

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Saad Dahleb Blida 1

Institut d'Aéronautique et des Études Spatiales IAES

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Aéronautique

Thème : Étude du comportement magnétique de
nanocomposites à base de fer élaborés par mécanosynthèse

Domaine : Sciences et Technologies

Département : Construction Aéronautique

Spécialité : Structures Avions

Présenté par :

MEZIANE Rachid

Encadré par :

Dr. YOUNES Abderrahmane

Dr. ABADA Abderahim

Membres de jury :

BENOUD Salim

KHODJET Mohamed

Année académique : 2023/2024

الملخص:

يتميز المركب النانوي FeTiO₂ بخصائص محسنة مقارنةً بالمواد التقليدية بسبب التأثير الكبير لحجم البلورات. تركز هذه الدراسة على تحليل التغيرات في السلوك المغناطيسي والبنوي للمركب النانوي FeTiO₂ أثناء عملية تصنيعه. تشمل الطريقة المتبعة استخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، الميكروسكوب الإلكتروني الماسح المقترن بمطيافية الطاقة المشتتة للأشعة السينية (SEM-EDS)، ومغناطيسية العينة المهتزة (VSM) لمراقبة تطور البنية، الإجهادات المتبقية، الشكل، والسلوك المغناطيسي طوال عملية التصنيع. تظهر النتائج تحسناً كبيراً في الخصائص المغناطيسية والبنوية مع زيادة وقت الطحن، مما يشير إلى أن عملية التركيب الميكانيكي فعالة في الحصول على مركبات نانوية عالية الجودة، مما يفتح المجال لتطبيقات محتملة في مختلف مجالات التكنولوجيا الصناعية.

RESUME :

Le nanocomposite FeTiO₂ présente des propriétés améliorées par rapport aux matériaux conventionnels en raison de l'impact significatif de la taille des cristallites. Cette étude se concentre sur l'analyse des variations de comportement magnétique et structurale du nanocomposite FeTiO₂ lors de son processus de fabrication. L'approche adoptée comprend l'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (SEM-EDS) et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) pour observer l'évolution de la structure, des contraintes résiduelles, de la morphologie et du comportement magnétique tout au long du processus d'élaboration. Les résultats démontrent une amélioration significative des propriétés magnétiques et structurales avec l'augmentation du temps de broyage, suggérant ainsi que le processus de mécanosynthèse est efficace pour obtenir des nanocomposites de haute qualité, ouvrant ainsi la voie à des applications potentielles dans divers domaines des technologies industrielles.

ABSTRACT:

The FeTiO₂ nanocomposite exhibits improved properties compared to conventional materials due to the significant impact of crystallite size. This study focuses on analyzing the variations in the magnetic and structural behavior of the FeTiO₂ nanocomposite during its fabrication process. The adopted approach includes the use of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), and vibrating sample magnetometry (VSM) to observe the evolution of the structure,

residual stresses, morphology, and magnetic behavior throughout the elaboration process. The results demonstrate a significant improvement in magnetic and structural properties with increased milling time, suggesting that the mechanosynthesis process is effective in obtaining high-quality nanocomposites, thereby paving the way for potential applications in various industrial technologies.

REMERCIEMENTS :

Je tiens par la présente à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à l'occasion de la soutenance de mon mémoire de fin d'études. Ce moment marquant de ma vie académique n'aurait pas été possible sans le soutien et les encouragements inestimables de nombreuses personnes qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers mes encadreurs de mémoire, le Dr Younes Abderrahmane et le Dr Abada Abderahim, pour leur guidance experte, leur dévouement et leur soutien inébranlable. Leur mentorat et leurs conseils éclairés ont joué un rôle essentiel dans l'orientation de mes recherches, m'aidant à progresser dans ma compréhension du sujet. Je suis reconnaissant d'avoir eu l'opportunité de bénéficier de leurs vastes connaissances et de leur expertise.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers les jurys de soutenance, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour leurs précieuses suggestions et commentaires. Leurs contributions ont enrichi mon travail et m'ont aidé à améliorer la qualité de ma thèse.

Un grand merci à mes collègues de promotion pour leurs échanges intellectuels stimulants, leurs idées inspirantes et leur soutien mutuel. Leur présence a rendu cette expérience plus enrichissante et plaisante.

Je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leur soutien constant et leur encouragement tout au long de cette aventure. Votre confiance en moi et votre soutien indéfectible ont été des sources d'inspiration inépuisables.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers l'institution académique qui m'a accordé l'opportunité de réaliser cette thèse. Je suis reconnaissant envers l'institut d'aéronautique et des études spatiales pour son environnement d'apprentissage exceptionnel et les ressources mises à ma disposition.

TABLE DES MATIERES

1	CHAPITRE 1 : NANOMATERIAUX ET NANOCOMPOSITES	4
1.1	Nanocomposites :	4
1.1.1	Historique :	4
1.1.2	Définition :	4
1.1.3	Classification des nano-composites :	4
1.1.3.1	Classification selon le renfort :	4
1.1.3.2	Classification selon la matrice :	5
1.1.3.2.1	Nanocomposites à matrice céramique :	5
1.1.3.2.2	Nanocomposites à matrice polymère :	6
1.1.3.2.3	Nanocomposites à matrice métallique :	7
1.1.4	Les propriétés des nanocomposites :	8
1.1.4.1	Propriétés électriques :	8
1.1.4.2	Propriétés mécaniques :	8
1.1.4.3	Propriétés magnétiques :	9
1.1.5	Nanocomposites magnétiques :	9
1.1.5.1	Magnétisme et hystérésis :	9
1.1.5.2	Domaines du magnétisme :	10
1.1.5.2.1	Matériau diamagnétique :	10
1.1.5.2.2	Matériau Paramagnétique :	11
1.1.5.2.3	Matériau ferromagnétique :	11
1.1.5.2.4	Matériau Antiferromagnétique et Matériau Ferrimagnétique :	12
1.1.6	Quelque Application des nanocomposites en aéronautique :	13
1.1.6.1	Nanoparticules métalliques Composites incorporées :	13
1.1.6.2	Revêtements nano pour les pièces aéronautiques :	13
1.1.6.3	Nanocomposites pour les composants d'électro-communication des avions : ..	13
1.2	Les Nanomatériaux :	14
1.2.1	Introduction :	14
1.2.2	Élucidation des Nanomatériaux :	14
1.2.3	Historique des Nanomatériaux :	15
1.2.4	Caractéristiques Distinctives des Nanomatériaux :	15
1.2.4.1	Propriétés Dépendantes de la Taille :	15
1.2.4.2	Propriétés Mécaniques Améliorées :	16
1.2.4.3	Réactivité de Surface Accrue :	16

1.2.4.4	Conductivité Électrique Améliorée :	16
1.2.4.5	Propriétés Optiques Uniques :	16
1.2.4.6	Propriétés Thermiques :	16
1.2.5	Typologie des Nanomatériaux :	16
1.2.5.1	Nanomatériaux à Dimension Zéro (0D) :	17
1.2.5.2	Nanomatériaux Unidimensionnels (1D) :	17
1.2.5.3	Nanomatériaux Bidimensionnels (2D) :	17
1.2.5.4	Nanomatériaux Tridimensionnels (3D) :	17
1.2.6	Méthodes de Synthèse des Nanomatériaux :	17
1.2.6.1	Techniques Descendantes (Top-Down) :	17
1.2.6.2	Techniques Ascendantes (Bottom-Up) :	18
1.2.7	Technique de Synthèse des Nanomatériaux :	18
1.2.7.1	Mécanosynthèse (Broyage Mécanique) :	19
1.2.7.2	Électrofilage :	19
1.2.7.3	Lithographie :	20
1.2.7.4	Méthode Sol-Gel :	20
1.2.7.5	Pulvérisation :	21
1.2.7.6	Méthode de Décharge à l'Arc :	22
1.2.8	Mécanosynthèse :	22
1.2.8.1	Types de Broyeurs Utilisés :	23
1.2.8.1.1	Broyeur Attriteur ou à Friction :	23
1.2.8.1.2	Broyeur Horizontal :	23
1.2.8.1.3	Broyeur à vibration ou vibratoire (vibratory mill) :	24
1.2.8.1.4	Broyeur Planétaire :	24
1.2.8.2	Diverses Approches en Mécanosynthèse :	25
1.2.8.2.1	Mécanosynthèse Directe :	25
1.2.8.2.2	Mécanosynthèse Indirecte :	26
1.2.8.2.3	Mécanochimie :	26
1.2.8.3	Principe de la Mécanosynthèse :	26
1.2.8.4	Paramètres de Broyage :	27
1.2.8.4.1	Effet sur la Structure :	28
1.2.9	Applications des Nanomatériaux en aéronautique :	28
1.2.9.1	Nanomatériaux pour l'industrie aéronautique :	28
1.2.9.2	Nanomatériaux pour différents secteurs de l'industrie aéronautique:	29

2	CHAPITRE 2 : Élaboration Et Caractérisations Techniques	31
2.1	Introduction :	31
2.2	Aperçu des propriétés du fer et de Titan :	31
2.2.1	Fer (Fe) :	31
2.2.2	Le dioxyde de titane (TiO ₂) :	32
2.2.2.1	Introduction :	32
2.2.2.2	Les propriétés structurales du dioxyde de titane :	34
2.2.2.2.1	La structure rutile :	34
2.2.2.2.2	La structure anatase :	35
2.2.2.2.3	La structure brookite :	36
2.2.2.2.4	Transition de phases :	37
2.2.2.3	Propriétés électroniques du TiO ₂ :	38
2.2.2.4	Propriétés optiques du TiO ₂ :	39
2.2.2.5	Propriétés magnétiques du TiO ₂ :	39
2.2.2.6	Les applications du dioxyde de titane :	40
2.2.2.6.1	Pigment :	40
2.2.2.6.2	Produits cosmétiques :	40
2.2.2.6.3	Photocatalyseur :	41
2.2.2.6.4	Cellules solaires :	41
2.2.2.6.5	Les systèmes électrochromes :	42
2.3	Technique d'élaboration :	42
2.3.1	Conditions de synthèse :	42
2.3.2	Principe de fonctionnement :	43
2.4	Techniques de caractérisation :	44
2.4.1	Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) :	45
2.4.1.1	Principe :	45
2.4.1.1.1	Les électrons secondaires :	45
2.4.1.1.2	Les électrons rétrodiffusés :	45
2.4.1.1.3	Les photons X :	45
2.4.1.2	Appareillage :	46
2.4.2	La diffraction des rayons X (DRX) :	47
2.4.2.1	La loi de Bragg :	48
2.4.2.2	Préparation des échantillons de poudre pour la DRX :	49
2.4.2.3	Détermination de la taille des cristallites :	49
2.4.2.4	Calcul les paramètres de maille :	50

2.4.2.5	Application de la formule de Scherrer :.....	50
2.4.2.6	La contrainte de la maille :.....	51
2.4.2.7	diffractomètres dans les équipements de laboratoire :.....	51
2.4.2.8	Équipements :.....	52
2.4.3	Mesures avec un magnétomètre à échantillon vibrant :	52
2.4.3.1	Équipement :.....	54
3	RESULTATS ET DISCUSSIONS :.....	57
3.1	Introduction :.....	57
3.2	Caractéristiques structurales du Fe/TiO ₂ :	57
3.2.1	OriginLab :	57
3.2.2	X'Pert HighScore Plus :	58
3.2.3	Analyse de la diffraction des rayons X (XRD) des échantillons de Fe-TiO ₂ :	58
3.2.3.1	Identification des phases cristallines :.....	58
3.2.3.2	Évolution avec le temps de traitement :.....	59
3.2.3.3	Implications structurelles :.....	59
3.3	Évolution de la taille D, des paramètres de maille et des microdéformations :.....	59
3.3.1	Analyse des données de DRX :	59
3.3.1.1	FeTiO ₂ en 0h de broyage :.....	60
3.3.1.2	FeTiO ₂ après 5h de broyage :.....	61
3.3.1.3	FeTiO ₂ après 20 heures de broyage :.....	62
3.3.1.4	FeTiO ₂ après 30 heures de broyage :.....	63
3.3.1.5	Évolution de la taille des cristallites :.....	64
3.3.1.6	Évolution de la microdéformation :	65
3.3.1.7	Evolution du paramètre de maille :.....	66
3.4	Caractérisation de la microstructure par MEB :	68
3.5	Caractérisation par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) :.....	71
3.6	Caractérisation magnétique :.....	73
3.7	Conclusion :.....	78

LIST DES FIGURES

Figure 1: Classification des nano-composites	5
Figure 2: $Al_2O_3/15 \text{ vol\% SiC}$ nanocomposites à matrice céramique	6
Figure 3: Polyester/ SiO_2 nanocomposite à matrice polymère	6
Figure 4: Multicouche Al/SiC nanocomposite à matrice métallique	7
Figure 5: La boucle d'hystérésis ferromagnétique	10
Figure 6: (a) Magnétisation, M, en fonction du champ appliqué, H. (b) Structure magnétique du diamagnétisme (pas de moments magnétiques inhérents)	11
Figure 7: (a) Magnétisation, M, en fonction du champ appliqué, H. (b) χ versus T, la loi de Curie du paramagnétisme. (c) Structure magnétique du paramagnétisme	11
Figure 8: (a) Magnétisation initiale d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ appliqué et de la température. (b) Magnétisation d'un matériau ferromagnétique en fonction de la température.	11
Figure 9: (a) Comportement de la magnétisation d'un matériau antiferromagnétique en fonction de la température. (b) Magnétisation d'un matériau ferrimagnétique en fonction de la température	12
Figure 10: Classification des nanomatériaux	17
Figure 11: Voies de la synthèse de nanomatériaux	18
Figure 12: Le principe de la méthode de broyage mécanique	19
Figure 13: Le principe de la méthode de l'électrofilage	20
Figure 14: Le principe de la méthode de lithographie	20
Figure 15: Le principe de la méthode sol-gel	21
Figure 16: Le principe de la méthode de pulvérisation	21
Figure 17: Le principe de la méthode de décharge à l'arc	22
Figure 18: Représente un broyeur attriteur	23
Figure 19: Représente un broyeur Horizontal	24
Figure 20: Représente un broyeur à vibratoir	24
Figure 21: Représente un broyeur planétaire	25
Figure 22: principe de broyage à haute énergie – Alternance entre déformation plastique, fracture et collage	27
Figure 23: a) Réseau cristallin bcc, b) maille élémentaire du réseau bcc, c)	32
Figure 24: Le minerai rutile	33
Figure 25: Le minerai anatase	33

Figure 26: Le minerai brookite	34
Figure 27: (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 , (b) : L'octaèdre de rutile	35
Figure 28: (a) La structure cristalline de l'anatase, (b) l'octaèdre de l'anatase	36
Figure 29: (a) La structure cristalline de la brookite, (b) : L'octaèdre de la brookite	37
Figure 30: Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformation de (a) l'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO_2 de type II (type $\alpha\text{-PbO}_2$)	38
Figure 31: Structures des bandes calculées pour : Rutile, l'Anatase et la Brookite	38
Figure 32: Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV	
Figure 33: (a) TiO_2 comme: (b) : dentifrice : pigment, (c) dans les médicaments	40
Figure 34: cellule solaire.	42
Figure 35: Broyeur planétaire PM 400	43
Figure 36: Différentes jarres et billes.	43
Figure 37: Schéma représentant les forces exercées sur la jarre	44
Figure 38: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS	46
Figure 39: microscopie électronique à balayage (MEB) (CRTI).	47
Figure 40: Schéma illustrant la diffraction des rayons X (DRX)	47
Figure 41: Schéma illustrant la diffraction de Bragg des rayons X à partir des plans atomiques du matériau cristallin, avec une distance interplanare d	48
Figure 42: Représente le porte-échantillon	49
Figure 43: Schéma illustrant le fonctionnement des (a) goniomètres θ/θ et (b) des goniomètres $\theta/2$	51
Figure 44 : Diffractomètre XPERT PRO de diffraction des rayons X (CRTI).	52
Figure 45: Représentation schématique de VSM	53
Figure 46: Diagramme schématique des caractéristiques essentielles d'un magnétomètre à échantillon Vibrant	54
Figure 47: Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). (CRTI).	55
Figure 48: Spectres XRD lors de la sélection des temps de broyage pour Fe/TiO_2	58
Figure 49: Diffractogramme des poudres FeTiO_2 obtenu avant le broyage.	60
Figure 50: Diffractogramme des poudres FeTiO_2 obtenu après 5 heures de broyage.	61
Figure 51: Diffractogramme des poudres FeTiO_2 obtenus après 20 heures de broyage.	62
Figure 52: Diffractogramme des poudres FeTiO_2 obtenus après 30 heures de broyage.	63
Figure 53: représente l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage mécanique.	65
Figure 54: l'évolution du micro déformations en fonction du temps de broyage.	66

Figure 55 : l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.....	67
Figure 56: Représente la morphologie de la poudre FeTiO ₂ avant le broyage.....	68
Figure 57: Représente la morphologie de la poudre FeTiO ₂ après 5h de broyage.	69
Figure 58: Représente la morphologie de la poudre FeTiO ₂ après 20h de broyage.	70
Figure 59: Représente la morphologie de la poudre FeTiO ₂ après 30h de broyage.	70
Figure 60: Spectre EDS de FeTiO ₂ non broyé.....	72
Figure 61: Spectre EDS de FeTiO ₂ broyé a 5h broyage.	72
Figure 62: Spectre EDS de FeTiO ₂ broyé a 20h broyage.	73
Figure 63: Spectre EDS de FeTiO ₂ broyé a 30h broyage.	73
Figure 64: Courbes de magnétisation en fonction du champ magnétique appliqué pour les échantillons de FeTiO ₂ broyé à différentes durées.	74
Figure 65: l'évolution de (Ms) de FeTiO ₂ en fonction du temps de broyage.....	75
Figure 66: évolution de (Hc) et (Mr) en fonction du temps de broyage.....	76

LIST DES TABLEAUX

Tableau 1: Configuration électronique des trois états du fer	31
Tableau 2: Propriétés structurales des polymorphes TiO ₂	37
Tableau 3: Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photocatalyse	41
Tableau 4 : Résultats obtenus pour la taille moyenne des cristallites <D> et la microdéformation <ε> à 0 heure de broyage.....	60
Tableau 5: Résultats obtenus pour la taille moyenne des cristallites <D> et la microdéformation <ε> après 5 heures de broyage.....	61
Tableau 6: Résultats obtenus pour la taille moyenne des cristallites <D> et la microdéformation <ε> des alliages après 20 heures de broyage.	62
Tableau 7: Résultats obtenus pour la taille moyenne des cristallites <D> et la microdéformation <ε> des alliages après 30 heures de broyage.	63

Introduction générale :

La nanotechnologie fait référence à la manipulation et à la compréhension de la matière à une échelle allant d'environ 1 à 100 nanomètres, ce qui conduit à des caractéristiques distinctives et des propriétés dépendantes de la taille [1]. Ce domaine recèle un énorme potentiel de recherche et développement, y compris la modélisation, l'imagerie, la mesure, etc. En raison de sa focalisation sur des dimensions extrêmement petites, la nanotechnologie est applicable dans de multiples domaines de recherche et interdisciplinaires, y compris, mais sans s'y limiter, l'ingénierie, la biologie, l'électronique, la chimie, la physique, la médecine, la science des matériaux, l'énergie et l'informatique [2].

Le développement de matériaux et d'équipements de production par des particuliers est considéré comme le principal facteur des différences observées entre les pays et les régions. Une méthode qui a reçu une attention considérable pour la production de matériaux avancés est la mécanosynthèse. Ce procédé distinctif permet la synthèse de nouvelles familles de matériaux avancés qui ne sont pas réalisables par des méthodes alternatives. Avec l'avantage de fonctionner à température ambiante, la mécanosynthèse facilite la fabrication d'une large gamme de matériaux d'ingénierie, y compris des matériaux nanostructurés, des nanoparticules, des nanocomposites, des nanotubes de carbone et des alliages amorphes et métalliques vitreux [3].

Les oxydes métalliques nanostructurés, tels que FeTiO_2 (oxyde de titane dopé au fer), sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés photocatalytiques et magnétiques uniques. Le dopage de TiO_2 avec des ions Fe modifie ses propriétés électroniques et optiques, ce qui rend ce matériau prometteur pour des applications telles que la dégradation des polluants organiques, le traitement des eaux usées et les dispositifs de stockage d'énergie [4, 5].

Ces nanoparticules de FeTiO_2 présentent également une stabilité chimique accrue, ce qui les protège contre l'oxydation et permet de maintenir leurs propriétés fonctionnelles sur de longues périodes. Les recherches se poursuivent pour optimiser les conditions de synthèse et explorer de nouvelles applications potentielles de ce matériau fascinant dans divers domaines technologiques [6].

Les nanocomposites FeTiO₂ ont suscité une attention considérable. Ces composites présentent une photocatalyse améliorée, ce qui, combiné aux excellentes propriétés magnétiques du métal Fe, les rend bien adaptés aux applications de dégradation des polluants et de stockage d'énergie. De plus, les nanocomposites FeTiO₂ détiennent le potentiel de servir d'alternative viable aux matériaux photocatalytiques traditionnels en raison de leur efficacité accrue sous lumière visible et de leur stabilité chimique [7].

L'objectif principal de cette étude est d'examiner comment les propriétés magnétiques du nanocomposite FeTiO₂ évoluent au cours de son processus de fabrication. Pour y parvenir, des techniques de caractérisation avancées telles que la microscopie électronique à balayage (SEM), la diffraction des rayons X (XRD) et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) sont utilisées. L'étude vise à établir une relation entre les propriétés structurales et magnétiques du nanocomposite. En procédant à une analyse approfondie des propriétés du FeTiO₂, cette recherche aspire à enrichir la compréhension des matériaux nanocomposites et à fournir des informations précieuses pour leurs applications potentielles dans des domaines variés.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Chapitre 1 : Donne un aperçu des nanomatériaux et nanocomposites, avec un accent particulier sur la mécanosynthèse et ses paramètres. Il présente également diverses études de recherche pertinentes menées sur les oxydes métalliques dopés, notamment le FeTiO₂.

Chapitre 2 : Explique la méthodologie et les techniques de caractérisation utilisées pour analyser le mélange de poudres, telles que la microscopie électronique à balayage (SEM), la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie de résonance magnétique (VSM).

Chapitre 3 : Décrit les résultats de l'étude et fournit une interprétation des résultats obtenus, en mettant en évidence les modifications des propriétés structurales et magnétiques du FeTiO₂ au cours du processus de fabrication.

Enfin, une conclusion fournit des informations précieuses sur la fabrication et la caractérisation du nanocomposite FeTiO₂, ainsi que les résultats obtenus qui mettent en lumière les progrès réalisés dans la compréhension de comportement magnétique de ces nanocomposites et leur potentiel dans le domaine de la nanotechnologie.

CHAPITRE 1

NANOMATERIAUX ET

NANOCOMPOSITES

1 NANOMATERIAUX ET NANOCOMPOSITES

1.1 Nanocomposites :

1.1.1 Historique :

Le terme "nanocomposite" est relativement nouveau, mais il a des racines profondes dans notre histoire. Dans la nature, nous trouvons des bio-nanocomposites, tels que certains coquillages, composés de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium. À travers l'histoire, nous découvrons également des exemples de matériaux anciens qui peuvent être considérés comme des précurseurs des nanocomposites, même si cette caractéristique n'était pas intentionnelle à l'époque. Par exemple, les colorations de certaines peintures mayas étaient le résultat de l'incorporation de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Plus récemment, en 1917, l'ajout de noir de carbone dans la composition des pneumatiques a considérablement prolongé leur durée de vie, la multipliant par cinq [8].

1.1.2 Définition :

Un nanocomposite est un matériau multiphasé qui partage les mêmes constituants (matrice/renfort) qu'un microcomposite classique. La caractéristique distinctive des nanocomposites réside dans le fait qu'au moins l'une de ces phases présente une dimension inférieure à 100 nanomètres (nm). L'essor des nanocomposites a été stimulé par les travaux de Niihara[9], qui ont démontré que l'intégration d'une seconde phase de taille nanométrique inférieure à 100 nm dans une matrice céramique de taille micrométrique améliorerait ses propriétés mécaniques. La réduction de la taille des renforts dans les nanocomposites entraîne une augmentation de la surface d'interface par rapport aux composites classiques. Ainsi, les propriétés des nanocomposites ne se limitent pas seulement à celles des constituants individuels, mais sont également influencées par les effets au niveau des interfaces [8].

1.1.3 Classification des nano-composites :

1.1.3.1 Classification selon le renfort :

Les nano-composites peuvent être classés en quatre catégories distinctes : intra-granulaire, inter-granulaire, intra-inter composite et nano/nano composite. Comme illustré dans la figure (1.3), les nanoparticules de renfort sont dispersées soit à l'intérieur des grains de la matrice (dans le cas des composites intra-granulaires), soit dans les joints entre les

grains (dans le cas des composites inter-granulaires). Il est également possible d'avoir des composites mixtes "intra-inter", où les nanoparticules sont dispersées à la fois à l'intérieur et entre les grains. En revanche, les nano/nano composites se caractérisent par des renforts et une matrice de taille nanométrique [9]. Voir (Figure 1.1)

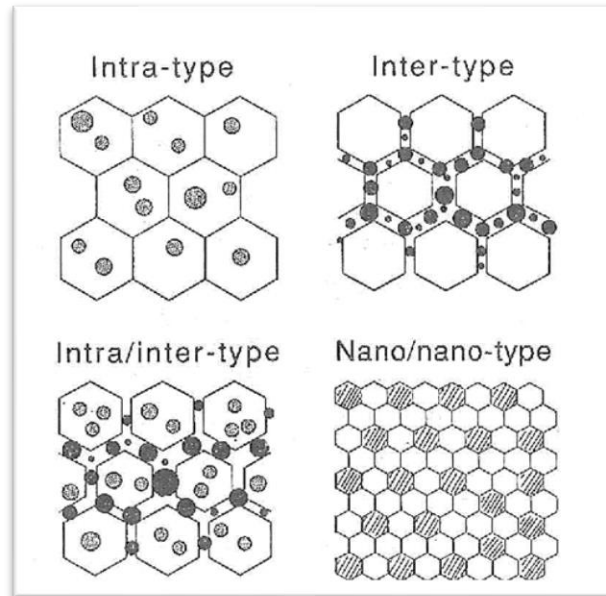


Figure 1.1 : Classification des nano-composites [2].

1.1.3.2 Classification selon la matrice :

Les nanocomposites peuvent être classés selon la nature de la matrice en trois catégories :

1.1.3.2.1 Nanocomposites à matrice céramique :

Les nanocomposites à matrice céramique se caractérisent par une matrice et une phase de renforcement composées de céramiques telles que des oxydes, des nitrures, des borures, des siliciures, etc. Dans certains cas, un métal peut également être inclus comme deuxième composant. Idéalement, ces céramiques sont dispersées de manière homogène pour améliorer les propriétés à l'échelle nanométrique. Cette combinaison de nanocomposites a permis d'améliorer diverses propriétés, notamment optiques, électriques, magnétiques, tribologiques et de corrosion. Lors de la conception de nanocomposites à matrice céramique, il est essentiel de prendre en compte le diagramme de phase binaire, et des mesures préventives doivent être prises pour éviter toute réaction chimique indésirable entre les composants. Le choix judicieux de phases céramiques non miscibles est donc crucial pour assurer le succès du nanocomposite (Voir figure 1.2) [8].

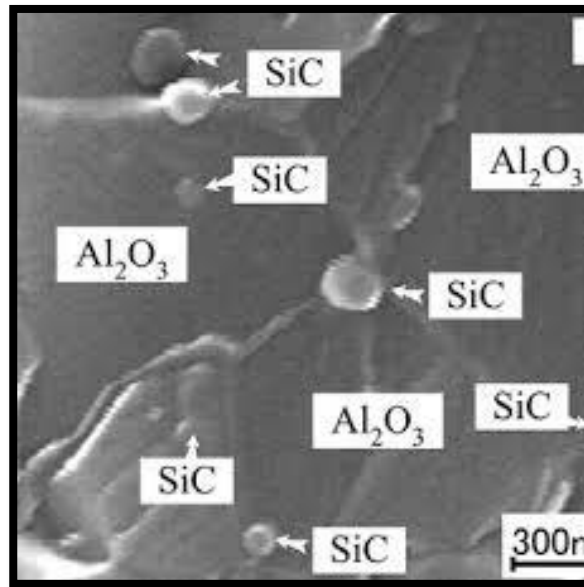


Figure 1.2 : $\text{Al}_2\text{O}_3/15 \text{ vol\% SiC}$ nanocomposites à matrice céramique [10].

1.1.3.2.2 Nanocomposites à matrice polymère :

Les nanocomposites à matrice polymère (NCMP) constituent une catégorie où l'incorporation de nanoparticules céramiques dans une matrice polymère entraîne une amélioration des propriétés mécaniques et électriques. Également désignés comme des composites à haute performance, les NCMP présentent des propriétés notablement différentes de celles de la matrice d'origine lorsque la charge est homogène à l'échelle nanométrique (voir figure 1.3).

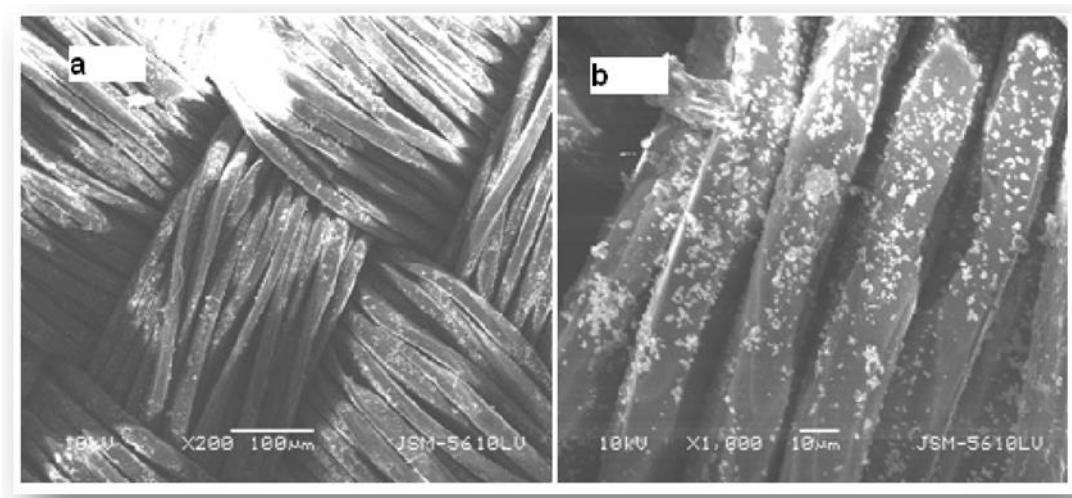


Figure 1.3 : Polyester/ SiO_2 nanocomposite à matrice polymère [11].

Les nanocomposites à matrice polymère sont souvent synthétisés avec des nanoparticules céramiques plus rigides telles que les argiles ou les nanotubes de carbone.

Ces améliorations des propriétés mécaniques ne se limitent pas à la rigidité ou à la résistance le rapport d'aspect élevé et la grande surface des charges contribuent également à améliorer les caractéristiques physiques des nanocomposites à haute performance. L'avenir des dispositifs multifonctionnels à petite échelle, tels que les capteurs, les actionneurs et les équipements médicaux, repose largement sur le développement des nanocomposites polymères [11].

1.1.3.2.3 Nanocomposites à matrice métallique :

Les nanocomposites à matrice métallique (NCMM) se composent d'un métal en tant que matrice et de céramique en tant que renfort. Ce type de composite peut être catégorisé en matériaux renforcés de manière continue ou non continue. La plupart des métaux et alliages peuvent être utilisés comme matériaux matriciels, nécessitant des matériaux de dispersion stables sur une plage de température donnée. Le choix des matériaux de dispersion dépend principalement du matériau de la matrice. Les métaux légers, en raison de leur faible densité, présentent un avantage évident. Parmi eux, le titane, l'aluminium et le magnésium sont des choix populaires, particulièrement pour les applications aéronautiques.

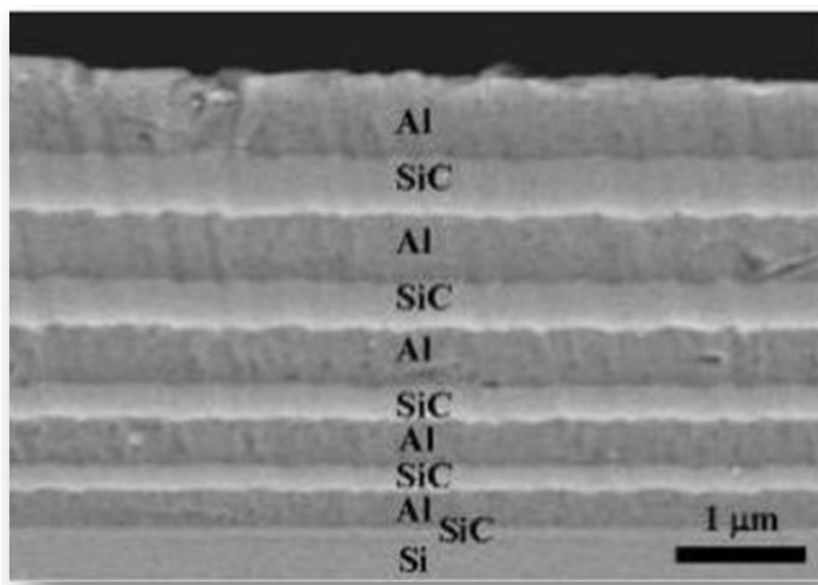


Figure 1.4 : Multicouche Al/SiC nancomposite à matrice métallique [10].

Pour obtenir une résistance élevée, des renforts à module élevé sont nécessaires dans les matériaux de matrice métallique. Ainsi, le rapport résistance/poids des composites obtenus est généralement supérieur à celui des alliages conventionnels. Dans les composites à matrice métallique, les particules de renfort céramique de grande taille sont sujettes à la formation de fissures sous charge mécanique, entraînant une défaillance prématurée et une faible ductilité des composites. Par conséquent, la réduction de la taille des particules

céramiques et/ou des grains de la matrice de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique peut conduire à une amélioration des propriétés mécaniques [10].

1.1.4 Les propriétés des nanocomposites :

Les propriétés des nanocomposites dépendent de divers facteurs, notamment du type, de la taille, de la forme et de la concentration des nanoparticules, ainsi que des propriétés de la matrice matérielle. Les nanocomposites offrent une large gamme de propriétés qui peuvent être adaptées pour répondre aux besoins spécifiques des différentes applications. Certaines propriétés générales des nanocomposites sont [12].

1.1.4.1 Propriétés électriques :

Les nanocomposites polymères sont développés en tant que matériaux légers offrant un potentiel pour diverses applications telles que les décharges électrostatiques, les interconnexions électriques, les revêtements conducteurs et le blindage électromagnétique, avec des conductivités adaptées entre 10^{-6} et 100 S cm^{-1} . Les nanotubes et les nanotiges métalliques sont généralement dispersés dans des matrices polymères pour le développement de nanocomposites conducteurs. Les questions critiques incluent le développement de structures percolatives, la formation de structures hiérarchiques, l'état d'orientation des nanoparticules, ainsi que la résistance de jonction entre la matrice et les nanoparticules, et entre les nanoparticules elles-mêmes. Les nanotiges métalliques peuvent démontrer une rigidité diélectrique supérieure à 10^5 à des concentrations (et orientations) proches de la percolation, ce qui pourrait entraîner leur utilisation dans des condensateurs ultra-hauts. Les silicates en couches vierges avec des cations équilibrant les charges ont été suggérés comme motifs possibles pour des conducteurs ioniques uniques dans le contexte des applications potentielles des batteries au lithium-ion. [13,14].

1.1.4.2 Propriétés mécaniques :

Les charges ajoutées à la matrice peuvent modifier les propriétés mécaniques du matériau. Pour les matériaux composites conventionnels, les théories de la micromécanique suggèrent que les propriétés mécaniques globales du composite sont fonction des propriétés des composants, de la fraction volumique des composants, de la forme et de l'orientation des inclusions, ainsi que de l'état de dispersion. Cependant, ces théories ne prennent pas en compte les interactions entre les charges et les matrices à leur interface. Pour les nanocomposites, l'amélioration des propriétés mécaniques dépend non seulement des facteurs mentionnés ci-dessus, mais également de l'interaction entre la charge et la matrice [15].

1.1.4.3 Propriétés magnétiques :

Il existe deux types de composés nanocomposites présentant des propriétés magnétiques : l'un contenant des nanoparticules métalliques et l'autre contenant des nanoparticules de ferrite. Essentiellement, l'absence d'hystérésis indique une activité superparamagnétique accrue dans les nanoparticules de ferrite. Le nanocomposite contenant une concentration de 2,8 % de ferrite ne présente aucune hystérésis à température ambiante et était clairement visible. De plus, ils ont découvert que le nanocomposite contenant du γ - Fe_2O_3 dans la matrice polymère électromagnétique ne présentait pas d'hystérésis. Les nanoparticules issues de la synthèse de l'oxyde de nickel dans le cinnamate de polyvinyle présentent également des propriétés magnétiques. Ils ont découvert un état ferromagnétique dans les nanomatériaux de nickel. De plus, des valeurs de gain de poids, de réactivité magnétique et d'hystérésis ont été obtenues lors de l'incorporation de nanoparticules d'oxyde de nickel dans des matériaux nanocomposites [16]. L'importance des propriétés magnétiques s'étend à différentes technologies et peut être utilisée dans divers domaines. Ces propriétés proviennent d'effets quantiques liés aux interactions de spin. Cependant, la plupart des matériaux ont une magnétisation nette nulle en raison de la présence de régions de magnétisation appelées domaines. La distribution aléatoire de la direction de magnétisation dans ces domaines entraîne une magnétisation nette négligeable [17].

1.1.5 Nanocomposites magnétiques :

Les nanocomposites magnétiques sont des composites constitués de matériaux magnétiques de taille nanométrique, susceptibles d'être activés par un stimulus externe tel qu'un champ magnétique statique ou alternatif. Les chercheurs ont combiné différents matériaux tels que des gels, des cristaux liquides, des polymères renouvelables, de la silice, des structures carbonées ou organométalliques, avec différents types de particules magnétiques afin de rechercher de nouvelles nanosynthèses. Ces combinaisons offrent un large éventail de possibilités tant pour la recherche fondamentale que pour les applications pratiques, notamment dans le domaine de la thérapie médicale et du diagnostic, de la séparation, de l'actionnement et de la catalyse [18].

1.1.5.1 Magnétisme et hystérésis :

L'émergence du magnétisme remonte aux premiers jours de la recherche scientifique, rendant l'histoire du magnétisme indissociable de l'histoire des sciences [19]. La manifestation la plus importante du magnétisme dans les solides est la magnétisation

spontanée des matériaux ferromagnétiques tels que le fer ou la magnétite. Ce magnétisme spontané est souvent associé à l'hystérésis, un phénomène étudié par James Ewing et nommé par lui en 1881 [19]. La boucle d'hystérésis caractérise le comportement d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique externe.

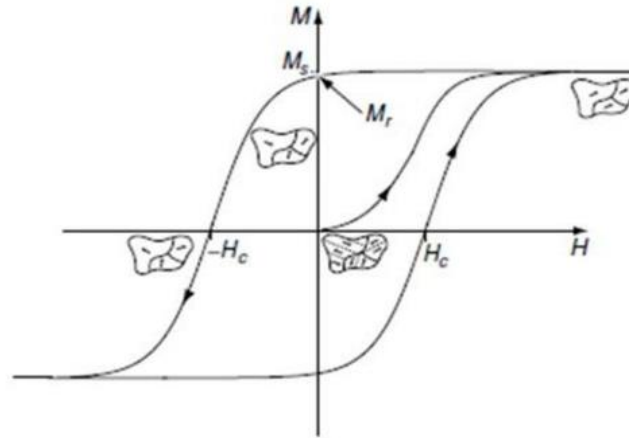


Figure 1.5 : La boucle d'hystérésis ferromagnétique [19].

Le matériau ferromagnétique se trouve dans un état vierge non magnétisé, sans moment magnétique net. Lorsqu'un champ magnétique H est appliqué, il modifie et finit par aligner la microstructure des domaines ferromagnétiques, qui étaient magnétisés dans différentes directions, jusqu'à ce que l'aimantation spontanée M_s soit révélée. La boucle d'hystérésis montre l'évolution de l'aimantation lorsque H est augmenté puis diminué pour revenir à zéro [19]. Deux paramètres importants de la boucle sont la rémanence M_r , qui est la magnétisation résiduelle après suppression du champ externe, et la coercivité H_c , qui est le champ inverse minimum requis pour réduire la magnétisation à zéro [19]. Les matériaux magnétiques durs ont des boucles $M(H)$ larges et carrées, et sont idéaux pour les aimants permanents car ils conservent leur magnétisation même lorsque le champ est supprimé. Les matériaux magnétiques doux ont des boucles $M(H)$ étroites et sont utilisés pour des aimants temporaires qui perdent leur aimantation dès que le champ est supprimé.

1.1.5.2 Domaines du magnétisme :

1.1.5.2.1 Matériau diamagnétique :

Les matériaux diamagnétiques présentent un magnétisme négatif, repoussant les champs magnétiques externes en produisant un champ interne de polarité opposée. Le matériau conduit le champ extérieur autour de lui plutôt qu'à travers lui, avec une perméabilité inférieure à un et négative [17].

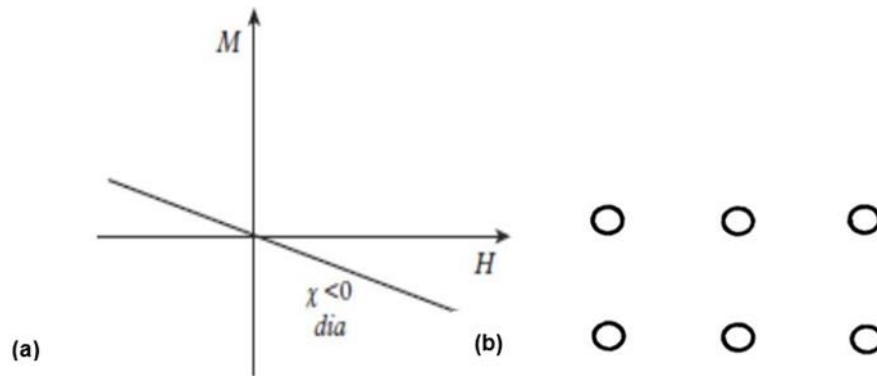


Figure 1.6 : (a) Magnétisation, M , en fonction du champ appliqué, H . (b) Structure magnétique du diamagnétisme (pas de moments magnétiques inhérents) [20, 21].

1.1.5.2.2 Matériau Paramagnétique :

Les matériaux paramagnétiques ont une perméabilité inférieure à 1, permettant aux champs magnétiques de les traverser avec moins de résistance. Ils peuvent subir une magnétisation partielle lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe, dû à la polarisation de moments aléatoires provoqués par l'agitation thermique [17].

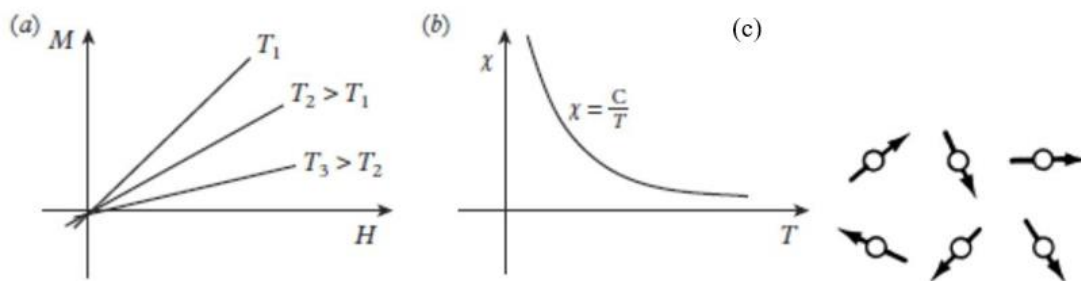


Figure 1.7 : (a) Magnétisation, M , en fonction du champ appliqué, H . (b) χ versus T , la loi de Curie du paramagnétisme. (c) Structure magnétique du paramagnétisme [20,21].

1.1.5.2.3 Matériau ferromagnétique :

Les matériaux ferromagnétiques se distinguent des autres matériaux par leur capacité à conduire un flux magnétique supérieur à celui de l'espace libre, en raison de leur perméabilité supérieure à un. Cette propriété les fait attirer le flux magnétique par rapport à l'espace libre. Les trois éléments qui présentent du ferromagnétisme sont le fer, le cobalt et le nickel [17].

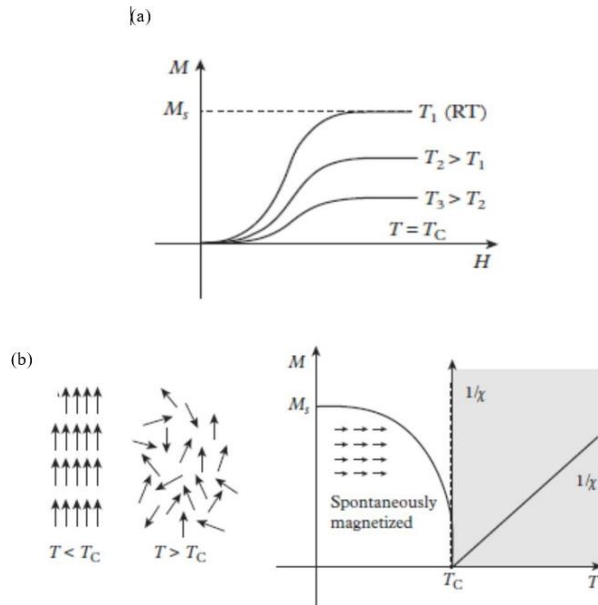


Figure 1.8 : (a) Magnétisation initiale d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ appliqué et de la température. (b) Magnétisation d'un matériau ferromagnétique en fonction de la température [20].

1.1.5.2.4 Matériau Antiferromagnétique et Matériau Ferrimagnétique :

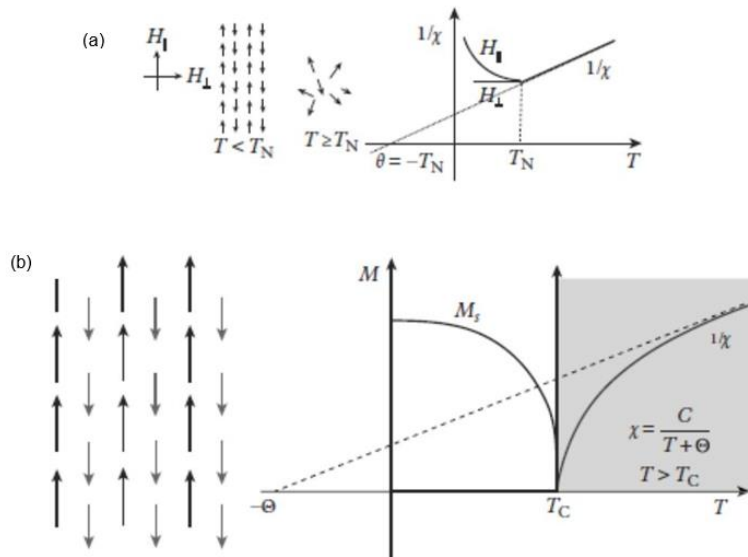


Figure 1.9 : (a) Comportement de la magnétisation d'un matériau antiferromagnétique en fonction de la température. (b) Magnétisation d'un matériau ferrimagnétique en fonction de la température [20].

- **Antiferromagnétique :**

Ces matériaux nécessitent une température spécifique, connue sous le nom de température de Néel, pour devenir perméables. La perméabilité de ces matériaux est généralement inférieure à 1.

- **Ferrimagnétique :**

Les matériaux ferrimagnétiques sont des matériaux naturels tels que le minerai de fer et le minerai de nickel, possédant un flux magnétique global [17].

1.1.6 Quelques Applications des nanocomposites en aéronautique :

1.1.6.1 Nanoparticules métalliques Composites incorporées :

L'extraordinaire décharge électrostatique et les interférences électromagnétiques, les propriétés de blindage de ces composites en font des solutions futuristes pour réaliser une structure qui résiste à la foudre.

1.1.6.2 Revêtements nano pour les pièces aéronautiques :

Les revêtements jouent un rôle crucial dans la protection des structures et des surfaces des avions contre les environnements difficiles. Les exigences rigoureuses telles que la résistance aux températures extrêmes, aux climats hostiles, à la corrosion, à l'abrasion et à l'usure des pièces du moteur ont généré une demande croissante de revêtements hautement performants et plus fiables. Certains revêtements nanostructurés présentent des propriétés améliorées à haute température, permettant ainsi des températures de fonctionnement moteur plus élevées et des performances améliorées à l'avenir. Par exemple, l'incorporation de nanoparticules de silicium dans l'alumine peut favoriser la cicatrisation des fissures, entraînant ainsi une amélioration de la résistance à haute température, de la force et de la résistance au fluage. De même, les revêtements contenant des nanocristaux de titane sont utilisés pour améliorer la résistance à l'usure. En utilisant ces revêtements nanotechnologiques avancés, l'industrie aéronautique peut assurer une meilleure protection et une durabilité accrue des pièces critiques, contribuant ainsi à la fiabilité et à la performance globale des avions.

1.1.6.3 Nanocomposites pour les composants d'électro-communication des avions :

Les nanotubes de carbone (NTC) possèdent un ensemble unique de propriétés, notamment le transport électronique et une capacité de charge élevée, ce qui suscite un grand intérêt pour l'avenir de la nanoélectronique. Les nanoparticules magnétiques, telles que l'oxyde de fer (Fe_2O_3 et Fe_3O_4), peuvent être utilisées dans divers supports de stockage de données. Les nanoparticules céramiques, telles que le titanate de baryum et le strontium de baryum titanate, sont utilisées dans la fabrication de supercondensateurs. Les MEMS (Micro Systèmes Électromécaniques) et les NEMS (Nano Electro Systèmes Mécaniques) offrent la

possibilité de développer des unités de gestion du carburant standardisées qui contrôlent le flux de carburant dans les moteurs d'avion.

1.2 Les Nanomatériaux :

1.2.1 Introduction :

Les nanomatériaux jouent un rôle de premier plan dans la recherche contemporaine et constituent un secteur en plein essor dans de nombreux domaines technologiques et économiques. Leur pertinence découle de leurs propriétés physico-chimiques ajustables telles que le point de fusion, la mouillabilité, la conductivité électrique et thermique, l'activité catalytique, ainsi que l'absorption et la diffusion de la lumière, qui offrent des performances améliorées par rapport aux matériaux macroscopiques traditionnels [22].

Une approche novatrice pour améliorer les caractéristiques des matériaux cristallins est la réduction de la taille des grains à l'échelle nanométrique, permettant ainsi une augmentation de la résistance/dureté, une amélioration de la diffusivité, de la ductilité/dureté, une diminution de la densité et du module d'élasticité, une augmentation de la résistivité électrique, de la chaleur spécifique, du coefficient de dilatation thermique, une réduction de la conductivité thermique, et une amélioration des propriétés magnétiques douces par rapport aux matériaux conventionnels à grains grossiers. Ces matériaux sont couramment désignés sous le terme de nanocristallins [23]. Ces dernières années, l'intérêt pour la synthèse/le traitement, la caractérisation, les propriétés et les applications potentielles de ces matériaux a connu une croissance significative.

1.2.2 Élaboration des Nanomatériaux :

Un nanomètre (nm) représente une unité de mesure équivalant à 10^{-9} mètres de longueur. Généralement, les nanomatériaux sont définis comme des matériaux ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 1000 nm, bien que leur diamètre soit souvent spécifiquement compris entre 1 et 100 nm. Toutefois, il convient de noter que la définition précise des nanomatériaux reste un sujet complexe et discuté dans la communauté scientifique [24]. Certains chercheurs utilisent le terme "nanomatériau" pour désigner des matériaux dont la taille est de quelques nanomètres ou moins [24]. Une définition universelle des nanomatériaux, largement acceptée sur le plan international, demeure difficile à établir et suscite encore des débats au sein de la communauté scientifique [25]. Récemment, le British Standards Institution a avancé la proposition suivante : les nanomatériaux sont des matériaux dont au moins une dimension externe se situe dans la plage de 1 à 100 nm (appelés

nano-objets), ou des matériaux dont les composants structuraux internes, tels que les molécules, les cristallites ou les grains, ont des dimensions de l'ordre de 1 à 100 nm (connus sous le nom de matériaux nanostructurés [26].

1.2.3 Historique des Nanomatériaux :

Le physicien américain Richard Feynman a posé les fondements conceptuels de la nanotechnologie lors de son discours à la réunion annuelle de la Société Américaine de Physique en 1959, considéré comme le premier exposé académique sur les nanotechnologies [27]. Son discours intitulé "There's Plenty of Room at the Bottom" a introduit l'idée audacieuse de pouvoir inscrire l'intégralité des 24 volumes de l'Encyclopédie Britannica sur la tête d'une épingle. Cette vision visait à développer des machines à l'échelle moléculaire [28,29]. Feynman a souligné que les lois de la nature ne limitent pas notre capacité à travailler à l'échelle atomique et moléculaire, mais que c'est plutôt le manque d'outils et de techniques appropriés qui nous empêche d'y parvenir [30]. Jusqu'aux années 1980, les nanotechnologies sont restées principalement une discussion théorique, mais elles ont semé les graines d'un potentiel développement futur. L'avènement de diverses techniques spectroscopiques a catalysé la recherche et l'innovation dans le domaine des nanotechnologies. En 1982, les chercheurs d'IBM ont développé le microscope à effet tunnel, permettant la visualisation d'atomes individuels sur des surfaces "plates" [31]. La nécessité de créer des disques durs à haute densité de stockage a conduit à la mesure des forces électrostatiques et magnétiques, aboutissant ainsi à la mise au point de la microscopie à sonde Kelvin et de la microscopie à force magnétique [32]. Actuellement, les nanotechnologies connaissent une évolution rapide et s'intègrent dans pratiquement tous les domaines. Des outils avancés de caractérisation et de synthèse sont désormais disponibles pour produire des nanomatériaux avec des dimensions mieux contrôlées.

1.2.4 Caractéristiques Distinctives des Nanomatériaux :

Les nanomatériaux exhibent des propriétés singulières qui diffèrent de celles de leurs homologues en vrac en raison de leur petite taille et de leur rapport surface-volume élevé [32]. Quelques-unes des propriétés clés des nanomatériaux comprennent :

1.2.4.1 Propriétés Dépendantes de la Taille :

À mesure que la taille des nanomatériaux diminue, leurs caractéristiques telles que le point de fusion, l'absorption optique et le comportement magnétique peuvent subir des

modifications. Les effets de confinement quantique deviennent plus perceptibles, entraînant des propriétés électroniques et optiques altérées.

1.2.4.2 Propriétés Mécaniques Améliorées :

Les nanomatériaux peuvent présenter des propriétés mécaniques remarquables, telles qu'une résistance élevée, une dureté accrue et une flexibilité améliorée. Leur petite taille de grain et la densité accrue des joints de grain contribuent à une performance mécanique améliorée.

1.2.4.3 Réactivité de Surface Accrue :

La grande surface des nanomatériaux favorise une réactivité chimique améliorée et une activité catalytique plus élevée. Cette propriété est particulièrement bénéfique dans des domaines tels que la catalyse hétérogène, la détection et le stockage d'énergie.

1.2.4.4 Conductivité Électrique Améliorée :

Certains nanomatériaux, comme les nanotubes de carbone et le graphène, présentent une conductivité électrique exceptionnelle. Ils peuvent être utilisés dans des applications nécessitant une haute conductivité électrique, comme l'électronique et les dispositifs énergétiques.

1.2.4.5 Propriétés Optiques Uniques :

Les nanomatériaux peuvent exhiber des propriétés optiques innovantes en raison des effets de confinement quantique. Ils peuvent offrir une absorption, une émission et une diffusion d'énergie ajustables, les rendant précieux pour des applications en photonique, en optoélectronique et en imagerie.

1.2.4.6 Propriétés Thermiques :

Les nanomatériaux peuvent présenter une conductivité thermique améliorée par rapport aux matériaux en vrac. Cette caractéristique est utile dans des domaines tels que la gestion thermique, la dissipation de chaleur et les dispositifs thermoélectriques.

1.2.5 Typologie des Nanomatériaux :

Les nanomatériaux peuvent être classés de diverses manières, mais la méthode de classification la plus répandue est basée sur leurs dimensions [34].

Selon leurs dimensions, les nanomatériaux sont catégorisés comme suit :

1.2.5.1 Nanomatériaux à Dimension Zéro (0D) :

Toutes les dimensions externes sont mesurées à l'échelle nanométrique, avec aucune dimension excédant 100 nm. Ce groupe englobe les nanoparticules.

1.2.5.2 Nanomatériaux Unidimensionnels (1D) :

Une seule dimension externe dépasse l'échelle nanométrique. Cette catégorie inclut les nanotubes et les nanofils.

1.2.5.3 Nanomatériaux Bidimensionnels (2D) :

Deux dimensions externes dépassent l'échelle nanométrique. Cette classe comprend des structures en forme de plaques, telles que le graphène, les nanofilms, les nanocouches et les nanorevêtements.

1.2.5.4 Nanomatériaux Tridimensionnels (3D) :

Ces matériaux n'ont aucune dimension confinée à l'échelle nanométrique, mais leurs éléments structuraux internes, tels que les molécules, les cristallites ou les grains, présentent des dimensions de l'ordre de 1 à 100 nm. Cela inclut des matériaux nanostructurés comme les poudres nanostructurées et les matériaux nanocristallins. Voir (Figure 1.10)

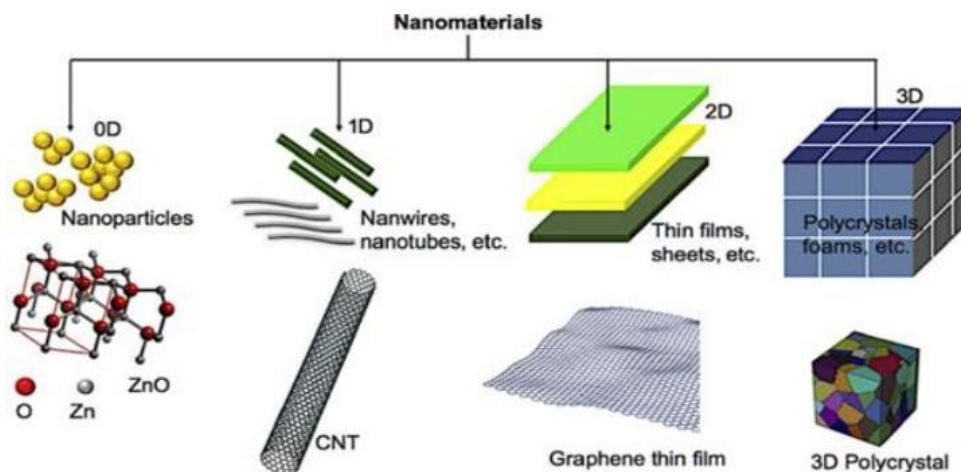


Figure 1.10 : Classification des nanomatériaux [35].

1.2.6 Méthodes de Synthèse des Nanomatériaux :

Les nanomatériaux peuvent être fabriqués selon deux approches principales : les techniques descendantes (Top-Down) et les techniques ascendantes (Bottom-Up) [36].

1.2.6.1 Techniques Descendantes (Top-Down) :

Ces méthodes impliquent la réduction de matériaux plus grands pour produire des structures de taille nanométrique. Cela peut être réalisé par des processus de gravure, de

lithographie ou de fragmentation mécanique. Les techniques Top-Down sont souvent utilisées pour produire des nanomatériaux à grande échelle, mais elles peuvent parfois entraîner des problèmes de contrôle de la taille et de distribution des particules.

1.2.6.2 Techniques Ascendantes (Bottom-Up) :

Ces approches impliquent la construction de nanomatériaux à partir de composants atomiques ou moléculaires, en construisant progressivement des structures plus complexes. Les méthodes Bottom-Up incluent la synthèse chimique, la croissance en phase vapeur, l'auto-assemblage et la biologie synthétique. Bien que ces techniques nécessitent souvent des conditions de laboratoire plus contrôlées, elles offrent généralement un meilleur contrôle sur la taille, la forme et la composition des nanomatériaux produits. Ces deux approches offrent des possibilités variées pour la fabrication de nanomatériaux adaptés à une gamme étendue d'applications. Voir (Figure 1.11).

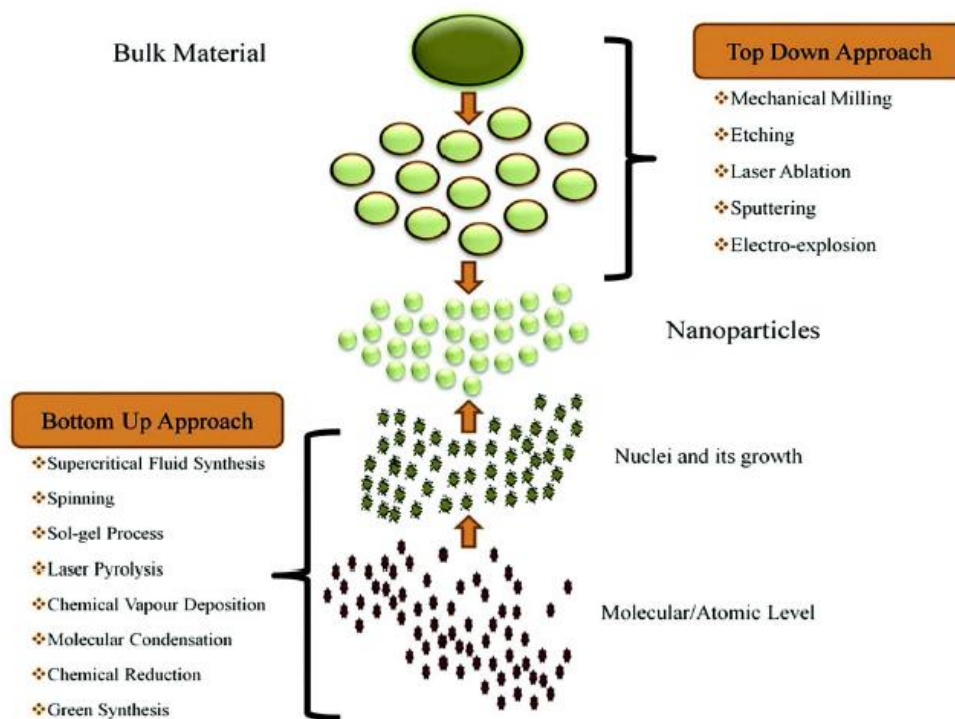


Figure 1.11 : Voies de la synthèse de nanomatériaux [37].

1.2.7 Technique de Synthèse des Nanomatériaux :

L'intérêt croissant pour la synthèse de matériaux nanocristallins ces dernières années trouve ses racines dans les travaux pionniers de H. Gleiter de l'Université de Sarre en Allemagne en 1981 [38]. Gleiter a réussi à synthétiser des particules métalliques ultrafines de taille nanométrique en utilisant une technique de condensation de gaz inerte. Depuis lors,

plusieurs méthodes ont été développées, où le matériau de départ peut être sous forme solide, liquide ou gazeuse.

1.2.7.1 Mécanosynthèse (Broyage Mécanique) :

La mécanosynthèse, également connue sous le nom de broyage mécanique, est une méthode rentable pour produire des matériaux à l'échelle nanométrique à partir de matériaux en vrac. Cette technique est efficace pour la production de mélanges de différentes phases et de nanocomposites. Elle est largement utilisée pour produire des alliages d'aluminium renforcés par des oxydes et des carbures, ainsi que des nanoalliages à base d'aluminium, de nickel, de magnésium, de cuivre, de titane, et d'autres matériaux nanocomposites [39]. Voir (Figure 1.12).

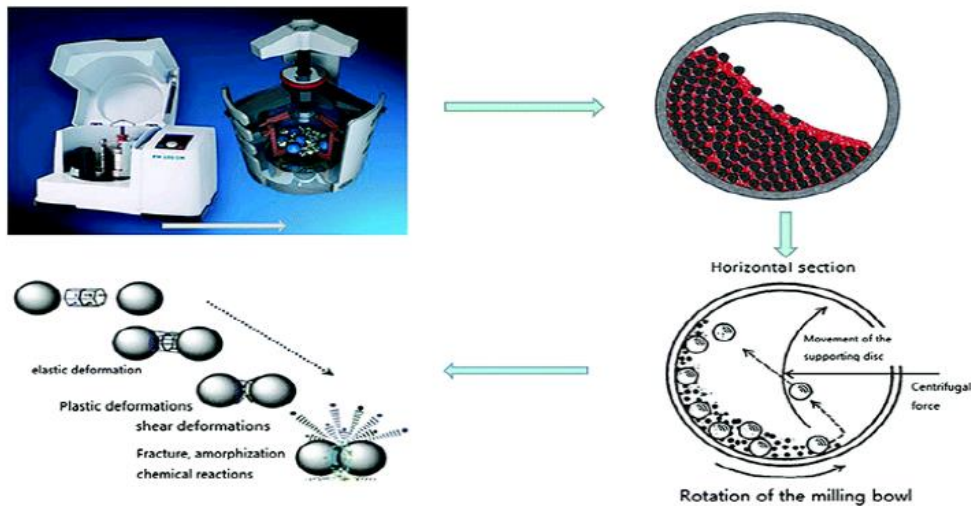


Figure 1.12 : Le principe de la méthode de broyage mécanique [40].

1.2.7.2 Électrofilage :

L'électrofilage est l'une des méthodes descendantes les plus simples pour le développement des nanomatériaux. Cette technique est généralement utilisée pour produire des nanofibres à partir d'une grande variété de matériaux, principalement des polymères [41]. Voir (Figure 1.13).

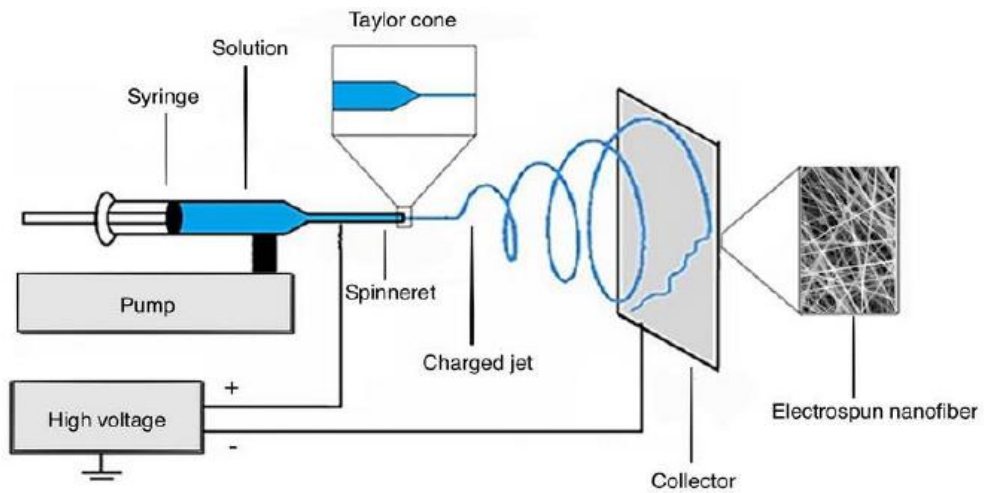


Figure 1.13 : Le principe de la méthode de l'électrofilage [42].

1.2.7.3 Lithographie :

La lithographie est un outil essentiel pour développer des nano-architectures en utilisant un faisceau focalisé de lumière ou d'électrons [43]. Voir (Figure 1.14)

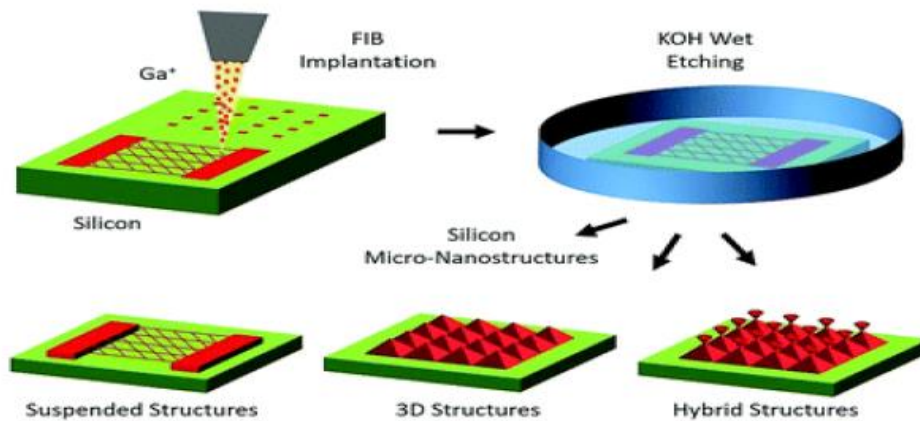


Figure 1.14 : Le principe de la méthode de lithographie [44].

1.2.7.4 Méthode Sol-Gel :

La méthode sol-gel est largement employée pour la fabrication de divers types de nanomatériaux de haute qualité à base d'oxydes métalliques [45], Voir (Figure 1.15).

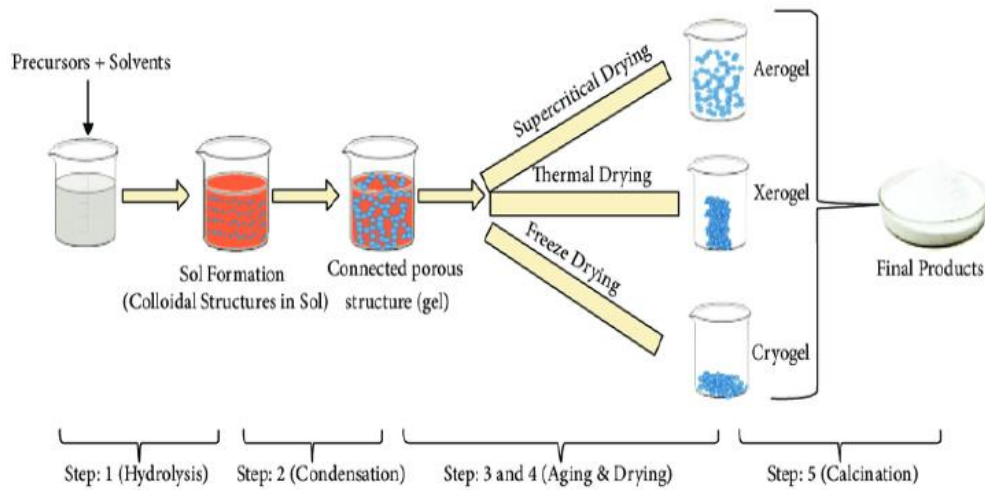


Figure 1.15 : Le principe de la méthode sol-gel [46].

1.2.7.5 Pulvérisation :

La pulvérisation est un procédé utilisé pour fabriquer des nanomatériaux en bombardant des surfaces solides avec des particules à haute énergie telles que du plasma ou du gaz. Ce processus est reconnu comme une méthode efficace pour produire des couches minces de nanomatériaux [39], Voir (Figure 1.16).

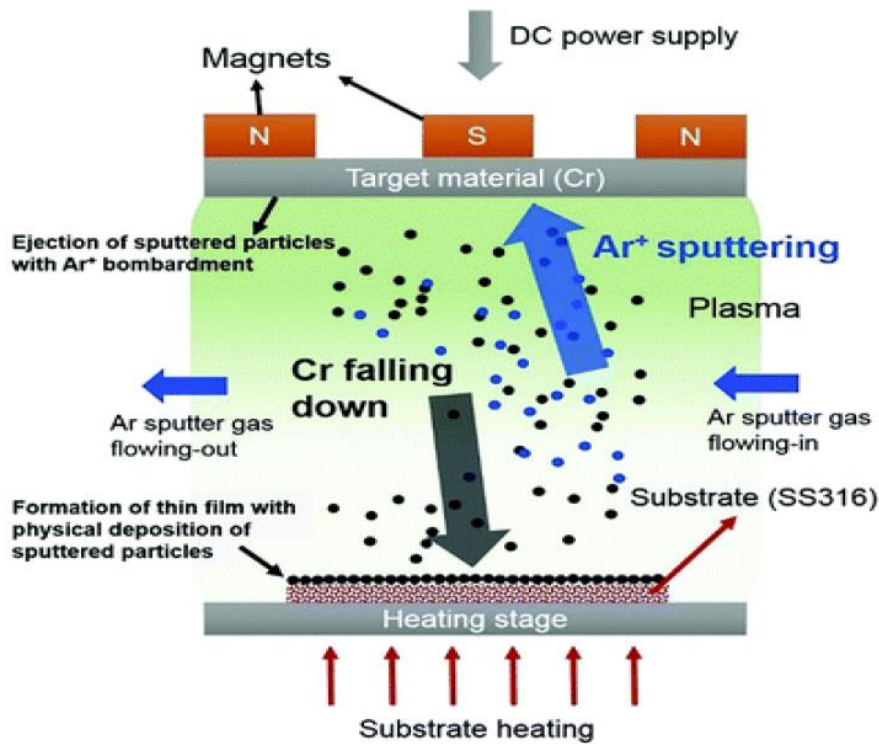


Figure 1.16 : Le principe de la méthode de pulvérisation [47].

1.2.7.6 Méthode de Décharge à l'Arc :

La méthode de décharge à l'arc est employée pour la production de divers matériaux nanostructurés. Elle est particulièrement reconnue pour la fabrication de matériaux à base de carbone, tels que les fullerènes, les nanocornes de carbone, les nanotubes de carbone, le graphène à quelques couches et les nanoparticules sphériques amorphes de carbone [48], Voir (Figure 1.17).

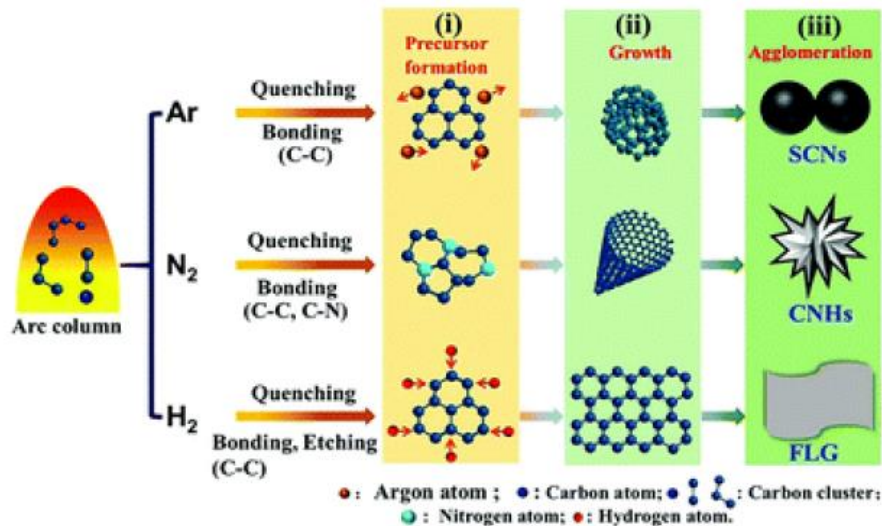


Figure 1.17 : Le principe de la méthode de décharge à l'arc [48].

1.2.8 Mécanosynthèse :

La mécanosynthèse est une technique de broyage à très haute énergie (high energy milling) qui implique le traitement de poudre à l'état solide. Ce procédé permet d'obtenir des phases cristallines ou nanocristallines métastables, ainsi que de transformer des phases cristallines en phases amorphes. Les matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des deux dernières décennies, et leur compréhension a considérablement progressé, notamment ces dernières années. Conformément à leur appellation, ces matériaux sont des polycristaux monophasés ou multiphasés avec une granulométrie à l'échelle nanométrique (de 1 à 100 nm), ce qui signifie qu'environ la moitié du matériau en volume est constituée de joints de grains ou d'interphases [50,53]. Cette technique permet de mélanger et de combiner des solides allant de l'échelle micrométrique d'une particule de poudre, tandis que les cristallites (grains qui constituent la particule) sont réduits à une taille nanométrique, ce qui conduit à l'obtention de matériaux nanostructurés [49].

1.2.8.1 Types de Broyeurs Utilisés :

Il existe différents types de broyeurs pouvant être utilisés pour des opérations de broyage classique ou à très haute énergie. Parmi les plus couramment utilisés, nous avons sélectionné les suivants [54-55] :

1.2.8.1.1 Broyeur Attriteur ou à Friction :

L'attriteur a été le premier broyeur utilisé par Benjamin 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 en rotation. La capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie généralement entre 10 kg et 50 kg, et la vitesse de rotation de l'arbre central vertical peut atteindre jusqu'à 250 tr/min, Voir (Figure 1.18).

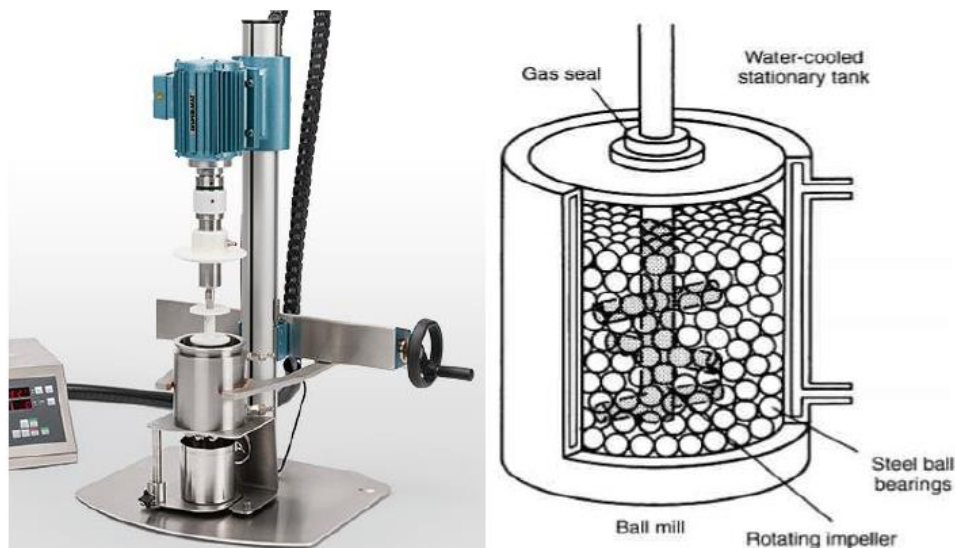


Figure 1.18 : Représente un broyeur attriteur [51,52].

1.2.8.1.2 Broyeur Horizontal :

Dans ce type de broyeur, la poudre et les billes (ou des barreaux) sont disposés 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 mieux adapté à la production industrielle qu'à la recherche et au 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 (ou des barreaux) sur les particules de poudre. Pour obtenir un broyage à très haute énergie avec un broyeur horizontal, il est nécessaire de prolonger la durée de broyage. Une étude réalisée en 1993 par Yamada et Koch [56] a 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 plusieurs jours avec un broyeur horizontal, Voir (Figure 1.19).

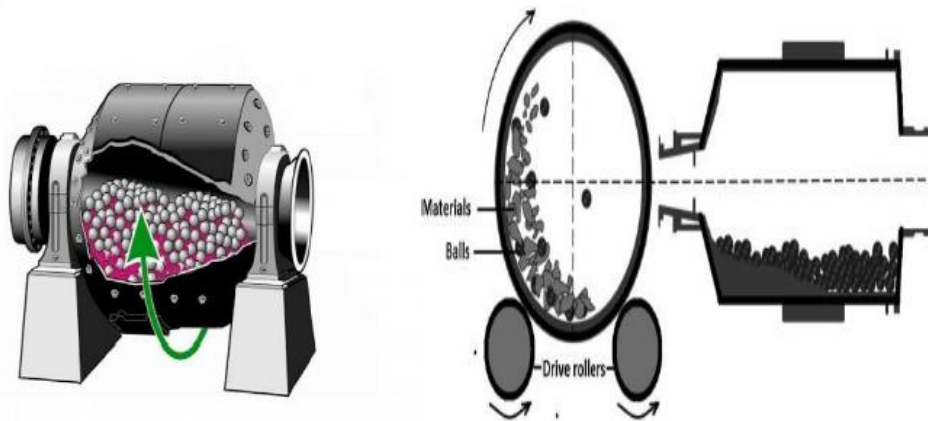


Figure 1.19 : Représente un broyeur Horizontal [57-58].

1.2.8.1.3 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 (pulvérisette 0 ou pulvérisette 23), Spex 8000 M Shaker mill, Voir (Figure 1.20).

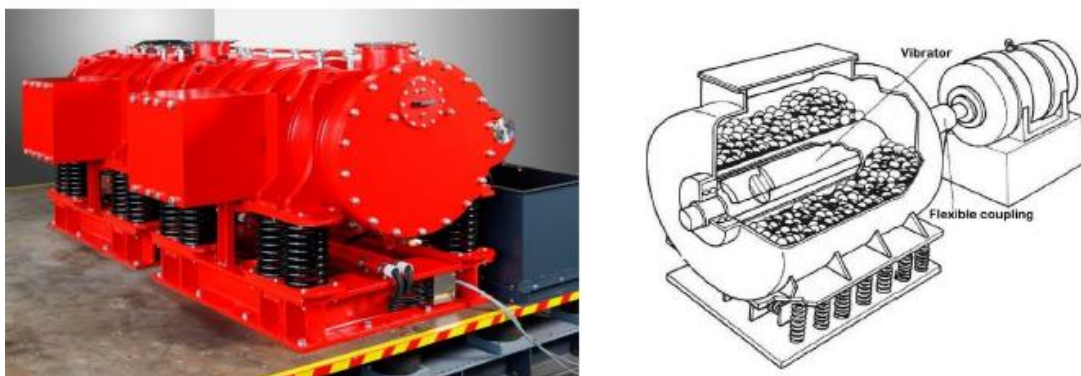


Figure 1.20 : Représente un broyeur à vibratoir [59-60].

1.2.8.1.4 Broyeur Planétaire :

Le broyeur planétaire tire son nom du mouvement planétaire de ses jarres. Les jarres, contenant les billes, sont fixées sur des supports rotatifs qui sont montés sur un plateau rotatif. Les jarres, avec un rayon r , tournent à une vitesse angulaire α , tandis que le plateau,

avec un rayon R , tourne à une vitesse angulaire Ω . Dans ce type de broyeur, la vitesse angulaire du plateau est opposée à celle des jarres. Le broyeur planétaire propose deux modes de broyage : le mode par choc (impact) et le mode par friction [44]. Dans le mode par friction, la poudre est prise en sandwich entre les billes et les parois, générant des forces tangentielles et normales qui entraînent une réduction progressive de la friction sur la surface des grains. En revanche, dans le mode par choc, les grains entrent en collision avec la paroi à une cinétique élevée, entraînant leur fragmentation, Voir (Figure 1.21).

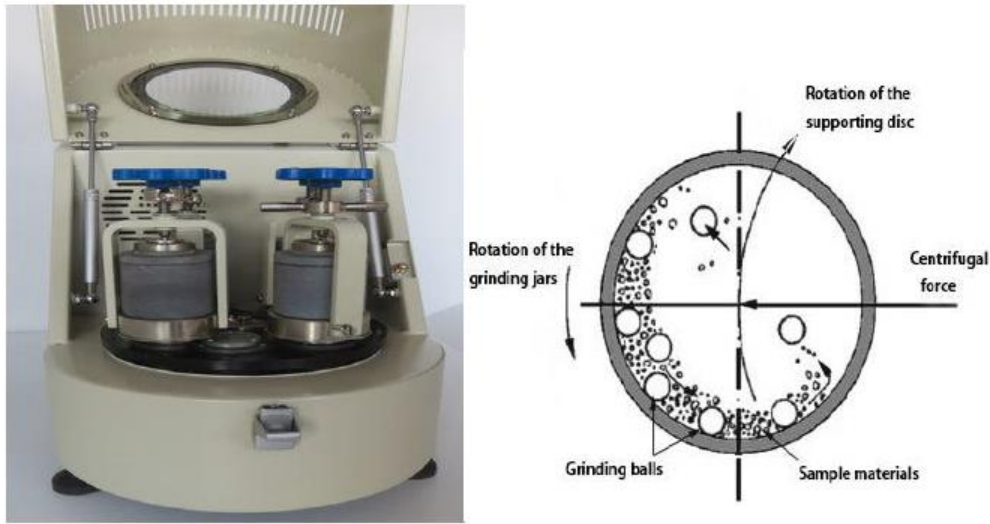


Figure 1.21 : Représente un broyeur planétaire [62-63].

1.2.8.2 Diverses Approches en Mécanosynthèse :

La mécanosynthèse, initialement développée dans les années 60 par John Benjamin [64] pour la fabrication de superalliages à base de nickel et de fer renforcés par dispersion d'oxyde (ODS) destinés à l'aérospatiale, a évolué au fil du temps. Ce procédé, souvent désigné comme la première génération de mécanosynthèse [54], a été progressivement amélioré et diversifié, donnant naissance à trois principaux procédés distincts.

1.2.8.2.1 Mécanosynthèse Directe :

Ce procédé implique l'activation mécanique d'une ou plusieurs poudres pendant une durée déterminée, qu'elle soit courte ou longue, jusqu'à l'obtention du produit final. Le procédé ODS (Oxide Dispersion Strengthening est un exemple de mécanosynthèse directe.

1.2.8.2.2 Mécanosynthèse Indirecte :

Cette approche implique le couplage de l'activation mécanique, généralement de courte durée, avec un autre procédé.

1.2.8.2.3 Mécanochimie :

La mécanochimie désigne tout procédé qui utilise le broyage pour initier des réactions chimiques. La mécanochimie peut être considérée comme un procédé de mécanosynthèse directe ou indirecte.

1.2.8.3 Principe de la Mécanosynthèse :

La méthode de mécanosynthèse implique la mise en contact de solides-solides (généralement sous forme de poudre), de solides-liquides ou de solides-gaz, ainsi que d'outils de broyage tels que des billes ou des tiges en acier ou en tungstène, dans un récipient en acier inoxydable ou autre matériau, scellé (le scellement peut être réalisé sous différents milieux gazeux : air, argon, etc.), et broyé pendant une durée déterminée. Pendant le broyage, les particules de poudre peuvent être piégées entre deux billes ou entre une bille et les parois d'une jarre, et grâce à l'énergie fournie par le broyeur, les particules sont soudées entre elles, fracturées et ressoudées à plusieurs reprises [55]. Dans le cas d'un mélange de deux ou plusieurs produits, ces derniers vont se mélanger et se lier entre eux pour produire un produit fini sous forme de poudre.

1. Ce processus peut être divisé en trois étapes :

Dans la première étape, les particules se réarrangent et se rempilent, glissant les unes sur les autres avec un minimum de déformation et de fractures, ce qui entraîne une réduction de la taille des particules ainsi que la modification de leurs formes.

Dans la seconde étape, des déformations élastiques et plastiques sont appliquées aux particules. Pendant 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 en raison de leur agglomération. Il convient de noter que dans le processus de mécanosynthèse, la température peut atteindre entre 60°C et 300°C en fonction des matériaux broyés [54-65-66]. Cependant, le collage ou le soudage, bien que qualifié de "soudage à froid", ne dépassera pas les 1000°C, ce qui signifie qu'il ne peut être considéré comme un soudage à chaud.

Dans la dernière étape, les particules sont fracturées, ce qui entraîne une déformation supplémentaire et/ou une fragmentation des particules, réduisant ainsi leur taille, Voir (Figure 1.22).

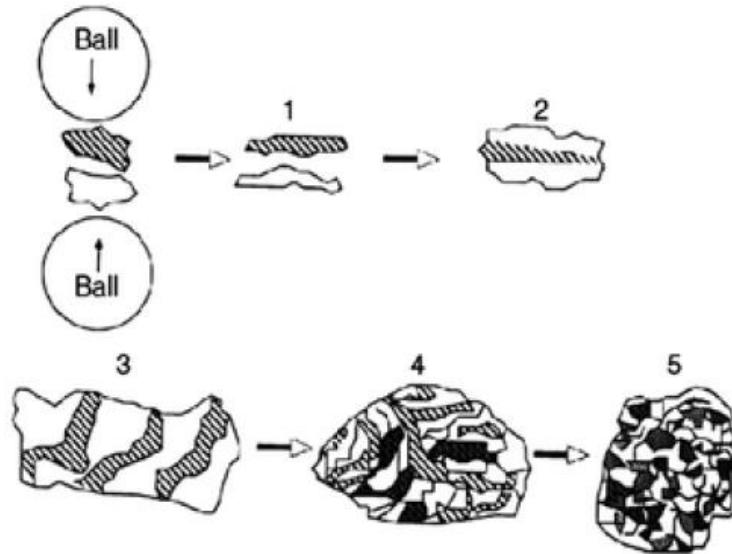


Figure 1.22 : principe de broyage à haute énergie – Alternance entre déformation plastique, fracture et collage [67].

1.2.8.4 Paramètres de Broyage :

Les caractéristiques des poudres initiales et celles obtenues après le broyage sont influencées par divers paramètres, parmi lesquels :

L'intensité du broyage, qui constitue un facteur critique en mécanosynthèse, car elle mesure l'énergie de broyage directement proportionnelle à la puissance générée pendant le processus de broyage.

La contamination, l'un des problèmes cruciaux en mécanosynthèse, peut être liée aux outils de broyage, tels que la nature des billes et des jarres, ainsi qu'à l'atmosphère dans laquelle le broyage est effectué, comme l'argon ou l'azote. Pour minimiser cette contamination, différents matériaux peuvent être utilisés comme outils, selon la nature des poudres étudiées, et les jarres peuvent être préparées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants.

L'utilisation de différents types de broyeurs peut entraîner différents mécanismes et cinétiques de formation pour un même mélange. De plus, l'énergie de broyage, qui varie en

fonction des vitesses de rotation des jarres, joue un rôle essentiel dans la formation des alliages et la nature des poudres finales.

Le rapport entre la masse des billes et celle des poudres est un paramètre important en mécanosynthèse. En effet, un rapport plus élevé peut compromettre le processus de broyage. Le rapport le plus couramment utilisé se situe entre 10/1 et 25/1.

1.2.8.4.1 Effet sur la Structure :

La structure et la taille des particules des poudres broyées dépendent des propriétés mécaniques des poudres initiales. Trois types de mélanges de poudres sont distingués :

1 Mélanges ductiles-ductiles :

Le broyage de poudres ductiles-ductiles entraîne la formation d'une structure lamellaire alternée des éléments de départ au cours des premières heures. Au fur et à mesure du broyage, les déformations plastiques réduisent les différences entre les lamelles jusqu'à ce qu'elles ne soient plus détectables. Un broyage prolongé conduit à l'homogénéisation de la taille des particules.

2 Mélanges ductiles-fragiles :

Pendant le broyage, les particules fragiles se fragmentent et les fragments ainsi formés se mélangent aux particules ductiles. Si les particules fragiles ne sont pas solubles dans la matrice, une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile est réalisée.

3 Mélanges fragiles-fragiles :

Dans ce type de mélange, on s'attend généralement à ce que le broyage conduise uniquement à une réduction de la taille des particules. Cependant, il a été observé que dans certains cas, des solutions solides d'éléments fragiles peuvent être élaborées.

1.2.9 Applications des Nanomatériaux en aéronautique :

1.2.9.1 Nanomatériaux pour l'industrie aéronautique :

La nanotechnologie est reconnue comme une très forte pilote d'innovation donc elle est considérée comme une technologie stratégique pour l'économie future du monde. Les nanomatériaux avec leur multifonction exceptionnel et propriétés peuvent transformer dramatiquement le fonctionnement de l'industrie aéronautique.

1.2.9.2 Nanomatériaux pour différents secteurs de l'industrie aéronautique :

Le succès de l'industrie de l'aviation dépend de divers facteurs allant de réduction de poids, disponibilité de matériaux aux propriétés multifonctionnelles, Les nanomatériaux peuvent être principalement utilisés dans trois domaines de l'industrie aéronautique. Celles-ci sont :

- Structure de la cellule
- Pièces de moteur d'avion
- Système d'électro-communication de l'avion

Note :

Propriétés des matériaux requis pour la structure de la cellule :

Les exigences de conception des matériaux à utiliser dans la structure de cellule sont :

- Poids léger
- Haute résistance
- Haute ténacité
- Résistance à la corrosion
- Facilité de réparation et de réutilisation
- Moins d'entretien et durabilité

Le pouvoir des nanomatériaux de répondre aux exigences aéronautiques :

Les exigences modernes de conception de l'aviation comme rapide, miniature, hautement manœuvrable, auto guérison, intelligence guidée, intelligente, écologique, légèreté de poids et furtivité des systèmes justifient des matériaux avec extraordinaires propriétés mécaniques et multifonctionnelles [68].

CHAPITRE 2

ÉLABORATION ET

CARACTERISATIONS

TECHNIQUES

2 Élaboration Et Caractérisations Techniques

2.1 Introduction :

Ce chapitre présente en détail la méthodologie expérimentale adoptée, divisée en deux parties distinctes. La première partie se concentre sur nos nanocomposites, tandis que la seconde partie aborde les techniques employées pour la caractérisation. L'alliage Fe/TiO₂ a été synthétisé par mécanosynthèse en utilisant un broyeur PM 400 avec des temps de broyage variables. La diffraction des rayons X a été utilisée pour examiner la cinétique de formation des alliages ainsi que l'évolution des paramètres structurels pendant le processus de broyage. De plus, un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et un analyseur de courant de Foucault ont été utilisés pour étudier les variations dans les propriétés magnétiques et électromagnétiques, respectivement.

2.2 Aperçu des propriétés du fer et de Titan :

2.2.1 Fer (Fe) :

Le fer est un élément connu de l'homme depuis l'Antiquité et a été largement utilisé comme matière première depuis l'âge du fer (1200 avant JC), principalement dans la production d'acier. Le fer est l'un des éléments les plus abondants sur les planètes telluriques, représentant environ 30 % en poids de la Terre, de Vénus et de Mars. Il possède trois états de valence : Fe⁰, Fe⁺² et Fe⁺³, chacun avec une configuration électronique distincte [69].

State	<u>Electronic configuration</u>
Fe ⁰	Ar, 3d ⁶ , 4s ²
Fe ⁺²	Ar, 3d ⁶
Fe ⁺³	Ar, 3d ⁵

Tableau 2.1: Configuration électronique des trois états du fer [69].

La polyvalence du fer découle de ses propriétés magnétiques, qui en font un matériau important. À pression atmosphérique, le fer présente deux structures cristallines distinctes : le cubique à corps centré (bcc) et le cubique à face centrée (fcc) [70].

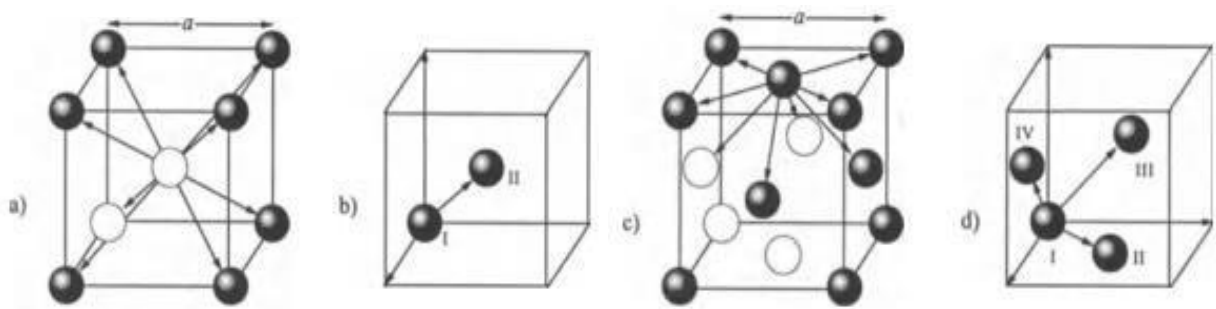


Figure 2.1 : a) Réseau cristallin bcc, b) maille élémentaire du réseau bcc, c) réseau cristallin fcc et d) maille élémentaire du réseau fcc [84].

2.2.2 Le dioxyde de titane (TiO₂) :

2.2.2.1 Introduction :

Le dioxyde de titane (TiO₂) est largement reconnu comme l'un des matériaux les plus utilisés dans le monde, bénéficiant de sa disponibilité économique et de son innocuité. Ses propriétés incluent une adhérence robuste, une remarquable résistance mécanique, une stabilité chimique excellente, un indice de réfraction élevé et une transparence appréciable dans les domaines visibles et proche infrarouge. Ce matériau a été le sujet de nombreuses études de recherche [55]. La découverte du titane remonte à 1791, lorsque le prêtre britannique William Gregor l'identifia dans le minéral d'ilménite FeTiO₃ [70]. En examinant les minerais des alluvions du fleuve Helford à Mannaccan, il parvint à isoler un minerai dense et noir, qu'il nomma "minéral ilménite" [72]. Après avoir dissous les cristaux d'ilménite dans de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il obtint une poudre insoluble, le premier dioxyde de titane impur [73,74]. Quatre ans plus tard, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth redécouvrit cet élément dans le minerai de rutile, lui donnant le nom de titane. Le titane pur de ce minéral ne pouvant être extrait, il se trouve uniquement dans des composés tels que le dioxyde de titane [72]. Plus d'un siècle plus tard, A.J. Rossi, un chimiste français, mit en lumière les propriétés pigmentaires du dioxyde de titane. La production commerciale de TiO₂ débuta en 1919, et vers la fin des années 1930, environ 60 000 tonnes de cet oxyde étaient produites dans le monde entier [75]. En 1972, Fujishima et Honda découvrirent le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂, sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet [76], ouvrant la voie à de nombreuses applications du TiO₂ faisant appel à ses propriétés photocatalytiques. Depuis lors, le TiO₂ n'a cessé d'être étudié et utilisé dans des applications essentielles telles que la photocatalyse [77], la production d'hydrogène [78], les dispositifs photovoltaïques [79], les détecteurs de

gaz [80], entre autres. Ses propriétés intrinsèques, son innocuité environnementale et son coût relativement bas en font un matériau de premier choix. Ainsi, en 2004, la production mondiale avoisinait les 4,4 millions de tonnes [81]. La plupart des applications du TiO_2 reposent sur l'absorption de l'énergie solaire. Cependant, le TiO_2 n'absorbe que les rayons ultraviolets du spectre solaire, qui ne représentent qu'une petite fraction de l'énergie solaire reçue sur Terre. Par conséquent, de nombreuses études visent à déplacer le seuil d'absorption optique du TiO_2 vers la région des longueurs d'onde visibles. Le dioxyde de titane (TiO_2) existe à l'état pur dans la nature sous différentes formes minérales telles que le rutile, l'anatase et la brookite, ou mélangé à de l'oxyde de fer sous forme d'ilménite (FeTiO_3).

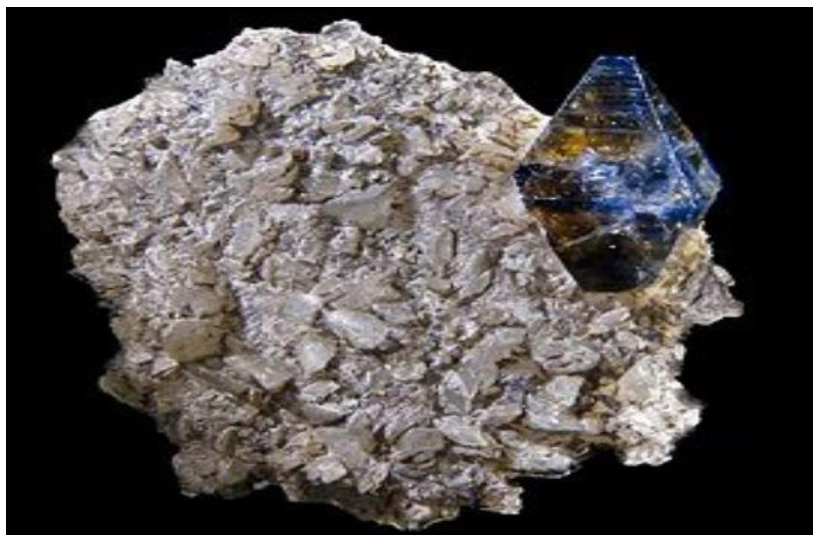


Figure 2.2 : Le minéral rutile [82].



Figure 2.3 : Le minéral anatase [82].



Figure 2.4 : Le minéral brookite [82].

2.2.2.2 Les propriétés structurales du dioxyde de titane :

Les caractéristiques structurales du dioxyde de titane (TiO_2) sont diverses, comprenant principalement le rutile (R- TiO_2), l'anatase (A- TiO_2) et la brookite (B- TiO_2) [83]. Cependant, sous des conditions de pression et de température spécifiques, quatre autres structures cristallines (columbite, baddeleyite, pyrite et fluorite) ont été observées. Parmi ces différentes formes, l'anatase et le rutile sont les plus étudiés, suscitant un intérêt particulier dans de nombreux travaux de recherche.

2.2.2.2.1 La structure rutile :

La forme la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, qui présente une maille élémentaire de symétrie tétragonale. Chaque atome de titane est situé au centre d'un octaèdre, relié par des arêtes ou des sommets (voir figure I.4.b). Les atomes d'oxygène, quant à eux, sont associés à trois atomes de titane, formant un octaèdre légèrement déformé, avec quatre liaisons Ti-O équatoriales de courte longueur (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å) (voir figure I.4.a). Cette structure cristalline, la plus dense du dioxyde de titane, demeure stable à des températures et des pressions élevées. Le TiO_2 rutile est réputé pour son isolation électrique, avec une bande interdite d'environ 3,02 eV [84].

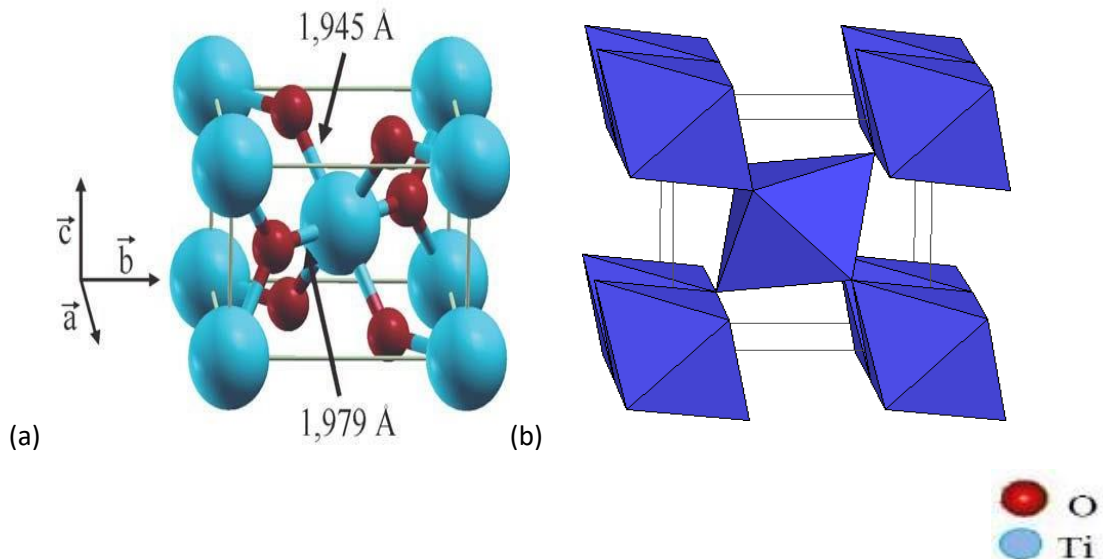


Figure 2.5 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 [82], (b) : L'octaèdre de rutile [85].

2.2.2.2.2 La structure anatase :

La structure anatase présente une maille élémentaire également tétragonale, mais elle est plus complexe que celle du rutile (voir figure 2.6.a) [86]. Les distances entre les atomes dans le cristal sont légèrement plus courtes que celles du rutile : chaque atome de titane est lié à quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et à deux liaisons apicales longues (1,978 Å). Les atomes d'oxygène, quant à eux, forment des liaisons trivalentes avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant, avec une largeur de bande interdite d'environ 3,2 eV [87,88]. Cette structure se forme généralement à des températures plus basses que celles requises pour la formation du rutile et même du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase subit une transformation irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [89]. Les octaèdres dans la structure de l'anatase sont plus déformés que ceux du rutile, avec un niveau maximal de déformation. Cependant, les octaèdres de l'anatase présentent une symétrie plus élevée que ceux du brookite. Outre ses caractéristiques structurales, la phase anatase est étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses recherches sont également menées sur ces phases en raison de leurs applications potentielles en photocatalyse [90].

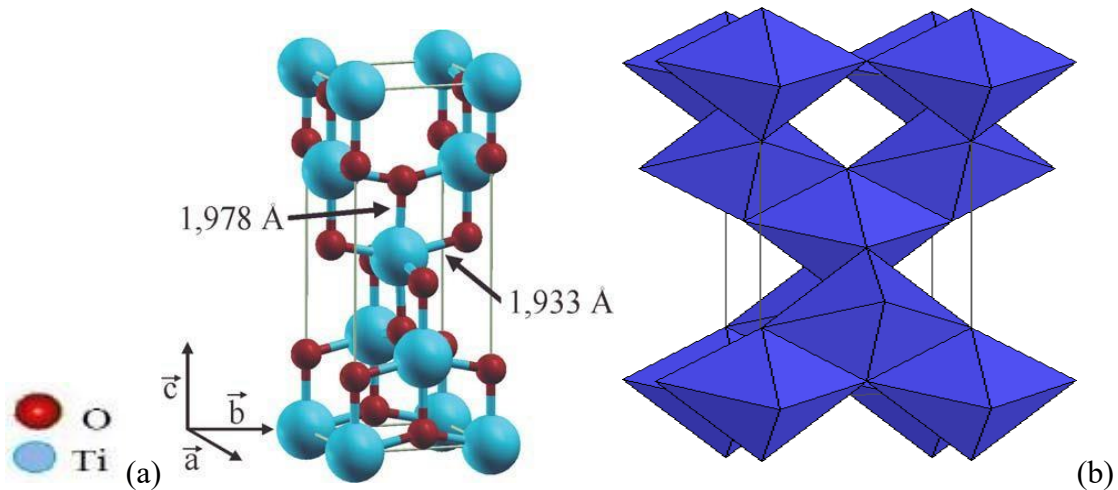


Figure 2.6 : (a) La structure cristalline de l'anatase [82], (b) l'octaèdre de l'anatase [85].

2.2.2.2.3 La structure brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO_2 est la brookite, qui présente une structure orthorhombique plus complexe [91] (voir figure 2.7.a). Bien que les distances interatomiques soient similaires à celles des autres structures, la brookite se forme à des températures plus basses que le rutile, environ 800 °C, et elle se transforme en rutile. Comparativement à l'anatase et au rutile, les études sur la préparation de la brookite pure et l'exploration de ses propriétés sont limitées [92,93]. Jusqu'en 2002, cette phase n'a pas été largement étudiée malgré ses similitudes avec le rutile en termes de dureté et de densité.

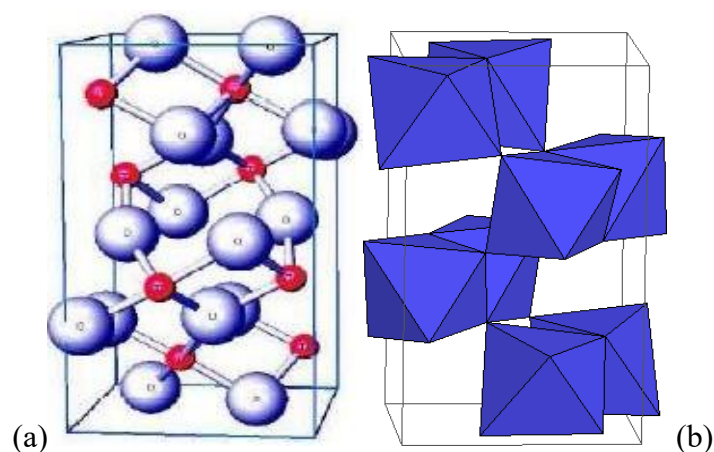


Figure 2.7: (a) La structure cristalline de la brookite, (b) : L'octaèdre de la brookite [82].

Actuellement, la brookite suscite peu d'intérêt au sein de la communauté scientifique [85]. Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont regroupées dans le tableau suivant :

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Polymorphe TiO₂	Rutile	Anatase	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Groupe d'espace	P42/mnm	I41/amd	Pdca
Paramètres de maille (Å)	A = 4.594 b=2.958	A =b =3.785 c=9.514	a =5.447 , b=9.184 , c=5.143
Z	2	4	8
Masse volumique (g.cm-3)	4.24	3.89	4.12
Coordinance	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3

Tableau 2.2: Propriétés structurales des polymorphes TiO₂ [82].

2.2.2.2.4 Transition de phases :

La transition de phases du dioxyde de titane est un phénomène important. La structure rutile peut persister à toute température inférieure à 1870 °C, qui est la température de fusion du TiO₂. En revanche, la structure anatase disparaît totalement à des températures supérieures à 700 °C, suivie d'une transformation irréversible en rutile. Cette transformation peut se produire à des températures inférieures ou supérieures à 700 °C, selon le pourcentage et le type d'impuretés présentes dans la matrice de TiO₂. De plus, à des températures élevées, à partir de 750 °C, la brookite subit une transition en rutile.

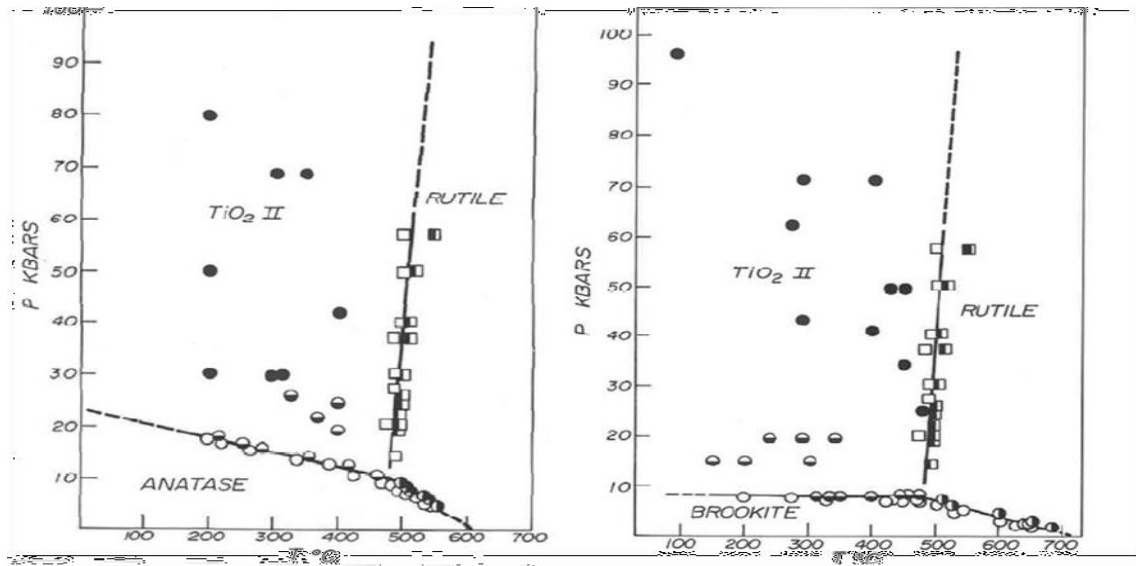


Figure 2.7 : Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformation de (a) l'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO_2 de type II (type $\alpha-PbO_2$) [82].

2.2.2.3 Propriétés électroniques du TiO_2 :

Les propriétés électroniques du TiO_2 sont déterminées par la nature des niveaux énergétiques de la bande de valence (BV) principalement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène (désignées par la notation $p\pi$). En revanche, les niveaux bas de la bande de conduction (BC) sont principalement formés par les orbitales 3d des atomes de titane (notés d), comme illustré dans la figure I.8 [73].

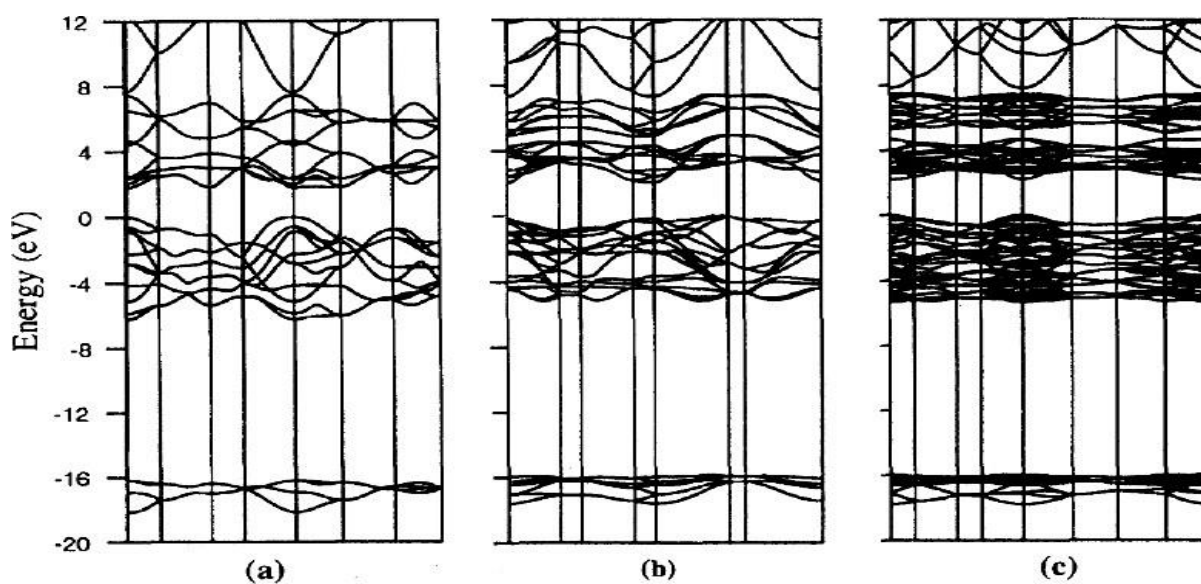


Figure 2.8 : Structures des bandes calculées pour : Rutile (a), l'Anatase (b) et la Brookite (c) [75,80].

Ainsi, le TiO_2 se classe comme un semi-conducteur avec une bande interdite relativement large (gap). Les valeurs de gap pour le rutile, l'anatase et la brookite sont respectivement de 3 eV, 3.2 eV et 3.1 eV. Ces écarts d'énergie engendrent des transitions associées à des photons dans la gamme de l'ultraviolet.

2.2.2.4 Propriétés optiques du TiO_2 :

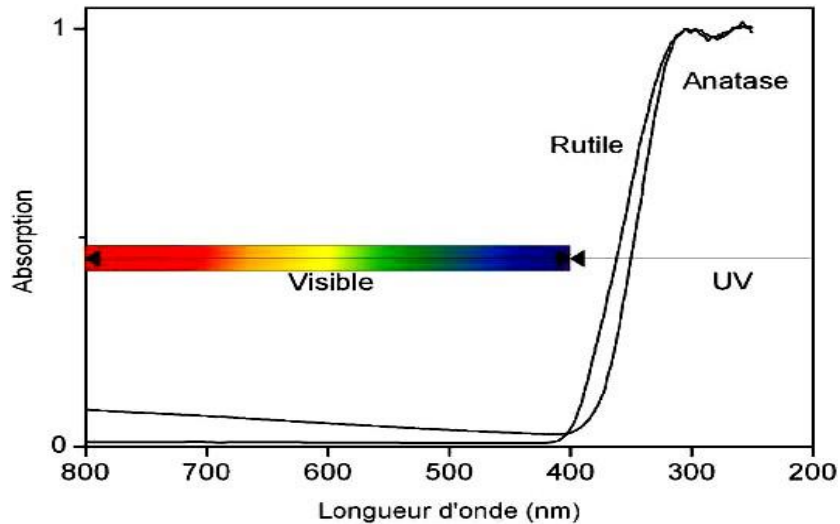


Figure 2.9 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [96].

L'absorption fondamentale de la lumière se produit par des transitions entre les bandes électroniques, telles que l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [98]. La figure (2.10) illustre l'absorption du TiO_2 dans le domaine de l'ultraviolet.

2.2.2.5 Propriétés magnétiques du TiO_2 :

L'association des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau (ferromagnétique) ouvre la voie à l'intégration de fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques dans un seul dispositif, une thématique en plein essor connue sous le nom d'électronique de spin ou spintronique. Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde (O-DMS) dotés de ferromagnétisme à température ambiante (RTFM) ont été l'objet d'une recherche intensive récemment en raison de leurs applications potentielles en spintronique [102,103]. Suite à la première observation de RTFM dans des films minces de TiO_2 anatase dopés au cobalt par Matsumoto et al. [99], plusieurs études expérimentales ont porté sur le magnétisme des O-DMS basés sur le TiO_2 dopé avec des métaux de transition (TM) tels que le Mn, Cr, Fe, et Ni, entre autres. Malgré la découverte de semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde présentant un

ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante par certains groupes de recherche, des incertitudes persistent quant à la nature du ferromagnétisme dans le TiO_2 . Il est en effet difficile de démontrer de manière concluante que le comportement ferromagnétique observé est une caractéristique intrinsèque du matériau et non un effet extrinsèque lié à la présence de phases magnétiques parasites [103].

2.2.2.6 Les applications du dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane, tout comme d'autres oxydes de métaux de transition, trouve de nombreuses applications dans divers secteurs industriels. Au-delà de son utilisation traditionnelle dans la peinture, on observe un intérêt croissant pour son utilisation dans d'autres domaines tels que la photocatalyse. L'une des applications les plus anciennes du dioxyde de titane est sa capacité à fournir une protection contre les rayonnements ultraviolets en raison de ses propriétés optiques.

2.2.2.6.1 Pigment :

Chaque année, près de 4 millions de tonnes de TiO_2 sont utilisées dans le monde. Grâce à son indice de réfraction élevé et sa blancheur, il est largement employé dans les peintures, les revêtements, les plastiques et les encres [101]. Il est également intégré, pour les mêmes raisons, dans la composition de médicaments et de dentifrices. De plus, le TiO_2 est approuvé comme additif alimentaire sous le code E 171, utilisé comme colorant [102].

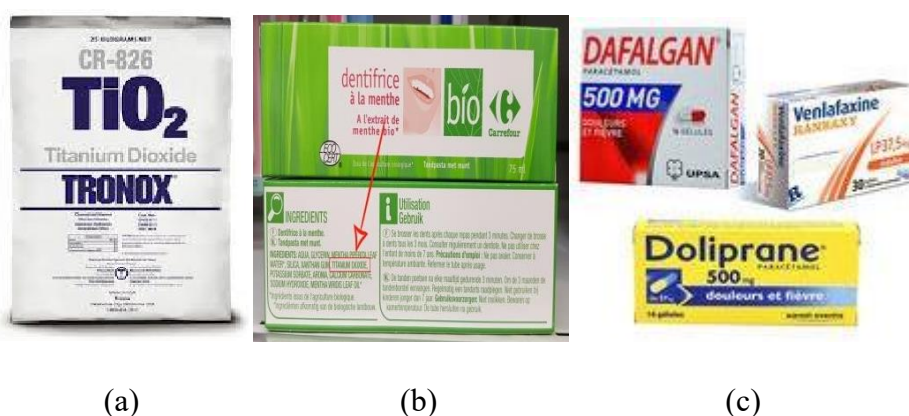


Figure 2.10 : (a) TiO_2 comme pigment, (b) : dentifrice, (c) dans les médicaments [103].

2.2.2.6.2 Produits cosmétiques :

En raison de sa polyvalence et de ses avantages naturels, le TiO_2 est un ingrédient présent dans plus de 20 000 produits cosmétiques commercialisés au cours des cinq dernières années. Il est largement utilisé dans presque tous les produits cosmétiques disponibles sur le

marché, notamment : les fonds de teint liquides et en poudre, les poudres bronzantes, le mascara, le rouge à lèvres et les produits solaires [104]. Actuellement, le TiO_2 est un composant essentiel de pratiquement toutes les crèmes solaires en raison de ses propriétés d'absorption des UV, les absorbants minéraux d'UV (à base de TiO_2 ou d'oxyde de zinc) [105].

2.2.2.6.3 Photocatalyseur :

Le tableau 2.2 récapitule les applications du TiO_2 dans la photocatalyse [106]. Le Japon se positionne en tête de ce domaine, ayant lancé la commercialisation de produits autonettoyants dès le début des années 90. Cette industrie a depuis connu une croissance exponentielle.

Catégorie	Application	Propriété
Matériaux de constructions	Ciment, vitre, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau...	Autonettoyant, antibactérien purification de l'air purification de l'eau
	Papier peint, abat-jour de fenêtre	
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduit, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Système de purifications d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation ($\text{TiO}_2\text{-Cu}$) Autonettoyant

Tableau 2.3 : Récapitulatif des applications du TiO_2 en photocatalyse [107].

2.2.2.6.4 Cellules solaires :

La phase anatase du TiO_2 , caractérisée par sa structure nanocristalline et poreuse, ainsi que par la taille de grain plus fine, est largement utilisée comme photo-électrode dans les cellules solaires à colorant (DSCs). Sa structure offre une surface spécifique importante, favorisant ainsi l'adsorption d'une grande quantité de colorant.



Figure 2.11 : cellule solaire.

2.2.2.6.5 Les systèmes électrochromes :

Les matériaux électrochromes présentent la particularité de changer de couleur de manière réversible. Ces systèmes offrent ainsi la possibilité de réguler la transmission du flux lumineux.

2.3 Technique d'élaboration :

2.3.1 Conditions de synthèse :

Le nanocomposite Fe/TiO₂ a été fabriqué en utilisant un broyeur planétaire à billes PM 400 (Figure II.4), équipé de deux pots en carbure de tungstène. Le processus de broyage impliquait un cycle de 15 minutes à 250 tr/min, suivi d'une pause de 15 minutes pour éviter toute augmentation significative de la température à l'intérieur des pots. Chaque échantillon test a été préparé en ajoutant 10 g du mélange de poudre élémentaire dans les pots avec des billes en carbure de tungstène dans un rapport masse de 1:10. Les matières premières utilisées dans cette étude avaient une taille de particule moyenne et une pureté de 60 µm et 99,5 % pour Fe, respectivement, et de 40 µm et 99 % pour TiO₂.



Figure 2.12 : Broyeur planétaire PM 400 [108].



Figure 2.13 : Différentes jarres et billes.

2.3.2 Principe de fonctionnement :

Le broyeur planétaire PM 400 est doté d'une roue tournant à une vitesse angulaire Ω , sur laquelle deux récipients de broyage pivotent autour de leurs axes symétriques, avec une vitesse ω dans le sens opposé. Les forces agissant sur les billes dans le récipient de broyage comprennent :

Les forces centrifuges dirigées vers le centre de la roue et vers le centre du récipient de broyage. Le frottement résultant des interactions entre la bille et le bord du récipient.

La gravité À chaque collision entre deux billes de broyage, des particules de poudre sont coincées, et grâce aux phénomènes physiques susmentionnés, la fragmentation de la poudre se produit.

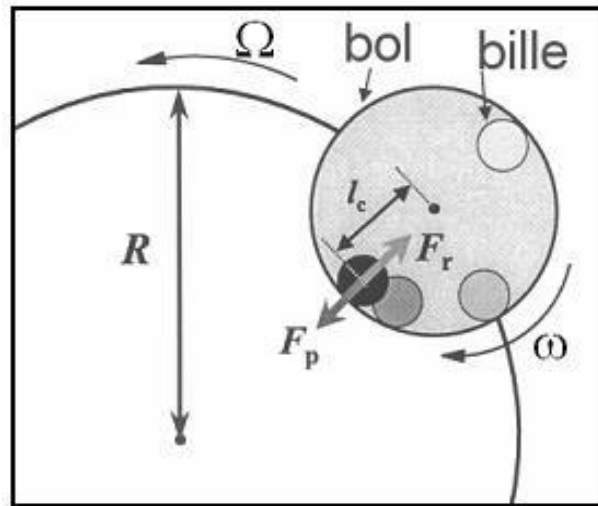


Figure 2.14 : Schéma représentant les forces exercées sur la jarre [109].

Avec :

F_r : force centrifuge due à la rotation du plateau, exprimée en Newtons (N),

F_p : force centrifuge due à la rotation du bol, exprimée en Newtons (N),

Ω : La vitesse de rotation du plateau, exprimée en radians par seconde (rad/s),

ω : vitesse de rotation des jarres, exprimée en radians par seconde (rad/s),

R : Rayon de plateau, exprimé en mètres (m),

l_c : Distance entre le centre de la jarre et le centre de la bille, exprimée en mètres (m).

2.4 Techniques de caractérisation :

Le développement de nanomatériaux nécessite des techniques et des compétences avancées pour obtenir des images de haute qualité, comprendre les nanostructures et améliorer les stratégies de synthèse [110]. Les méthodes suivantes nous intéressent :

2.4.1 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) :

2.4.1.1 Principe :

La Microscopie Électronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une méthode d'observation de la topographie des surfaces. Elle fournit des détails sur la structure et la texture d'un échantillon ainsi que sur la taille et la forme des grains élémentaires ou des agglomérats, en fonction du niveau de grossissement choisi. Cette technique repose sur la détection des électrons secondaires émis de la surface lorsqu'ils sont bombardés par un faisceau fin d'électrons primaires monocinétiques qui balayent l'échantillon. Ces interactions électrons-matière se produisent dans une région appelée volume d'interaction et sont détectées par un capteur qui contrôle l'intensité des électrons émis. Il existe plusieurs types d'électrons réémis :

2.4.1.1.1 Les électrons secondaires :

Ils sont libérés lorsqu'un électron primaire incident est absorbé par un atome, fournissant ainsi des informations topographiques de la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur d'environ 10 nm. Ces électrons permettent d'obtenir des images qui révèlent le relief de la surface ainsi que la taille des grains et des agglomérats. Cette méthode est également efficace pour détecter les défauts tels que les porosités ou les fissures, bien que leur étendue sous la surface ne soit pas directement visible.

2.4.1.1.2 Les électrons rétrodiffusés :

Produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes, ces électrons ont une énergie élevée et sont réémis jusqu'à une profondeur d'environ un micromètre. Ils fournissent des images en « contraste chimique », où les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs que les éléments plus légers, permettant ainsi de visualiser la répartition des différentes phases dans les matériaux composites. Cependant, ces images ne fournissent pas d'informations sur le relief de la surface.

2.4.1.1.3 Les photons X :

Émis par la désexcitation du cortège électronique des atomes suite à l'impact des électrons primaires. Ces rayons X peuvent être utilisés pour l'analyse chimique qualitative et quantitative des éléments présents dans l'échantillon (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy). L'analyse EDS permet de déterminer la composition et la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon, soit en point spécifique (avec une résolution spatiale

d'environ 1 à 3 μm), soit en moyenne sur une surface, de créer des profils de concentration sur une distance donnée, ou encore de réaliser des cartographies élémentaires de la surface. Toutefois, l'analyse quantitative en EDS est généralement plus fiable pour les éléments lourds, à partir du sodium (Na), et peut être moins précise pour les éléments plus légers, avec une limite de détection typiquement au niveau du bore (B). La Figure (2.16) présente le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS. Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est dirigée vers l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon produit des électrons secondaires de faible énergie, qui sont ensuite dirigés vers un détecteur d'électrons secondaires pour amplification du signal. Chaque point d'impact génère un signal électrique, dont l'intensité dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact, ce qui détermine le rendement en électrons secondaires, et de la topographie de l'échantillon à ce point. En balayant le faisceau sur l'échantillon, il est ainsi possible d'obtenir une image de la zone balayée.

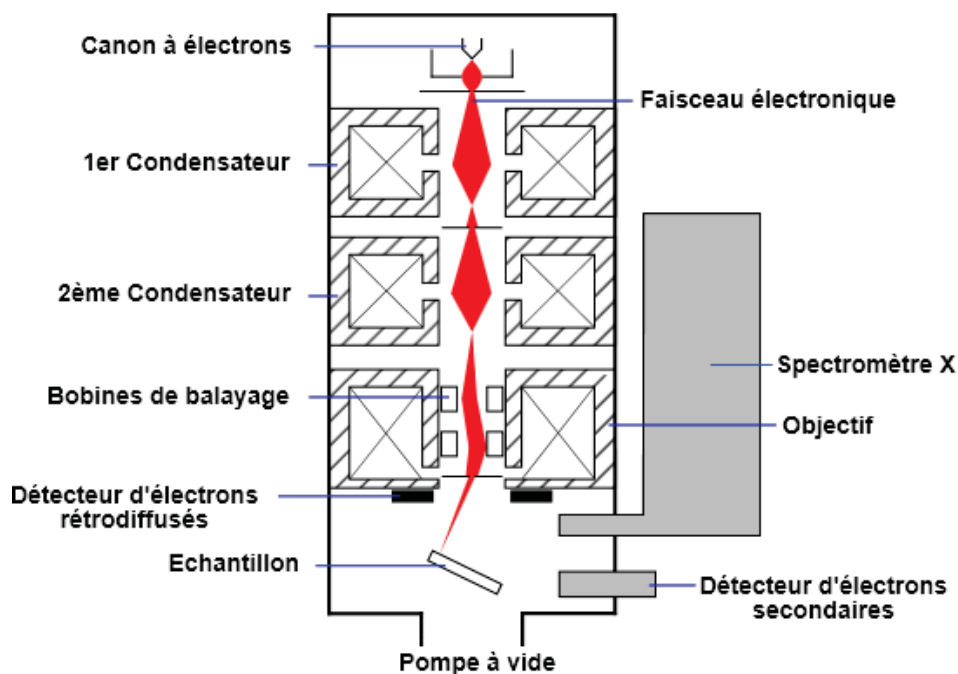


Figure 2.15 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS [111].

2.4.1.2 Appareillage :

Les changements morphologiques résultant de différentes durées de broyage et les aspects de la formation de nanocristaux ont été examinés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Gemini SEM 300) fonctionnant à une tension d'accélération de 30 kV. L'instrument était également équipé d'un spectromètre d'énergie dispersive (EDS) aux rayons X.



Figure 2.16 : microscopie électronique à balayage (MEB) (CRTI).

2.4.2 La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique couramment utilisée pour analyser la structure des matériaux monocristallins ou polycristallins. Son principal objectif est d'identifier et de caractériser les composés en fonction de leurs schémas de diffraction. La plupart des appareils de DRX fonctionnent en utilisant une géométrie de réflexion, où la source de rayons X et le détecteur sont situés du même côté de l'échantillon.

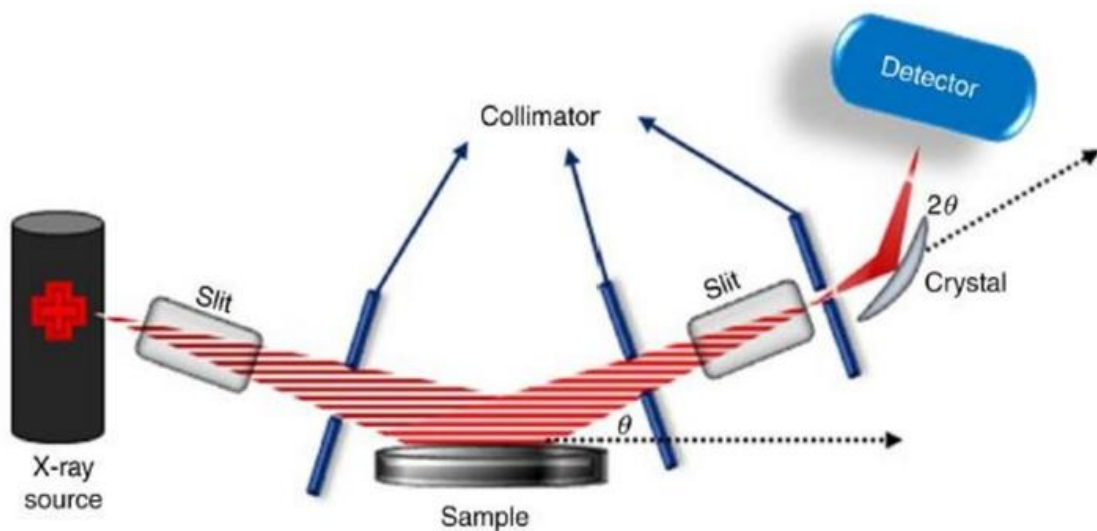


Figure 2.17 : Schéma illustrant la diffraction des rayons X (DRX) [112].

Les rayons X diffusés par l'échantillon passent à travers celui-ci et atteignent le détecteur, où ils interfèrent de manière constructive. La loi de Bragg-Brentano (ou parafocalisation) est appliquée pour déterminer diverses caractéristiques des matériaux en se basant sur cette interférence. Les mesures sont exprimées en angströms, où 1 angström

équivalent à 0,1 nanomètre. Un instrument typique de DRX comprend généralement une source de rayons X, une optique primaire, une platine d'échantillonnage, une optique secondaire et un détecteur. [112]

2.4.2.1 La loi de Bragg :

La loi de Bragg, fondamentale en diffraction des rayons X, établit un lien entre la position d'un pic dans un diagramme de diffraction et l'espacement entre les plans des atomes dans un matériau. Lorsque des rayons X de longueurs d'onde similaires aux espacements atomiques interagissent avec un matériau cristallin qui présente une organisation ordonnée d'atomes en trois dimensions, la régularité périodique des plans atomiques entraîne des phénomènes d'interférence constructive et destructive des rayons X, générant ainsi des diagrammes de diffraction. Les interférences constructives se traduisent par l'apparition de pics de diffraction qui obéissent à la loi de Bragg [113].

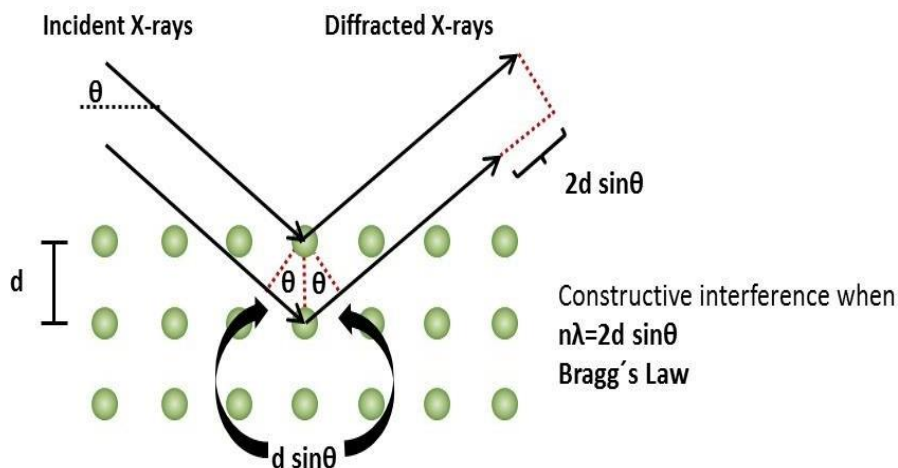


Figure 2.18 : Schéma illustrant la diffraction de Bragg des rayons X à partir des plans atomiques du matériau cristallin, avec une distance interplanaire d [113].

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

La condition de diffraction de Bragg dépend de la distance entre les plans atomiques (d), de l'angle d'incidence des rayons X par rapport à ces plans (θ), de l'ordre de réflexion (n) et de la longueur d'onde des rayons X (λ). Lorsque le déphasage entre les ondes des rayons X correspond à un multiple entier de la longueur d'onde, la condition de Bragg est satisfaite, ce qui entraîne une interférence constructive des rayons X diffractés. Cela se traduit par l'apparition de pics de diffraction, qui peuvent être analysés pour identifier et caractériser le matériau. Les données de diffraction des rayons X sont généralement enregistrées en fonction de l'angle de diffraction 2θ [113].

2.4.2.2 Préparation des échantillons de poudre pour la DRX :

La préparation des échantillons de poudre pour l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) peut être réalisée selon plusieurs méthodes. Une approche courante consiste à placer la poudre dans un porte-échantillon et à niveler la surface de référence. Ce nivellement est souvent effectué à l'aide d'une lame de verre, ce qui comprime la poudre et peut potentiellement influencer l'orientation des cristaux, impactant ainsi les résultats de la DRX. Les porte-échantillons peuvent adopter différentes formes, rectangulaire ou circulaire, tandis que l'empreinte où la poudre est disposée peut également être de forme rectangulaire ou circulaire, avec des dimensions variables allant de 1 à 2 cm. La profondeur de cette empreinte, généralement de quelques dixièmes de millimètre, est déterminée pour permettre une absorption presque totale du faisceau de rayons X perpendiculaire à la surface. Il convient de souligner l'importance expérimentale considérable de la préparation de la surface, qui implique les mesures suivantes :

- Garantir le nivellement parfait du goniomètre à zéro.
- Éviter la création de rugosité de surface et d'orientations préférentielles susceptibles de modifier les valeurs relatives des intensités diffractées.



Figure 2.19 : Représente le porte-échantillon [114].

2.4.2.3 Détermination de la taille des cristallites :

Dans notre étude, nous avons mesuré la taille des cristallites à différentes phases de la fabrication de l'alliage. Il est crucial de distinguer entre les cristallites et les particules :

- Les cristallites sont des unités fondamentales monocristallines, représentant les zones de cohérence qui diffusent le faisceau de rayons X.

- Les particules sont des agrégats qui peuvent être composés d'une seule cristallite, mais plus souvent de plusieurs, les rendant polycristallines.

La détermination de la taille des cristallites est possible dans certaines limites. Dans notre étude, nous avons appliqué la formule de Scherrer. Cependant, la taille obtenue dépend des indices du pic sélectionné, des conditions de préparation de l'échantillon, du mode de mesure de la largeur du pic et de l'appareil utilisé. Par conséquent, il est essentiel d'interpréter les résultats de manière prudente.

Malgré ces contraintes, ce calcul systématique selon un protocole expérimental donné fournit un bon aperçu des tendances générales observées dans des échantillons similaires. Cela s'applique à nos échantillons d'AlTi, tous préparés de la même manière et analysés par diffraction des rayons X (DRX) dans des conditions d'acquisition identiques.

2.4.2.4 Calcul les paramètres de maille :

Il est communément admis que pour chaque type de structure cristalline (cc, fcc, hcp, etc.), connaissant la position de chaque pic de diffraction ainsi que les indices (h, k, l) des plans associés, il est possible de calculer les paramètres de maille. Dans le cas de la structure cristalline de l'AlTi, qui est de type tétragonal L10, le paramètre de maille a (exprimé en nm) est lié aux indices (h, k, l) et à la distance interréticulaire d (h, k, l) par la relation suivante :

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

2.4.2.5 Application de la formule de Scherrer :

La formule de Scherrer, également appelée formule de Scherrer-Sparks, est un outil utilisé pour estimer la taille des cristallites dans un matériau à partir du pic de diffraction observé dans un diagramme de diffraction des rayons X (DRX). Elle est représentée par

l'équation suivante :

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

Où :

D est la taille moyenne des cristallites (en nm),

K est la constante de Scherrer (habituellement 0,9),

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés,

β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (en radians),

θ est l'angle de diffraction.

2.4.2.6 La contrainte de la maille :

La contrainte de maille, également appelée contrainte cristalline, fait référence à la déformation des paramètres de maille d'une structure cristalline due à des contraintes internes ou externes. Lorsqu'un matériau cristallin est soumis à des contraintes telles que des forces appliquées ou des déformations thermiques, les distances interatomiques et les angles entre les liaisons atomiques peuvent changer. La contrainte de maille (ϵ) est déterminée en utilisant l'équation suivante [109-110]:

$$\epsilon = \frac{\beta(h,k,l)}{4\tan\theta} \quad (2.4)$$

2.4.2.7 Diffractomètres dans les équipements de laboratoire :

Un goniomètre est un composant essentiel des diffractomètres utilisés dans les équipements de laboratoire. Il permet un mouvement précis de la source de rayons X, de l'échantillon et du détecteur par rapport les uns aux autres. La géométrie de Bragg-Brentano est fréquemment adoptée, avec le mode de réflexion privilégié pour l'étude d'échantillons en poudre ou massifs en raison de son fort pouvoir de pénétration des rayons X. Il existe deux principaux types de goniomètres : le goniomètre θ/θ , où l'échantillon reste fixe (Fig. 2.20.a), et le goniomètre $\theta/2\theta$, où la source de rayons X est positionnée de manière fixe tandis que l'échantillon et le détecteur se déplacent (Fig. 2.20.b) [115].

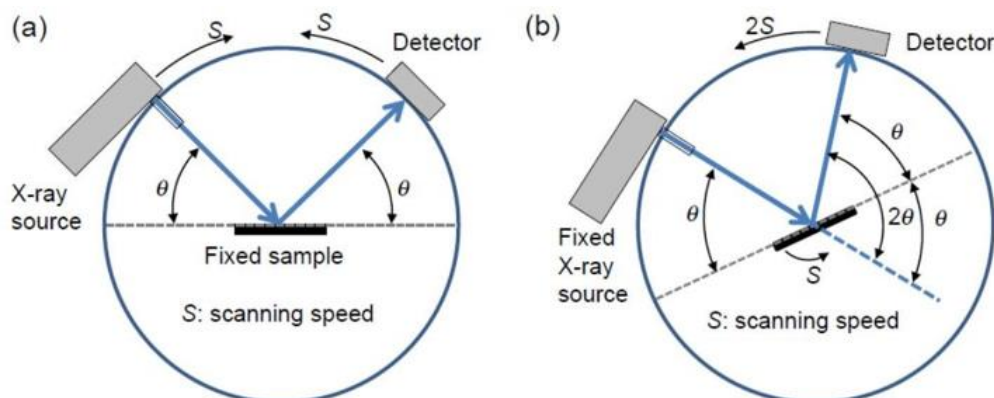


Figure 2.20 : Schéma illustrant le fonctionnement des (a) goniomètres θ/θ et (b) des goniomètres $\theta/2\theta$ [115].

2.4.2.8 Équipements :

Un diffractomètre à rayons X (XRD) XPERT PRO utilisant un rayonnement Cu K α a été employé pour analyser la cinétique de formation pendant le broyage mécanique dans la plage de 2θ de 10° à 100° .



Figure 2.21 : Diffractomètre XPERT PRO de diffraction des rayons X (CRTI).

2.4.3 Mesures avec un magnétomètre à échantillon vibrant :

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) repose sur la détection de la variation d'induction magnétique d'un solénoïde provoquée par la présence de l'échantillon. Cela implique de mesurer la tension induite dans une bobine de détection suite au changement de flux magnétique lorsque le champ magnétique extérieur ou la position de l'échantillon sont modifiés.

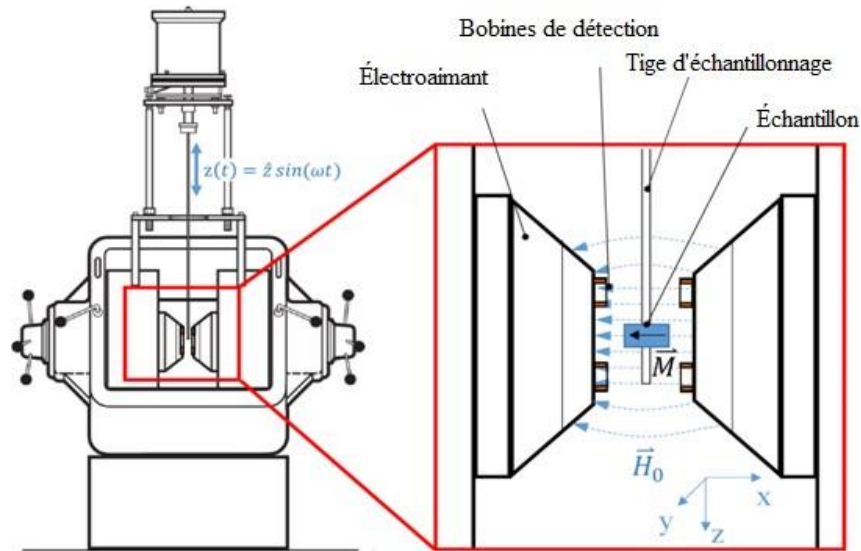


Figure 3 : Représentation schématique de VSM [111].

Le VSM, un instrument scientifique de grande valeur capable de mesurer les moments magnétiques jusqu'à 10^{-9} Am², doit ses origines à Simon Foner du Laboratoire Lincoln du Massachusetts Institute of Technology (MIT). Son principe opérationnel repose sur la loi d'induction de Faraday, qui stipule qu'un flux magnétique variable induit une force électromotrice (FEM) exprimée par :

$$e. m. f = -N \frac{d(BA \cos \theta)}{dt} \quad (2.5)$$

Cette équation représente la force électromotrice induite par un flux magnétique variant, incorporant des paramètres tels que le nombre de boucles, la surface des spires, et l'angle entre le champ magnétique et la direction normale de la surface. Le signe négatif signifie le respect de la loi de Lenz. Dans un VSM basé sur un électroaimant, un champ magnétique uniforme (H) est généré. L'échantillon, généralement un matériau magnétique, est oscillé dans ce champ, induisant un courant électrique dans des bobines de détection positionnées de manière stratégique. La tension induite dans ces bobines est directement proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. De plus, des cryostats et des fours intégrés permettent d'effectuer des mesures de température sur une large plage, allant de moins de 4,2 K à 1273 K.

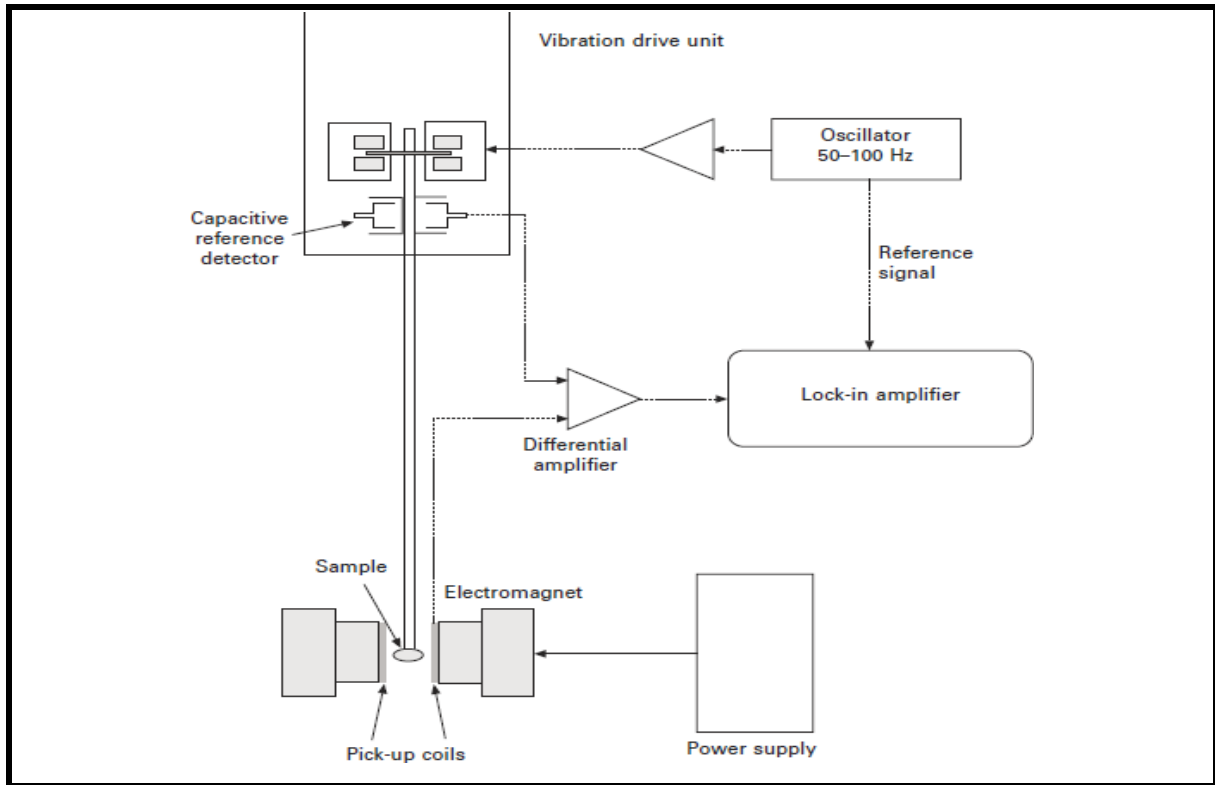


Figure 2.23 : Diagramme schématique des caractéristiques essentielles d'un magnétomètre à échantillon Vibrant [117].

Les bobines de détection du VSM produisent une tension induite, qui peut être exprimée comme suit :

$$V_{emf} = mAfS \quad (2.6)$$

m représente le moment magnétique, A est l'amplitude de vibration, f est la fréquence de vibration, et S est la fonction de sensibilité des bobines de détection du VSM. La fonction de sensibilité S est déterminée par étalonnage du VSM avec un étalon magnétique, qui est un matériau ayant une magnétisation connue à un champ appliqué spécifique H [118].

2.4.3.1 Équipement :

Les caractéristiques magnétiques ont été surveillées en fonction du temps de broyage à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant MicroSense EV9.



Figure 2.24 : Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) (CRTI).

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS :

3.1 Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter et d'interpréter les résultats des études menées sur la poudre broyée Fe/TiO₂. Cette poudre a été soumise à différents temps de broyage (0h, 5h, 20h, 30h) avec un cycle de traitement de 15 minutes à 250 tr/min, suivi d'une pause de 15 minutes. La morphologie de la poudre a été analysée à l'aide de la technique de microscopie électronique à balayage (MEB), tandis que la microstructure de l'alliage a été caractérisée par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Enfin, les propriétés magnétiques ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

3.2 Caractéristiques structurales du Fe/TiO₂:

Les propriétés structurales de la poudre nanocristalline durant le processus de broyage mécanique ont été étudiées à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode est essentielle pour caractériser divers aspects des matériaux, tels que leur structure cristalline, la taille des cristallites et les déformations [119]. Elle est largement utilisée pour réaliser une analyse quantitative, identifier différentes phases et examiner les imperfections structurales. En l'appliquant avec précision, il est possible d'obtenir des informations détaillées sur les caractéristiques structurales des matériaux [120].

3.2.1 OriginLab :

OriginLab est un logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques largement utilisé dans les domaines de la recherche, de l'ingénierie et des sciences. Il propose une variété d'outils et de fonctionnalités pour visualiser, analyser et présenter les données de manière efficace. Connu pour sa convivialité et sa flexibilité, ce logiciel est très apprécié par les chercheurs et les professionnels de divers domaines. Pour les données de diffraction des rayons X (DRX), Il permet d'importer les données brutes collectées lors d'une expérience de diffraction et de les traiter pour obtenir des informations précieuses sur la structure cristalline des matériaux. Grâce à ses capacités avancées, les chercheurs peuvent ajuster, transformer et manipuler les données de DRX afin d'extraire des paramètres clés tels que les positions des pics de diffraction et la largeur à mi-hauteur (FWHM). De plus, le logiciel facilite la création de graphiques et de visualisations claires et compréhensibles pour représenter les données de DRX [121].

3.2.2 X'Pert HighScore Plus :

X'Pert HighScore Plus est un logiciel développé par PANalytical pour l'analyse et l'interprétation des données de diffraction des rayons X (DRX). Il offre une gamme étendue de fonctionnalités pour l'analyse des données DRX, permettant aux utilisateurs d'identifier les phases, de déterminer la structure cristalline, de quantifier les phases et d'analyser la texture cristallographique [122].

3.2.3 Analyse de la diffraction des rayons X (XRD) des échantillons de Fe-TiO₂ :

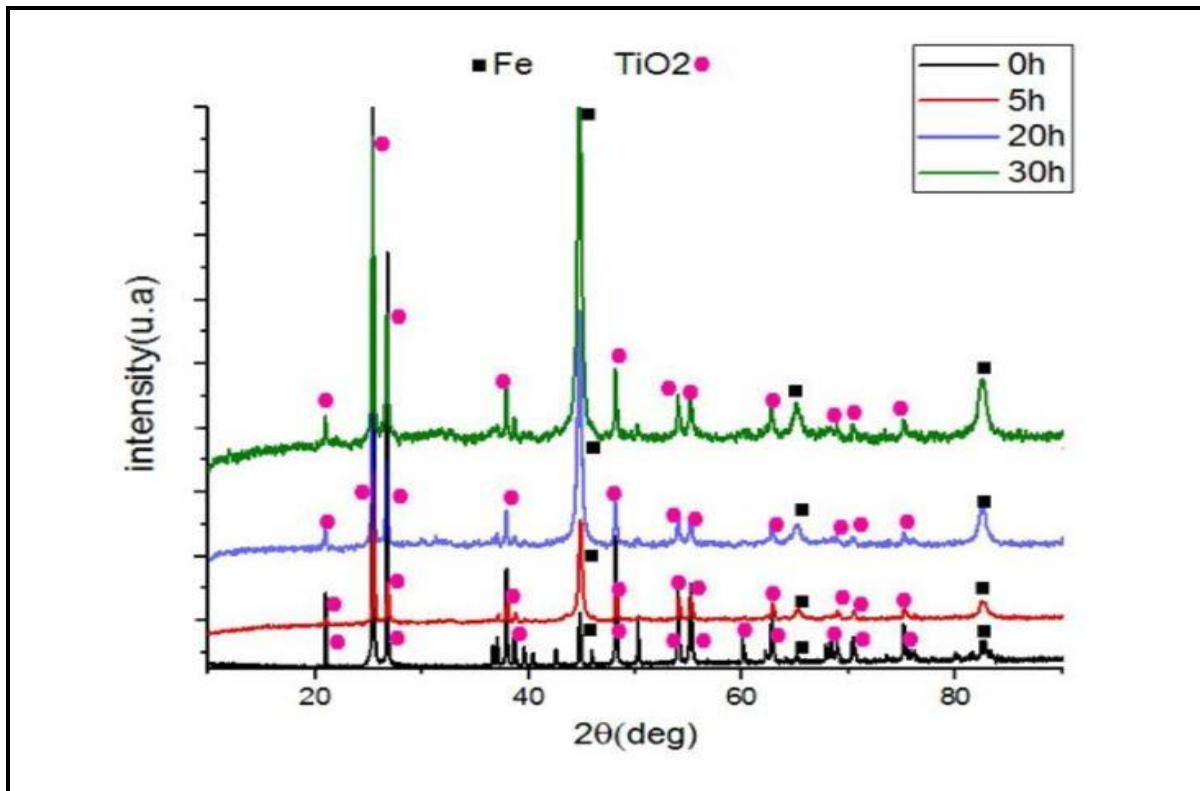


Figure 3.1 : Spectres XRD lors de l'alliage nanostructure de FeTiO₂ broyé dans différentes temps.

Le graphique représente les spectres de diffraction des rayons X (XRD) pour des échantillons de Fe-TiO₂ traités à différentes durées (0h, 5h, 20h, 30h). Les échantillons ont été analysés afin de déterminer l'évolution des phases cristallines en fonction du temps de traitement. Les pics de diffraction sont identifiés pour le fer (Fe) et le dioxyde de titane (TiO₂), symbolisés respectivement par des carrés noirs et des cercles roses.

3.2.3.1 Identification des phases cristallines :

- Les pics correspondant à Fe sont marqués par des carrés noirs. Ces pics apparaissent à des positions spécifiques de 2θ , confirmant la présence de fer métallique.

- Les pics correspondant à TiO_2 sont marqués par des cercles roses. La présence de ces pics indique la phase cristalline du dioxyde de titane.

3.2.3.2 Évolution avec le temps de traitement :

- À 0 heure (courbe noire), les pics de Fe et TiO_2 sont bien définis, indiquant des phases cristallines distinctes dès le début du traitement.

- À 5 heures (courbe rouge), on observe une augmentation de l'intensité des pics, suggérant une amélioration de la cristallinité ou une augmentation de la quantité de phase cristalline.

- À 20 heures (courbe bleue), les pics continuent d'augmenter en intensité, mais certains pics de TiO_2 montrent un léger élargissement, ce qui pourrait indiquer une légère amorphisation ou des contraintes internes.

- À 30 heures (courbe verte), les pics de TiO_2 montrent une intensité encore plus élevée, et ceux de Fe sont également bien définis. Cependant, l'élargissement des pics de TiO_2 est plus prononcé, ce qui pourrait indiquer une recristallisation partielle ou des changements structuraux dus à un traitement prolongé.

3.2.3.3 Implications structurelles :

L'évolution des pics de diffraction suggère que le broyage ou mécanique affecte la structure cristalline des matériaux. L'augmentation de l'intensité des pics de TiO_2 avec le temps de traitement indique une amélioration de la cristallinité ou une augmentation de la proportion de la phase cristalline. Les variations dans l'élargissement des pics de TiO_2 après 20 heures peuvent indiquer des phénomènes de recristallisation ou des contraintes induites par le traitement prolongé.

3.3 Évolution de la taille des cristallites, des paramètres de maille et des microdéformations :

3.3.1 Analyse des données de DRX :

Nous exportons les données de diffraction des rayons X vers OriginLab. Ensuite, nous traçons les données à l'aide des fonctionnalités d'OriginLab, ce qui nous permet d'extraire les paramètres des pics de diffraction, tels que la position du pic et la largeur à mi-hauteur (FWHM). Ces paramètres aident à déterminer la taille des cristallites en utilisant l'équation de Scherrer et permettent également de calculer les microdéformations, comme décrit dans l'équation (2.3). X'Pert HighScore Plus nous fournit les indices de Miller (h, k, l). En

combinant la loi de Bragg (2.1) et l'équation (2.2), nous pouvons déterminer les paramètres de maille.

3.3.1.1 FeTiO₂ en 0h de broyage :

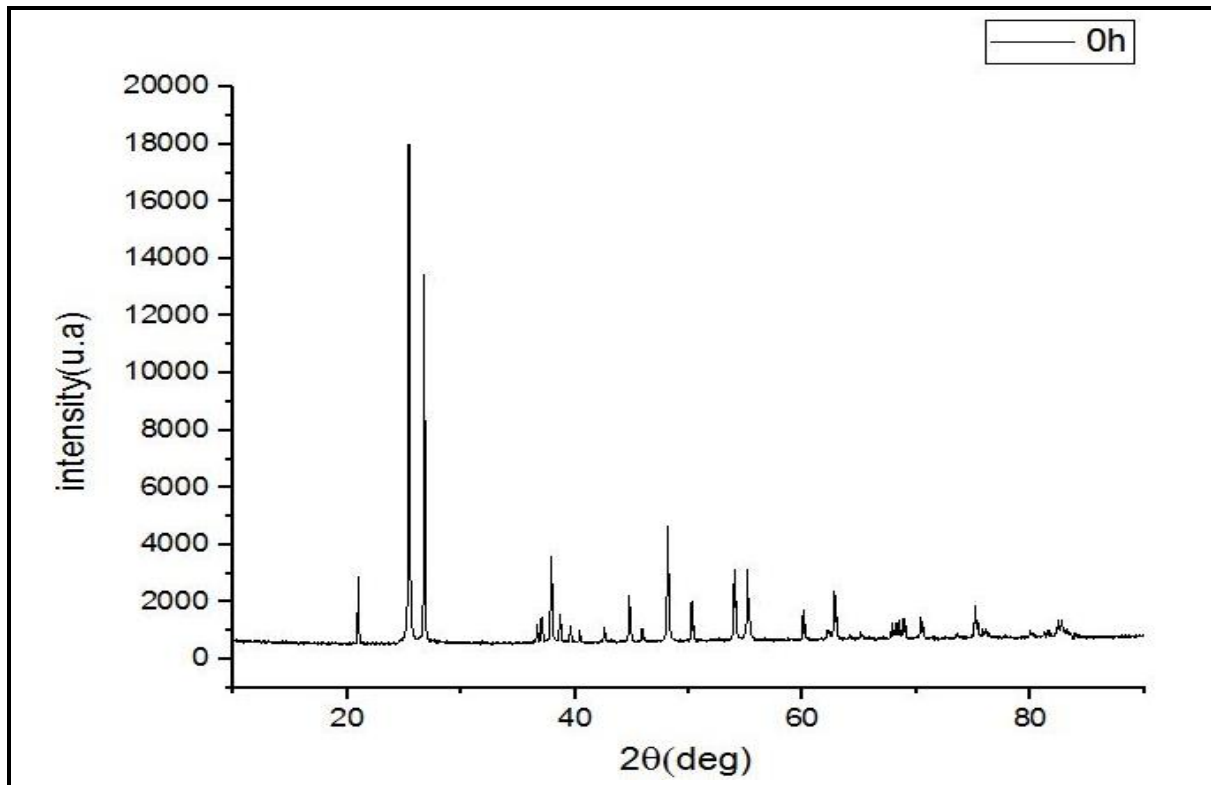


Figure 3.2 : Diffractogramme des poudres FeTiO₂ obtenu avant le broyage.

0h	2theta	theta	FWHM	rad(fhwm)	cos(theta)	D(nm)	D(moy)	ε	ε(moy)
pic 1	20.95869	10.479345	0.10384	0.00181235	0.98332054	81.324001	48.10934597	0.00244957	0.21563454
pic 2	25.41326	12.70663	0.14813	0.00258536	0.9755091	57.4651018		0.00286649	
pic 3	26.74673	13.373365	0.12335	0.00215286	0.97288351	69.1956086		0.00226386	
pic 4	37.91267	18.956335	0.17446	0.0030449	0.94576642	50.3267367		0.00221624	
pic 5	44.78562	22.39281	0.19267	0.00336273	0.92459385	46.6136844		0.00204037	
pic 6	48.15423	24.077115	0.21259	0.0037104	0.9129972	42.782509		0.0020759	
pic 7	50.24537	25.122685	0.16975	0.0029627	0.90540078	54.0291185		0.00157954	
pic 8	54.01056	27.00528	0.23651	0.00412788	0.89096468	39.4065604		0.00202489	
pic 9	55.1754	27.5877	0.27969	0.00488151	0.88630302	33.4980372		0.00233559	
pic 10	60.064	30.032	0.22424	0.00391373	0.86574602	42.773515		0.00169251	
pic 11	62.80599	31.402995	0.28856	0.00503632	0.85352356	33.7152888		0.00206246	
pic 12	75.17553	37.587765	0.40024	0.00698551	0.79241992	26.1819901		0.00226872	

Tableau 3.1 : Résultats obtenus pour la taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ et la microdéformation $\langle \epsilon \rangle$ à 0 heure de broyage.

3.3.1.2 FeTiO₂ après 5h de broyage :

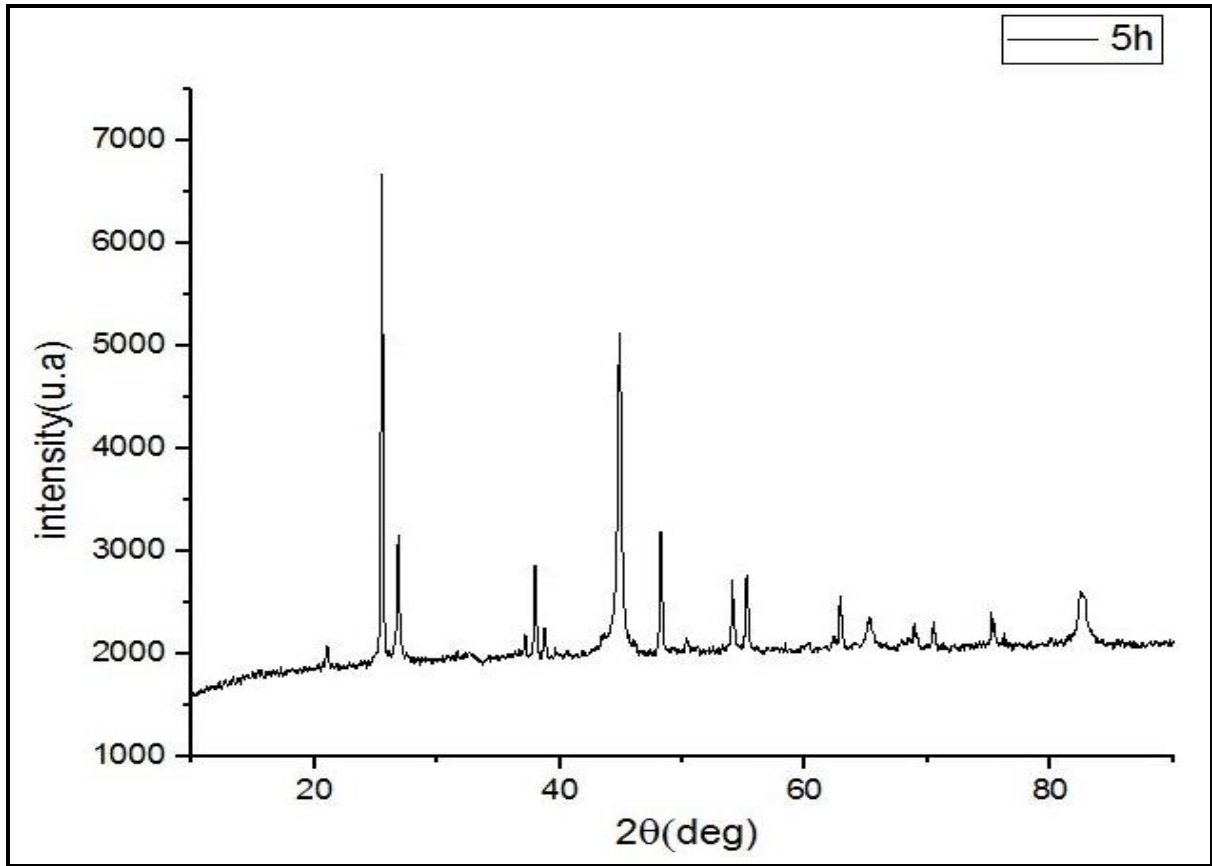


Figure 3.3 : Diffractogramme des poudres FeTiO₂ obtenu après 5 heures de broyage.

5h	2theta	theta	FWHM	rad(fhwm)	cos(theta)	D(nm)	D(moy)	ε	ε(moy)
pic 1	25.48771	12.743855	0.158	0.00275762	0.97536598	53.88325645	33.65270087	0.003048251	0.353090337
pic 2	26.81657	13.408285	0.19527	0.003408104	0.97274236	43.7164788		0.003574139	
pic 3	37.98364	18.99182	0.18104	0.003159744	0.94556505	48.50791149		0.002295205	
pic 4	44.85323	22.426615	0.42982	0.007501774	0.92436892	20.90001381		0.004544175	
pic 5	48.22304	24.11152	0.22987	0.004011988	0.91275206	39.57704914		0.002241019	
pic 6	54.08391	27.041955	0.2865	0.005000368	0.89067385	32.54132255		0.002449009	
pic 7	55.24263	27.621315	0.29914	0.005220978	0.88603116	31.32961375		0.002494442	
pic 8	62.87812	31.43906	0.37544	0.006552664	0.85319541	25.92325155		0.002679637	
pic 9	82.59345	41.296725	1.7016	0.029698523	0.75130186	6.495410272		0.008452254	

Tableau 3.2 : Résultats obtenus pour la taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ et la microdéformation $\langle \epsilon \rangle$ après 5 heures de broyage.

3.3.1.3 FeTiO₂ après 20 heures de broyage :

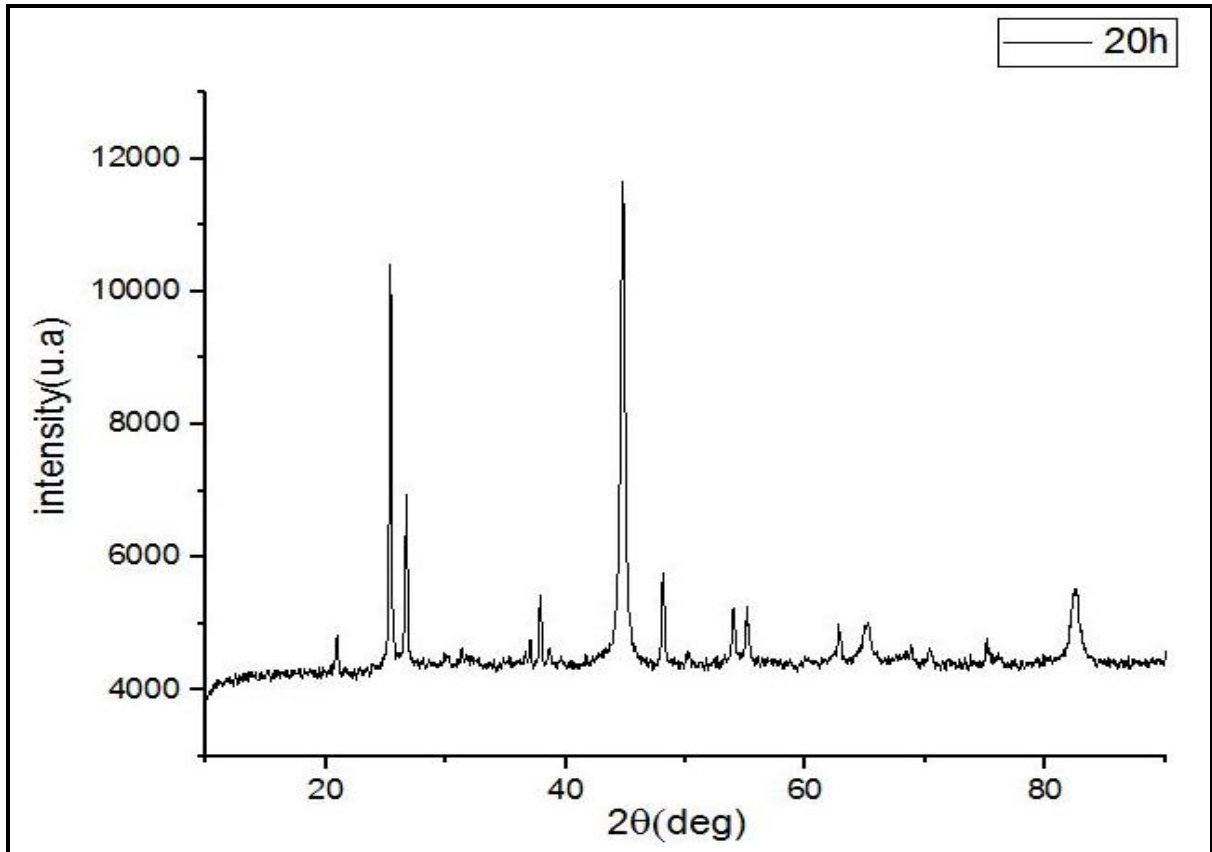


Figure 3.4 : Diffractogramme des poudres FeTiO₂ obtenus après 20 heures de broyage.

20 h	2theta	theta	FWHM	rad(fhwm)	cos(theta)	D(nm)	D(moy)	ε	ε(moy)
pic 1	25.39525	12.697625	0.17735	0.00309534	0.97554366	47.9955116	28.30290797	0.00343444	0.4200407
pic 2	26.72337	13.361685	0.23224	0.00405335	0.97293064	36.7501931		0.0042662	
pic 3	37.89678	18.94839	0.18207	0.00317772	0.94581145	48.2209283		0.00231396	
pic 4	44.76234	22.38117	0.5302	0.00925374	0.92467122	16.937584		0.00561805	
pic 5	48.13904	24.06952	0.23883	0.00416837	0.91305127	38.0797847		0.00233296	
pic 6	54.0209	27.01045	0.35835	0.00625439	0.89092371	26.0094161		0.00306735	
pic 7	55.16414	27.58207	0.42758	0.00746268	0.88634852	21.9107186		0.00357142	
pic 8	65.11803	32.559015	1.14362	0.01995993	0.84283758	8.61495267		0.00781493	
pic 9	82.48785	41.243925	1.08196	0.01888376	0.75190971	10.2070826		0.00538435	

Tableau 3.3 : Résultats obtenus pour la taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ et la microdéformation $\langle \epsilon \rangle$ des alliages après 20 heures de broyage.

3.3.1.4 FeTiO₂ après 30 heures de broyage :

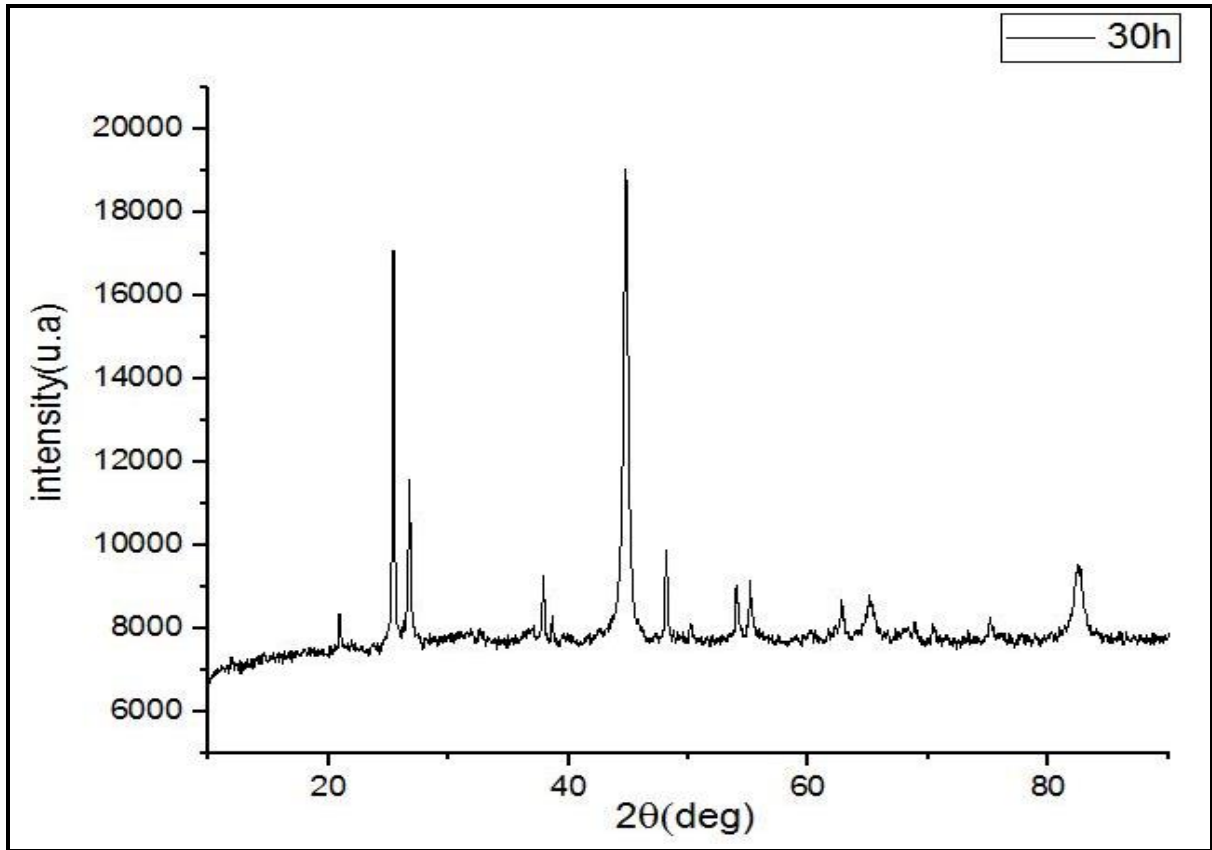


Figure 3.5 : Diffractogramme des poudres FeTiO₂ obtenus après 30 heures de broyage.

30 h	2theta	theta	FWHM	rad(fhwm)	cos(theta)	D(nm)	D(moy)	ε	ε(moy)
pic 1	25.39525	12.697625	0.17735	0.003095341	0.97554366	47.99551162	28.30327485	0.003434442	0.420036947
pic 2	26.72337	13.361685	0.23224	0.004053353	0.97293064	36.75019313		0.004266201	
pic 3	37.89678	18.94839	0.18206	0.003177546	0.94581145	48.22357694		0.002313835	
pic 4	44.76234	22.38117	0.5302	0.009253736	0.92467122	16.93758404		0.005618051	
pic 5	48.13904	24.06952	0.23883	0.00416837	0.91305127	38.07978465		0.002332956	
pic 6	54.0209	27.01045	0.35833	0.006254038	0.89092371	26.01086782		0.003067177	
pic 7	55.16414	27.58207	0.4276	0.007463028	0.88634852	21.90969378		0.003571586	
pic 8	65.11804	32.55902	1.14359	0.019959411	0.84283753	8.615179147		0.007814724	
pic 9	82.48785	41.243925	1.08196	0.018883764	0.75190971	10.20708255		0.005384353	

Tableau 3.4 : Résultats obtenus pour la taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ et la microdéformation $\langle \epsilon \rangle$ des alliages après 30 heures de broyage.

3.3.1.5 Évolution de la taille des cristallites :

La figure ci-dessous montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction des différents temps de broyage mécanique, La taille des cristallites (D) a été déterminée en appliquant l'équation de Scherrer [123], qui utilise la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction :

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

Où :

D est la taille moyenne des cristallites (en nm),

K est la constante de Scherrer (habituellement 0,9),

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés,

β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (en radians),

θ est l'angle de diffraction.

Avant le broyage, la taille initiale des cristallites est d'environ de 48.10 nm. Après 5 heures de broyage, la taille des cristallites diminue significativement à 33.6527 nm, cela indique une réduction rapide de la taille des cristallites dès le début du broyage. Après 20 heures de broyage, la taille des cristallites continue de diminuer à 28.3029 nm, montrant une réduction plus lente par rapport aux premières heures de broyage. Et à 30 heures de broyage, La taille des cristallites reste stable à 28.3033 nm, indiquant que le broyage prolongé au-delà de 20 heures n'a plus d'effet significatif sur la taille des cristallites.

Ces résultats sont cohérents avec les observations de Suryanarayana (2001) [124], qui a détaillé l'impact du broyage mécanique sur la microstructure des matériaux et l'évolution morphologique observée par MEB, La réduction rapide de la taille des cristallites dans les premières heures (de 0 à 5 heures) est probablement due à l'impact mécanique intense et à la fragmentation initiale des grains du matériau. Après 20 heures de broyage, la taille des cristallites atteint un plateau, suggérant qu'un broyage supplémentaire n'entraîne pas de réduction significative supplémentaire. Le matériau semble atteindre une taille de cristallite minimale stable.

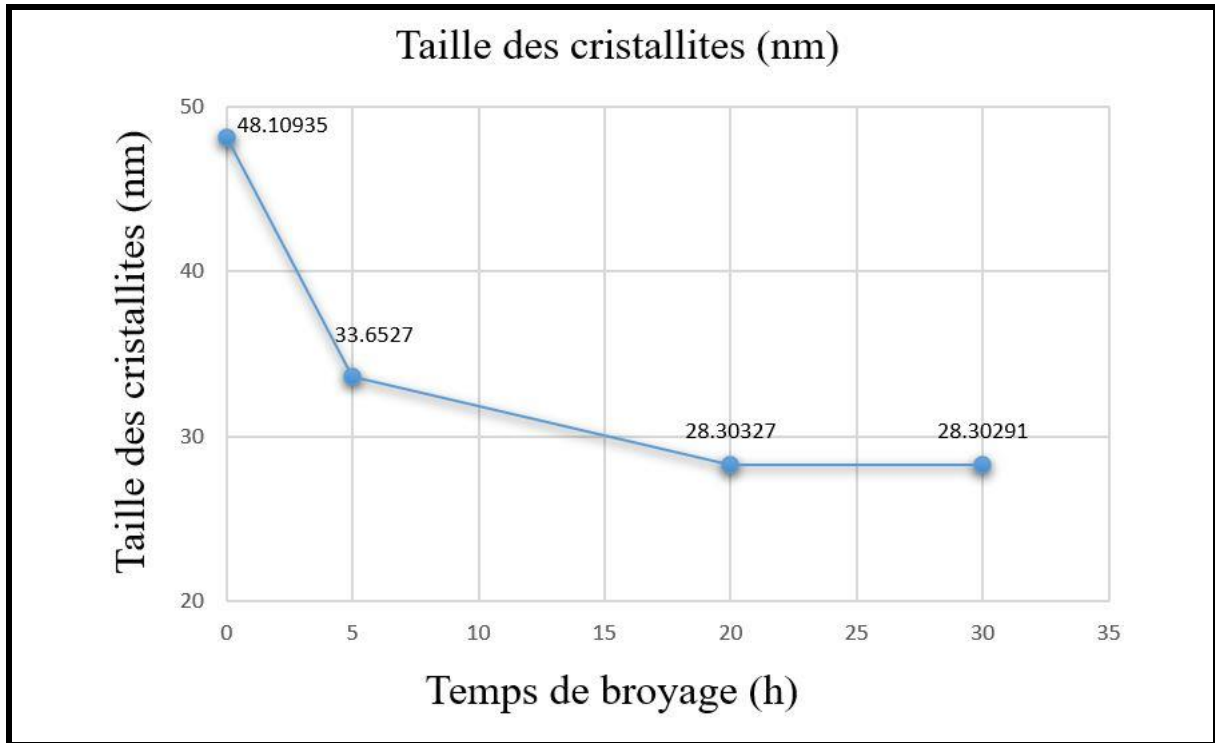


Figure 3.6 : représente l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage mécanique.

3.3.1.6 Évolution de la microdéformation :

La figure ci-dessus montre l'évolution des microdéformations en fonction des différents temps de broyage mécanique, La déformation moyenne du réseau (ϵ) a été calculée à l'aide de la relation de Stokes et Wilson [123], sur la base des mesures de la largeur intégrale des lignes de réflexion :

$$\epsilon = \frac{\beta(h,k,l)}{4 \tan \theta} \quad (2.4)$$

β : pleine largeur à mi-hauteur (FWHM).

θ : Angle de Bragg.

Avant le broyage, La micro-déformation initiale est de 0.215635 %. Après 5 heures de broyage, La micro-déformation augmente de manière significative à 0.35309 %. Cela indique que le broyage a un effet substantiel sur la déformation du matériau dans les premières heures. Et à 20 heures, La micro-déformation atteint 0.420037 %. La tendance montre une augmentation continue, bien que le taux de cette augmentation semble se stabiliser. Et à 30 heures, La micro-déformation reste quasiment stable à 0.420041 %. Cela suggère que le processus de broyage a atteint un plateau, où des heures supplémentaires n'entraînent pas de changements significatifs dans les micro-déformations.

En résumé, ce graphique montre clairement l'évolution des micro-déformations en fonction du temps de broyage, avec une augmentation initiale suivie d'une stabilisation. Ces informations sont cruciales pour optimiser le processus de broyage et comprendre le comportement des matériaux soumis à ce traitement, Ces résultats sont cohérents avec les observations rapportées dans la littérature, notamment par Suryanarayana (2001) [124].

La taille des cristallites (D) diminue progressivement, tandis que la déformation du réseau (ϵ) présentait une augmentation continue.

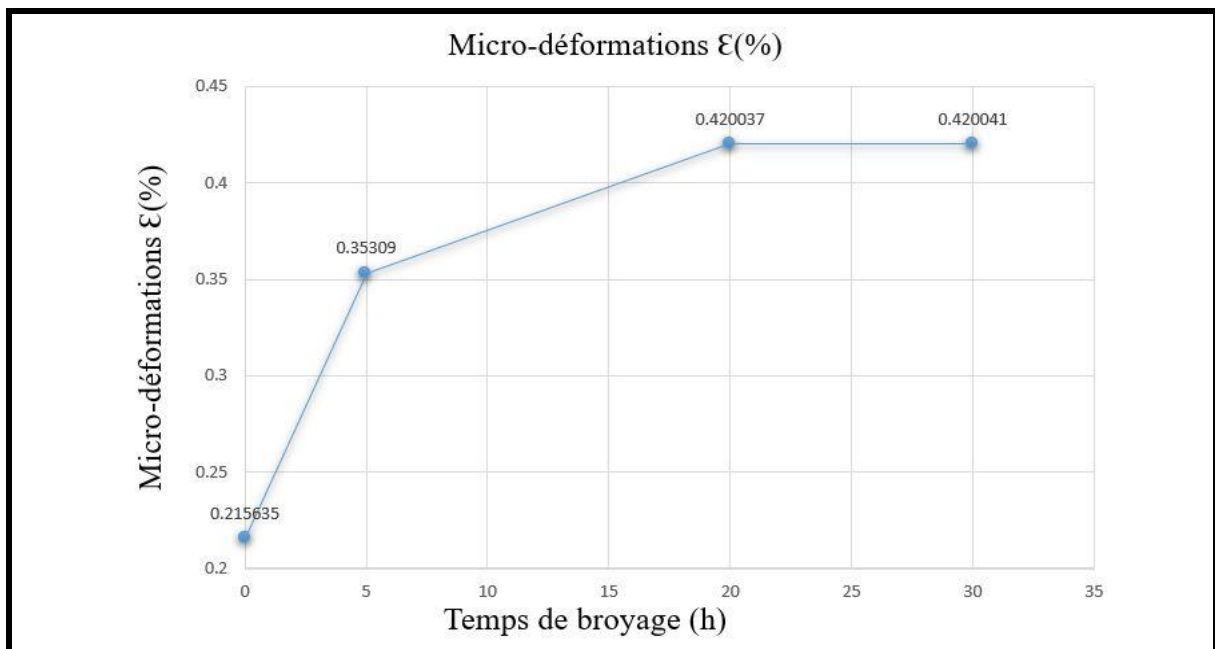


Figure 3.7 : Représente l'évolution du micro déformations en fonction du temps de broyage.

Lors du broyage mécanique, la maille cristalline se déforme en raison des forces mécaniques intenses. Cette déformation est causée par la répétition des contraintes et la fracturation des particules, entraînant une distorsion de la maille. De plus, l'introduction de défauts tels que les dislocations et les joints de grains pendant le broyage mécanique peut accentuer cette déformation. L'augmentation de la densité de ces défauts, ainsi que la formation de nouvelles phases ou la complétion de nouvelles solutions solides, contribue également à stabiliser la déformation de la maille.

3.3.1.7 Evolution du paramètre de maille :

Les paramètres de maille ont été calculés pour le pic le plus intense en utilisant l'équation suivante [123] :

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

d(hkl) : distance inter réticulaire.

a : les paramètres du réseau.

(hkl) : indices de Miller.

La figure 3.8 montre les changements dans les paramètres du réseau :

À $t = 0$ h, le paramètre de maille a est de 0,289 nm. Après 5 heures de broyage, ce paramètre augmente à 0,389 nm. Cette augmentation rapide peut être attribuée à un effet immédiat du processus de broyage, qui pourrait induire une expansion de la maille cristalline en raison de la réduction de la taille des grains et de l'introduction de défauts dans la structure cristalline. Et à 20 heures, le paramètre de maille a atteint une valeur quasi constante de 0,39 nm, et cette valeur se maintient jusqu'à 30 heures de broyage. Cette stabilisation indique que le matériau a atteint un état d'équilibre où les changements supplémentaires induits par le broyage sont minimes. Cela peut suggérer que les processus de déformation et de recristallisation sont en équilibre dynamique.

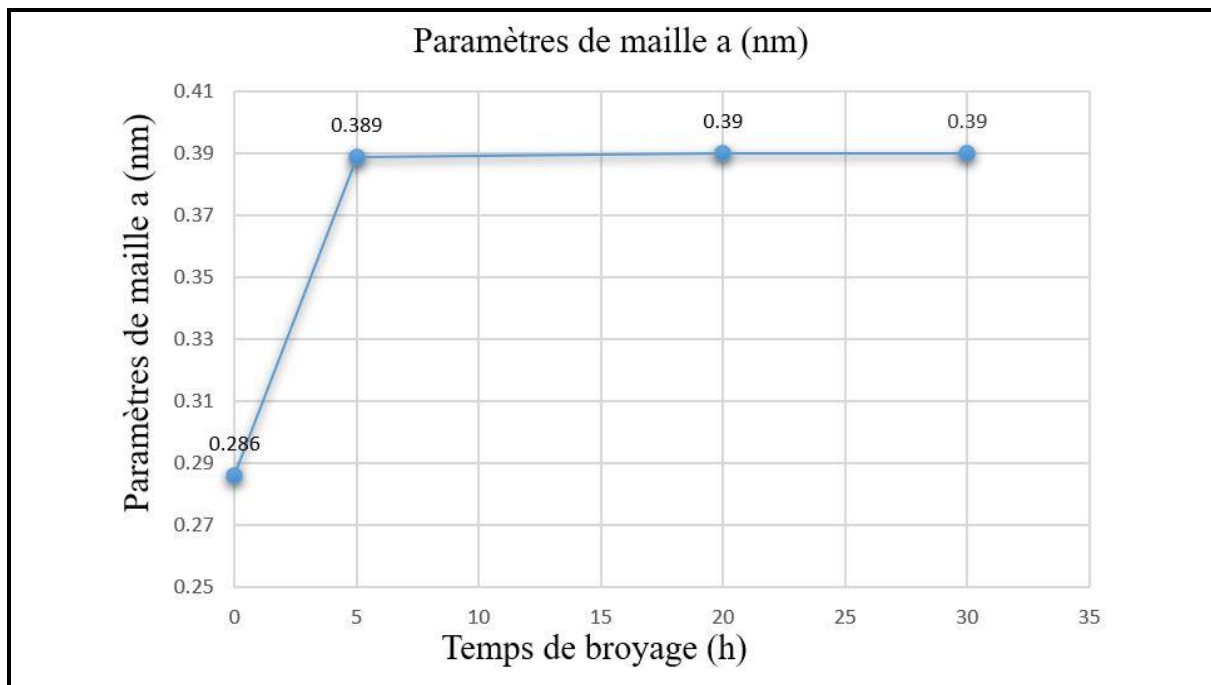


Figure 3.8 : Représente l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.

La stabilité du paramètre de maille après un certain temps de broyage est un phénomène bien documenté dans la littérature. Une étude réalisée par Suryanarayana (2001) [124] a montré que le broyage mécanique induit des modifications significatives dans les premiers stades du processus, suivies par une stabilisation des paramètres de maille à mesure

que le matériau atteint un état d'équilibre. De plus, les travaux de Ungár et Tichy (1999) [125] indiquent que l'introduction de défauts tels que les dislocations et les joints de grains pendant le broyage mécanique peut initialement provoquer une expansion de la maille cristalline, mais que ces défauts peuvent se réorganiser pour atteindre un équilibre dynamique où les paramètres de maille se stabilisent.

3.4 Caractérisation de la microstructure par MEB :

Les micrographies obtenues par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de FeTiO_2 à différents temps (0, 5, 20, et 30h) de broyage offrent une vue détaillée de l'évolution morphologique des particules. Ces images sont essentielles pour comprendre comment le broyage affecte la taille et la structure des particules.

a) Micrographie à 0h : La micrographie montre des particules de FeTiO_2 non broyées.

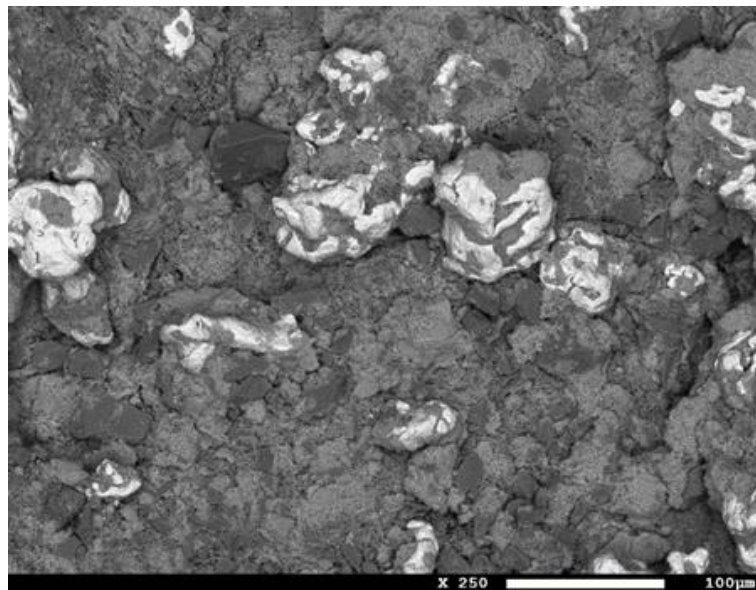


Figure 3.9 : Représente la morphologie de la poudre FeTiO_2 avant le broyage. Les particules apparaissent relativement grandes avec des contours bien définis et des surfaces lisses, indiquant une absence de fragmentation.

Cette image sert de référence pour l'état initial des particules avant tout processus de broyage. La taille et la forme des particules sont caractéristiques des matériaux de départ.

b) Micrographie à 5h : Après 5 heures de broyage, les particules montrent des signes évidents de fragmentation. Elles sont plus petites et leurs contours sont moins définis. On observe également une augmentation de la surface spécifique, due à la création de nouvelles surfaces.

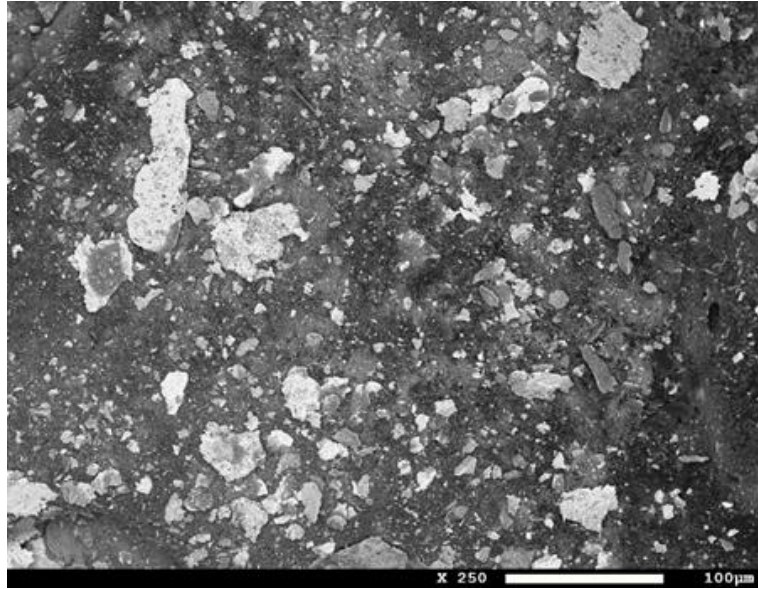


Figure 3.10 : Représente la morphologie de la poudre FeTiO₂ après 5h de broyage.

Le broyage pendant 5 heures a provoqué une réduction significative de la taille des particules. Les forces mécaniques appliquées entraînent la fracture des grains, augmentant ainsi la surface spécifique du matériau.

c) Micrographie à 20h :

À 20 heures de broyage, les particules sont nettement plus réduites en taille. La micrographie montre de très fines particules et une certaine agglomération. Les surfaces des particules apparaissent plus rugueuses, suggérant une fragmentation intensive.

Le broyage à ce stade a atteint une efficacité maximale pour la réduction de la taille des particules. L'agglomération observée peut résulter des interactions entre les fines particules, induites par les forces mécaniques continues.

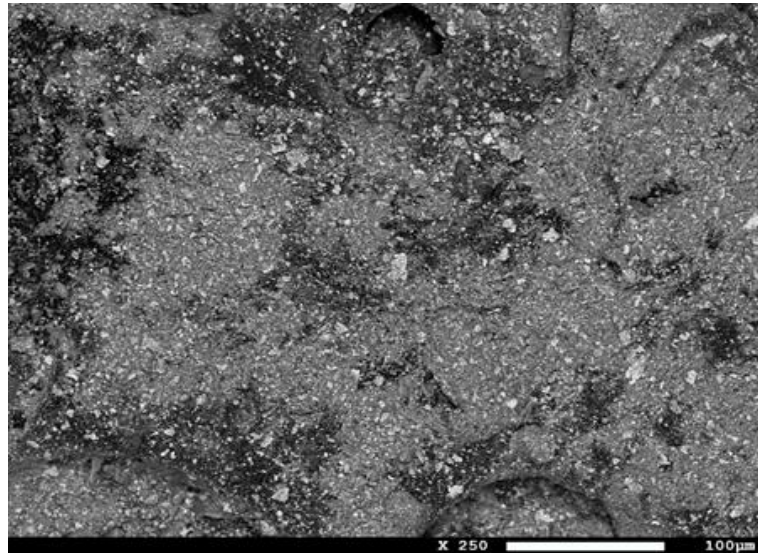


Figure 3.11 : Représente la morphologie de la poudre FeTiO_2 après 20h de broyage.

d) Micrographie à 30h : Après 30 heures de broyage, il y a peu de changement par rapport aux images de 20 heures. Les particules restent de taille similaire, mais l'agglomération est plus prononcée. Les surfaces sont toujours rugueuses, et aucune réduction supplémentaire significative de la taille des particules n'est observée.

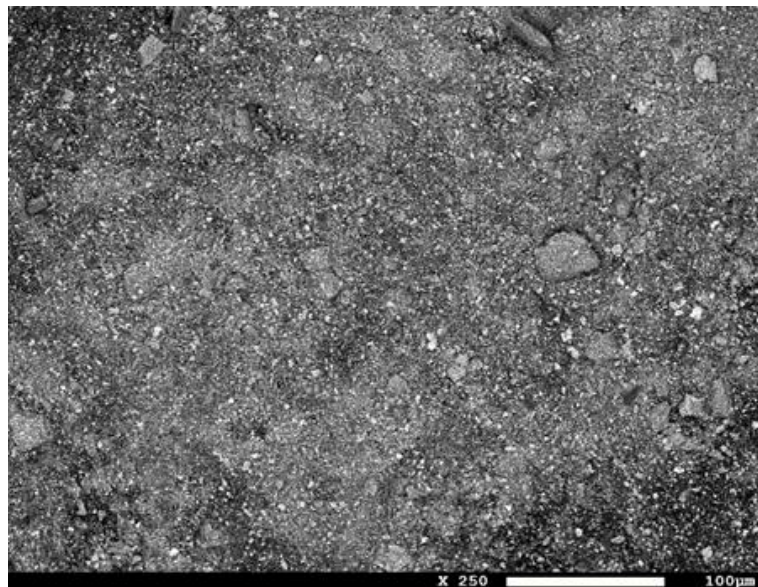


Figure 3.12 : Représente la morphologie de la poudre FeTiO_2 après 30h de broyage.

Le broyage prolongé au-delà de 20 heures n'apporte pas de bénéfice supplémentaire en termes de réduction de la taille des particules. Les forces mécaniques atteignent un point où elles ne peuvent plus réduire la taille des particules de manière significative, et

l'agglomération accrue pourrait être due à des phénomènes de recuit ou de soudage à froid entre les particules fines.

En résumé, La réduction significative de la taille des particules se produit principalement dans les 20 premières heures de broyage. Cette observation est cohérente avec les tendances observées dans les micrographies. À des temps de broyage prolongés (au-delà de 20 heures), l'agglomération des particules devient plus évidente, ce qui peut affecter négativement les propriétés du matériau. Ces résultats sont en accord avec les observations de Suryanarayana (2001) [124], qui a détaillé l'impact du broyage mécanique sur la microstructure des matériaux et l'évolution morphologique observée par MEB.

3.5 Caractérisation par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) :

L'analyse EDX est une technique de micro-analyse utilisée pour déterminer la composition élémentaire des matériaux. Elle est souvent associée à un microscope électronique à balayage (MEB). Les images et les spectres obtenus permettent d'identifier et de quantifier les éléments présents dans un échantillon.

Les résultats obtenus par analyse spectrale EDS confirment la présence des éléments principaux du matériau étudié. La distribution homogène des éléments et l'absence d'impuretés ou de contaminants dans toutes les images analysées indiquent un processus de synthèse et de préparation de l'échantillon bien contrôlé. Les résultats confirment que les matériaux initiaux utilisés sont exempts de contaminants et que le processus de broyage ou les facteurs environnementaux n'ont pas introduit d'éléments étrangers. Ces observations soutiennent la conclusion que le matériau est de haute qualité et conforme aux attentes théoriques.

Ces résultats sont en accord avec les observations de Goldstein et al. (2017) [126], qui ont détaillé l'importance de la microscopie électronique à balayage et de la microanalyse par rayons X pour la caractérisation élémentaire des matériaux, en soulignant que la distribution homogène des éléments et l'absence de contaminants sont des indicateurs clés de la pureté et de la qualité des matériaux étudiés.

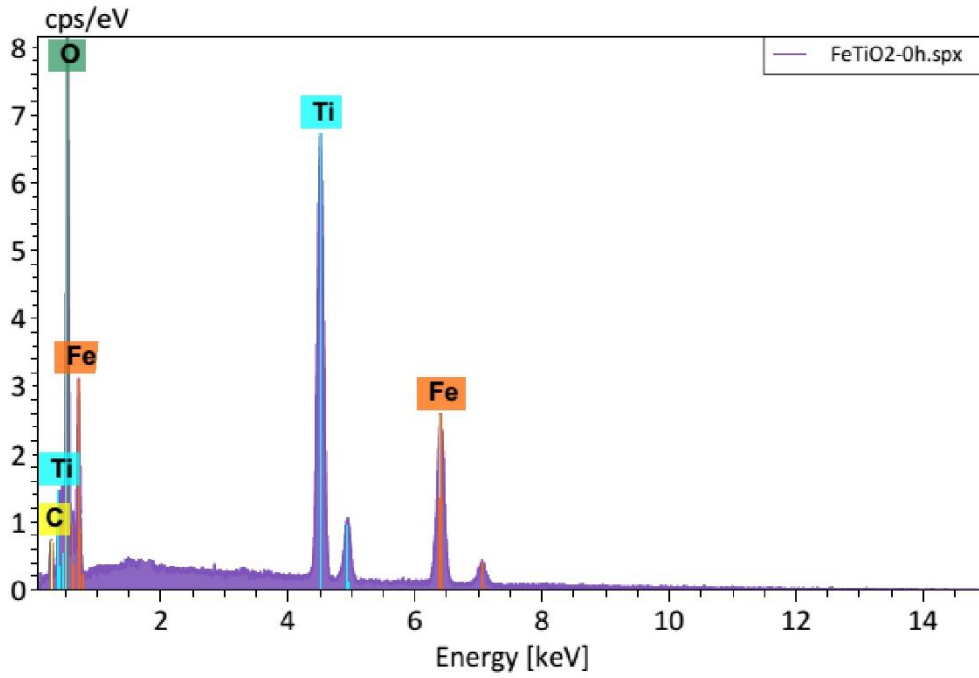


Figure 3.13 : Spectre EDS de FeTiO₂ non broyé.

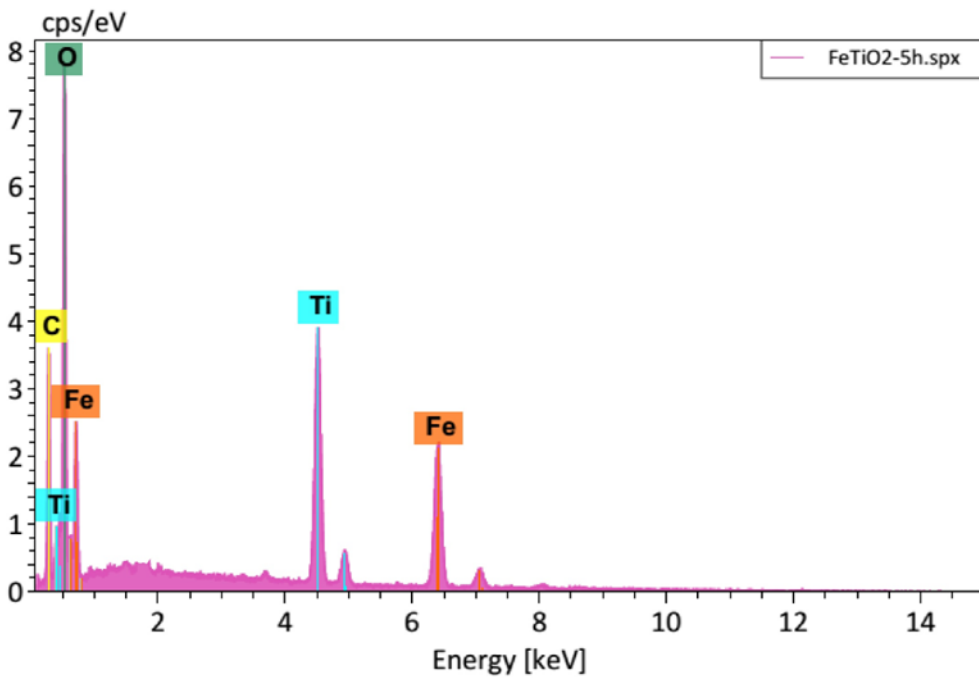


Figure 3.14 : Spectre EDS de FeTiO₂ broyé à 5h broyage.

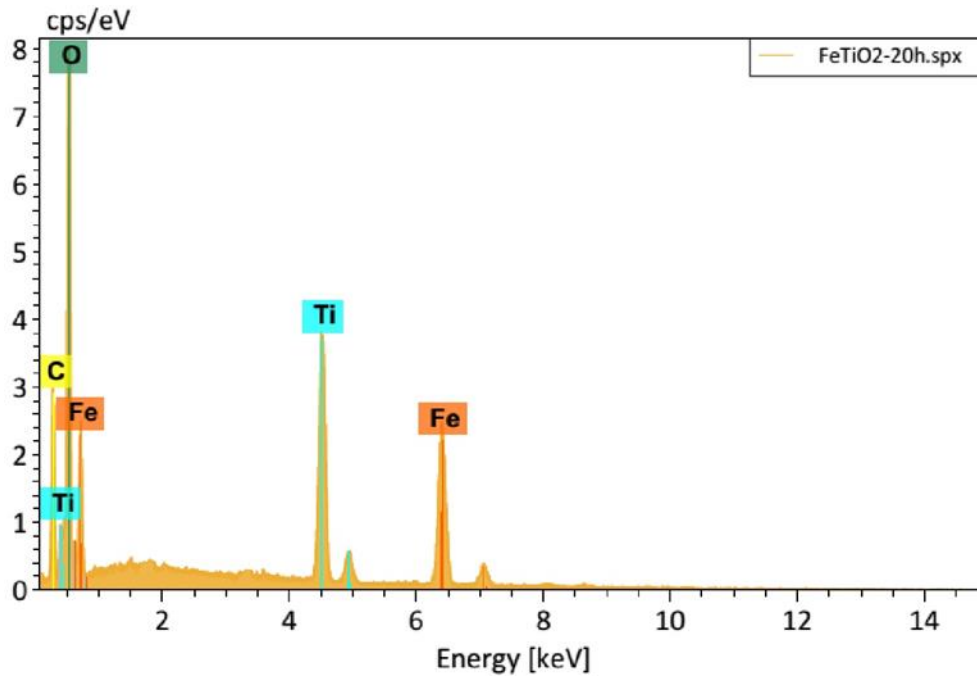


Figure 3.15 : Spectre EDS de FeTiO₂ broyé à 20h broyage.

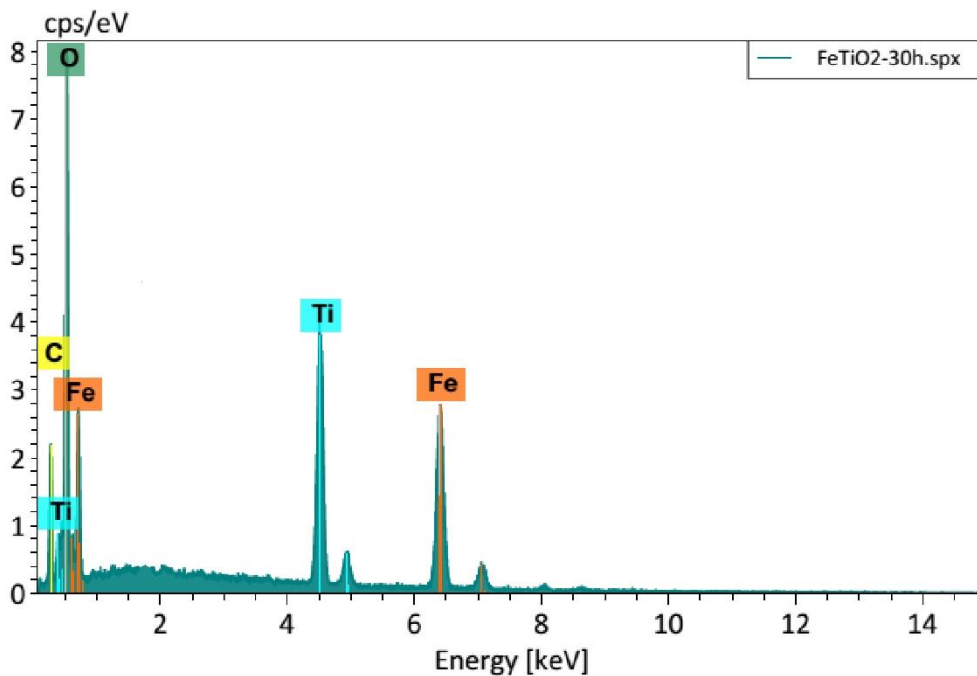


Figure 3.16 : Spectre EDS de FeTiO₂ broyé à 30h broyage.

3.6 Caractérisation magnétique :

Les caractéristiques magnétiques des échantillons FeTiO₂ ont été évaluées à température ambiante à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

La figure 3.17 présente les courbes de magnétisation en fonction du champ magnétique appliqué, broyé pendant 0, 5, 20 et 30 heures. Ces courbes, obtenues à partir de mesures de

magnétisation, montrent le comportement magnétique des matériaux sous l'influence d'un champ magnétique externe. Les données indiquent que tous les échantillons présentent une hystérésis magnétique caractéristique, typique des matériaux ferromagnétiques. L'aimantation des échantillons augmente rapidement avec le champ magnétique appliqué, atteint une saturation, et diminue avec l'inversion du champ, formant ainsi une boucle d'hystérésis.

- FeTiO_2 (0h) : Représenté par des carrés noirs, cet échantillon non broyé montre une boucle d'hystérésis relativement large, indiquant une coercivité et une rémanence significatives. Ce comportement suggère une microstructure initiale non optimisée pour les propriétés magnétiques souhaitées.
- FeTiO_2 (5h) : Représenté par des cercles rouges, cet échantillon montre une boucle d'hystérésis légèrement plus étroite que celle de l'échantillon non traité, indiquant une réduction de la coercivité et de la rémanence. Cela peut être dû à un début de croissance des grains et à une relaxation des contraintes internes.

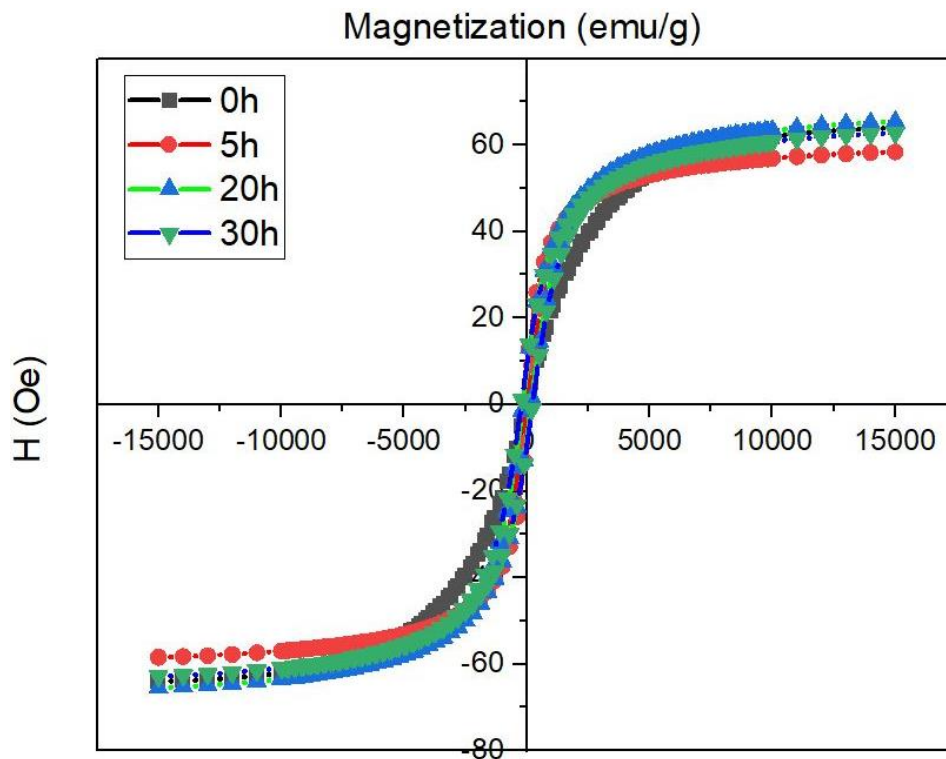


Figure 3.17 : Courbes de magnétisation en fonction du champ magnétique appliqué pour les échantillons de FeTiO_2 broyé à différentes durées.

- FeTiO_2 (20h) : Représenté par des triangles verts, cet échantillon montre une boucle d'hystérésis encore plus étroite, suggérant une coercivité et une rémanence encore réduites.

Ce comportement pourrait être attribué à une croissance plus complète des grains et à une réduction des défauts internes.

- FeTiO_2 (30h) : Représenté par des triangles bleus inversés, cet échantillon montre la boucle d'hystérésis la plus étroite, indiquant une coercivité et une rémanence minimales. Cela suggère que la structure cristalline du matériau est devenue plus uniforme et moins contrainte, atteignant potentiellement un état proche de l'optimisation pour les propriétés magnétiques.

Les variations observées dans les boucles d'hystérésis des différents échantillons de FeTiO_2 broyé démontrent l'influence significative de la durée du broyage sur les propriétés magnétiques du matériau. L'optimisation du broyage permet d'ajuster les propriétés magnétiques en fonction des applications spécifiques, comme les dispositifs de stockage d'énergie, les capteurs magnétiques, ou les composants électroniques.

La Figure 3.18 présente l'évolution de la magnétisation à saturation (M_s) des échantillons de FeTiO_2 en fonction du temps de broyage.

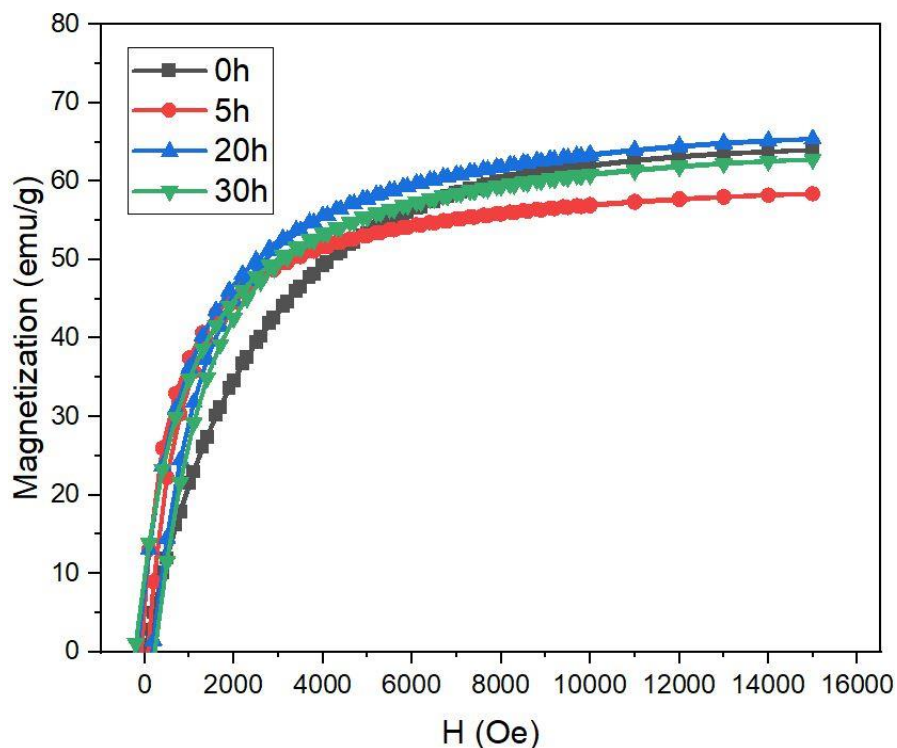


Figure 3.18 : l'évolution de (M_s) de FeTiO_2 en fonction du temps de broyage.

Les courbes montrent que la magnétisation à saturation des échantillons augmente avec l'allongement du temps de broyage.

A (0h) montre une M_s initiale inférieure, indiquant une microstructure avec des grains plus gros et moins de défauts. Après 5 heures de broyage, représenté par des cercles rouges, M_s augmente, suggérant une réduction de la taille des grains et une augmentation de la surface spécifique, facilitant un meilleur alignement des moments magnétiques. Avec 20 heures de broyage, indiqué par des triangles bleus, M_s continue de croître, signalant une réduction supplémentaire de la taille des grains et une augmentation des défauts. L'échantillon broyé pendant 30 heures, représenté par des triangles verts inversés, atteint la M_s la plus élevée, suggérant une microstructure optimisée proche de la taille nanométrique des grains, où les effets de surface améliorent les propriétés magnétiques. Les résultats obtenus sont cohérents avec les observations rapportées dans la littérature. Jiang et al (2009) [127], ont observé une augmentation similaire de la magnétisation à saturation avec la réduction de la taille des grains.

La Figure 3.19 présente l'évolution de la coercivité (H_c) et de la rémanence (M_r) des échantillons de $FeTiO_2$ en fonction du temps de broyage.

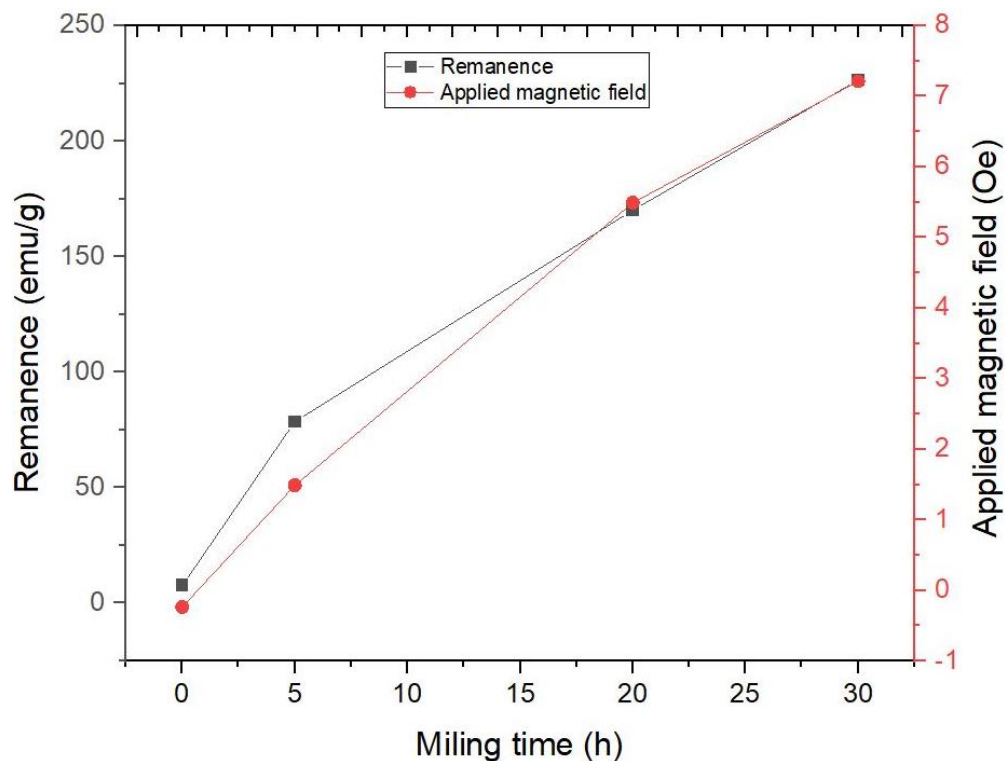


Figure 3.19 : évolution de (H_c) et (M_r) en fonction du temps de broyage.

Les deux paramètres magnétiques montrent une tendance à l'augmentation avec l'allongement du temps de broyage, ce qui suggère une modification significative de la microstructure du matériau et de ses propriétés magnétiques.

Figure 3.19 démontre un lien positif entre la coercivité (H_c) et Les valeurs de rémanence (M_r) montrent toutes deux une augmentation constante à mesure que le temps de broyage progresse.

La coercivité (H_c) a montré une tendance croissante avec l'augmentation du temps de broyage. Initialement mesurée à 7,68 (Oe) avant tout broyage, elle est passée à 72,53 (Oe) après 5 heures de broyage, puis a atteint 170,14 (Oe) après 20 heures, et finalement a augmenté à 226,42 (Oe) après 30 heures de broyage. Cette augmentation significative de la coercivité avec le temps de broyage peut être attribuée à la réduction de la taille des particules et à l'augmentation des défauts et des tensions internes dans les grains. Ces changements structurels augmentent les barrières énergétiques pour l'inversion de la magnétisation, conduisant à une plus grande coercivité. Des études antérieures ont également montré une tendance similaire, où une augmentation du temps de broyage entraînait une augmentation de la coercivité en raison de la réduction de la taille des grains et de l'augmentation de la densité des dislocations (Jiang et al., 2009 ; Li et al., 2011) [127,128].

Les valeurs de rémanence (M_r) ont montré une augmentation progressive avec le temps de broyage. Elles sont passées de 0,236 (emu/g) à 0 heure de broyage à 1,489 (emu/g) après 5 heures, puis à 5,492 (emu/g) après 15 heures, et ont finalement atteint 7,21 (emu/g) après 30 heures de broyage.

L'augmentation de la rémanence avec le temps de broyage indique que les échantillons de FeTiO₂ deviennent progressivement plus magnétiques avec une aimantation rémanente plus élevée. Cela peut être dû à la formation de grains plus petits et plus homogènes, ce qui augmente la surface spécifique des grains et favorise l'alignement des moments magnétiques. Cette tendance est cohérente avec les observations faites dans d'autres études, où un broyage prolongé entraîne une amélioration des propriétés magnétiques en raison de la diminution de la taille des particules et de l'augmentation de la surface spécifique (Gomez-Pastora et al., 2017 ; Mukherjee et al., 2013) [129,130].

3.7 Conclusion :

Le nanocomposite FeTiO_2 a été synthétisé avec succès en utilisant la technique de mécanosynthèse avec un broyeur planétaire à billes. Le processus de fabrication a impliqué le broyage des échantillons à l'aide d'un broyeur planétaire PM 400, avec des durées de broyage variables allant de 0 à 30 heures.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que le broyage mécanique du FeTiO_2 entraîne une diminution significative de la taille des cristallites. Initialement de 48.10 nm, la taille des cristallites a rapidement diminué à 33.6527 nm après 5 heures de broyage, et s'est stabilisée à 28.3033 nm après 30 heures. La microdéformation du réseau a également augmenté de manière significative. Initialement de 0.215635, et s'est stabilisée à 0.420041% après 30 heures. Les paramètres de maille ont montré une augmentation initiale de 0.289 nm à 0.389 nm après 5 heures de broyage, se stabilisant ensuite à 0.39 nm après 20 heures. Ces résultats indiquent que le broyage mécanique provoque une réduction rapide de la taille des cristallites et une augmentation de la déformation du réseau, suivies d'une stabilisation à mesure que le matériau atteint un état d'équilibre dynamique.

L'analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de FeTiO_2 à différents temps de broyage (0h et 30h) révèle une évolution significative de la morphologie des particules. Initialement, à 0h, les particules de FeTiO_2 sont observées comme étant relativement grosses avec des contours bien définis, indiquant une structure non broyée. À 30 heures de broyage, bien que la taille des particules soit restée similaire à celle observée à 20 heures, l'agglomération est plus prononcée, suggérant un plateau dans l'effet du broyage sur la taille des particules.

La caractérisation par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) confirme la composition élémentaire uniforme et la pureté du matériau FeTiO_2 étudié, sans présence notable d'impuretés ou de contaminants. Ces résultats attestent de la qualité élevée du matériau et de l'efficacité du processus de synthèse utilisé.

L'étude de FeTiO_2 broyé à différentes durées a révélé des modifications significatives de ses propriétés magnétiques. Les courbes d'hystérésis ont montré une diminution de la coercivité et de la rémanence avec l'augmentation du temps de broyage, indiquant une optimisation progressive des propriétés magnétiques. La magnétisation à saturation (M_s) a augmenté de manière cohérente, reflétant une microstructure de grains plus fins et potentiellement optimisée pour les applications magnétiques. Ces résultats mettent en

lumière l'importance du broyage mécanique dans l'amélioration des performances magnétiques des matériaux, en facilitant une meilleure réponse aux champs magnétiques et en ouvrant des perspectives pour diverses applications technologiques.

Le nano-composite FeTiO_2 , qui combine le fer et le dioxyde de titane, représente une approche prometteuse dans le domaine des nanomatériaux à matrice métallique. Le dioxyde de titane agit comme un support efficace pour le fer, un métal magnétique puissant. Cette combinaison permet de moduler les propriétés magnétiques des nanoparticules de fer en interagissant avec la matrice de dioxyde de titane, offrant ainsi des performances potentiellement améliorées dans diverses applications magnétiques.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

- DRX : Diffraction des Rayons X.
- MEB : microscopie électronique à balayage.
- EDX : Energy-dispersive X-ray spectroscopy.
- Nm : Nanomètre.
- ODS : Oxide dispersion strengthened.
- CFC : une structure cubique à faces centrées.
- FCC : Face-Centered Cubic .
- α : alpha.
- β : bêta.
- HCP : une structure hexagonale compacte.
- BCC : Body-Centred Cubic.
- C : Celsius.
- BCC : une structure cubique centrée.
- tr/min : Tour par minute.
- R.B.P : Rapport de Masse des Billes sur Masse de poudre.
- kV : Kilovolt.
- mA : Milliamère.
- n : L'ordre de diffraction.
- λ : La longueur d'onde des rayons X.
- d(hkl) : La distance interréticulaire.
- (hkl) : Les indices de Miller.
- D : La taille moyenne des cristallites (Nm).
- k : La constante de Scherrer (typiquement 0,9).
- β : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.
- θ : L'angle de diffraction.
- Å : Angstrom.
- FWHM : Full width at half maximum.
- σ : La limite élastique du matériau.
- σ_0 : La limite élastique initiale à une taille de grain nulle.
- K : La constante de Hall-Petch.
- D : La taille moyenne des grains du matériau.

ε : Microdéformation.

Fe : Fer

TiO₂ : Le dioxyde de titane.

Hc : Coercitivité.

HEBM : Broyage à billes à haute énergie.

MA : Alliage mécanique.

MS : Magnétisation à saturation.

M : Rémanence

MMNC : NanoComposites à Matrice Métallique.

Mm : Millimètre

NC : NanoComposites

NP : Nanoparticules

NNI : Initiative nationale sur les nanotechnologies.

Nm : Nanomètre

PCA : Agent de contrôle de processus.

MP : Broyeur à boulets planétaire.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur.

PMNC : NanoComposites à matrice polymère.

LES RÉFÉRENCES

- [1] K.E.D rexler, "Nanosystems : MolecularMachinery, Manufacturing,and Computation," John Wiley & Sons, 1992.
- [2] G. Cao, "Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications," Imperial College Press, 2004.
- [3] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling," Marcel Dekker, 2004.
- [4] X. Chen, S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," Chemical Reviews, vol. 107, no. 7, pp. 2891-2959, 2007.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," Nature, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [6] Nosaka, A. Y. Nosaka, "Understanding Hydroxyl Radical (\bullet OH) Generation Processes in Photocatalysis," ACS Energy Letters, vol. 1, no. 2, pp. 356-359, 2016.
- [7] D. M. Tobaldi, M. L. H. Green, et al., "Fe-Doped Anatase TiO₂ Nanopowders: A Study of Their Physicochemical, Optical, and Photocatalytic Properties," Journal of Physical Chemistry C, vol. 118, no. 9, pp. 4751-4760, 2014.
- [8] M. Jaafar, Elaboration et caractérisation des nanocomposites alumine-SiC, These Doctorat, INSA de Lyon, 2011,
- [9] K. Niihara, New design concept of structural ceramics, Journal of the Ceramic Society ofJapan, 1991.
- [10] K. Ando, B.S. Kim, M.C. Chu, S. Saito and K. Takahashi, Crack-healing and mechanical behaviour of Al₂O₃/SiC composites at elevated temperature, Fatigue & Fracture ofEngineering Materials & Structures, 2004,
- [11] S. Bhattacharya and S. Chaudhari, Study on structural, mechanical and functional properties of polyester silica nanocomposite fabric, International Journal of Pure and AppliedSciences and Technology, 2014.
- [12] Kumar, SK et Krishnamoorti, R. Nanocomposites : structure, comportement de phase et propriétés.Revue annuelle de génie chimique et biomoléculaire, 1, 37-58. (2010).
- [13] Zheng, X., Forest, MG, Vaia, R., Arlen, M. et Zhou, R. Une stratégie de percolation dimensionnelle dans les dispersions de nanorodes cisailées. Matériaux avancés, 19(22), 4038-4043. (2007).

- [14] Wong, S., Vaia, RA, Giannelis, EP et Zax, DB Dynamics dans un électrolyte polymère nanocomposite à base de poly (oxyde d'éthylène) sondé par RMN à l'état solide. *Solid State Ionics*, 86, 547-557. (1996).
- [15] Hu, H., Onyebueke, L. et Abatan, A. Caractérisation et modélisation des propriétés mécaniques des nanocomposites – examen et évaluation. *Journal de caractérisation et d'ingénierie des minéraux et des matériaux*, 9(04), 275. (2010).
- [16] Hafeez, M. Progrès récents et aperçu des nanocomposites. *Matériaux nanocomposites*. (2022).
- [17] Behera, A. *Matériaux avancés : une introduction à la science des matériaux modernes*. Springer Nature. (2021).
- [18] Behrens, S. et Appel, I. Nanocomposites magnétiques. *Opinion actuelle en biotechnologie*, 39,89-96. (2016).
- [19] Coey, JM *Magnétisme et matériaux magnétiques*. La presse de l'Université de Cambridge. (2010).
- [20] Krishnan, KM *Fondamentaux et applications des matériaux magnétiques*. Presse de l'Université d'Oxford. (2016).
- [21] Cullity, BD et Graham, CD *Introduction aux matériaux magnétiques*. John Wiley etFils. (2011).
- [22] Boverhof D R, Bramante C M, Butala J H, Clancy S F, Lafranconi M, West J, Gordon SC. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2015;**73**:137–150. doi: 10.1016/j.yrtph.2015.06.001.
- [23] D. TURNBULL: *Metall. Trans.*, 1981, A12, 695-708.
- [24] *Nat. Nanotechnology.*, 2019, 14, 193.
- [25] P. N. Sudha, K. Sangeetha, K. Vijayalakshmi and A. Barhoum, *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, Elsevier, 2018, pp. 341–384.
- [26] PAS 71:2011, *Nanoparticles. Vocabulary*. London, United Kingdom: British Standards Institution; 2011.[Jul 17;2017]. Available from:
- [27] <http://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030214797>.
- [28] A. Santamaria, *Nanotoxicity*, Humana Press, Totowa, NJ, 2012, pp. 1–12.[7] R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, 1960, 23, 22–36.
- [29] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani and F. Rizzolio, *Molecules*, 2019, 25, 112.

- [30] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi and Z. Issaabadi, *Interface Science and Technology*, Elsevier B.V., 2019, vol. 28, pp. 1–27.
- [31] G. Binnig and H. Rohrer, US Pat., US4343993A, 1982.
- [32] H.-J. Butt, B. Cappella and M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.*, 2005, 59, 1–152.
- [33] https://www.researchgate.net/publication/349577470_Nanomaterials_A_review_of_synthesis_properties_recent_progress_and_challenges
- [34] <https://www.nanowerk.com/what-are-nanomaterials.php>
- [35] https://ion2.upm.edu.my/article/properties_and_classification_of_nanomaterials-69062/
- [36] P. Khanna, A. Kaur and D. Goyal, *J. Microbiol. Methods*, 2019, **163**, 105656
- [37] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ma/d0ma00807a#cit5/>
- [38] H. GLEITER: in 'Deformation of polycrystals: Mechanisms and microstructures', (ed. N.Hansen et al.), 15-21; 1981, Roskilde, Denmark, Rise National Laboratory.
- [39] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav and D. Pratap Singh, *Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, 2, 22–48.
- [40] S. Zhuang, E. S. Lee, L. Lei, B. B. Nunna, L. Kuang and W. Zhang, *Int. J. Energy Res.*, 2016, **40**, 2136–2149.
- [41] R. Ostermann, J. Cravillon, C. Weidmann, M. Wiebcke and B. M. Smarsly, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 442–444.
- [42] O. P. Du, L. Song, J. Xiong, N. Li, Z. Xi, L. Wang, D. Jin, S. Guo and Y.
- [43] Yuan, *Electrochim. Acta*, 2012, **78**, 392–397 21. A. Pimpin and W. Srituravanich, *Eng. J.*, 2012, 16, 37–56.
- [44] A. Pimpin and W. Srituravanich, *Eng. J.*, 2012, **16**, 37–56.
- [45] V. Garg, R. G. Mote and J. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **526**, 146644.
- [46] A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf, *Mater. Horiz.*, 2016, 3, 91–112.
- [47] L. Znaidi, *Mater. Sci. Eng., B*, 2010, **174**, 18–30.
- [48] P. Ayyub, R. Chandra, P. Taneja, A. K. Sharma and R. Pinto, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2001, **73**, 67–73.
- [49] M.S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying, Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy*, 2 nd, William Andrew, 2015. doi:10.1007/BF03258604.

- [50] D. Zhang, K. Ye, Y. Yao, F. Liang, T. Qu, W. Ma, B. Yang, Y. Dai and T. Watanabe, *Carbon*, 2019, **142**, 278–284.
- [51] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/milling-temperature>
- [52] <https://www.karkimya.com.tr/en/products/dispersion/laboratory-and-pilot-plant/dissolver/dispermat-cv-plus>.
- [53] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, 2004. <https://www.crcpress.com/Mechanical-Alloying-And-Milling/Suryanarayana/p/book/9780824741037> (accessed January 22, 2019).
- [54] R. Hamzaoui, *Mécanosynthèse et propriétés magnétiques d'alliages Fe-Ni*, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2004.
- [55] E. Lafontaine, M. Comet, *Les nanothermites: Préparation, propriétés, applications et perspectives*, ISTE, 2016.
- [56] 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.
- [57] Z.H. Loh, A.K. Samanta & P.W.S. Heng, Overview of milling techniques for improving the solubility of poorly water-soluble drugs, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2015**, 10, 255–274 (<https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.12.006>).
- [58] <https://energosteel.com/en/the-mode-of-ball-mill-operation/>
- [59] <https://ballmillssupplier.com/product-center/vibration-ball-mill/>
- [60] <https://www.siebtechnik-tema.com/eccentric-vibrating-mills/>
- [61] 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.
- [62] https://www.researchgate.net/publication/244483920_Ball_milling_of_jute_fibre_wastes_to_prepare_nanocellulose
- [63] <https://www.micronanotools.com/products/planetary-ball-mill-4x100ml-two-year-warranty-vacuum-and-inert-gas-grinding-compatible>
- [64] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Trans.* 1(1970) 2943–2951. doi:10.1007/bf03037835.
- [65] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–

184.doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

- [66] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical Processing for Nanomaterials, in: H.S. Nalwa (Ed.), Encycl. Nanosci. Nanotechnol., 2004: pp. 91–129.
- [67] P.Y. Lee, J.L. Yang, H.M. Lin, Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni-Tapowders, J. Mater. Sci. 33 (1998) 235–239. Doi: 10.1023/a: 1004334805505.
- [68] Gilbert Pernot, calcul et construction d'un avion, <http://www.gilbertpernot.fr/materiaux.html>, consulté le : 09/04/2018
- [69] White, WM, Casey, WH et Marty, B. Encyclopédie de géochimie : une source de référence complète sur lachimie de la Terre. (Pas de titre). (2018).
- [70] Pepperhoff, W. et Acet, M. Constitution et magnétisme du fer et de ses alliages. Médias scientifiques et commerciaux Springer. (2001).
- [71] FRAOUCENE Henia, Mémoire de Magister, « Effet de la température (Traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube ». Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [72] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, IOP Conf. Mat, Sc.21, 012002, 2011.
- [73] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [74] Athanassios, L. Vlassis, S. Thomas, S-T. Dimitrios, F. Polycarpos, R. Ioannis, P. George, K. Doohun, K. Julia, S. Patrik, Chem. Mater., Vol. 21, N° 4, 2009.
- [75] KEBAILI Selma, Mémoire de Master, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂, le 02 juillet 2017.
- [76] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," Nature, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [77] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results," Chemical Reviews, vol. 95, no. 3, pp. 735-758, May. 1995.
- [78] M. Ni, M. Leung, D. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 11, no. 3, pp. 401-425, Apr. 2007.
- [79] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," Nature, vol. 414, no. November, 2001.

- [80] V. Guidi, "Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 57, no. 1-3, pp. 197-200, Sep. 1999.
- [81] IARC, "Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing," *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, vol. 93, no. 4, pp. 193-276, Apr. 2010.
- [82] HANINI Faouzi, Thèse Présentée pour Obtenir Le Diplôme de Doctorat En sciences En physique étude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques, Université Constantine 1, Faculté des sciences exacte département de physique. 27/11/2014.
- [83] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk. *Surface Science Reports* 63 (2008) p.515.
- [84] L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide". Ed. Masson, Paris, (1997).
- [85] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.
- [86] Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [87] Florence BOSCH, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [88] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemen, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) p.6716.
- [89] R. J. G. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*. Elsevier, New York, (1968).
- [90] Virgine Trinte, thèse de doctorat de l'école polytechnique, (2006).
- [91] Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [92] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) p.1358.
- [93] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, *Mater. Lett.* 59 (2005) p.3820.
- [94] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Mater. Chem. Physics.* 77 (2002) 938.
- [95] KC M. Leroy, thèse de Doctorat, « Films mesoporeux de TiO₂ ou ZrO₂ dopés Eu^{III} De la localisation des ions Eu^{III} à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface », Université Bordeaux 1 (France), 2009.
- [96] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [97] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.

- [98] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton, T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) R59.
- [99] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. Koinuma, *Science* 29 (2001) 854.
- [100] ABDELLAOUI Ibrahim, Mémoire Magister, « Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques : TiO₂ et HfO₂. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.2011.
- [101] Demilecamps L, Andre H : Le projet PICADA. Travaux 2005, 821 :69-73.
- [102] Alberts B, Johnson A, Lewis Jea : The extracellular matrix of the animals. In *Molecular Biology of the Cell*. 4th éditions. New York : Garland Science ; 2002 : 692-713.
- [103] <https://www.google.com/search?q=E+171+dans+médicament+photo&source=lnms&tbn=isch&sa...photo>.
- [104] <https://tdma.info/fr/quest-ce-que-le-dioxyde-de-titane/>.
- [105] Sambandan DR, Ratner D: Sunscreens: an overview and update. *J Am Acad Dermatol* 2011, 64 :748-758.
- [106] Rabah Azouani. Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. Génie des procédés. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009. Français.
- [107] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A., *Surface Science Reports*, 2008. 63(12): p. 515-582.
- [108] Retsch GmbH - www.retsch.com (2023) (Broyeur planétaire à boulets PM 400)
- [109] Gaffet, E. et Le Caër, G., „Mechanical Milling“, (2008), Pp. 455-471
- [110] Bokobza, L. Techniques spectroscopiques pour la caractérisation des nanocomposites polymères : unerevue. *Polymères*, 10(1), 7. (2017).
- [111] Professeur Marie-Paule BASSEZ Julien Bortoluzzi, Benjamin Malatrait, Ludovic Ribstein „Les microscopes électroniques „projet tutoré 2ème année DUT Chimie France” (2011-2012)
- [112] Xong Goo Yoo, Seang Cho Yu, Won Taekim, “((materials sciences and engineer)) “A304-306 (2001), pp 928-931.
- [113] Gumustas, M., Sengel-Turk, C. T., Gumustas, A., Ozkan, S. A., & Uslu, B. Effect of polymer-based nanoparticles on the assay of antimicrobial drug delivery systems. In

- Multifunctional systems for combined delivery, biosensing and diagnostics (pp. 67-108). Elsevier. (2017).
- [114] Tan, W. L., & McNeill, C. R. X-ray diffraction of photovoltaic perovskites: Principles and applications. *Applied Physics Reviews*, 9(2), 021310. (2022).
- [115] Epp, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 81-124). Woodhead Publishing. (2016).
- [116] Arai, K. I., Ohoka, Y., Ishiyama, K. and Kang, H.W., „Magnetic properties of alumite magnetic films“, *Le J. Phys. Colloq.*, Vol. 49, No. C8, (Dec.1988), Pp. C8-1977-C8-1978.
- [117] Franco, V., & Dodrill, B. (Eds.). *Magnetic measurement techniques for materials characterization*. Springer International Publishing. (2021).
- [118] Thomson, T. Magnetic properties of metallic thin films. *Metallic films for electronic, optical and magnetic applications*, 454-546. (2014).
- [119] Das, R., Ali, E. et Abd Hamid, SB *Applications actuelles de la diffraction des rayons X sur poudre. une critique. Revues sur la science des matériaux avancés*, 38(2). (2014).
- [120] Soni, RA, Rana, RS et Godara, Outils et techniques de caractérisation SS pour les nanomatériaux et les nanocomposites. Dans *Nanomatériaux et Nanocomposites* (pp. 61-83). Presse CRC. (2021).
- [121] https://gem.ec-nantes.fr/acadp_listings/microscope-electronique-a-balayage-jeol/
- [122] <https://microscopewiki.com/electron-microscope/>
- [123] Klug, HP et Alexander, LE *Procédures de diffraction des rayons X : pour les matériaux polycristallins et amorphes* (p. 992). (1974).
- [124] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2), 1-184. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [125] Ungár, T., & Tichy, G. (1999). The effect of dislocation contrast on X-ray line broadening: The modified Williamson-Hall and size-strain plot. *Journal of Applied Crystallography*, 32(5), 992-1002. DOI: 10.1107/S0021889899009580.

- [126] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer. DOI: 10.1007/978-1-4614-8440-8.
- [127] Jiang, W., Liu, Q., & Zhang, Y. (2009). Effect of grain size on the magnetic properties of nanocrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 105(2), 023908. DOI: 10.1063/1.3062859.
- [128] Li, X., Wei, Y., Zhang, P., & Zhang, Z. (2011). Influence of grain size on the mechanical properties of nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering: A*, 528(3), 4683-4688. DOI: 10.1016/j.msea.2011.02.071.
- [129] Gomez-Pastora, J., Bringas, E., & Ortiz, I. (2017). Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1138-1154. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.126.
- [130] Mukherjee, P., Paul, K. K., & Bhattacharya, S. (2013). Magnetic properties of ball-milled SrFe₁₂O₁₉ particles consolidated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 388-394. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.09.048.