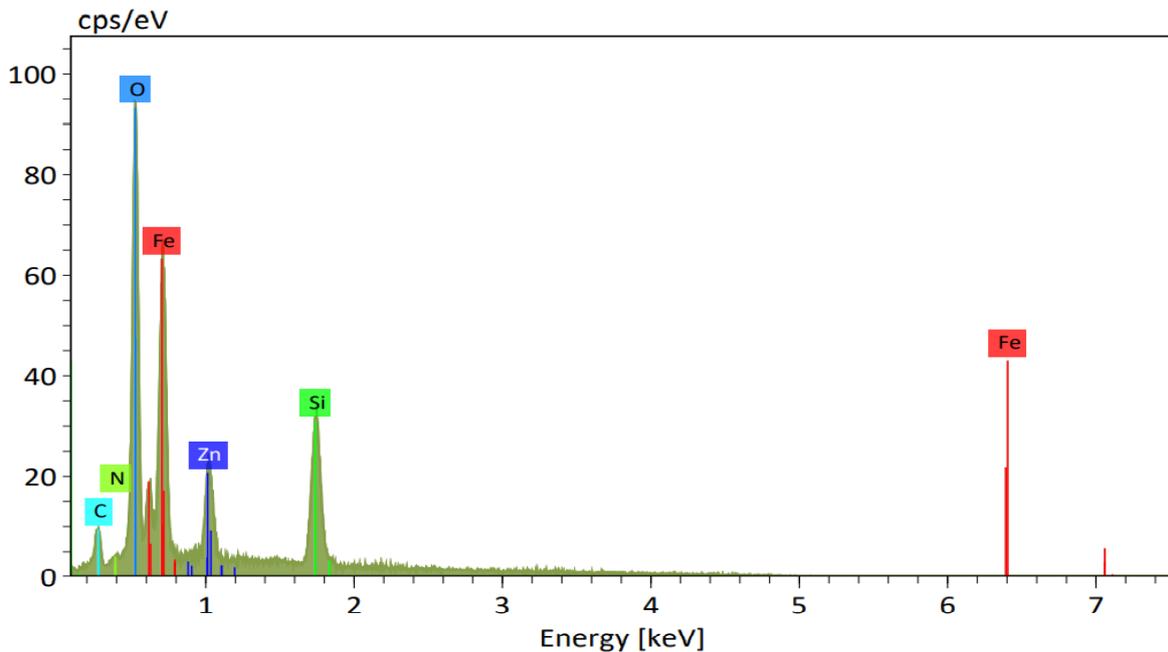


Figure III 11 : analyse EDS des poudres $(\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15})\text{Zn}_{10}$ broyées à 80h.

Tableau III 7 : analyse EDS des poudres $(\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15})\text{Zn}_{10}$ broyées à 80h.

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
Fer	26	L-Serie	47810	48,22	26,20	6,49	11,88
Oxygène	8	K-Serie	48566	24,22	45,93	3,27	11,91
Silicium	14	K-Serie	26820	16,74	18,08	0,91	4,81
Zinc	30	L-Serie	14580	8,50	3,94	0,60	6,23
Carbone	6	K-Serie	3291	2,24	5,66	0,46	17,96
Azote	7	K-Serie	114	0,09	0,19	0,07	72,54
Total :				100,00	100,00		

III.2.2 Résultat de DRX

L'évolution des spectres de diffraction des rayons X, obtenues à température ambiante, des alliages élaborés $(\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15})_{100-x}\text{Zn}_x$ en fonction du pourcentage de zinc ($x=5, 10$) et est présenté dans la (**figure III 12 et 13**).

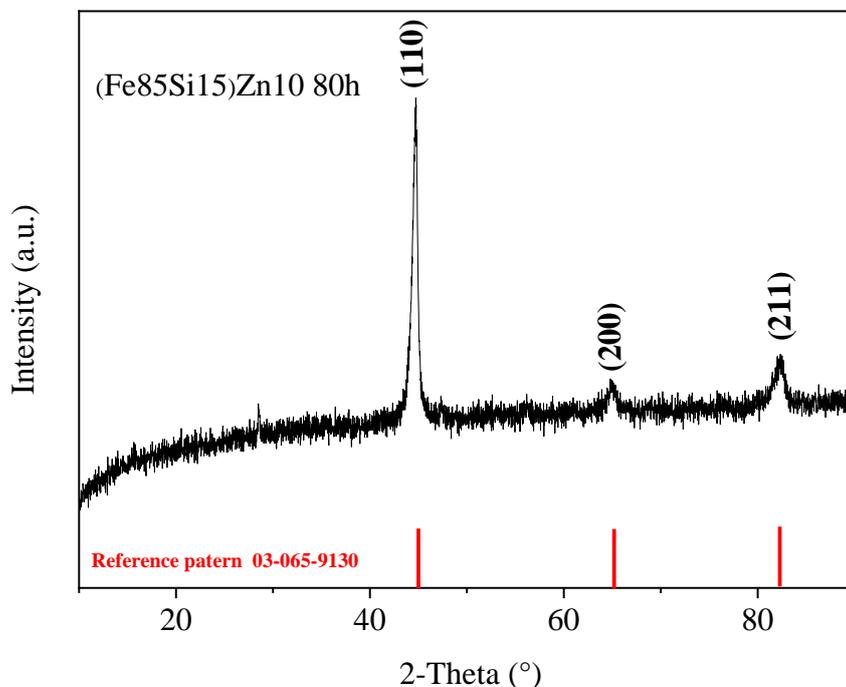


Figure III 12 : Diffractogramme de rayons X d'alliage $(\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15})\text{Zn}_{10}$ en fonction du temps de broyage (80h).

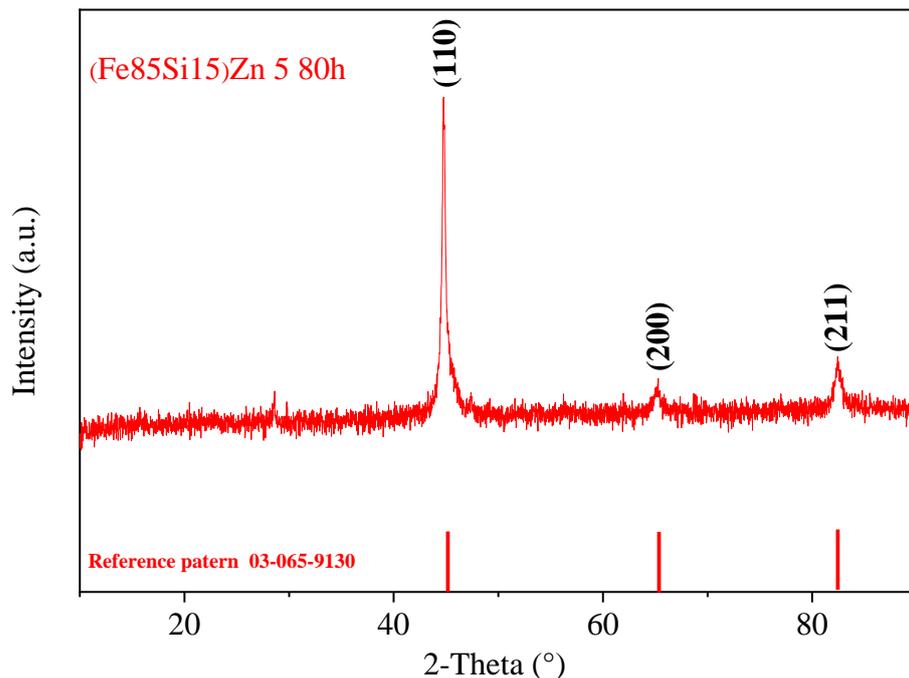


Figure III 13: Diffractogramme de rayons X d'alliage $(\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15})\text{Zn}_5$ en fonction du temps de broyage (80h).

Les diagrammes DRX des différents échantillons broyés à 80 heures montrent que toutes les intensités des pics observés dans chaque diagramme (**figure III 12 et 13**) peuvent être indexées en réflexions de Bragg correspondant à la structure cristalline. ne notez qu'aucun pic de superstructure (pas de phases ordonnées) n'a été observé, et aucun pic supplémentaire qui pourrait provenir d'impuretés ou de phases pures de Fe, Si ou Zn. Par conséquent, nous pouvons supposer que l'alliage est monophasé. en revanche, le raffinement des tracés montre bien que tous les pics observés dans chaque tracé prennent la position angulaire du pic α -Fe et que tous les échantillons ont la même famille de plans de diffraction d'indice (hkl) : (110), (200), (211). Ce fait suggère que les atomes de Si et Zn occupent aléatoirement certains sites Fe dans le réseau cubique central (cc) conventionnel de α -Fe et forment des solutions solides désordonnées : α -FeSi pour les alliages binaires. **Voir annexe 2**

Il est possible que l'alliage Fe-Si ait supprimé l'accumulation de zinc sur celui-ci conduisant à la suppression de la formation d'un alliage Fe-Si-Zn où seul l'alliage Fe-Si a été formé. Il est possible que la valeur du matériau dans le Fe-Si-Zn soit incohérente en termes de capacité atomique et cela soit dû à une différence dans la taille des atomes (le rayon atomique de Fe = 132 pm et Si = 110 pm et Zn = 122 pm).

Conclusion

Conclusion :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, microstructurales de poudre nanostructure ($\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$) et étudié l'effet de l'ajout de Zinc sur les propriétés structurales, microstructurales de poudre nanostructure ($\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$) $_{100-x}\text{Zn}_x$ Elaboré sous forme de poudre nanostructure à l'aide du PM200 existants au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, (CRTSE).

Les différentes propriétés structurales, microstructurales ont été étudiées en utilisant différentes techniques expérimentales (MEB, DRX, Granulomètre).

L'élaboration des poudres nanostructurés $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ et ($\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$) $_{100-x}\text{Zn}_x$ ont été réalisées avec succès, à l'aide du broyeur planétaire PM200, pour un temps de broyage égale à 80 h.

Les résultats de la granulométrie laser ont mis en évidence la répétition des deux processus fracture et soudure, avec des temps de broyage supérieures à 30 h. Le processus de fracture qui devient dominant.

L'observation par microscope électronique à balayage et l'analyse EDX de nos échantillons, montre bien la similitude de la morphologie des particules des deux séries, ainsi que trouvé de contamination sur l'échantillon.

Consolider les résultats DRX qui révèlent la formation des deux phases sur le mélange Fe-Si (FeSi et $\text{Fe}(\alpha)\text{Si}$)

la formation des phases d'oxydes indésirables en retardant la formation des phases recherchées sur le mélange Fe-Si-Zn

Il est a noté que l'utilisation de la diffraction des rayons X sur le mélange Fe-Si-Zn, bien qu'elle est efficace ne permet pas à elle seule, de confirmer l'existence d'une solution solide. Dans ce sens la mise en évidence de la formation des phases necessite l'utilisation de techniques complémentaires. Et malgré cela, la caractérisation d'un nanomateriau reste difficile en particulier.

L'alliage Fe-Si a supprimé l'accumulation de zinc sur celui-ci conduisant à la suppression de la formation d'un alliage Fe-Si-Zn.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] A. Santamaria, Nanotoxicity, HumanaPress, Totowa, NJ, 2012, pp. 1-12
- [2] Thèse de doctorale en CO-TUTELLE /Weal Ben Mdarek/2018
- [3] H. Yue et al, " Scientific matériau". Reports 5 (2015).
- [4] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Mater. Sci. Eng. R 45, 1-88 (2004)
- [5] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65.
- [6] Martine Reynier « les nanomatériaux : Bilan et perspective en santé et sécurité au travail » édition rapport Institut national de recherche et de sécurité (INRS), (2012).
- [7] Jean-Louis GUICHARD, thèse de Doctorat, P11, 23/01/1998.
- [8] M.S. El-Eskandarany, Mechanical Alloying, Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy, 2 nd, William Andrew, 2015. doi:10.1007/BF03258604.
- [9] R. Hamzaoui, Mécanosynthèse et propriétés magnétiques d'alliages Fe-Ni, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2004.
- [10] E. Lafontaine, M. Comet, Les nanothermites : Préparation, propriétés, applications et perspectives, ISTE, 2016.
- [11] K. Yamada, C.C. Koch, The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition, J. Mater. Res. 8 (1993) 1317–1326.
doi:10.1557/JMR.1993.1317.
- [12] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys, Mater. Sci. Eng. A. 381 (2004) 363–371. doi: 10.1016/j.msea.2004.05.008.
- [13] E. Gaffet, G. Le Caër, E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical Processing for Nanomaterials,

in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, American Scientific Publishers, 2004: pp. 91–129. <https://www.researchgate.net/publication/236894874> (accessed December 18, 2018).

[14] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943–2951. doi:10.1007/bf03037835.

[15] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, 2004. <https://www.crcpress.com/Mechanical-Alloying-AndMilling/Suryanarayana/p/book/9780824741037> (accessed January 22, 2019).

[16] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

[17] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical Processing for Nanomaterials, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, 2004: pp. 91–129

[18] W.J. Yuan, Characterization of the evaluation of the solid solubility of Si in sintered Fe-Si alloys using DSC technique, *Materials Characterization* Volume 58, Issue 4, April 2007, Pages 376-379

[19]. Koester W 1969 Ternary system IRON-SILICON- ZINC *Metallurgia* **80** 219-229

[20] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148, 485 (1995).

[21] <https://www.retsch.fr/fr/produits/broyer/broyeurs-a-mortier/rm-200/fonction-caracteristiques/>

[22] <https://www.retsch.fr/fr/produits/broyer/broyeurs-a-billes/broyeurs-planetaires-billes-pm-200/fonction-caracteristiques/>

[23] <https://www.techno-science.net/definition/3678.html>

[34] X-ray Diffraction Analysis of a Class of AlMgCu Alloy Using Williamson–Hall and Scherrer Methods

[25] <https://www.francodiff.org/quest-ce-que-la-granulometrie-laser/>

[26] <https://www.techno-science.net/definition/4606.html>

[27] L. A. Goodman, *RCA Rev.* 1974; 35:613.

[28] X.jiwei, Z.Liangying, Y.Xi, *Ceram.Int.*26 (2000)883.

[29] Rapport de confirmation interne, CRTSE intitulé " Etude de dépôt de couches minces Fer-Silicium dédiée au développement d'anode", Fevrier 2021

[30] Williamson, G. and W.J.A.m. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. 1953.

annexe

annexe

Name and formula

Reference code : 03-065-9130

Compound name: Iron Silicon
PDF index name: Iron Silicon

Empirical formula: $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$
Chemical formula: $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Im-3m
Space group number: 229

a (Å): 2.8600
b (Å): 2.8600
c (Å): 2.8600
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 7.53
Volume of cell (10⁶ pm³): 23.39
Z: 2.00

RIR: 10.25

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
NIST Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
A 29343 52156 1. Temperature Factor: TF TF was not given, B set to 1.000 for calc
Sample Preparation: Prepared from stoichiometric mixture of elements in sealed silica tube at 700 C for 2 days, at 1150 C for 5 days, at 800 C for 6 h and quenched in water. Etude Cristallographique et Magnetique de la Solution Solide Ternaire aFe-(Ge+Si)

Calculated Pattern Original Remarks: Unit cell dimension taken from figure unit cell-composition. Fe_{1-x}Si_x, x= 0-0.1, a=2.867-2.860, non linear dependence, (information taken from figure).

References

Primary reference:

Calculated from NIST using POWD-12++

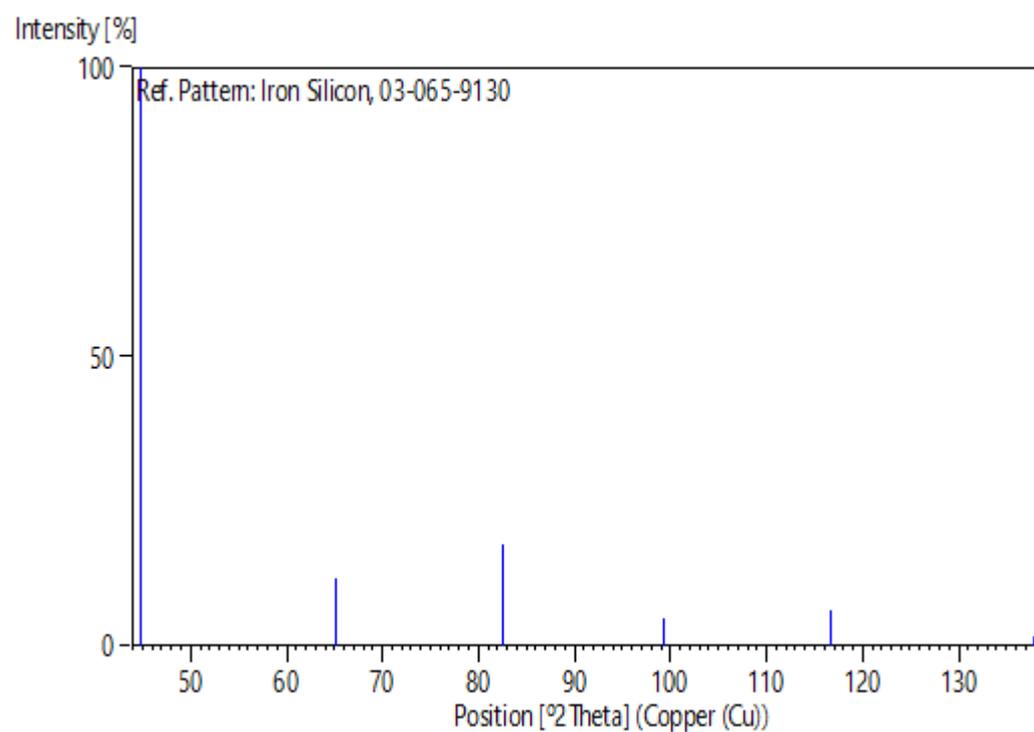
Structure:

Turbil, J.-P., Michel, A., *Ann. Chim. (Paris)*, **8**, 377, (1973)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	2.02233	44.779	100.0
2	2	0	0	1.43000	65.186	11.5
3	2	1	1	1.16759	82.559	17.5
4	2	2	0	1.01116	99.246	4.6
5	3	1	0	0.90441	116.797	6.3
6	2	2	2	0.82561	137.817	1.7

Stick Pattern



Annexe 2

Date: 15/09/2022 Time: 6:13:16 PM

File: (Fe85Si15)Zn5 80h

User: Malek

Name and formula

Reference code: 03-065-9130
Compound name: Iron Silicon
PDF index name: Iron Silicon
Empirical formula: $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$
Chemical formula: $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Im-3m
Space group number: 229

a (Å): 2.8600
b (Å): 2.8600
c (Å): 2.8600
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 7.53
Volume of cell (10⁶ pm³): 23.39
Z: 2.00

RIR: 10.25

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
NIST Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
A 29343 52156 1. Temperature Factor: TF TF was not given, B set to 1.000 for calc
Sample Preparation: Prepared from stoichiometric mixture of elements in sealed silica tube at 700 C for 2 days, at 1150 C for 5 days, at 800 C for 6 h and quenched in water. Etude Cristallographique et Magnetique de la Solution Solide Ternaire aFe-(Ge+Si)
Calculated Pattern Original Remarks: Unit cell dimension taken from figure unit cell-composition. Fe_{1-x}Si_x, x= 0-0.1, a= 2.867-2.860, non linear dependence, (information taken from figure).

References

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*
Structure: Turbil, J.-P., Michel, A., *Ann. Chim. (Paris)*, **8**, 377, (1973)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2.02233	44.779	100.0
2	2	0	0	1.43000	65.186	11.5
3	2	1	1	1.16759	82.559	17.5
4	2	2	0	1.01116	99.246	4.6
5	3	1	0	0.90441	116.797	6.3
6	2	2	2	0.82561	137.817	1.7

Stick Pattern

