

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA 1

INSTITUT D'AERONAUTIQUE ET DES ETUDES SPATIALES

DEPARTEMENT : CONSTRUCTIONAERONAUTIQUE



**Mémoire de fin d'études**

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

**ETUDE DE L'EFFET DU VANADIUM SUR LES  
PROPRIETES STRUCTURALES ET  
MECANIQUES DES ALLIAGES  
NANOMETRIQUES A BASE DE FER**

REALISE PAR:

**KAHOUADJI AMAR**

**SAHI MUSTAPHA**

ENCADRE PAR :

**MME.MECHRI HANANE**

**MME. HAMLATI ZINEB**

Année universitaire : 2018/2019

# *Remerciement*

---

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

Nous tenons également à présenter nos vifs remerciements et à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice Madame H. MECHRI, maitre de conférences à l'Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene, de nous avoir confié le sujet de ce mémoire, de l'avoir dirigé et de la qualité de son encadrement. Encore merci pour son soutien, sa gentillesse et sa compréhension.

Nos sincères remerciements vont à notre Co-promotrice Madame Z. HAMLATI, maitre de conférences à l'Institut d'Aéronautique et des Etudes Spatiales, par ses compétences scientifiques, ses précieux conseils, elle a contribué à la réussite de ce projet.

Nous remercions également toutes les personnes dont les noms ne figurent pas dans cette liste et qui ont, eux aussi, contribué d'une manière directe ou indirecte à l'aboutissement de ce mémoire.

# *Dédicace*

---

Je dédie mon modeste travail à :

Mon père qui m'a toujours soutenu

Ma mère qui était toujours derrière moi

Mon frère et ma sœur

A toute la famille SAHI sans exception et tous mes amis et mes camarades ceux que j'ai

passés avec eux des magnifiques moments et à tous les professeurs que j'ai rencontrés

pendant mon cursus universitaire et scolaire.

**SAHI Mustapha**

# *Dédicace*

---

Je dédie mon modeste travail à :

Mon père qui m'a toujours soutenu

Ma mère qui était toujours derrière moi

Mes frères et sœurs

A toute la famille KAHOUADJI sans exception et tous mes amis et mes camarades ceux que

j'ai passés avec eux des magnifiques moments et à tous les professeurs que j'ai rencontrés

pendant mon cursus universitaire et scolaire.

**KAHOUADJI Amar**

## *Résumé*

---

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à élaborer des poudres nanocristallines  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{(28-x)}\text{V}_x$  à partir des poudres élémentaires de fer, d'aluminium et de vanadium par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire «RETSCH PM 400 » à haute énergie. La formation des composés ainsi que les propriétés mécaniques ont été étudiées pour deux séries, la série  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{(28-x)}\text{V}_x$  en fonction du pourcentage de vanadium et la série  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$  en fonction du temps de broyage, en utilisant les techniques de Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et les essais de micro-dureté Vickers.

Les résultats obtenus montrent l'influence de l'augmentation du temps de broyage mécanique sur les poudres ainsi que l'effet de vanadium sur la nanostructuration et sur les propriétés structurales et microstructurales de l'alliage FeAlV.

**Mots clés :** poudres nanocristallines, mécanosynthèse, Microscopie Electronique à Balayage, diffraction des rayons X, micro-dureté, alliage FeAlV.

## *Abstract*

---

The work presented in this thesis consists in developing nanocrystalline powders  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{(28-x)}\text{V}_x$  from the elemental powders of iron, aluminum and vanadium by mechanical alloying using a planetary mill «RETSCH PM 400 » high energy. The formation of the compounds as well as the mechanical properties were studied for two series, the series  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{(28-x)}\text{V}_x$  as a function of the percentage of vanadium and the series  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$  as a function of the alloying time, using the Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Vickers micro-hardness tests.

The results obtained show the influence of the increase of the alloying time on the powders as well as the vanadium effect on the nanostructuration and on the structural and microstructural properties of the FeAlV alloy.

**Keys words:** nanocrystalline powders, mechanical alloying, Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction, micro-hardness, FeAlV alloy.

## ملخص

يتكون العمل المقدم في هذه المذكرة من تطوير مساحيق ذات بنية نانومترية  $Fe_{72}Al_{(28-x)}V_x$  عن طريق المساحيق الأولية للحديد والألمنيوم والفاناديوم بواسطة السحق الميكانيكي باستخدام مطحنة «RETSCH PM 400» طاقة عالية. تمت دراسة تكوين المركبات وكذلك الخواص الميكانيكية لسلسلتين ، سلسلة  $Fe_{72}Al_{(28-x)}V_x$  كدالة لنسبة الفاناديوم وسلسلة  $Fe_{72}Al_{23}V_5$  كدالة لوقت الطحن ، باستخدام تقنيات المسح الإلكتروني المجهر (MEB) ، حيود الأشعة السينية (DRX) واختبارات فيكرز للصلابة الدقيقة.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها تأثير زيادة وقت الطحن على المساحيق وكذلك تأثير الفاناديوم على عملية النانو وعلى الخواص التركيبية والبنية المجهرية للسبائك FeAlV.

**كلمات مفتاحية:** مساحيق ذات بنية نانومترية, السحق الميكانيكي, المسح الإلكتروني المجهر, حيود الأشعة السينية , الصلابة الدقيقة, سبائك FeAlV

# *Table des matières*

---

Remerciement	
Dédicace	
Dédicace	
Résumé	
Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE 1.....</b>	<b>3</b>
<b>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>3</b>
<b>1. 1 LES NANOSCIENCES ET LES NANOTECHNOLOGIES .....</b>	<b>4</b>
1.1.1 QU'EST-CE QUE LE NANOMETRE ?.....	4
1.1.2 LA PHYSIQUE PERMET DE COMPRENDRE LE NANOMONDE .....	5
1.1.3 OBSERVER A L'ECHELLE NANOMETRIQUE .....	5
1.1.4 LES NANOSCIENCES ET LES NANOTECHNOLOGIES .....	6
1.1.5 LA FABRICATION DES NANOCOMPOSANTS.....	7
1.1.6 MODELISER LES PHENOMENES POUR MIEUX LES COMPRENDRE ET LES MAITRISER 7	
<b>1. 2 EXEMPLES DE NANOPARTICULES LES PLUS UTILISES.....</b>	<b>8</b>
1.2. 1 LES FULLERENES.....	8
1.2. 2 LES NANO FEUILLETS DE GRAPHENE .....	9
1.2. 3 LES NANOTUBES DE CARBONE .....	10
1.2. 4 LES NANOFIBRES DE CARBONE .....	11
1.2. 5 LE NOIR DE CARBONE.....	11
1.2. 6 LES METAUX.....	12
1.2. 7 LES OXYDES METALLIQUES .....	12
1.2. 8 LES POLYMERES ORGANIQUES .....	12
<b>1. 3 DIFFERENTS TYPES DES NANOMATERIAUX.....</b>	<b>13</b>
1.3.1 MATERIAUX NANOCHARGES OU NANORENFORCES.....	14
1.3.2 MATERIAUX NANO-STRUCTURES EN SURFACE.....	14
1.3.3 MATERIAUX NANO-STRUCTURES EN VOLUME.....	14
<b>1. 4 LES NANOMATERIAUX DANS L'AERONAUTIQUE .....</b>	<b>14</b>
1.4.1 UN SYSTEME DE DEGIVRAGE POUR AILES D'AVION A BASE DE NANOMATERIAUX ..	15
1.4.2 LE PROJET SARISTU (SMART INTELLIGENT AIRCRAFT STRUCTURES).....	16
1.4.3 LA PEINTURE COMPOSEE DE NANOTUBES DE CARBONE .....	18
1.4.4 TISSU DE RENFORCEMENT DE FIBRE DE CARBONE XANTU. LAYR XLB.....	18
Références bibliographiques de chapitre 1.....	20
<b>CHAPITRE 2.....</b>	<b>22</b>
<b>ELABORATION EST CARACTERISATION DES ALLIAGES NANOCRISTALLINS</b> .....	<b>22</b>

<b>2.1</b>	<b>ELABORATIONS DES POUDRES .....</b>	<b>23</b>
2.1.1	<i>Les poudres nanostructurées à base de fer .....</i>	23
2.1.2	<i>Les propriétés de fer, d'aluminium et du vanadium.....</i>	24
2.1.2.1	Le fer.....	24
2.1.2.2	L'aluminium.....	24
2.1.2.3	Le vanadium.....	25
2.1.3	<i>Elaboration de la poudre par Mécanosynthèse .....</i>	26
2.1.4	<i>Les types de broyeurs .....</i>	26
2.1.4.1	Broyeur attriteur .....	26
2.1.4.2	Broyeur vibratoire.....	27
2.1.4.3	Broyeur planétaire.....	28
2.1.5	<i>Description de boîte à gants.....</i>	29
2.1.6	<i>Mécanisme du broyage .....</i>	29
2.1.7	<i>Paramètres influençant la nature de poudres obtenues.....</i>	31
2.1.7.1	Température de broyage.....	31
2.1.7.2	Vitesse de broyage .....	31
2.1.7.3	Temps de broyage.....	31
2.1.7.4	Rapport masse des billes / masse des poudres .....	32
2.1.8	<i>Contamination de la poudre .....</i>	32
<b>2.2</b>	<b>TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....</b>	<b>32</b>
2.2.1	<i>La microscopie électronique à balayage (MEB).....</i>	33
2.2.2	<i>La diffraction de rayons X (DRX) .....</i>	35
2.2.2.1	Dispositif expérimental.....	35
2.2.2.2	Principe de la DRX.....	37
2.2.2.3	Acquisition des données .....	38
2.2.2.4	Effet de taille et de microdéformations.....	39
2.2.2.5	Les méthodes d'analyse .....	41
2.2.2.6	Identification des phases .....	42
2.2.3	<i>Etude de la micro-dureté.....</i>	43
2.2.3.1	Principe.....	43
2.2.3.2	Procédure de la micro-dureté.....	43
Références bibliographiques de chapitre 2.....		47
<b>CHAPITRE 3.....</b>		<b>48</b>
<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>		<b>48</b>
<b>3.1</b>	<b>ETUDE DE LA SERIE D'ALLIAGE Fe72Al23V5 EN FONCTION DU TEMPS DE</b>	
	<b>BROYAGE .....</b>	<b>49</b>
3.1.1	<i>Analyse par microscope électronique à balayage .....</i>	49
3.1.2	<i>Etude par diffraction des rayons X et évolution structurale des poudres broyées</i>	
	53	
3.1.2.1	Procédure d'identification des phases .....	54
3.1.2.2	Les phases présentes dans l'alliage Fe72Al28V5 et leur évolution.....	58
3.1.3	<i>Evolution du paramètre de maille et des paramètres microstructuraux.....</i>	63



3.1.3.1	Evolution du paramètre de maille.....	63
3.1.3.2	Evolution de la taille des cristallites et du taux moyen de microdéformation.....	65
3.1.4	Les essais de micro-dureté.....	69
<b>3. 2</b>	<b>ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, MICROSTRUCTURALES ET MECANIQUES DES ALLIAGES Fe72Al(28 – x)Vx EN FONCTION DE LA VARIATION DE VANADIUM .....</b>	<b>71</b>
3.2.1	Identification des phases :.....	71
3.2.2	Evolution du paramètre de maille et des paramètres microstructuraux .....	76
3.2.2.1	Calcul de paramètre de maille : .....	76
3.2.2.2	La taille des cristallites : .....	77
3.2.3	Résultats de la micro-dureté :.....	80
	Références bibliographiques de chapitre 3.....	82
	conclusion générale et perspectives.....	83

# Liste des figures

---

Figure 1.1: Nanoparticules de fer observées par microscopie électronique. A gauche, le microscope électronique à balayage montre la structure 3D, en pavage hexagonal, spontanément formée par les nanoparticules. A droite, le microscope électronique en transmission.....	6
Figure 1.2 Représentation schématique du fullerène C60 .....	8
Figure 1.3 Du graphite au graphène .....	9
Figure 1.4 Représentation schématique de nanotube de carbone.....	11
Figure 1.5 : Les applications de la nanotechnologie dans les domaines de l'aéronautique ....	15
Figure 2.1 : Broyeur attriteur .....	27
Figure 2.2 Broyeur vibratoire spex 8000. ....	27
Figure 2.3 : Broyeur planétaire RETSCH PM 400. ....	28
Figure 2.4: Boite à gants. ....	29
Figure 2.5: Les étapes de l'évolution des poudres pendant le broyage .....	30
Figure 2.6: Représentation schématique de l'interaction électron-matière (poire de diffusion) . .....	33
Figure 2.7: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon .....	34
Figure 2.8: Diffractomètre de type X'PERT Pro Panalitcal. ....	35
Figure 2.9: L'émetteur et le détecteur de rayons X.....	36
Figure 2.10: Préparation des échantillons pour la DRX.....	37
Figure 2.11: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires. ....	38
Figure 2.12: Diffractogramme d'un échantillon Fe-al-v de 30h de broyage. ....	39
Figure 2.13: Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction. ....	41
Figure 2.14: (a) : Presse hydraulique. (b) : Pastille pour la mise en forme de poudres. ....	44
Figure 2.15: Micro-duromètre Shimadzu HMV. ....	45
Figure 2.16: Empreinte laissée par l'indenteur d'un essai micro-dureté Vickers. ....	45
Figure 2.17: Principe de micro-dureté.....	46
Figure 3.1: Micrographies MEB des poudres <b>Fe72Al23V5</b> en fonction du temps de broyage observées en mode électrons secondaires. ....	51
Figure 3.2: Micrographies MEB des poudres Fe_72 Al_23 V_5 en fonction du temps de broyage observées en mode électrons rétrodiffusés. ....	53
Figure 3.3 : Détermination du bruit de fond.....	54
Figure 3.4: Les paramètres établis pour la recherche des pics. (b) : Représentation schématique d'un pic.....	55
Figure 3.5: Le diffractogramme calculé après la recherche des pics .....	56
Figure 3.6: le rapprochement entre les deux profils par la fonction « fit profile ». ....	57
Figure 3.7: Le tableau périodique qui permet le choix des éléments probables .....	58
Figure 3.8: Diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage. ....	59
Figure 3.9: Diffractogramme des poudres avant broyage (0h). ....	60
Figure 3.10: Diffractogramme des poudres <b>Fe72Al23V5</b> obtenu après 5h de broyage.....	61

Figure 3.11: Diffractogramme des poudres <b>Fe72Al28V5</b> obtenu après 15h de broyage.....	62
Figure 3.12: Diffractogramme des poudres <b>Fe72Al28V5</b> obtenu après 30h de broyage.....	63
Figure 3.13: L'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage. ....	64
Figure 3.14: Décalage des pics de différentes durées de broyage (110) vers les petits angles.	65
Figure 3.15: Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage calculée par la méthode de Scherrer.....	66
Figure 3.16: Diagramme de Williamson-Hall obtenu pour le composé <b>Fe72Al28V5</b> après 15 heures de broyage.....	67
Figure 3.17: La taille des cristallites et le taux de microdéformation de la phase majoritaire en fonction de temps de broyage calculée par la méthode de Williamson-Hall. ....	68
Figure 3.18: Evolution de la micro-dureté vickers des poudres en fonction du temps du broyage. ....	70
Figure 3.19: Les diagrammes des rayons X des poudres de 2% 5% 10% 15% de Vanadium respectivement après 30 heures de broyage avec identification de phase.....	71
Figure 3.20: Le diagramme des rayons X de poudre de 0.2% de Vanadium après 30 heures de broyage avec identification des phases. ....	72
Figure 3.21: Le diagramme des rayons X de poudre de 0.5% de Vanadium après 30 heures de broyage avec identification des phases. ....	73
Figure 3.22: Le diagramme des rayons X de poudre de 1 % de Vanadium après 30 heures de broyage avec identification des phases. ....	74
Figure 3.23: Le diagramme des rayons X de poudre avec 15% de Vanadium et après 30 heures de broyage avec identification des phases. ....	75
Figure 3.24: Diagramme d'évolution de paramètre de maille en fonction de la variation du vanadium. ....	76
Figure 3.25: Diagramme d'évolution de la taille des cristallites en fonction de la variation de vanadium .....	77
Figure 3.26: Diagramme de Williamson-Hall obtenu pour le composé après 30 heures de broyage.....	78
Figure 3.27: La taille des cristallites et le taux de microdéformation de la phase majoritaire en fonction de temps de broyage calculés par la méthode de Williamson-Hall. ....	79
Figure 3.28: Evolution de la micro-dureté en fonction de pourcentage de vanadium. ....	81

## *Liste des tableaux*

---

Tableau 1.1: Les avantages et limites des technologies antigivre et dégivrage .....	16
Tableau 2.1 : Les pourcentages des poudres et le temps de broyage de chaque série d'alliage .....	24
Tableau 2.2 : Carte d'identité d'aluminium .....	25
Tableau 2.3 : Carte d'identité de vanadium .....	25
Tableau 3.1: Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations en fonction de la durée de broyage. ....	68
Tableau 3.2: Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations en fonction de pourcentage de Vanadium. ....	79
Tableau 3.3: Les résultats de la micro-dureté. ....	80

# *Introduction générale*

---

Les nanomatériaux et les matériaux nanostructurés ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ces matériaux présentent un intérêt certain pour l'industrie et trouvent des applications dans des secteurs aussi variés que l'aérospatial, la production d'énergie... Ces matériaux, variant sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité et sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale avec un arrangement désordonné appelée communément joint de grain dans le cas des poudres nanostructurées. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif. Ces nanomatériaux peuvent être obtenus par diverses techniques d'élaboration: condensation sous gaz inertes, dépôt de plasma, processus de conversion, méthode sol-gel, cristallisation d'alliages amorphes, broyage haute énergie... Ce dernier a été développé pour son faible coût et a été utilisé essentiellement pour la réduction de la taille des particules. C'est une méthode de synthèse qui permet de produire de larges quantités de poudres amorphes et nanocristallines pouvant, par la suite, être compactées à chaud ou à froid pour obtenir un massif.

Divers travaux ont montré que plusieurs réactions à l'état solide, ne se produisant normalement qu'aux hautes températures et pressions, peuvent être facilitées ou accélérées par broyage haute énergie. Cette technique d'élaboration est capable de produire des poudres dans un état hors équilibre par accumulation d'énergie mécanique et par accélération du processus de diffusion le long des interfaces entre les particules des différents constituants.

Le broyage haut énergie est un processus aléatoire qui met en jeu un grand nombre de variables : type de broyeur, intensité de broyage, rapport masse des billes/masse des poudres, atmosphère de broyage, pureté de la poudre, temps et température de broyage. Ces paramètres n'étant pas encore maîtrisés, le broyage à haute énergie reste un moyen de synthèse limité, dans beaucoup de cas, à l'échelle du laboratoire.

De plus, la contamination des poudres par les outils et par l'atmosphère de broyage constitue un réel problème obligeant à prendre de grandes précautions lors de la synthèse des poudres.

La synthèse des matériaux nanocristallins par broyage haute énergie a été largement étudiée pour les éléments purs tels que le fer, l'aluminium et le vanadium ainsi que pour les systèmes binaires Fe-Al, Fe-V et Al-V et aussi le système ternaire Fe-Al-V. Ces alliages sont importants dans le domaine de l'ingénierie des matériaux en raison de leurs caractéristiques mécaniques relativement élevées.

L'élaboration par broyage à haute énergie, avec différentes intensités, de l'alliage ternaire Fe-Al-V et sa caractérisation constituent l'objet principal de ce mémoire. Après une étude morphologique des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons procédé à une analyse approfondie des profils de raies de diffraction de rayons X pour identifier les différentes phases formées au cours du broyage, suivre l'évolution des propriétés microstructurales des poudres et déterminer les différents stades du broyage haut énergie. La détermination des différents environnements créés par les substitutions, lors du broyage, d'atomes de fer par les atomes d'aluminium et de vanadium va nous permettre de suivre, à l'échelle atomique, le processus de mélange des éléments purs et les mécanismes de formation des différentes phases dans le mélange FeAlV.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres. Nous rappelons dans le chapitre 1 les notions relatives à la nanotechnologie et nanomonde. Dans le chapitre 2, nous décrivons les conditions d'élaboration des échantillons préparés et les techniques de caractérisation. Nous exposons les résultats obtenus avec différentes conditions de broyage (temps et pourcentage des composants) dans le chapitre 3. La discussion des résultats obtenus sera faite à ce niveau.

# **Chapitre 1**

## **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

# Chapitre 1 : revue bibliographique

---

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

## 1.1 Les Nanosciences et les nanotechnologies

Les nanosciences et les nanotechnologies constituent-elles une rupture technologique, une révolution scientifique ou plus prosaïquement une étape de l'évolution vers la miniaturisation ? Le débat reste ouvert parmi les scientifiques.

Associer le préfixe nano aux sciences, aux technologies, aux particules, aux matériaux, aux objets , nécessite de distinguer chacun de ces termes dont la signification ne revêt pas le même sens. Par exemple, les propriétés des nanoparticules - qui peuvent s'introduire dans les cellules de l'organisme en raison de leur très petite taille - ne peuvent être assimilées à celles des nanotechnologies dont le vocable couvre notamment les instruments de mesure et d'observation à l'échelle nanométrique.

### 1.1.1 Qu'est-ce que le nanomètre ?

Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nanomètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre. C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule



d'ADN Par comparaison de taille, la Terre est à une orange ce que cette orange est à une nanoparticule de 1nm. Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques.

En plus des nanoparticules d'origine naturelle qui existent dans notre environnement, sous la forme de poussières émises par combustion, par érosion, par les volcans... ou dans la matière vivante à l'échelle atomique ou moléculaire, un grand nombre de nanotechnologies sont déjà présentes dans différents objets utilisés quotidiennement : téléphones portables, ordinateurs, éclairage LED

### **1.1.2 La physique permet de comprendre le nanomonde**

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

Alors que la physique classique est insuffisante pour décrire les propriétés individuelles des atomes, c'est dans le cadre quantique - principale théorie d'explication du « nanomonde » et des propriétés spécifiques à cette échelle - qu'il est possible d'étudier les mécanismes de résistance, de solidité et de durabilité des matériaux et de comprendre pourquoi ils sont isolants, conducteurs ou semi-conducteurs. La physique quantique constitue d'ores et déjà le fondement de l'électronique des transistors, de l'optique des lasers.

### **1.1.3 Observer à l'échelle nanométrique**

L'émergence des nanosciences et des nanotechnologies doit beaucoup aux progrès spectaculaires des techniques d'observation et de manipulation.

Les microscopes optiques créés en 1605, ne peuvent observer des objets de taille inférieure au micromètre. De nouveaux microscopes, utilisant des techniques différentes, se sont développés depuis plusieurs décennies et requiert notamment un degré de technicité avancé pour préparer les échantillons d'observation.

Le développement des microscopes électroniques à transmission (1931, 1970) a permis de donner des images à l'échelle atomique (1/10 nm) mais nécessite une préparation complexe

des échantillons. Le microscope électronique à balayage (1965), bien que moins sensible permet de visualiser rapidement la présence, la forme et la disposition de nano-objets, la figure 1.1 montre la différence entre la visualisation de microscope électronique à balayage et de lale microscope électronique en transmission

L'invention au début des années 1980 du microscope à effet tunnel a fait prendre conscience que le «nanomonde » était à notre portée. Ce microscope utilise une pointe métallique extrêmement fine qui se déplace à quelques nanomètres de la surface. Les variations du courant électrique - appelé « courant tunnel » - qui franchit l'espace séparant la pointe de la surface, sont enregistrées par traitement informatique pour en déduire la topologie et certaines propriétés (chimiques, électroniques, magnétiques) des surfaces.

Le microscope à force atomique est basé sur une architecture similaire mais mesure une force de contact au lieu d'un courant électrique.

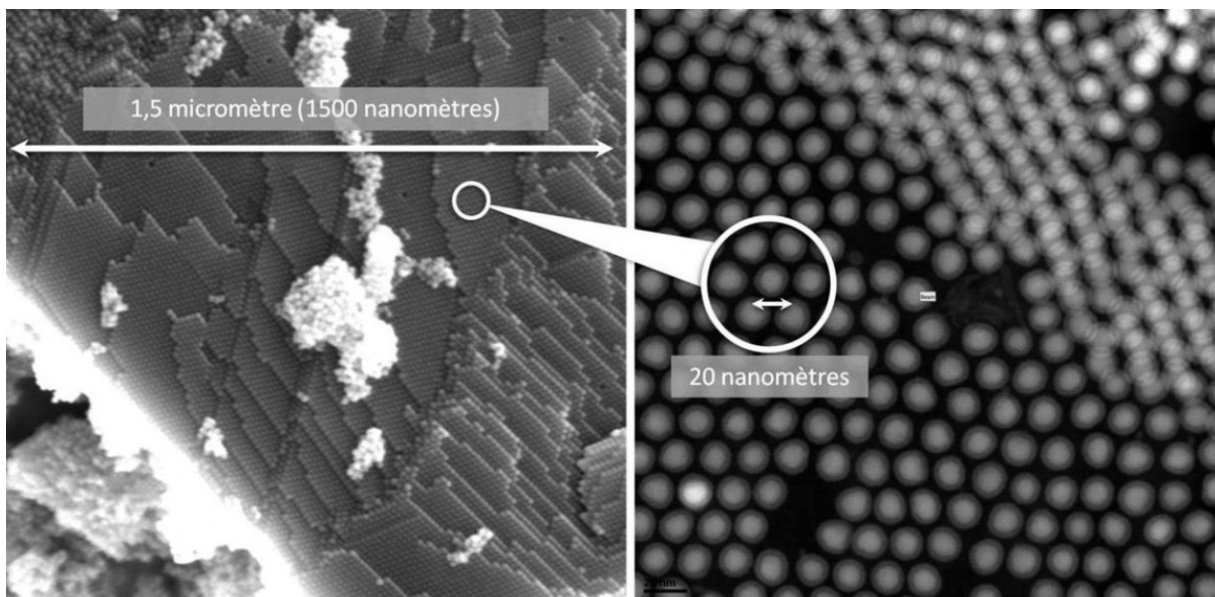


Figure 1.1: Nanoparticules de fer observées par microscopie électronique. A gauche, le microscope électronique à balayage montre la structure 3D, en pavage hexagonal, spontanément formée par les nanoparticules. A droite, le microscope électronique en transmission

#### 1.1.4 Les nanosciences et les nanotechnologies :

Signe d'une recherche en plein essor, le périmètre des nanosciences et des nanotechnologies est complexe à définir : il s'agit d'un domaine de recherche pluridisciplinaire concernant la physique, la chimie, la biologie... qui s'intéresse au comportement d'éléments nanométriques.

Les nanosciences concernent plus précisément l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique (c'est-à-dire qu'elles sont différentes de celles d'un objet, d'un système ou d'une structure, similaire de taille plus importante).

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

### **1.1.5 La fabrication des nanocomposants :**

Deux voies sont possibles :

- La voie descendante (top-down) : on part d'un matériau, on le « découpe » et on le « sculpte » pour réduire le plus possible les dimensions de l'objet ou du composant que l'on veut fabriquer. Cette technique permet notamment de fabriquer plusieurs milliers ou millions d'objets en parallèle. L'effort de miniaturisation a d'abord conduit à des composants de dimensions micrométriques pour descendre maintenant en dessous des 100 nanomètres. Il s'agit de la voie suivie par l'électronique depuis 30 ans. Toujours activement exploitée, elle se heurte de plus en plus à des limites techniques en descendant vers l'échelle nanométrique.
- La voie ascendante (bottom-up) : on assemble la matière, atome par atome, pour construire des molécules que l'on intègre ensuite dans des objets ou des systèmes plus grands, afin d'obtenir les propriétés ou les fonctions désirées.

### **1.1.6 Modéliser les phénomènes pour mieux les comprendre et les maîtriser :**

L'alliance entre théorie quantique et simulation numérique constitue une approche complémentaire aux travaux expérimentaux dans le but de modéliser des matériaux réels à partir des principes de la physique quantique. La modélisation est une méthode employée notamment pour l'étude de la formation et de la croissance des nanostructures et parvenir à une meilleure connaissance des forces unissant les atomes à la surface et la façon dont ils s'assemblent.

Le développement d'approches nouvelles de type *bottom-up*, complémentaires aux voies plus traditionnelles dites *top-down* font que de nouveaux nano-objets ou nanoparticules peuvent être inventés et créés pour des domaines d'application très variés.

La voie ascendante est devenue accessible grâce aux progrès liés à la compréhension de la matière : plus complexe que la voie descendante, elle nécessite une maîtrise à l'échelle nanométrique de l'assemblage et de la fabrication de nouveaux matériaux à partir des molécules et des atomes.

## 1. 2 Exemples de nanoparticules les plus utilisés en aéronautique

### 1.2. 1 Les fullerènes

Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation  $sp^2$  (Figure I-2). La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto *et coll.*, est sphérique et contient 60 atomes de carbone, le C<sub>60</sub>, bien qu'on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre. On a également rapporté la formation de fullerènes multicouches dont les dimensions peuvent s'étendre de 4 à 36 nm [1]. Le fullerène est représenté dans la figure 1-2.

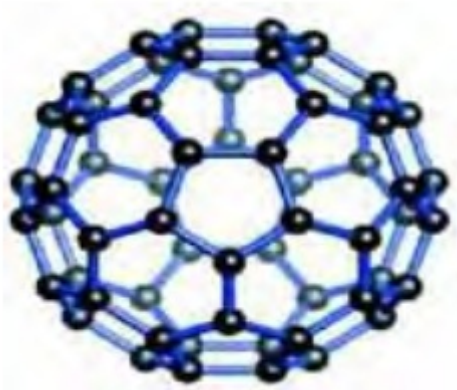


Figure 1.2 Représentation schématique du fullerène C<sub>60</sub> [6].

Compte tenu de leurs propriétés intéressantes, il a été suggéré de les utiliser dans le domaine électronique, des piles, des cellules solaires, des cellules à combustion, pour l'entreposage des données ou l'entreposage de gaz, ou encore comme additifs dans les plastiques. Incorporés à des nanotubes de carbone (NTC), les fullerènes voient leur comportement électrique modifié,

créant des régions dont les propriétés semi-conductrices varient et offrent des applications potentielles en nanoélectronique. Leurs propriétés optiques changent elles aussi avec les longueurs d'onde permettant de ce fait des applications en télécommunications. Enfin, étant des structures vides aux dimensions comparables à celles de plusieurs molécules biologiquement actives, les fullerènes pourraient être remplis de différentes substances et trouver des applications médicales notamment dans le domaine thérapeutique contre le cancer ou le virus du VIH [2].

### 1.2.2 Les nano feuillets de graphène :

Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène. Ce dernier laisse apparaître des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques uniques et des applications sont actuellement envisagées en recouvrement comme dans le domaine des composants électroniques flexibles [2]. La figure 1-3 montre la différence entre le graphite, le fullerène, le nanotube et le graphène.

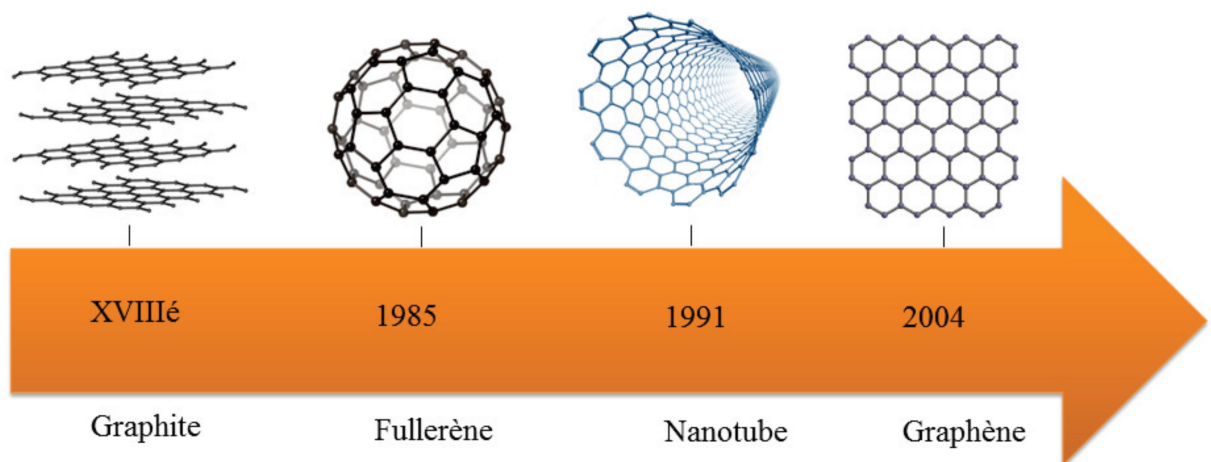


Figure 1.3 Du graphite au graphène [20].

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

- il n'est constitué que d'une seule couche d'atome, de maille hexagonale, dont l'épaisseur (de l'ordre de l'atome de carbone) est de 70 picomètres, soit un millionième d'un cheveu humain [13].
- il est considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger (0,77 milligrammes au mètre carré)
- il est parmi les matériaux les plus résistants connus à ce jour car il possède un module de

Young voisin de  $\sim 1000$  GPa et une limite à la rupture de 130 GPa [14].

- son module d'élasticité est élevé de l'ordre de  $\sim 0,25$  TPa [15].

- il a une grande conductivité thermique  $\sim 5\,000$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [16].

- sa surface spécifique théorique est de  $\sim 2\,630$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [17].

- il a une imperméabilité aux gaz standards, dont l'hélium [18].

- sa conductivité électrique est de  $\sim 2\,000\,000$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> soit 200 S.m<sup>2</sup>.C<sup>-1</sup> [19].

- son point de fusion est supérieur à 3000 degrés Celsius [20].

### **1.2.3 Les nanotubes de carbone :**

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone.

Enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone constituant une nanofeuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur. Chaque bout peut être ouvert ou fermé par une demi-molécule de fullerène. Ces nanotubes peuvent avoir une seule couche ou plusieurs couches de cylindres coaxiaux de diamètres croissants dans un axe commun comme montré dans la figure 1-4. Les NTC multicouches peuvent atteindre des diamètres de 100 nm. Endo (1986) semble être le premier à avoir rapporté l'existence de NTC [3].

Les NTC démontrent des propriétés métalliques ou semi-conductrices selon la façon dont le feuillet de carbone est enroulé sur lui-même alors que la substitution d'atomes de carbone permet de modifier et d'ajuster les propriétés électroniques. La densité de courant que peut transporter un nanotube est extrêmement élevée et peut atteindre le milliard d'ampères par mètre carré [4].

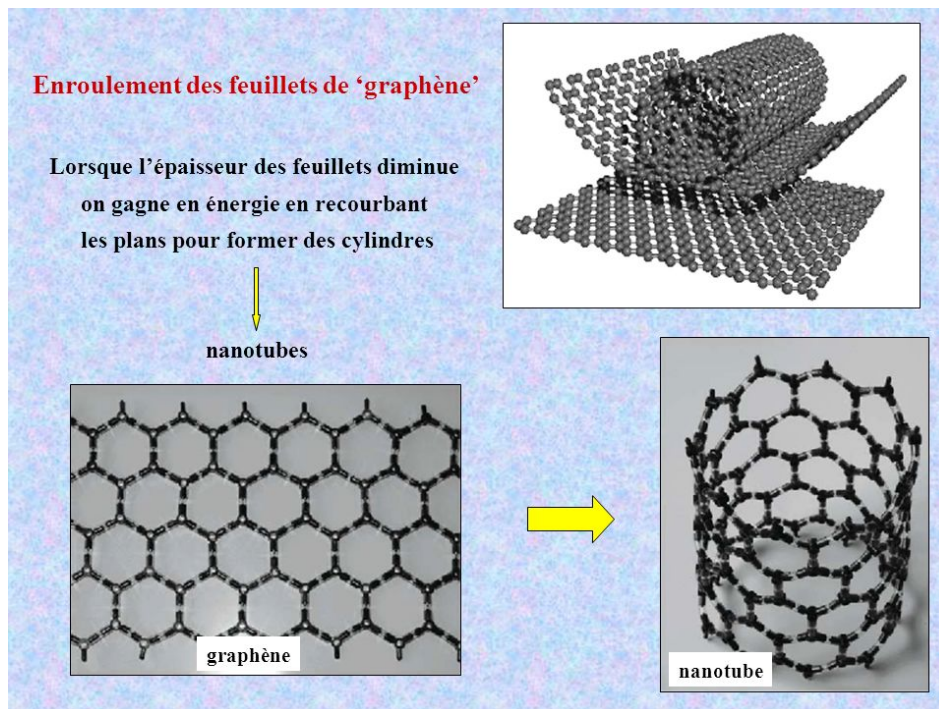


Figure 1.4 Représentation schématique de nanotube de carbone

#### 1.2.4 Les nanofibres de carbone :

Les nanofibres de carbone sont constituées de feuillets de graphène. Mais, contrairement aux nanotubes, ils ne s'enroulent pas en cylindre régulier. Ils forment plutôt une structure en forme de cône ou de tasse. Compte tenu de ces particularités, les propriétés mécaniques et électriques des nanofibres seront différentes de celles des NTC. On envisage leur utilisation comme additifs dans les polymères, comme supports catalytiques et pour l'entreposage des gaz [2].

#### 1.2.5 Le noir de carbone :

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. Ces particules, majoritairement sphériques, sont liées en agrégats qui interagissent fortement entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre 500 nm. Ces derniers sont souvent commercialisés sous forme de pastilles ou de blocs et sont utilisés en très grands volumes depuis plusieurs décennies, principalement comme pigments et agents de renforcement dans le caoutchouc, notamment pour les pneus [2]. Cette technologie étant bien connue.

### **1.2. 6 Les métaux :**

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi ceux-ci, les NP d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des NP. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes [5]. Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique. Des nanofils métalliques d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt, capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, ont également été mis au point et pourraient être utilisés pour le transport des électrons en nanoélectronique. Enfin, d'autres nanofils ont été élaborés à base de différents métaux, oxydes, sulfures et nitrures [2].

### **1.2. 7 Les oxydes métalliques :**

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs ( $\text{SiO}_2$ ), des crèmes solaires ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) et de pigments pour la peinture ( $\text{TiO}_2$ ). Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc. En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine... D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nano-argiles [5].

### **1.2. 8 Les polymères organiques :**

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Le chlorure de polyvinyle ou le latex ainsi produits, par exemple, peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Plusieurs de ces



polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nano fils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment. Certaines nano fibres organiques biodégradables pourraient être utilisées en médecine pour la réingénierie tissulaire, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments [6].

De nouvelles structures ont également été synthétisées comme les dendrimères qui représentent une nouvelle classe de polymères à structure contrôlée et de dimensions nanométriques. Ces dendrimères sont des macromolécules tridimensionnelles synthétiques élaborées à partir d'un monomère, déployant et multipliant de nouvelles branches par paliers successifs, jusqu'à constitution d'une structure symétrique synthétisée [5]. Ils sont considérés comme des éléments de base pour la synthèse à grande échelle de nanostructures organiques et inorganiques de dimensions de moins de 100 nm et laissent entrevoir des propriétés uniques. Les dendrimères permettent un contrôle précis, atome par atome, de la synthèse de nanostructures en fonction des dimensions, de la forme et de la chimie de surface désirée. Compte tenu qu'ils peuvent être conçus hydrophiles ou hydrophobes, leur utilisation peut être très diversifiée. Avec différents groupements réactifs de surface, on envisage notamment s'en servir abondamment dans le domaine médical et biomédical comme moyen d'acheminer des médicaments, des nutraceptiques, comme thérapies, pour des bio-essais ou encore comme agents de contraste en imagerie [7]. Compatibles avec les structures organiques telles l'ADN, ils peuvent de plus être fabriqués de façon à pouvoir interagir avec les nanocristaux métalliques et les nanotubes ou encore posséder une capacité d'encapsulation ou démontrer une fonctionnalité unimoléculaire [7]. On anticipe par ailleurs leur utilisation comme encre, comme agent de chélation métallique dans les résines échangeuses d'ions, dans les recouvrements, les cosmétiques ou encore comme modificateur de viscosité ou comme agent de réhabilitation environnementale [5].

### **1. 3DIFFERENTS TYPES DES NANOMATERIAUX :**

Un nanomatériau est constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [8].

### **1.3.1 Matériaux nanochargés ou nanorenforcés :**

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nano-composites en sont un exemple [9].

### **1.3.2 Matériaux nano-structurés en surface :**

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophilie, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) [10].

### **1.3.3 Matériaux nano-structurés en volume :**

Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif.

## **1. 4LES NANOMATERIAUX DANS L'AERONAUTIQUE :**

Dans l'industrie aéronautique, de nombreux nanomatériaux sont utilisés en vue de réduire le poids des avions et d'abaisser la consommation de carburant. L'ensemble des matériaux qui remplacent progressivement l'acier et les métaux, comme les polymères, peuvent être renforcés par des nanomatériaux. Cet ajout permet également d'augmenter la résistance des pièces aux rayures. Dans les aciers, la nano-structuration se traduit par une augmentation de la résistance mécanique, notamment de la résistance à l'usure, dont la durée de vie augmente. Des nanotubes de carbone améliorent les performances de certains aciers : meilleure résistance mécanique et à l'usure. Plus généralement, le gain de résistance mécanique est utile pour les matériaux dits de structure. Il entraîne une diminution des épaisseurs à performance identique. Il en résulte un allègement du poids qui constitue un critère déterminant dans certains secteurs d'application comme l'aéronautique. Pour des applications comme les turbines à gaz (production électrique ou application aéronautique), la présence de particules d'oxydes nanométriques permet à l'acier de conserver une résistance mécanique même à très haute température (environ 1 000 °C pour certains aciers) [11].

La figure 1-5 montre les différentes applications de la nanotechnologie dans les domaines de l'aéronautique



Figure 1.5 : Les applications de la nanotechnologie dans les domaines de l'aéronautique [11].

#### 1.4.1 Un système de dégivrage pour ailes d'avion à base de nanomatériaux :

Lorsqu'un aéronef traverse des nuages de gouttes d'eau surfondues, un dépôt de glace se forme sur la partie frontale des différentes structures (ailes, pales, empennage, entrées d'air...). Cette accumulation de glace peut provoquer, d'une part, des modifications très importantes des profils aérodynamiques des voilures, et d'autre part, l'extinction des moteurs suite à l'ingestion de glace se détachant des entrées d'air. Pour être autorisé à voler dans ces conditions dites "givrantes", un aéronef doit posséder des systèmes de protections de dégivrage ou d'antigivrage installés sur les surfaces exposées. Ces derniers, activés par le pilote lorsque l'avion pénètre dans un nuage givrant, doivent minimiser les effets du givre et permettre à l'aéronef de poursuivre son vol. Néanmoins, les systèmes de dégivrage utilisés sur les aéronefs actuels ont des besoins énergétiques importants. De plus, il est difficile de les combiner avec des matériaux composites, qui prennent une place toujours plus importante dans les nouveaux modèles

d'avions, les avantages et limites des technologies antigivre et dégivrage sont représentées sur la figure 1-6.

Ainsi, des chercheurs de l'Institut Fraunhofer de durabilité des structures et de fiabilité des systèmes (LBF) de Darmstadt (Hesse) ont développé un système de chauffage performant à consommation énergétique optimisée pour voilures d'aéronefs. Ce système est constitué de nanomatériaux intégrés dans la matière de l'aile, formant une couche conductrice elle-même surmontée d'une couche protectrice. Aucun matériau métallique n'a été utilisé, améliorant la protection contre la foudre et augmentant la résistance à la fatigue. Des essais au sol ont montré que la température de l'aile pouvait ainsi atteindre 120°C. Une campagne de tests a par ailleurs été menée en soufflerie, à une température ambiante de -18°C, en pulvérisant de l'eau sur l'aile. Une couche de givre apparaît alors sur la surface de la voilure, que le système de chauffage permet de faire fondre. Inversement, si l'eau est pulvérisée alors que le système de chauffage est déjà activé, aucune trace de givre n'apparaît sur l'aile [12].

	Technologie	Un avantage / Une limite
<b>Antigivre</b>	Revêtements de type sol-gel	Faible coût / Très faible tenue face à l'environnement
	Revêtements obtenus par chimisorption	Faible coût / Durée de vie faible (maintenance)
	Surfaces dopées avec des nanoparticules	Intégrité face aux rayures et sablage / Peu d'études sur l'efficacité en brouillard givrant
	Surfaces nanostructurées (bottom-up, top-down)	Efficacité / Technologie peu mature
	...	...
<b>Dégivrage</b>	Couches minces conductrices (effet Joule)	Intégration facile / Forte consommation électrique
	Matériau absorbant (absorption optique - rayonnement thermique)	Consommation électrique plus réduite / Difficulté d'intégration
	...	...

Tableau 1.1: Les avantages et limites des technologies antigivre et dégivrage [12].

#### 1.4.2 Le projet SARISTU (Smart Intelligent Aircraft Structures) :

L'innovation continue dans la conception aérienne a conduit à des économies de carburant, des réductions du bruit et des tarifs pour les passagers en rendant ainsi les vols plus efficaces. Désormais un projet, financé par l'UE, vise à porter l'industrie aérienne européenne au prochain niveau en associant de nouvelles techniques de conception intelligentes afin de réduire davantage le temps et les coûts de développement. Le projet SARISTU (Smart

Intelligent Aircraft Structures), financé par l'UE et lancé en septembre 2011, s'est concentré sur l'application potentielle de nouveaux matériaux lors de phases de conception spécifiques. En intégrant différents matériaux pour l'aile, par exemple, le consortium a démontré qu'ils peuvent atteindre une baisse de 6%, ce qui signifie que moins de combustible est nécessaire pour effectuer le vol. Les nouvelles conceptions aérodynamiques sont également plus légères et génèrent moins de bruit. Cela permettra de réduire l'impact des avions dans les zones à proximité des aéroports. Alors que de telles améliorations pourraient sembler être des changements à petite échelle d'un aspect de la conception aérienne, elles pourraient toutefois avoir des implications majeures. Près de 2,2 milliards de personnes par an voyagent par avion pour le travail ou pour le plaisir, ce qui signifie que la pollution et le bruit qui en découle représente un défi significatif pour l'industrie. C'est pourquoi les lignes aériennes, les fabricants aériens et les chercheurs sont constamment à la recherche de nouveaux moyens de rendre leurs avions plus légers, plus aérodynamiques pour assurer une plus grande efficacité en termes de carburant, et c'est pourquoi le projet SARITSU revêt une telle importance. Un objectif spécifique du projet, qui devrait être opérationnel jusqu'en août 2015 et qui a reçu un financement européen de 32 millions, est de combiner diverses technologies afin de fabriquer des extrémités d'ailes manœuvrables. Jusqu'à présent, le consortium SARISTU a mis au point une fonction qui utilise des nouveaux matériaux et une technologie capables de changer de forme lors du vol. Cela permet aux pilotes de maintenir la résistance à l'air au minimum.

D'autres innovations ont été incorporées afin de garantir que ce développement fonctionne correctement. D'ailleurs, un vide entre l'aile mobile et l'aile fixe de l'avion annulerait tout autre effet positif, aussi l'équipe a-t-elle développé un élément de connexion élastique. Cet élément consiste principalement en une résine à base de nanotubes de carbone (des structures nanométriques qui possèdent une force immense) qui retient son élasticité à des températures considérablement froides. La résine a également été fabriquée pour faire face à des vitesses de vent très élevées. Un autre avantage significatif de l'utilisation de nanotubes de carbone dans ces nouvelles résines est la réduction du poids total. Des économies de poids allant jusqu'à 3% sont possible en comparaison aux systèmes traditionnels fixes. Et en associant une gamme d'autres nouvelles technologies, le coût des installations de réseau électrique au sein des avions pourrait être réduit de 15%. Dans son ensemble, SARISTU représente un pas important en avant dans l'intégration réussie de petits concepts structurels intelligents dans la conception aérienne traditionnelle, et reflète le potentiel de nanotechnologie dans les applications de fabrication aérienne. Par ailleurs, le projet a montré que les améliorations

progressives effectuées de façon synergique peuvent conduire à des réductions importantes de poids et de coûts opérationnels et mener à une performance aérodynamique améliorée [21].

### **1.4.3 La peinture composée de nanotubes de carbone :**

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

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

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

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

### **1.4.4 Tissu de renforcement de fibre de carbone Xantu. Layr XLB**

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

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

Résistant, résistant et résistant aux produits chimiques, il présente les avantages supplémentaires d'être hydrophobe et hautement compatible avec la résine époxy lorsqu'il est sous la forme d'un voile de nanofibre. Ces propriétés permettent aux voiles d'entrelacement de nanofibres Xantu.Layr XLB d'améliorer les performances des stratifiés composites thermodurcis sans être compromis par une exposition à une humidité élevée, à l'essence ou à une gamme d'autres produits chimiques.

Xantu.Layr est produit à l'aide d'une méthode de fabrication exclusive (Sonic Electrospinning Technology). Il s'agit d'un voile non-tissé ultra-mince constitué de nanofibres thermoplastiques d'un kilomètre de long, chacune environ 500 fois plus fines qu'un cheveu humain.

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

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

# *Références bibliographiques de chapitre 1*

---

- [1] S. Bhattacharyya, R.A. Kudgus, R. Bhattacharya, P. Mukherjee, “Inorganic Nanoparticles in Cancer Therapy”, *PharmRes* 28:237–259 (2011).
- [2] G.H. Jeong, Y.W. Lee, M. Kim, S.W. Han, “High-yield synthesis of multi-branched gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties”, *Journal of Colloid and Interface Science* 329- 97–102 (2009).
- [3] J.Y. Song, H-K.Jang, B.S. Kim, “Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts”, *Process Biochemistry* PRBI 8677, (2009).
- [4] R. Bhattacharya, P. Murkherjee, “Biological properties of “naked” metal nanoparticles”, *Adv Drug Deliv Rev*; 60:1289-306 (2008).
- [5] F.H. Li, J.X. Song, F. Li, X.D. Wang, Q.X. Zhang, D.X. Han, A. Ivaska, L. Niu, “Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on carbon nanotubes@SnO<sub>2</sub>-Au composite”, *BiosensBioelectron* 25:883 (2009).
- [6] T. Sagara, N. Kato, N. Nakashima, “Electroreflectance study of gold nanoparticles immobilized on an aminoalkanethiol monolayer coated on a polycrystalline gold electrode surface”, *J. Phys Chem B* 106:1205 (2002).
- [7] A.I. Abdelrahman, A.M. Mohammad, T. Okajima, T. Ohsaka, “Fabrication and electrochemical application of three-dimensional gold nanoparticles: self-assembly”, *J. Phys Chem B* 110:2798 (2006).
- [8] D. Charlac’h, Y. Hemery, *Etude prospective sur les nanomatériaux, DIGITIP synthèse, France (2004)*.
- [9] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, “Nanocomposite Science and Technology”, Wiley – VCH (2003).
- [10] *Les Nanomatériaux, “Effet sur la santé de l’homme et sur l’environnement”*, AFSSET, France (2006).
- [11] *Nanotechnologies et nanomatériaux : état des lieux et axes de développement*, cpdp, France, 2009



- [12] [www.techno-science.net/actualite/systeme-degivrage-ailles-avion-base-nanomateriaux-N10838.html](http://www.techno-science.net/actualite/systeme-degivrage-ailles-avion-base-nanomateriaux-N10838.html)
- [13] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* **2007**, 6, 183–191.
- [14] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science*, **2008**, 321, 385-388.
- [15] C. Gomez□Navarro, M. Burghard, K. Kern, *Nano Letters*, **2008**, 8, 2045-2049.
- [16] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Letters*, **2008**, 8, 902□907.
- [17] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff, *Nano Letters*, **2008**, 8, 3498-3502.
- [18] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. Mceuen, *Nano Letters*, **2008**, 8, 2458-2462.
- [19] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Communications*, **2008**, 146, 351-355.
- [20] Thèse Bourourou. M, Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs, Université de Grenoble (**2015**).
- [21] [cordis.europa.eu/news/rcn/36614/fr](http://cordis.europa.eu/news/rcn/36614/fr)
- [22] Technology review, Atlántico
- [23] [www.jeccomposites.com/knowledge/international-composites-news/interleaving-veils-composite-toughening](http://www.jeccomposites.com/knowledge/international-composites-news/interleaving-veils-composite-toughening)
- [24] [culturesciences.chimie.ens.fr/print/1819?print=yes&nid=1819](http://culturesciences.chimie.ens.fr/print/1819?print=yes&nid=1819)

## **Chapitre 2**

# **Elaboration et caractérisation des alliages nanocristallins**

# Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation des alliages nanocristallins

---

L'étude des matériaux à l'échelle nanométrique présente un intérêt extrêmement grand dans les domaines scientifiques et industriels. En effet, lorsqu'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés de ces objets seront modifiées.

De nombreuses méthodes d'élaboration permettent d'obtenir une taille nanométrique. Elles peuvent se trouver sous trois voies : mécanique : Mécanosynthèse, physique et chimique.

Dans ce chapitre, nous décrivons les séries d'alliages nanocristallins élaborés, la technique d'élaboration de ces échantillons par Mécanosynthèse, les conditions d'élaboration, ainsi que la description et le principe de fonctionnement du dispositif expérimental de toutes les techniques utilisées lors de la caractérisation de l'alliage nanocristallin élaboré.

## 2.1 Elaborations des poudres

### 2.1.1 Les poudres nanostructurées à base de fer

Afin d'étudier l'effet du vanadium dans l'alliage nanocristallin de fer et d'aluminium, nous allons broyer les poudres avec variation en fonction de pourcentage du vanadium pendant une durée de 30 heures, ce choix est optimal et approuvé par des travaux effectués antérieurement [1]. Le temps du broyage est aussi un paramètre imposant dans le processus, pour suivre l'évolution des paramètres microstructurales en fonction de ce paramètre, nous allons broyer un échantillon de poudres pendant trois durées différentes. Dans le tableau 2.1 ci-dessous, sont indiqués les deux séries d'alliage avec les pourcentages des poudres prises et la durée de broyage de chaque échantillon.

	échantillon	Pourcentage de fer (%)	Pourcentage d'aluminium (%)	Pourcentage de vanadium (%)	Durée de broyage (h)
<b>Série 1</b>	1	72	23	5	0
	2	72	23	5	5
	3	72	23	5	15
	4	72	23	5	30
<b>Série 2</b>	5	72	26	2	30
	6	72	23	5	30
	7	72	18	10	30
	8	72	13	15	30

Tableau 2.1 : Les pourcentages des poudres et le temps de broyage de chaque série d'alliage

## 2.1.2 Les propriétés de fer, d'aluminium et du vanadium

### 2.1.2.1 Le fer

Le fer est un élément chimique de symbole Fe et de numéro atomique 26 et magnétique jusqu'à environ 770 °C [2]. Cet élément est un métal très ductile et malléable, constituant 4,7% en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Dans l'industrie, l'extraction du fer consiste à séparer le fer de l'oxygène, et est réalisée selon un procédé utilisé dès la fin du XVIIIème siècle. Il est effectué à température élevée par un traitement de réduction par le carbone dans un haut fourneau [3].

Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré ( $\alpha$ -Fe) à haut température (au-delà de 850 0C), il devient cubique a face centré ( $\beta$ -Fe) et au-delà de (14000C), il cristallise sous forme de ( $\gamma$ -Fe). A l'air libre, il se corrode en formant la rouille (il s'agit en fait d'un retour naturel à l'état d'oxyde).

### 2.1.2.2 L'aluminium

L'aluminium est un métal très léger dont la densité spécifique est de 2,7 g/cm<sup>3</sup>, soit environ un tiers de celle de l'acier (7-8 g/cm<sup>3</sup>) ou du cuivre (8,96 g/cm<sup>3</sup>). Il est utilisé très majoritairement sous forme d'alliages, il peut facilement travaillé à basse température et

déformé sans se rompre. Dans le tableau ci-dessous, est indiquée une carte d'identité d'aluminium.

Symbole	AL
Numéro atomique	13
Masse atomique	27g/mole
Réseau cristallin	Cubique à faces centrées
Température de fusion	660°C
Température d'ébullition	2056° C
Conductibilité thermique à 20 °C :	240 W /m °C
Masse volumique à 20°C :	2,7 g/cm <sup>3</sup>
Module d'élasticité :	67 000 MPa

Tableau 2.2 : Carte d'identité d'aluminium [4]

### 2.1.2.3 Le vanadium

Le vanadium a été découvert par A.M. del Rio (Espagne) en 1801 et redécouvert par Nils Sefstrom (Suède) en 1830. Étymologie du nom: vient de Vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave. Le vanadium est un métal gris-blanc, mou et ductile. Il ne réagit pas avec l'air humide, ni avec la plupart des bases et des acides à la température ambiante. Il réagit avec les acides concentrés. Sur les surfaces en contact avec l'air il se forme une couche d'oxyde. Dans le tableau ci-dessous, est indiquée une carte d'identité de vanadium.

symbole	V
Numéro atomique	23
Masse atomique	50,9415g/mole
Réseau cristallin	Cubique centré
Température de fusion	1900°C
Température d'ébullition	3380° C
Conductibilité thermique C :	30,7 [W /(m.K)]
Masse volumique :	6,11g/cm <sup>3</sup>
Module d'élasticité :	128 GPa

Tableau 2.3 : Carte d'identité de vanadium [5]

### **2.1.3 Elaboration de la poudre par Mécanosynthèse**

Parmi les techniques d'élaboration par voie mécanique la technique dite mécanosynthèse. Cette technique est un procédé de broyage à haute énergie qui permet d'obtenir des particules de poudres constituées de grains de taille nanométrique.

Ce procédé a été développé dans les années 60, par John Benjamin pour réaliser des dispersions d'oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. Le broyage mécanique à haute énergie est un procédé en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou alliés dans un broyeur à haute énergie. C'est aussi une méthode puissante, capable de réaliser des mélanges à l'échelle atomique. Elle a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990 [2].

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature anglo-saxonne pour désigner le processus de broyage réactif haute énergie. La mécanosynthèse proprement dite est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires (Mechanicalalloying). Parallèlement à la mécanosynthèse « directe », le broyage mécanique (Mechanicalgrinding) consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène [6].

### **2.1.4 Les types de broyeurs**

Différents types de broyeurs peuvent être utilisés pour produire la poudre par Mécanosynthèse. Les premiers broyeurs de type industriel étaient des attriteurs ou des broyeurs horizontaux permettant de traiter une grande quantité de poudre. Cependant ces broyeurs sont mal adaptés aux travaux de Recherche et Développement. C'est ainsi que se sont développés des broyeurs planétaires et des broyeurs vibrants de laboratoire [7].

#### **2.1.4.1 Broyeur attriteur**

Les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant (Figure 2.1). La vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 1000 tr/min. La zone d'opération est cylindrique, les surfaces latérales sont refroidies avec de l'eau froide circulant dans une enveloppe.

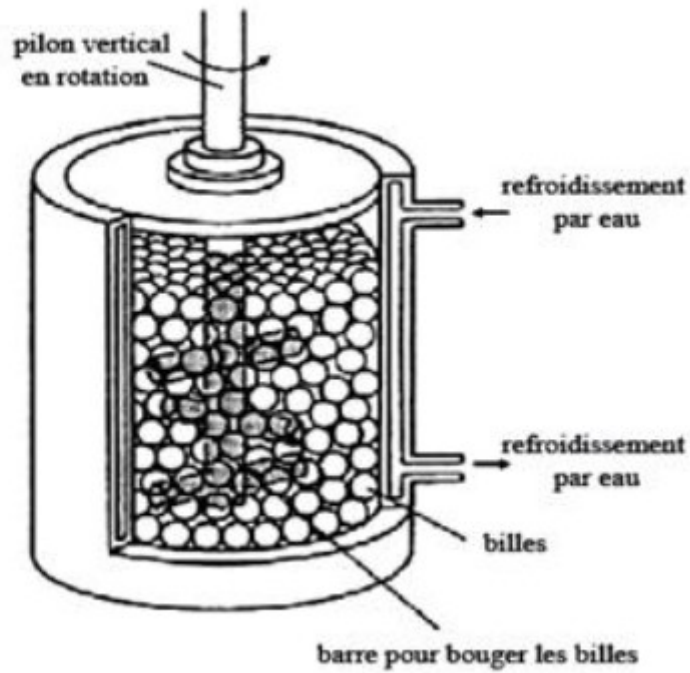


Figure 2.1 : Broyeur attriteur [1].

#### 2.1.4.2 Broyeur vibratoire

Le principe de ce broyeur est basé sur un mouvement vibratoire à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre et les billes. Le broyeur le plus utilisé est le SPEX 8000 (voir figure 2.2). Ce dernier peut traiter une certaine quantité de poudre dans un temps relativement court.



Figure 2.2 Broyeur vibratoire spex 8000.

### 2.1.4.3 Broyeur planétaire

Les broyeurs planétaires sont utilisés partout où il s'agit de satisfaire des exigences strictes en matière de finesse. Les forces centrifuges extrêmement importantes dans les broyeurs planétaires à billes engendrent une très grande énergie de broyage qui se traduit par des temps de broyage courts [8].

Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose des jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé (voir figure 2.3). La combinaison de ces mouvements crée un effort de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées par la force centrifuge contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc. Selon les cas, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut être observée. Pour éviter cela, il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que les matériaux à broyer. Divers matériaux sont disponibles tels que l'acier, le carbure de tungstène, l'agate ou la zirconne [9].

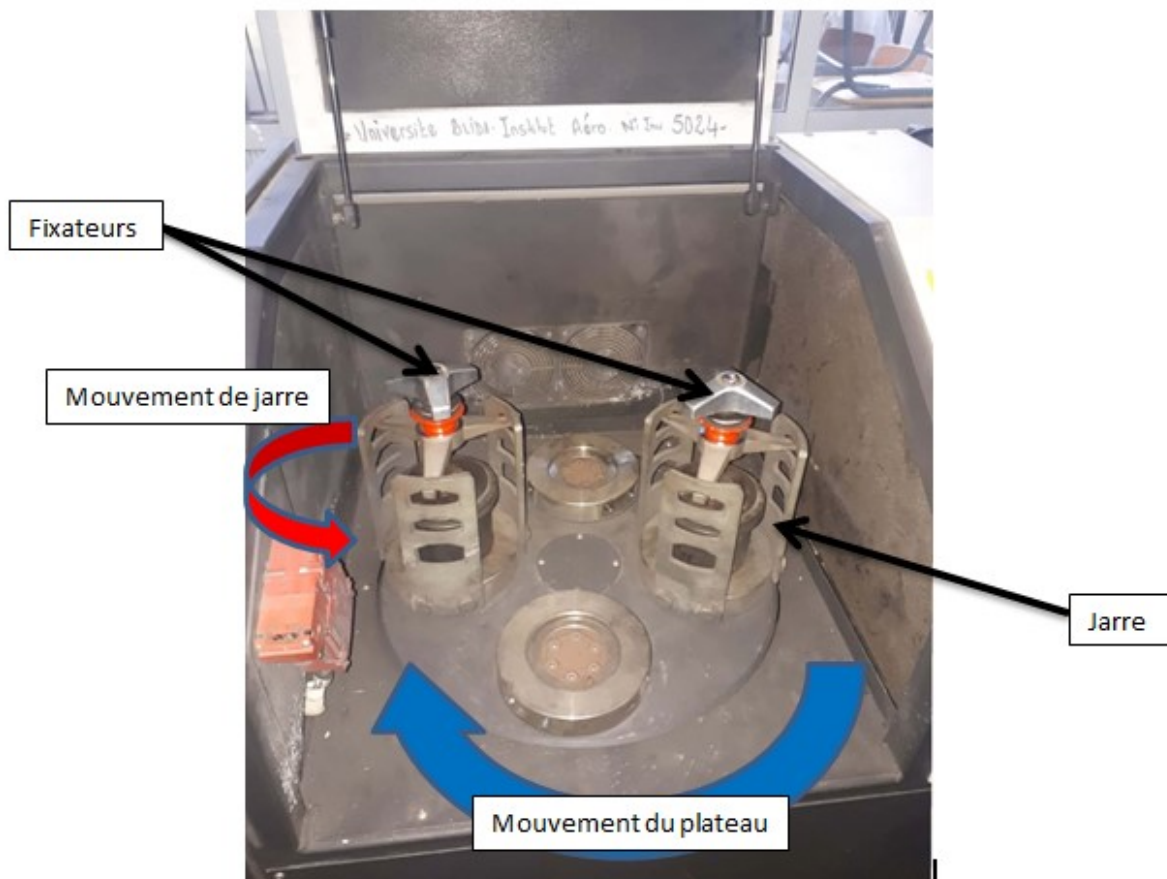


Figure 2.3 : Broyeur planétaire RETSCH PM 400.



### 2.1.5 Description de boîte à gants

La boîte à gants montrée sur la figure 2.4 est destinée à la manipulation de produits sensibles à l'oxygène. Elle fonctionne en circuit fermé d'atmosphère inerte d'argon et en surpression par rapport à l'extérieur. Le sas est utilisé pour rentrer le matériel afin d'éviter tout contact avec l'atmosphère extérieure à l'aide d'une pompe sous vide, il comporte deux portes, une contactée avec la boîte à gants et l'autre avec l'extérieur. Tout d'abord, nous vérifions que la porte intérieure de sas est bien fermée, ensuite, on introduit le matériel dans le sas à l'aide du plateau coulissant et on ferme la porte extérieure. On fait le vide dans le sas, une fois le vide effectué, on remplit le sas par l'argon et on ouvre la porte intérieure pour rentrer le matériel.

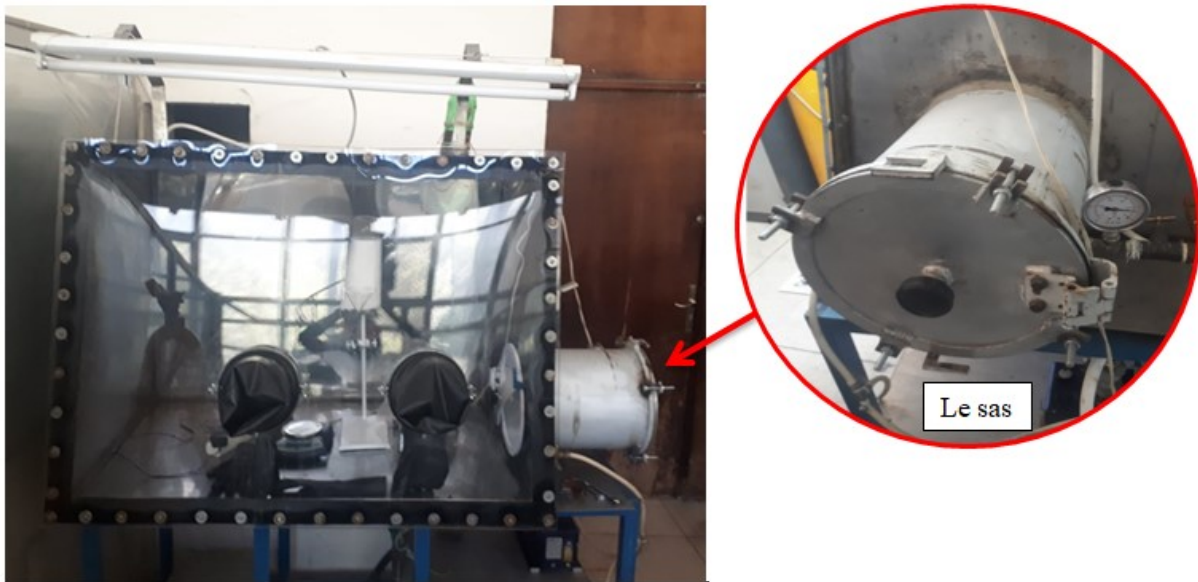


Figure 2.4: Boîte à gants.

### 2.1.6 Mécanisme du broyage

Le broyage mécanique haute énergie est, principalement, une technique de déformation des matériaux. Pour notre étude nous avons utilisé le broyeur planétaire *RETSCH PM 400*. Le broyage a été réalisé à partir de poudres élémentaires de fer, d'aluminium et de vanadium. Ces poudres sont placées dans deux jarres d'acier chromé de 250 ml de capacité avec un rapport masse des billes/masse des poudres égale à 20 (200g de billes pour 10g de poudres). Le remplissage des jarres a été fait dans une boîte à gants (voir figure 2.4) sous une atmosphère

d'argon pour éviter l'oxydation. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement avant d'être retirées et fixées sur le plateau du broyeur.

Le broyage a été fait avec une vitesse de 250 tour/mn, où la vitesse du plateau est presque égale au double de la vitesse de jarres. Pour éviter l'élévation de température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu chaque 15 minute pour un temps du repos de 15 minutes, le choix de temps du repos est optimal.

Lors du broyage haut énergie les particules de la poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées. Les processus de soudure et de fracture des poudres illustrés dans la Figure 2.5 assurent l'échange de matière entre particules dans la mécanosynthèse, conduisant en final à un mélange atomique entre les atomes des éléments de départ. Le mélange au niveau atomique est assuré par la diffusion à froid (à la température ambiante) des atomes du soluté dans le réseau du solvant par les défauts et dislocations créés pendant l'action mécanique. L'énergie introduite dans les poudres peut conduire à la formation des nouvelles phases. La différence entre les procédés classiques et le broyage mécanique est le fait que dans ce dernier les transformations de phase ont lieu dans un processus dynamique sous l'action continue des déformations mécaniques et de la chaleur générée par les chocs de déformation. [10]

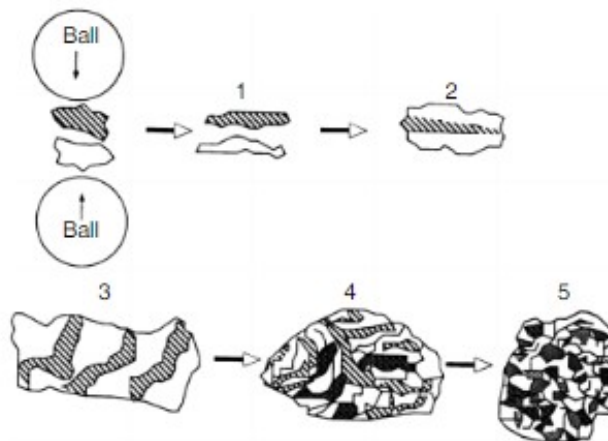


Figure 2.5: Les étapes de l'évolution des poudres pendant le broyage [11].

### **2.1.7 Paramètres influençant la nature de poudres obtenues**

L'optimisation des paramètres de broyage mécanique à haute énergie est nécessaire pour obtenir la structure nanométrique désirée. La production de poudres nanostructurées nécessite donc beaucoup de précautions.

Les conditions de broyage, par exemple les paramètres dynamiques permettant à caractériser les chocs, la température du milieu de broyage et la pression de l'atmosphère de broyage ne peuvent pas être contrôlées en permanence de façon précise et ne peuvent pas être ajustées en temps réel pour optimiser les différents étapes de synthèse par voie mécanique. Néanmoins des progrès récents ont été réalisés par de nouveaux broyeurs ou grâce à des broyeurs instrumentés [12].

Les paramètres pertinents de la mécanosynthèse sont :

#### **2.1.7.1 Température de broyage**

Au cours de broyage, la poudre est soumise à des contraintes de cisaillement importantes, il en résulte une augmentation de la température qui est avantageuse dans certains cas car elle provoque l'homogénéisation et la formation d'alliages, mais l'augmentation excessive de cette température accélère le processus de transformation et la décomposition de solutions solides ou de phases métastables formées durant le broyage ou encore la cristallisation de la phase amorphe.

Afin donc d'éviter cet effet de température, le broyage est interrompu chaque 15 minutes pour une pause de 15 minutes.

#### **2.1.7.2 Vitesse de broyage**

Plus la vitesse de rotation est élevée, plus l'énergie d'impact devient grande et plus la contamination est importante (contamination avec la jarre et les billes) [6]. Afin d'avoir une énergie d'impact suffisante et d'éviter la contamination au même temps, une optimisation de vitesse est nécessaire. Nous avons effectué toutes les expériences de broyage avec une vitesse de 250 tr/mn.

#### **2.1.7.3 Temps de broyage**

Le temps de broyage dépend de type de broyeur, la vitesse de broyage, la température et le rapport masse de poudres/billes. Il doit être choisi de sorte qu'un état stationnaire entre les

processus de la fracture et de soudage soit atteint. Nous avons préparé des échantillons de poudres à différents temps de broyage afin de constater le temps optimal du meilleur résultat.

#### **2.1.7.4 Rapport masse des billes / masse des poudres**

Ce rapport influe directement sur le temps nécessaire pour obtenir une phase particulière. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1 [2]. Un grand rapport implique un grand nombre de collisions par unité du temps et donc un grand transfert d'énergie à la poudre et par conséquent une formation des alliages rapide.

#### **2.1.8 Contamination de la poudre**

Il est clair, quel que soit la méthode utilisée pour produire les nanostructures, que les poudres issues peuvent être contaminées à toutes les étapes du broyage. Les causes de ces contaminations peuvent être multiples :

- Effet du niveau de propreté du matériel
- Effet des billes et des jarres dues à la collision induisant des arrachements de matière ; ces arrachements dépendent de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre.
- Effet de l'atmosphère de broyage engendrant une réaction indésirable avec la poudre broyée.

### **2.2 Techniques de caractérisation**

Cette partie comprend la description et le principe de fonctionnement du dispositif expérimental de toutes les techniques utilisées lors de la caractérisation de l'alliage nanocristallin élaboré.

Afin de comprendre les mécanismes de formations des alliages nanostructurés à travers l'évolution structurales et microstructurales des particules de poudres broyées, plusieurs méthodes d'analyse sont utilisées. Pour notre étude nous avons basé sur deux méthodes ; la microscopie électronique à balayage (MEB), qui est un appareil d'observation, pouvant fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet. Et la

diffraction de rayons X (DRX), qui permet l'identification des structures et les phases cristallines existantes dans les particules, ainsi que le calcul des tailles de grains.

### 2.2.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Nous avons utilisé pour l'étude de morphologie de nos échantillons un microscope électronique à balayage de type JEOL, JSM-6830 disponible au CDTA (centre de développement des technologies avancées).

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure 2.6). Le volume de cette pièce dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

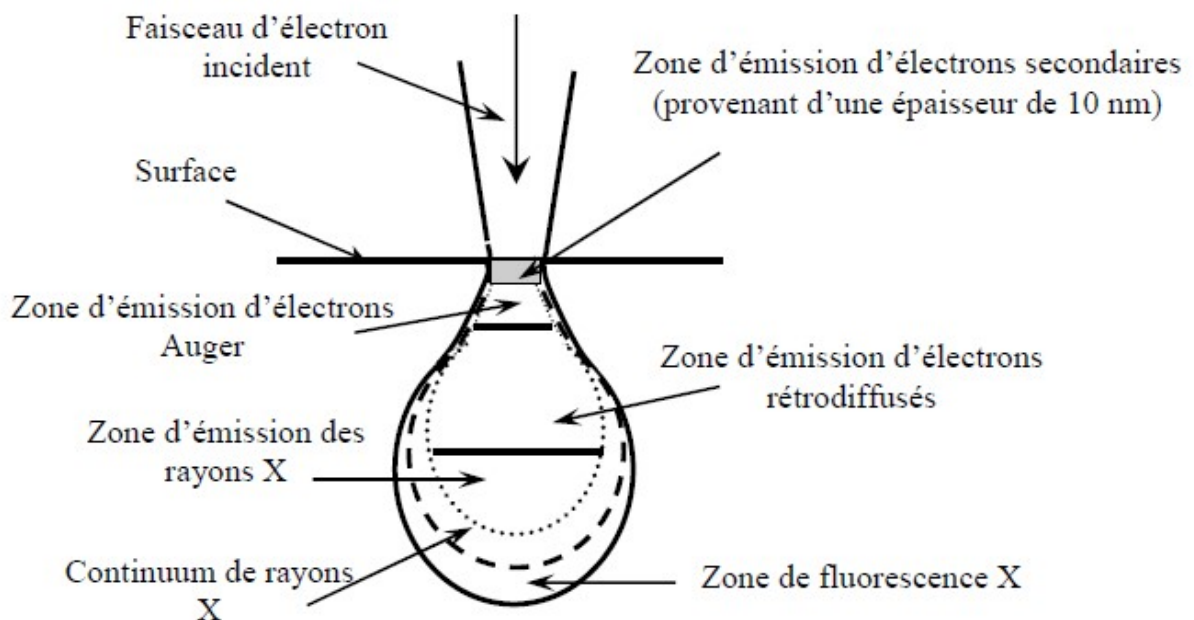


Figure 2.6: Représentation schématique de l'interaction électron-matière (poire de diffusion) [14].

La Figure 2.7 illustre l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon, il peut générer plusieurs types d'électrons rétrodiffusés, secondaires, Auger, transmis, cathodoluminescence et rayons X, c'est la détection de ces signaux spécifiques qui produit une image ou qui donne une composition élémentaire de l'échantillon.

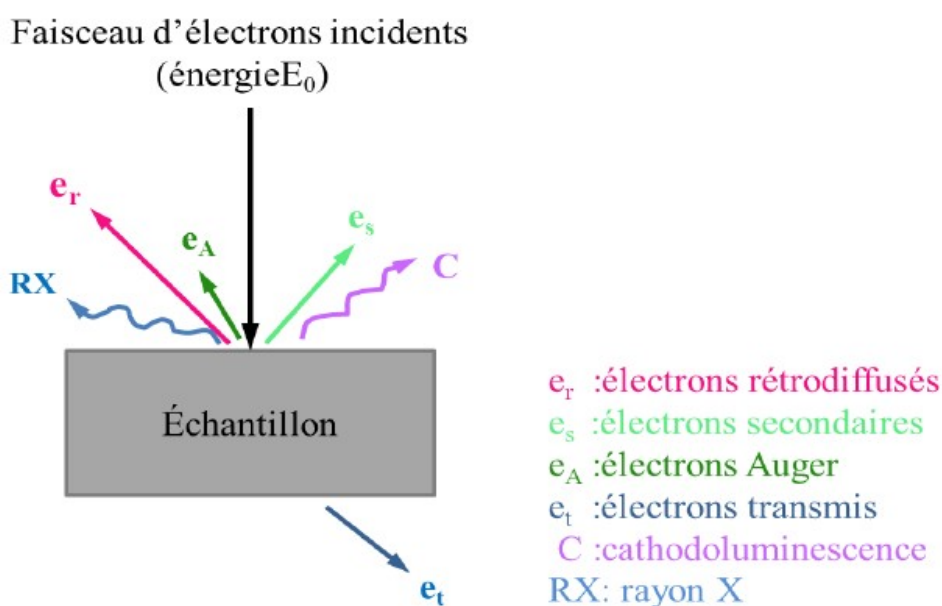


Figure 2.7: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon [14].

➤ **Les électrons secondaires :**

Ils sont émis par les atomes en surface de l'échantillon et reproduisent une image de la surface. Le contraste dans l'image résulte d'une modification de la luminosité du tube cathodique en fonction de l'angle d'incidence des électrons, conduisant à l'obtention d'une image topographique de la surface. Une forte résolution de l'image peut être obtenue à l'aide d'un faisceau d'électrons primaires de petit diamètre [15].

➤ **Les électrons rétrodiffusés :**

Ce sont des électrons du faisceau primaire qui sont réfléchis par les atomes en profondeur. Le contraste dans l'image produite est déterminé par la densité atomique des éléments dans l'échantillon. L'image montrera donc la distribution des différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon. Comme ces électrons sont émis à partir d'une certaine profondeur

de l'échantillon, la résolution de l'image n'est pas aussi bonne que pour les électrons secondaires [15].

### ➤ **Les Rayons X :**

L'interaction du faisceau primaire avec des atomes de l'échantillon crée aussi des transitions dans les couches atomiques qui ont pour conséquence l'émission de rayons X d'énergie caractéristique de l'élément parent [15].

## **2.2.2 La diffraction de rayons X (DRX)**

La caractérisation par diffraction de rayons X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. La connaissance des positions conduit en général la détermination des distances entre plans réticulaires associés aux réflexions en appliquant la relation de Bragg.

### **2.2.2.1 Dispositif expérimental**

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type X'PERT Pro Philips disponible à laboratoire LSGM à l'USTHB (voir Figure 2.8).



Figure 2.8: Diffractomètre de type X'PERT Pro Panalitical.

Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayons X (voir Figure 2.9) avec une anticathode en cuivre, d'un filtre monochromateur permettant la sélection d'une seule longueur d'onde et de différentes fentes programmables servant à avoir des rayons parallèles. Le détecteur utilisé permet de convertir les photons X incidents en impulsions électriques. L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultra-rapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil et la programmation des différents modes analytiques et le traitement des données de mesure.

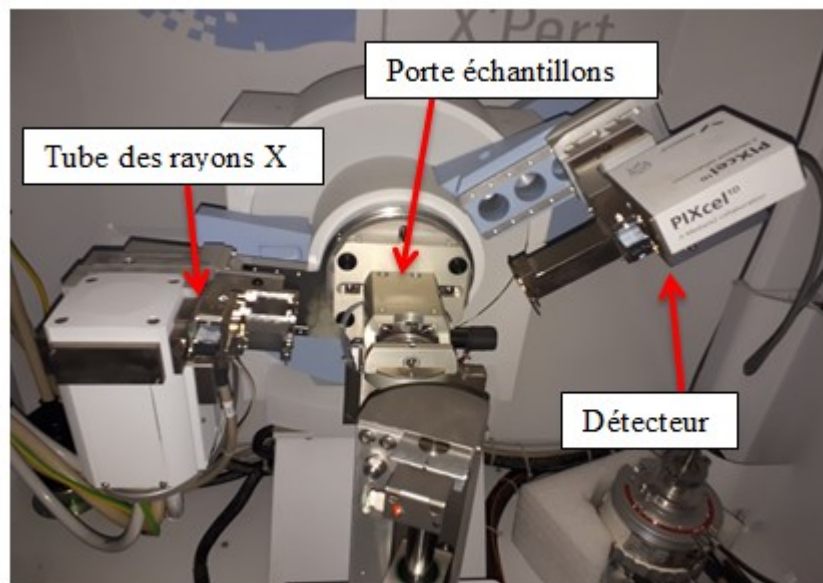


Figure 2.9: L'émetteur et le détecteur de rayons X.

Nous avons préparé 7 échantillons de poudres de l'alliage fer-al-v, ces sept échantillons ont différents temps de broyage et différents pourcentage du vanadium. La prise des échantillons (Figure 2.10) pour l'analyse se fait automatiquement par le diffractomètre.



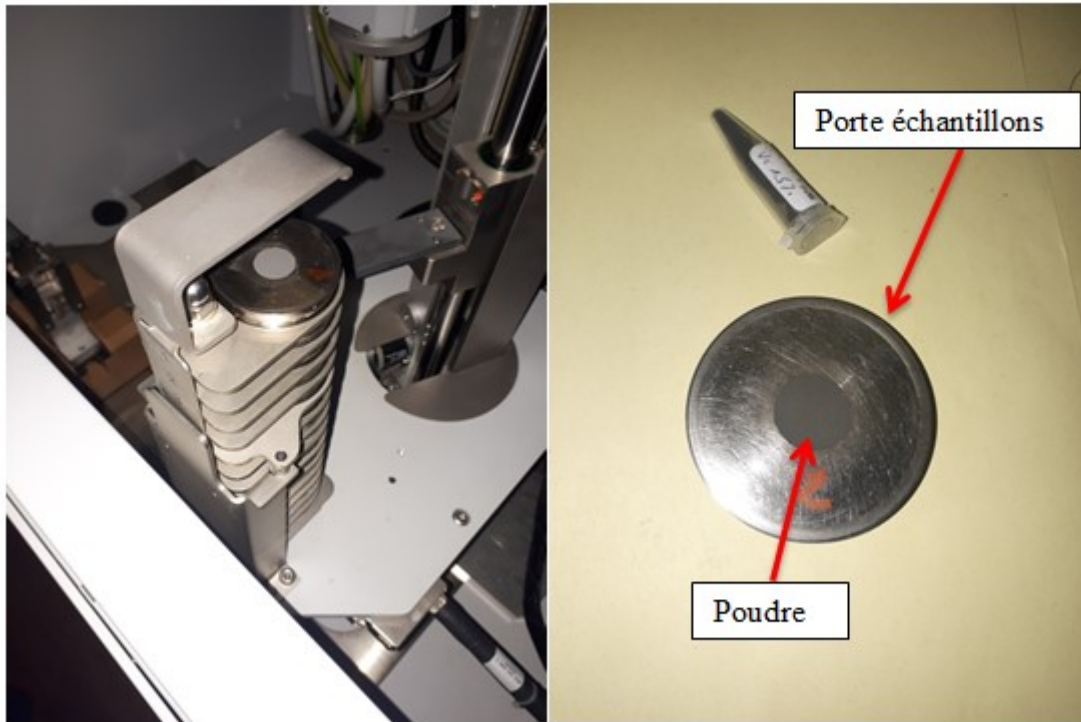


Figure 2.10: Préparation des échantillons pour la DRX.

### 2.2.2.2 Principe de la DRX

La diffraction des rayons X est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné [7].

Dans les solides, les atomes sont rangés sous forme de plans (*voir* Figure 2.11). Afin d'obtenir la distance entre ces plans, on utilise la relation de Bragg [9] :

$$n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta$$

Où :

$n$  : L'ordre de diffraction

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X

$d_{h,k,l}$  : Distance interréticulaire correspondante à une famille de plans désignés par les constantes de Miller.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X, appelé angle de Bragg

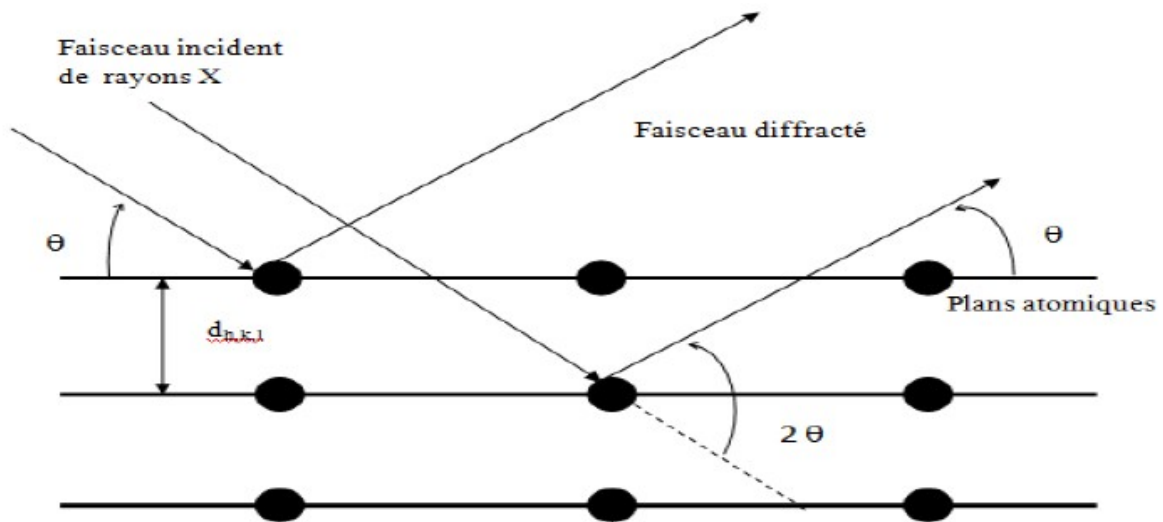


Figure 2.11: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires. [9]

Dans le cas d'une poudre, toutes les orientations cristallographiques sont statistiquement distribuées, c'est pourquoi toutes les familles de plans réticulaires sont diffractives. Ainsi, contrairement aux échantillons massifs dont les diffractogrammes peuvent présenter des extinctions de pics liées à des effets de texture, les diffractogrammes de poudres présentent tous les pics de diffraction associés à chaque famille de plans réticulaires.

### 2.2.2.3 Acquisition des données

Les diffractogrammes ont été obtenus par un diffractomètre Philips X'Pert avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA fonctionnant en géométrie horizontale dans une configuration de  $2\theta$ . Une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de  $0^\circ < 2\theta < 110^\circ$ , avec un pas angulaire de  $0.04^\circ$  pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part recueillir toutes les informations contenues dans la forme, largeur et le profil des raies.

Les données acquises sont des diffractogrammes de l'extension *XRD DATA FILE* (exemple sur la Figure 2.12) obtenus par le logiciel *DATA COLLECTOR* qui est lié au system *X'pert pro analytical*

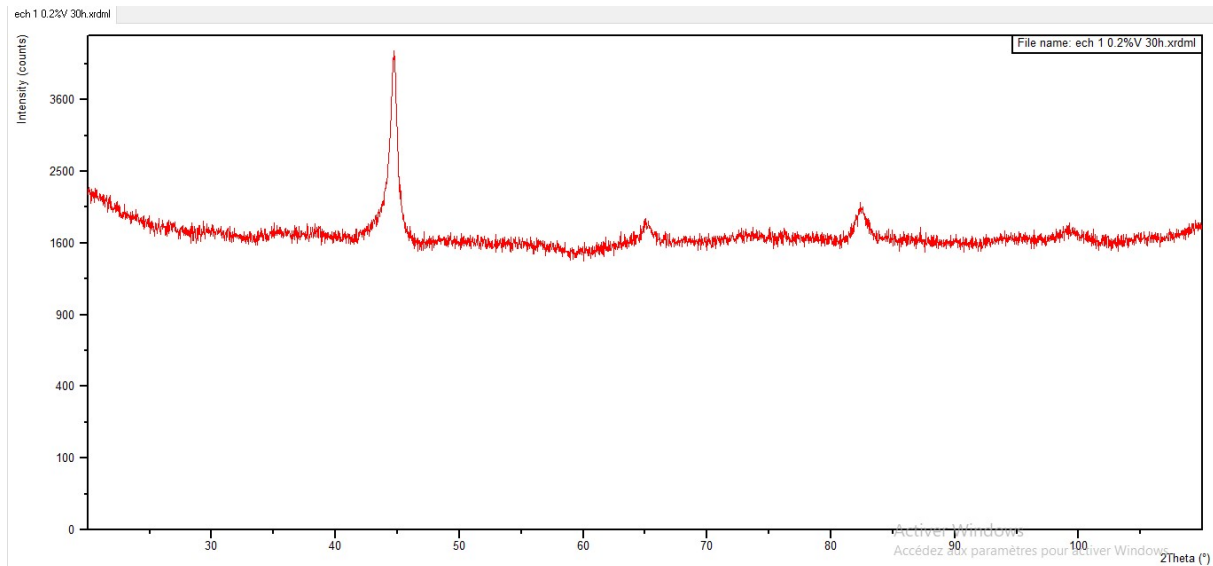


Figure 2.12: Diffractogramme d'un échantillon Fe-al-v de 30h de broyage.

#### 2.2.2.4 Effet de taille et de microdéformations

En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction, l'effet de taille et l'effet de distorsion.

##### ❖ L'effet de taille

Le premier, c'est l'élargissement des raies (voir figure 2.13) dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. En général la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale de la formule de Scherrer [9] en première approximation donnée ci-dessous. Cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur intégrale) est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente (D):

$$\beta = \frac{k\lambda}{D\cos\theta}$$

Avec :

$\beta$  : Taille moyenne de cristallite

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X,

D : diamètre de la cristallite,

$\theta$  : position du pic

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

Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction.

❖ L'effet de distorsion

La deuxième cause est l'effet de distorsion. Cet effet a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques,...

Ainsi leur présence se traduit quelle que soit son origine par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne  $\langle d \rangle$  entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les deux effets de taille et microdéformations provoquent un élargissement symétrique. L'observation d'une asymétrie aurait pour origine les conditions expérimentales (divergence axiale du faisceau, taille de la fente de détection,...). [9]

Sur la figure ci-dessous, nous montrons les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions.

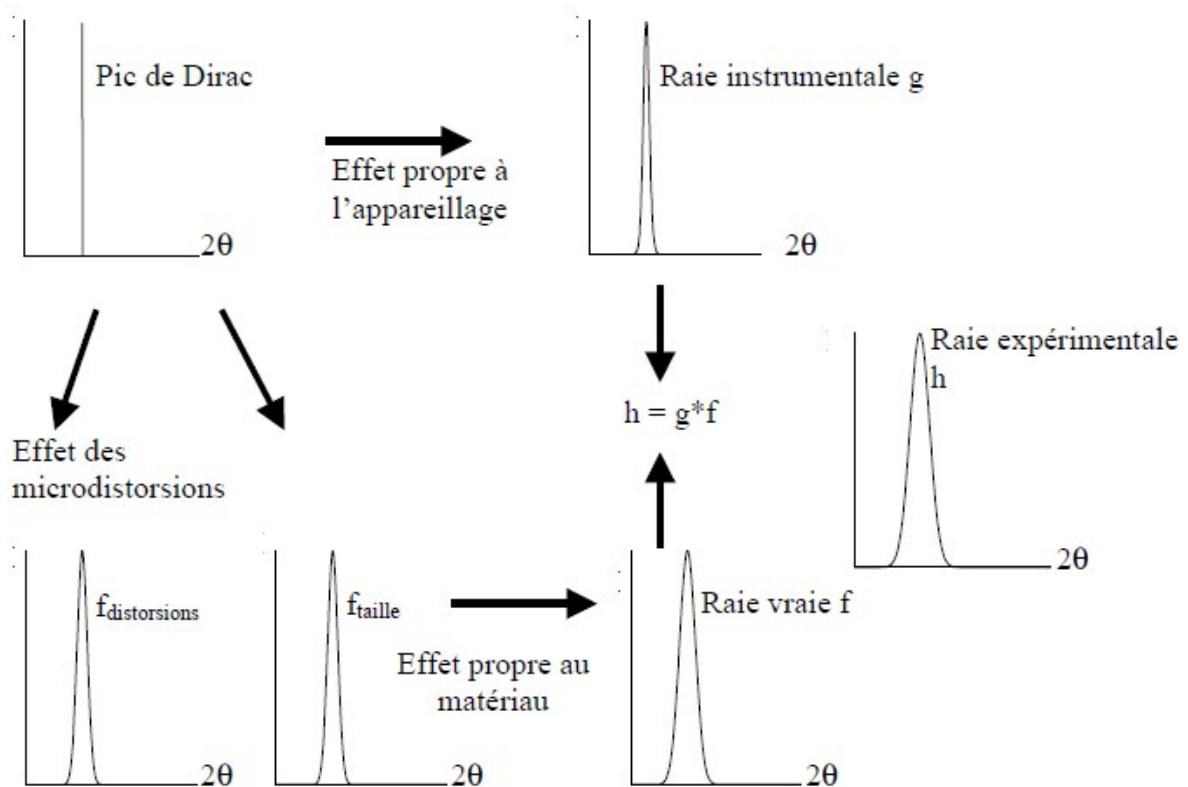


Figure 2.13: Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction. [10]

### 2.2.2.5 Les méthodes d'analyse

L'analyse d'un diagramme de poudre peut être réalisée à partir de plusieurs méthodes d'analyses, qui sont fonction du but recherché, de la résolution du diagramme et la connaissance a priori du matériau à étudier. Elles permettent de déduire la taille des cristallites et les microdéformations à partir de l'élargissement des pics de diffraction.

Pour analyser nos échantillons, nous avons basé sur deux méthodes, la méthode de Scherrer et la méthode de Williamson-Hall.

#### 2.2.2.5.1 Méthode de Scherrer

Parmi toutes ces méthodes existantes pour extraire les paramètres microstructurales à partir des pics de diffraction, la formule de Scherrer [6] (mentionnée sur la partie effet de taille), reste actuellement la plus utilisée.

L'équation de Scherrer est largement acceptée pour l'évolution des tailles des cristallites à l'échelle nanométrique bien qu'elle ne tienne pas compte de l'élargissement dû aux microdéformations [2].

#### **2.2.2.5.2 Méthode de Williamson-Hall**

La méthode de Williamson-Hall utilise les largeurs à mi-hauteur et les largeurs intégrales et permet une séparation des deux effets d'élargissements. Dans cette méthode, Williamson et Hall proposent de reporter les largeurs intégrales  $\beta$  des raies de diffraction en fonction de la variable  $s$  ( $s = 2\sin(\theta)/\lambda$ ), avec  $\beta = A/I_0$  ( $A$  étant l'aire comprise sous la raie et  $I_0$  l'intensité de la raie). L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites ( $K/\langle D_v \rangle$ ) et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux microdéformations ( $2\eta$ ) [3]. Cette méthode simple et rapide peut être utilisée quantitativement en première approximation en supposant que l'élargissement due aux tailles des cristallites et aux microdéformations.

#### **2.2.2.6 Identification des phases**

Les diffractogrammes obtenus sont purement expérimentaux. L'analyse de ces diffractogrammes est une simulation faite à l'aide de logiciel *HighScore Plus*. L'identification des composées présentes se fait par comparaison du diffractogramme simulé avec les diffractogrammes stockés dans la base de données de logiciel.

La procédure est la suivante :

- Détermination et soustraction de bruit de fond (background)
- Etape de recherche de pics (searchpeaks)
- Former le profil simulé des pics (fit profile)
- Etape du calcul (analysis) : rechercher les phases en éditant les restrictions où nous imposons les éléments élémentaires
- Superposition des fichiers trouvés sur le diffractogramme enregistré
- Validation des résultats

## 2.2.3 Etude de la micro-dureté

### 2.2.3.1 Principe

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration : un pénétrateur est appliqué sur la surface du matériau à tester avec une force pendant un temps donné. Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple à définir, les essais de dureté sont très utilisés en raison de leur simplicité et de leur caractère attractif. Leur résultat donne un aperçu synthétique des propriétés mécaniques du matériau testé.

Plusieurs types d'essais sont couramment utilisés, leur principe est le même ils ne diffèrent que par la forme du pénétrateur utilisé : essai Brinell, essai Rockwell, essai Shore et l'essai Vickers. Pour l'essai de micro-dureté de nos échantillons nous avons utilisé l'essai Vickers.

### 2.2.3.2 Procédure de la micro-dureté

Afin de voir l'effet du temps du broyage et du pourcentage du vanadium sur la micro-dureté de l'alliage  $(Fe_{72}Al_{28})_{100-x}V_x$ , nous avons suivi le processus suivant :

#### 2.2.3.2.1 Mise en forme de la poudre par compactage

Pour la micro-dureté des alliages élaborés, nous avons compacté 5 échantillons de poudres avec différent quantité du vanadium par une presse hydraulique (voir figure 2.14(a)). Il s'agit de mettre les poudres élaborées sous forme de pastilles (voir Figure 2.14(b)) de 1g et de 13mm de diamètre. La pression de compaction utilisée est 15 MPa et la durée de compaction est de 20 minutes pour chaque échantillon. Le choix de la pression et la durée de compaction est optimal et approuvé par des travaux effectués antérieurement.

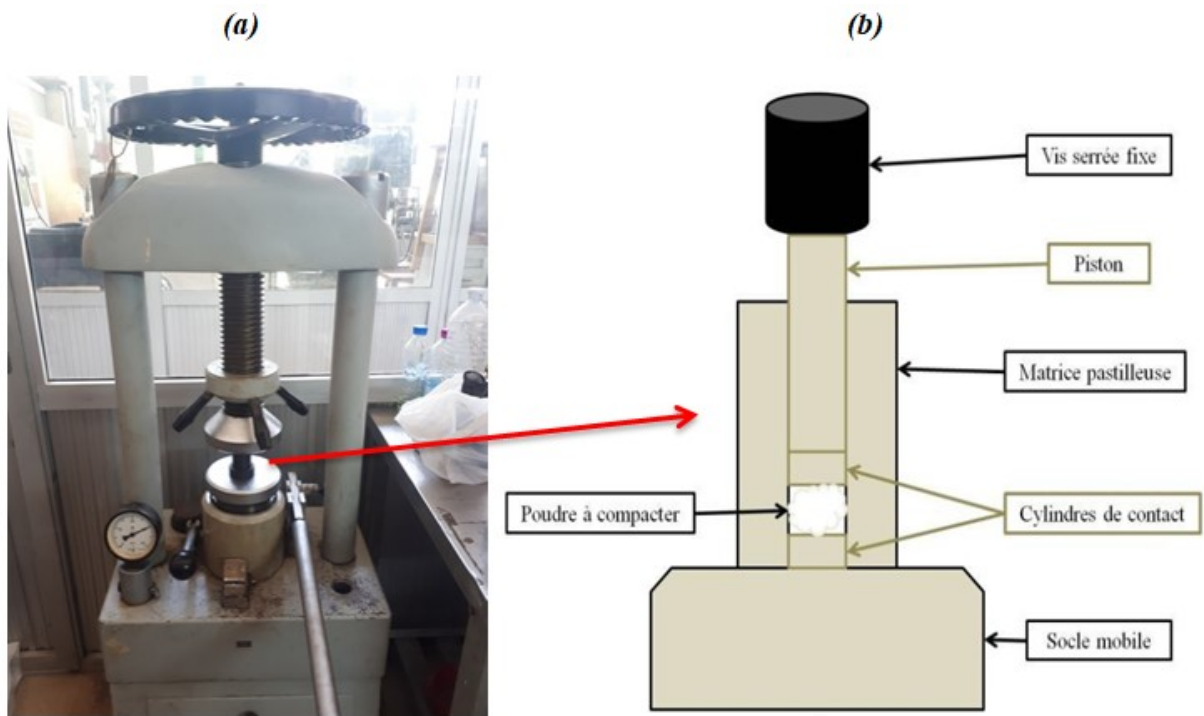


Figure 2.14: (a) : Presse hydraulique. (b) : Pastille pour la mise en forme de poudres.

#### 2.2.3.2.2 Essai de micro-dureté Vickers

Les essais ont été effectués à laboratoire LSGM de l'USTHB, le dispositif est un micro duromètre vickers (vickershardness tester) de marque Shimadzu HMV (voir Figure 2.15).

Le test de dureté Vickers est souvent considéré comme plus facile à utiliser que les autres essais de dureté, les calculs nécessaires sont indépendants de la taille du pénétrateur ; le même pénétrateur (un diamant pyramidal) peut être utilisé pour tous les matériaux indépendamment de leur dureté.



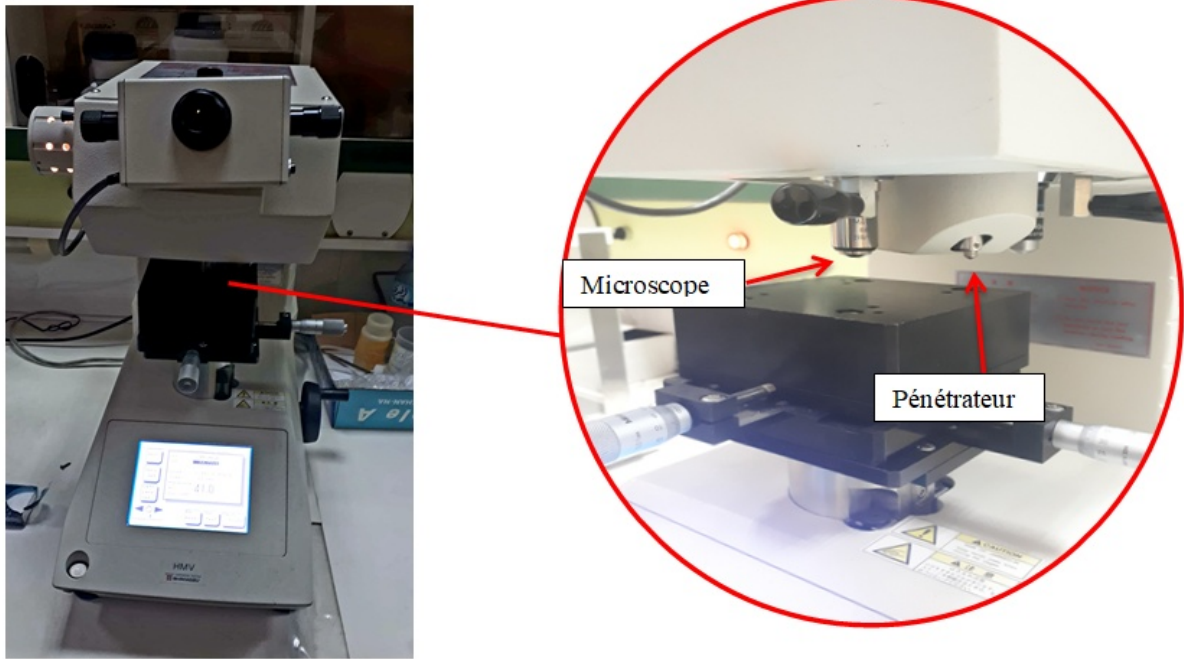


Figure 2.15: Micro-duromètre Shimadzu HMV.

Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carré et d'angle au sommet entre faces opposées égal à  $136^\circ$ . Nous avons appliqué une charge HV0.2 équivalente à 1.961 N, avec un temps d'application de charge de 15 secondes. Ces paramètres ont été choisis après plusieurs expériences sur un échantillon jusqu'à avoir une empreinte de pénétrateur (indenteur) apparente (voir Figure 2.16).

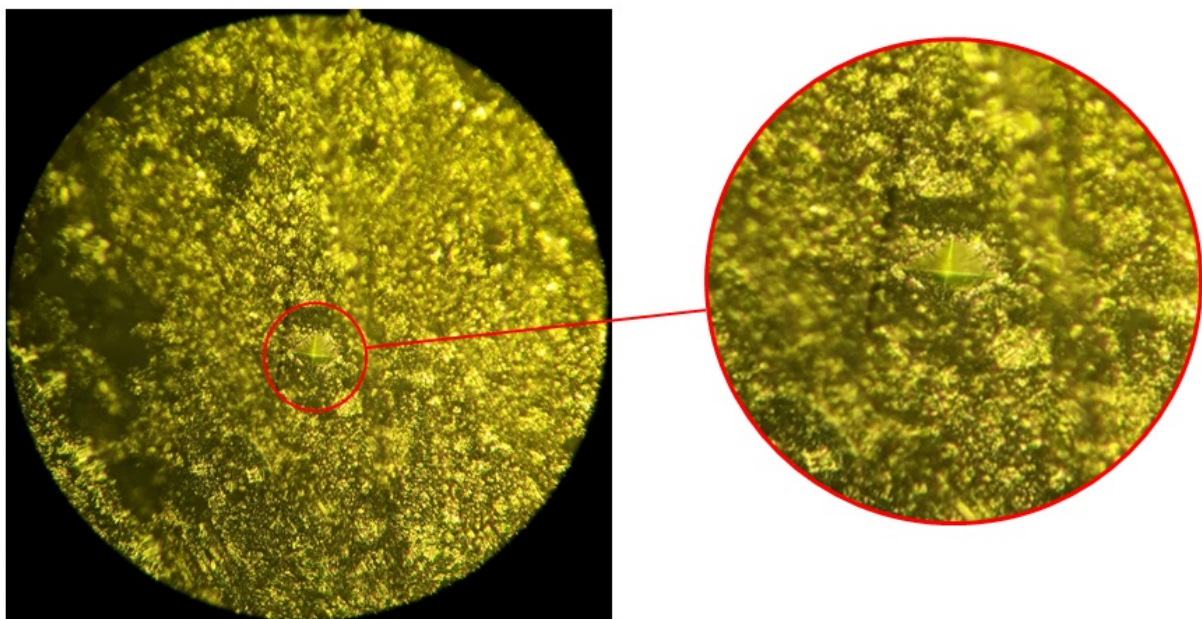


Figure 2.16: Empreinte laissée par l'indenteur d'un essai micro-dureté Vickers.

La dureté Vickers (HV) est calculée en effectuant une mesure optique des longueurs des deux diagonales de l’empreinte du pénétrateur  $d_1$  et  $d_2$  (voir figure 2.17). On obtient la valeur  $d$  en effectuant la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ . C'est  $d$  qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. Les mesures sont converties en HV au moyen de la formule suivante :

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

$F$  : charge appliquée en Newton

$d$  : la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ , les longueurs des deux diagonales de l’empreinte

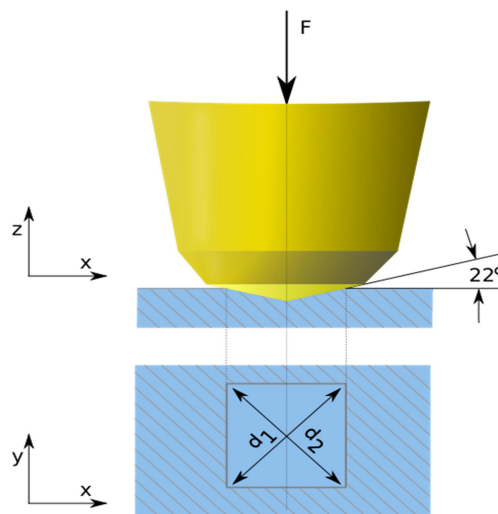


Figure 2.17: Principe de micro-dureté.

## *Références bibliographiques de chapitre 2*

---

- [1] N. Boukherroub, thèse de doctorat, université MhaledBougara, Boumerdes, 2015.
- [2] A. Chebli, thèse de doctorat, université de Badji Mokhtar Annaba, 2016.
- [3] université en ligne [uel.unisciel.fr](http://uel.unisciel.fr)
- [4] Ivan Grinberg, ouvrage, L'aluminium : un si léger métal, 2003.
- [5] site internet [www.kle.cz](http://www.kle.cz)
- [6] M. Grafoute, thèse doctorat, université de Maine, 2004.
- [7] S. Colin, G. Le Caer, T Girot, les nanomatériaux, journal de physique, 2002.
- [8] site internet [www.retsch.fr](http://www.retsch.fr)
- [9] S. Lamrani, magister, université MhaledBougara, Boumerdes, 2011.
- [10] Popa Florin, thèse de doctorat, université de Grenoble, 2008.
- [11] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 2004.
- [12] Eric Gaffet, nanomatériaux et nanochimie, collection Echelles 2006.
- [13] T. Zaza, mémoire de magister, université Es-Sénia d'Oran.
- [14] H. Mechri, thèses de doctorat, USTHB, 2017.
- [15] S. Bergheul. Contribution à l'étude des nanocomposites à base de Fer Elaboration et Caractérisation. Thèse Doctorat, Université de Blida, 2006

# **Chapitre 3**

## **Résultats et discussions**

# Chapitre 3 : Résultats et discussions

---

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux du mélange FeAlV obtenu par mécanosynthèse. Pour étudier l'évolution structurale, microstructurale, les phénomènes d'inter-diffusion entre les trois éléments ainsi que la formation des alliages. Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés mécaniques obtenues suite à des essais de micro-dureté dans un micro-duromètre Shimadzu seront aussi présentées.

## 3.1 Etude de la série d'alliage $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$ en fonction du temps de broyage

### 3.1.1 Analyse par microscope électronique à balayage

L'analyse de morphologie des poudres a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL, JSM-6830 disponible au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA).

L'évolution morphologique de nos échantillons a été observée en deux modes de détection : électrons secondaires et électrons rétrodiffusés.

#### ➤ Mode de détection des électrons secondaires

Les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase [6].

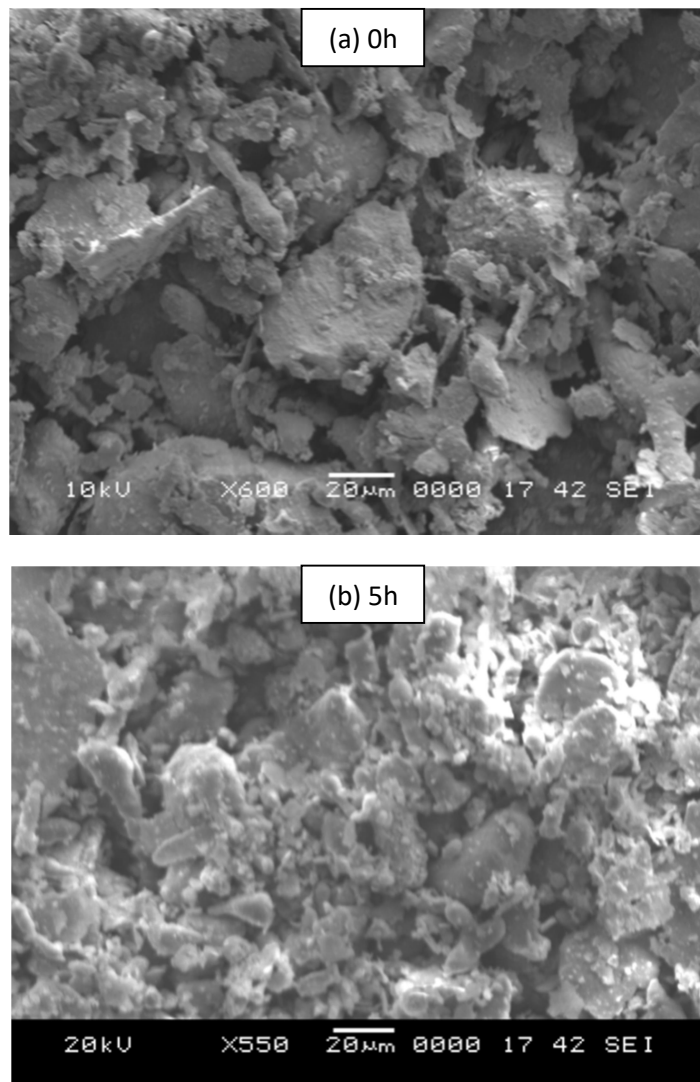
La Figure 3.1 illustre l'évolution morphologique des poudres en fonction du temps de broyage. Avant broyage (0h), La Figure 3.1(a) montre des particules de taille micrométrique variant entre quelques micromètres et 100  $\mu\text{m}$ . La forme dominante de ces particules est sphérique avec une morphologie hétérogène.

A partir de 5 heures de broyage, la morphologie est toujours hétérogène (Figure 3.1(b)), plus le temps de broyage augmente, plus l'affinement des particules continue. Les

changements de la morphologie des particules sont le résultat des phénomènes répétés de fracture et de soudage à froid.

Au bout de 15 h de broyage, la Figure 3.1(c) révèle des phénomènes d'agglomération qui apparaissent, ceci indique qu'à ce stade de broyage, le phénomène de soudage à froid est prépondérant.

Après 30 h de broyage, La morphologie des particules s'homogénéise progressivement. L'existence de fines particules, qui sont majoritaires, et quelques-unes plus ou moins grosses (voir Figure 3.1(d)), résulte de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage [4], ceci indique que l'équilibre entre ces deux processus est difficile à atteindre pour 30 h de broyage.



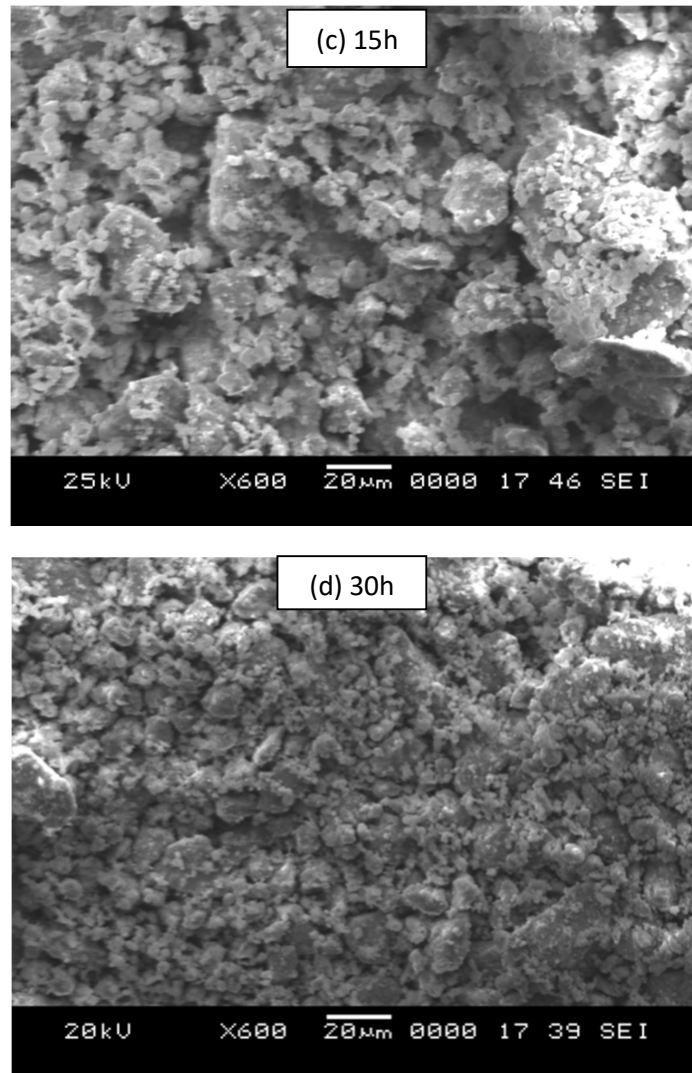


Figure 3.1: Micrographies MEB des poudres  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$  en fonction du temps de broyage observées en mode électrons secondaires.

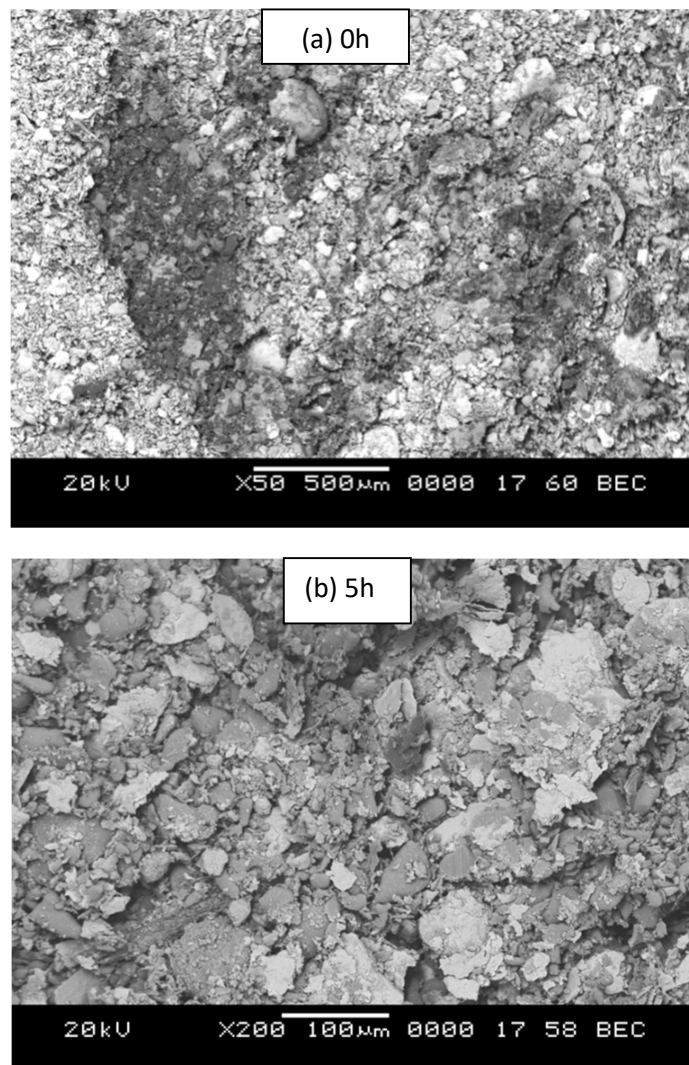
➤ **Mode de détection des électrons rétrodiffusés**

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase [6].

La *Figure 3.2* montre l'évolution des phases en fonction du temps de broyage, avant broyage, en observant la Figure 3.2(a) on peut voir la présence des 3 éléments, le fer qui

apparaît avec un signal intense (clair) car il est plus lourd, le vanadium moins intense et l'aluminium qui apparaît avec un signal plus faible (sombre).

Lors d'une collision bille-poudre-bille ou bille-poudre-paroi de la jarre, les particules ductiles peuvent être déformées plastiquement ; aplaties, soudées, fracturées, ressoudés entre eux. Les sévères déformations plastiques engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels et linéaires, conduisent à un échange permanent de matières entre les particules [7]. A partir de 5 h de broyage jusqu'à 30 h on peut visualiser cet échange de matière par la formation de solution solide FeAl apparue légèrement sur les micrographies de 5h de broyage et plus claire sur les micrographies de 15h et 30h de broyage (voir Figure 3.2 (a,b,c))





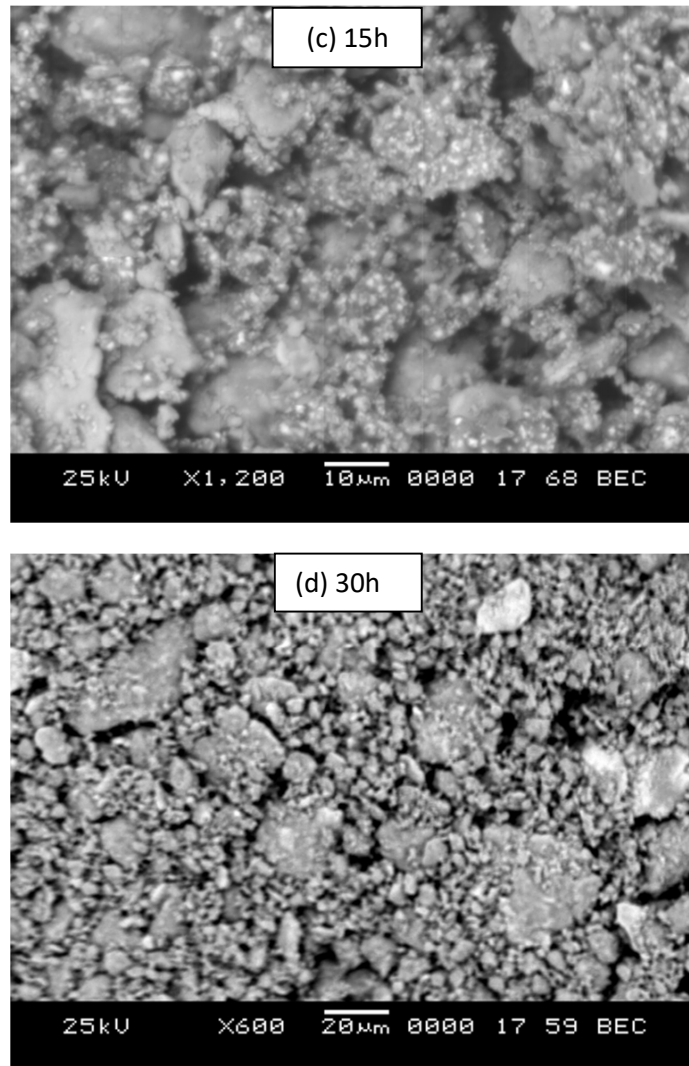


Figure 3.2: Micrographies MEB des poudres  $Fe_{72}Al_{23}V_5$  en fonction du temps de broyage observées en mode électrons rétrodiffusés.

### 3.1.2 Etude par diffraction des rayons X et évolution structurale des poudres broyées

Nous avons suivi la formation de l'alliage  $Fe_{72}Al_{23}V_5$  par la diffraction des rayons X pendant quatre durée différentes de broyage mécanique (0h, 5h, 15h, 30h) afin d'étudier la structure de la poudre élaborée.

La cristallinité des poudres  $Fe_{72}Al_{23}V_5$ , l'identification des phases, le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux moyen des microdéformations ont été déterminés après dépouillement des spectres DRX en utilisant le logiciel d'analyse cristallographique X'Pert HighScore plus et logiciel d'analyse de données et de graphes Origin.

### 3.1.2.1 Procédure d'identification des phases

- **Détermination de bruit de fond (background)**

Pour le traitement des diffractogrammes, le premier pas à suivre est de déterminer le bruit de fond, son élimination affecte la position et la forme des pics, donc la définition de ce bruit est très importante. Le logiciel recommande 25 pour « Granularity » et 4 pour « bending factor », en acceptant ces paramètres, une ligne verte apparaît sur le diffractogramme qui représente les données expérimentales (Figure 3.3). Nous pouvons ajuster sur ces valeurs pour avoir un bon recouvrement, mais ils donnent déjà un bon résultat. Le plus important est que ces valeurs soient les mêmes pour tous les échantillons analysés afin de pouvoir effectuer des comparaisons ; en effet, ces valeurs peuvent influencer le calcul de la taille des cristallites.

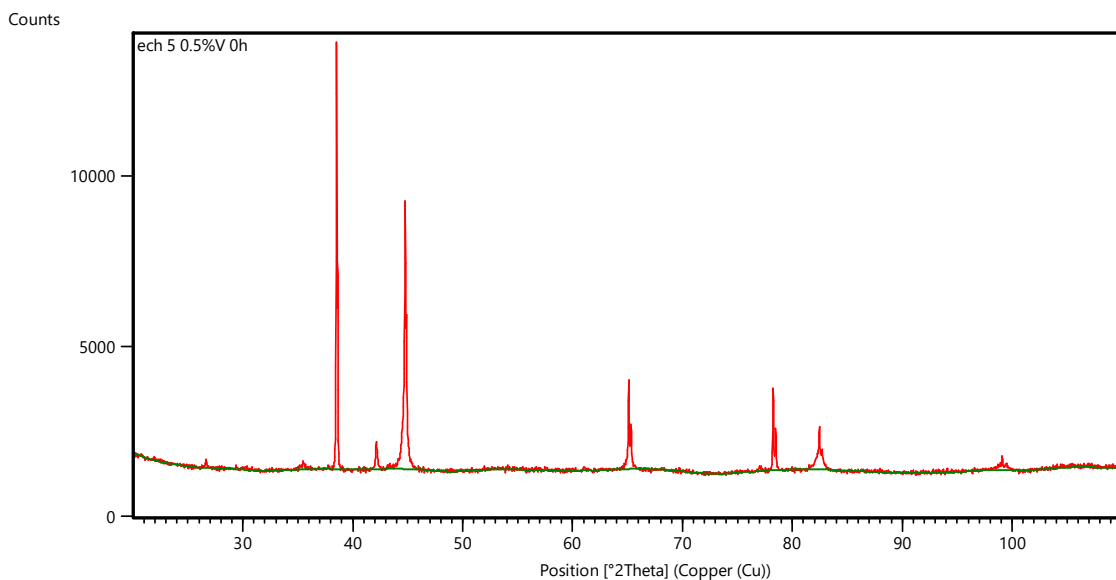


Figure 3.3 : Détermination du bruit de fond.

- **Etape de recherche de pics (searchpeaks)**

Cet étape permet de déterminer la position, estimer la largeur et l'intensité des pics du diffractogramme. Afin d'obtenir des pics réels nous avons plusieurs paramètres à établir (voir Figure 3.4 (a)). Nous avons choisi la méthode « minimum de la dérivée seconde ». Les valeurs par défaut donnent de bons résultats pour la plupart des diffractogrammes.

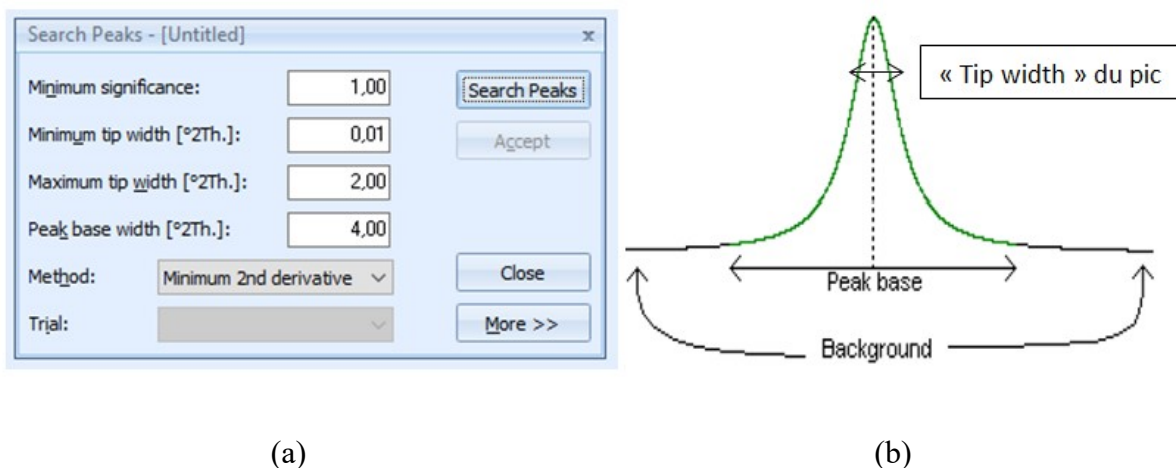


Figure 3.4: Les paramètres établis pour la recherche des pics. (b) : Représentation schématique d'un pic [1]

Notons ici que le terme « Significance » du pic qui apparaît sur la fenêtre « searchpeaks » représente la surface de la dérivée seconde (voir Figure 3.4 (a)). (Avec une basse valeur de « significance » le pic peut être réel ou du bruit)

Le terme « Tipwidth » est la distance entre les points d'inflexion du pic, « pic base width » est la largeur de la base du pic où sa valeur doit être nécessairement supérieure à la valeur de « maximum tip width » (voir Figure 3.4 (b)).

En cliquant sur « searchpeaks », une ligne bleue apparaît sur le diffractogramme, qui représente le diffractogramme calculé (voir Figure 3.5). Une étape de vérification suit cette procédure, cette étape permet de voir si chaque pic identifié en haut du graphique correspond bien à un pic sur le spectre et que tous les pics ont été pris en compte et identifiés.

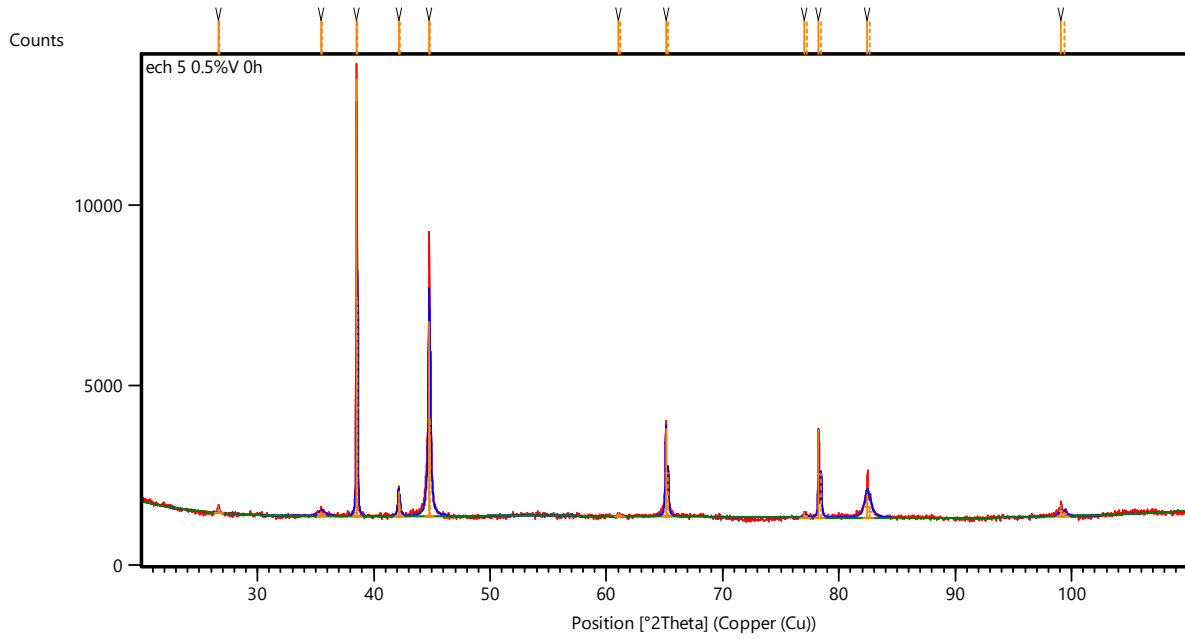
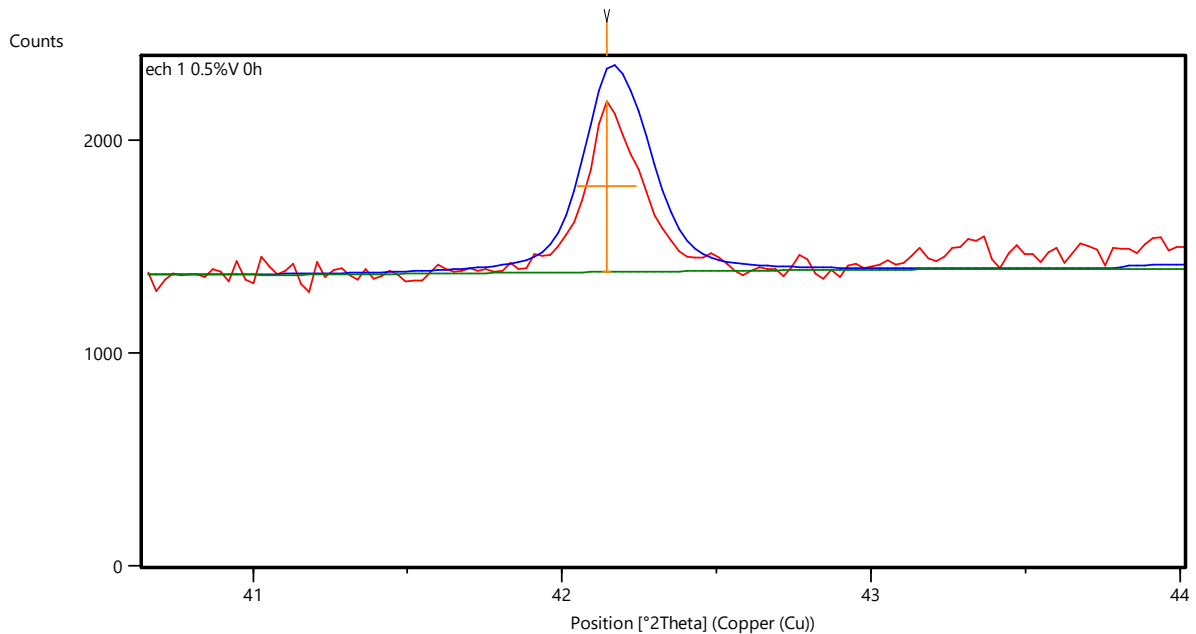


Figure 3.5: Le diffractogramme calculé après la recherche des pics

- **Former le profil simulé des pics (fit profile)**

En sélectionnant « fit profil » la ligne bleue superpose la ligne rouge du diffractogramme expérimental, on répète cette opération plusieurs fois jusqu'à ce que cette superposition soit parfaite. Un exemple du rapprochement entre les deux profils (expérimental et simulé) est illustré sur la Figure 3.6



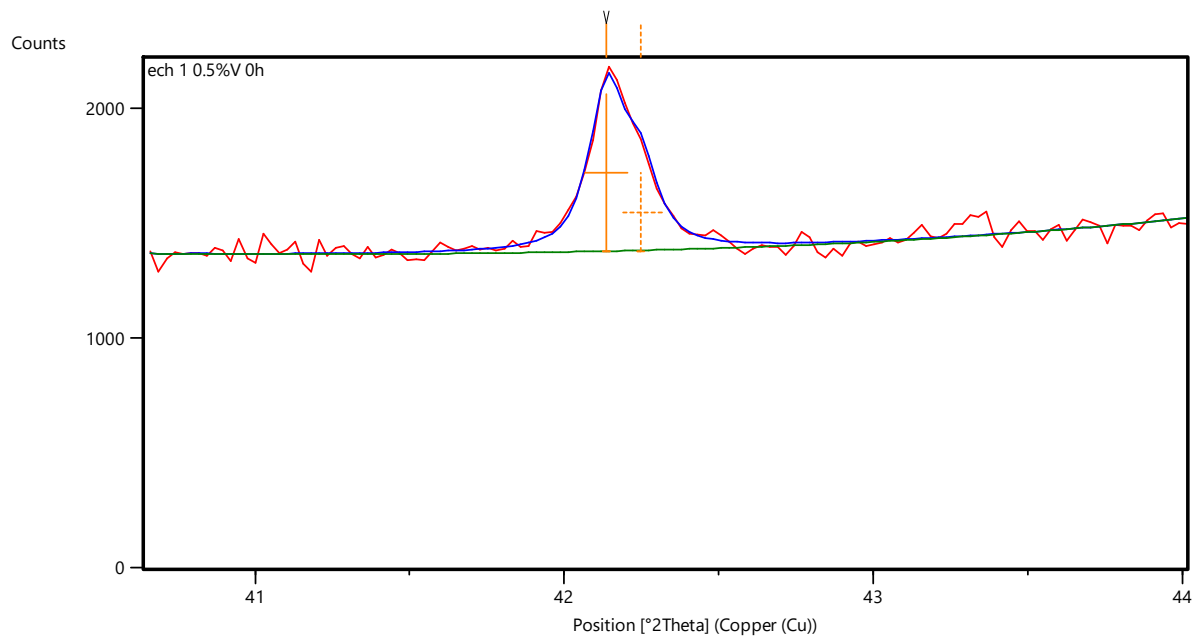


Figure 3.6: le rapprochement entre les deux profils par la fonction « fit profile ».

- **Identification des phases**

La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base de données (search), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible dans le diffractogramme (match) ; on parle donc de search/match pour désigner cette procédure.

Nous recherchons les phases en éditant les restrictions où nous imposons des éléments élémentaires dans le tableau périodique (voir Figure 3.7), car plusieurs phases très différents pouvant avoir des pics très proches. Pour notre étude nous avons sélectionné : le fer, l'aluminium, vanadium et l'oxygène (en cas d'oxydation)

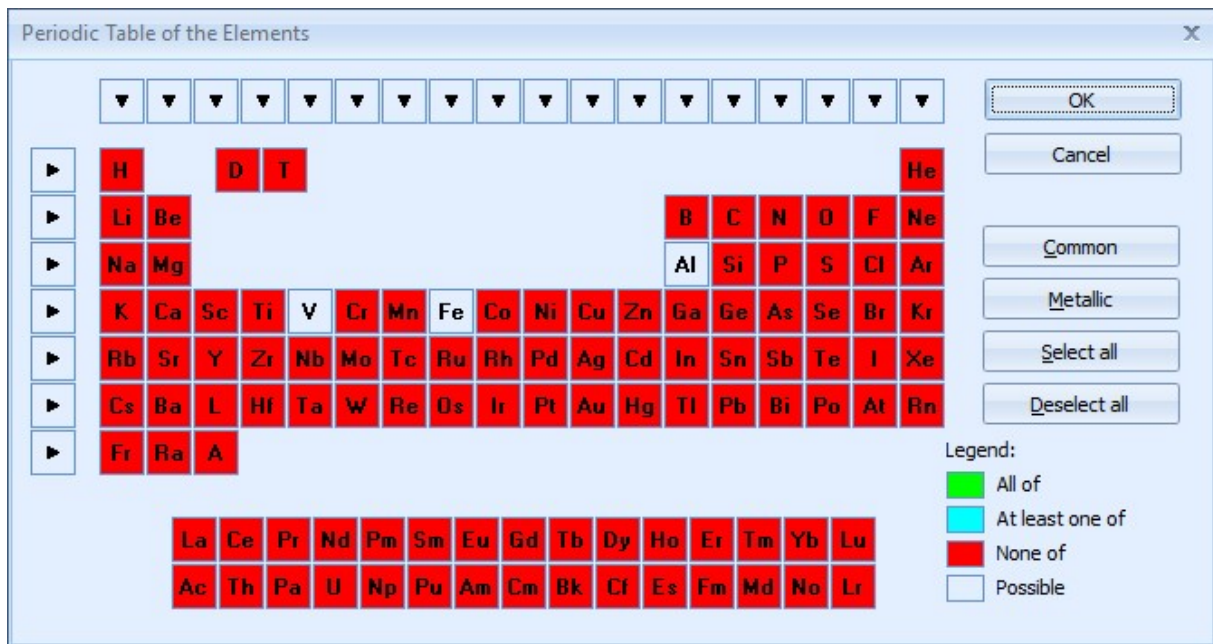


Figure 3.7: Le tableau périodique qui permet le choix des éléments probables

Après le choix des éléments probables, Le diagramme mesuré sur l'échantillon est comparé à toutes les fiches de la base des données, on obtient une liste des phases possibles. Par identification des pics entre les phases possibles et le diffractogramme on pourra déterminer les phases présentes.

Pour l'alliage  $Fe_{72}Al_{23}V_5$  nous avons déterminé toutes les phases présentes avant le broyage, et après le broyage pendant 3 durées différentes.

### 3.1.2.2 Les phases présentes dans l'alliage $Fe_{72}Al_{28}V_5$ et leur évolution

Sur la Figure 3.8 nous avons superposé les diffractogrammes DRX de  $Fe_{72}Al_{23}V_5$  (0h, 5h, 15h, 30h) pour avoir une bonne observation de l'évolution des pics et des phases obtenues.

Nous constatons tout d'abord l'apparition de nouvelles phases ; FeAl, AlV et des traces d'oxyde de fer et d'aluminium. Ces dernières ont été identifiées en faisant références aux fichiers inclus dans logiciel X'PertHighScore Plus.

Ensuite, on peut voir clairement une diminution progressive de l'intensité des différents pics en fonction du temps du broyage, cette baisse en profils des raies prouve l'impact du broyage sur les poudres

Nous remarquons aussi l'élargissement des pics au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, indiquant une diminution continue de la taille des grains et une introduction des contraintes internes. [2]

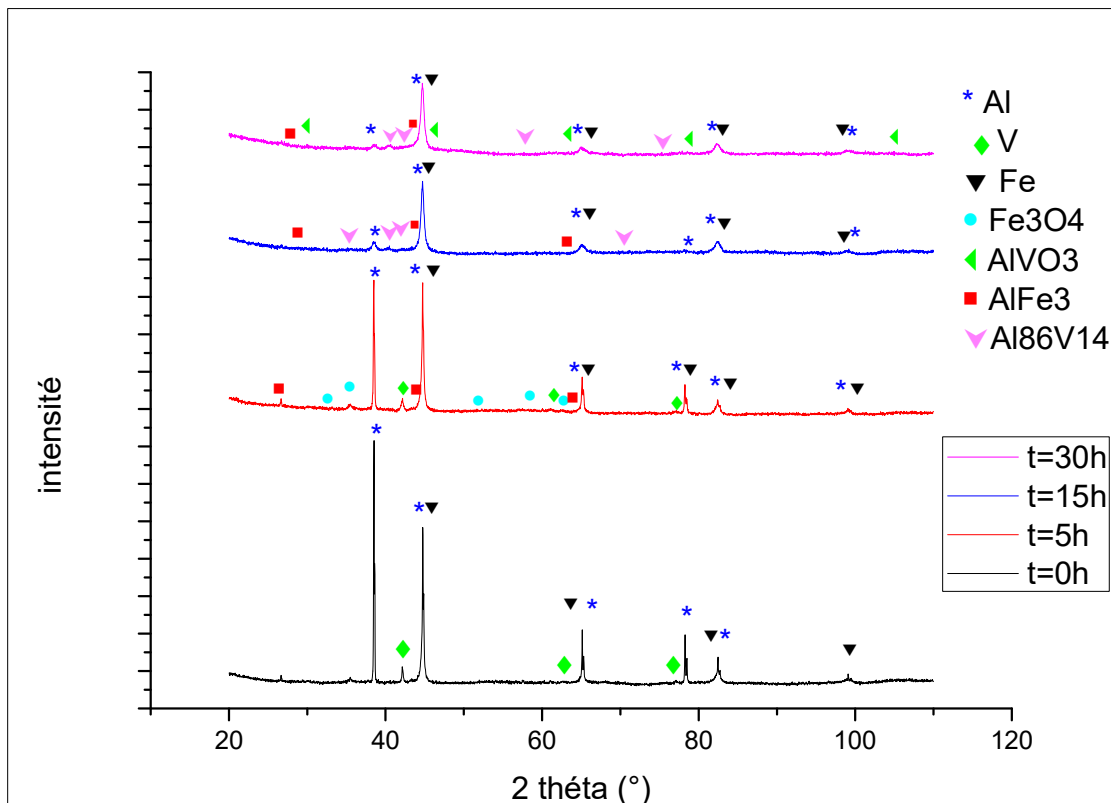


Figure 3.8: Diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage.

- **$Fe_{72}Al_{23}V_5$  avant broyage (0h)**

Après l'identification des phases présentes dans l'échantillon avant broyage (0h), nous observons tous les pics de diffraction du Fer de structure cubique centrée 'cc' de position  $2\theta = 45,068^\circ, 65,186^\circ, 82,352^\circ, 99,401^\circ$ . Les pics d'Aluminium de structure cubique à faces centrées 'cfc' de position  $2\theta = 38,488^\circ, 44,740^\circ, 65,126^\circ, 78,266^\circ, 82,476^\circ$ . Et ceux du Vanadium de structure cubique centrée 'cc' de position  $2\theta = 42,142^\circ, 61,121^\circ, 77,030^\circ$  (voir Figure 3.9).

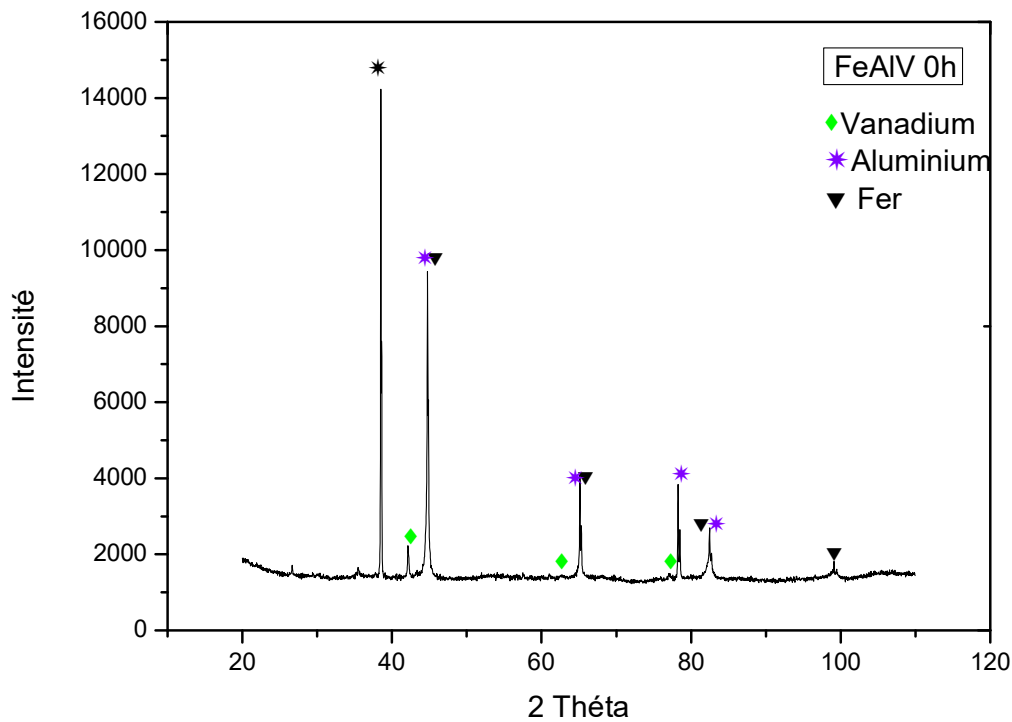


Figure 3.9: Diffractogramme des poudres avant broyage (0h).

- **$\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$  Après 5h de broyage**

Après 5 heures de broyage, l'analyse du diffractogramme illustré sur la Figure 3.10 montre l'évolution des pics, nous observons la formation d'une nouvelle phase  $\text{AlFe}_3$ , l'intensité du pic principale d'aluminium (111) ( $2\theta = 38,47^\circ$ ) a diminué, on peut expliquer cette diminution par le début de la dissolution de l'aluminium dans le fer pour former la solution solide  $\text{FeAl}$ . Ensuite, on constate un léger élargissement des pics et notamment le pic principale du fer (110) ( $2\theta = 44,66^\circ$ ) due à la diminution de la taille des cristallites.

Nous observons aussi des pics de faible intensité apparaissent correspondants à la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cette phase est due à une légère oxydation du fer.

A ce stade de broyage les pics relative à l'aluminium, au vanadium et au fer sont encore présents



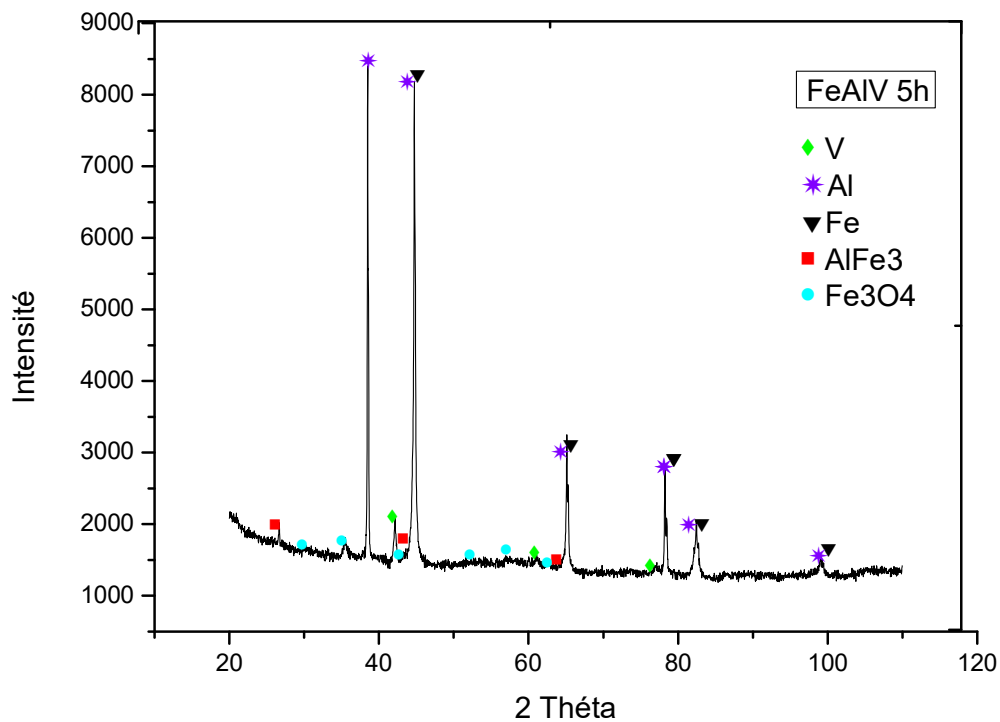


Figure 3.10: Diffractogramme des poudres  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$  obtenu après 5h de broyage.

- $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$  Après 15h de broyage

Le diffractogramme illustré dans la Figure 3.11 révèle la formation d'une nouvelle phase (AlV) après une durée de broyage de 15 heures, nous remarquons que les pics du vanadium disparaissent complètement, ceci prouve que le vanadium a bien été mis en solution avec l'aluminium donnant lieu à la formation de cette phase.

La figure montre également que les pics sont encore en diminution par rapport aux pics obtenus auparavant, ceci apparait clairement sur le pic principal de l'aluminium (111) ( $2\theta=38,472^\circ$ ) et le pic principal du fer (110) ( $2\theta=44,663^\circ$ ), cette diminution traduit la dissolution continue de l'aluminium dans la matrice du fer en formant la phase FeAl.

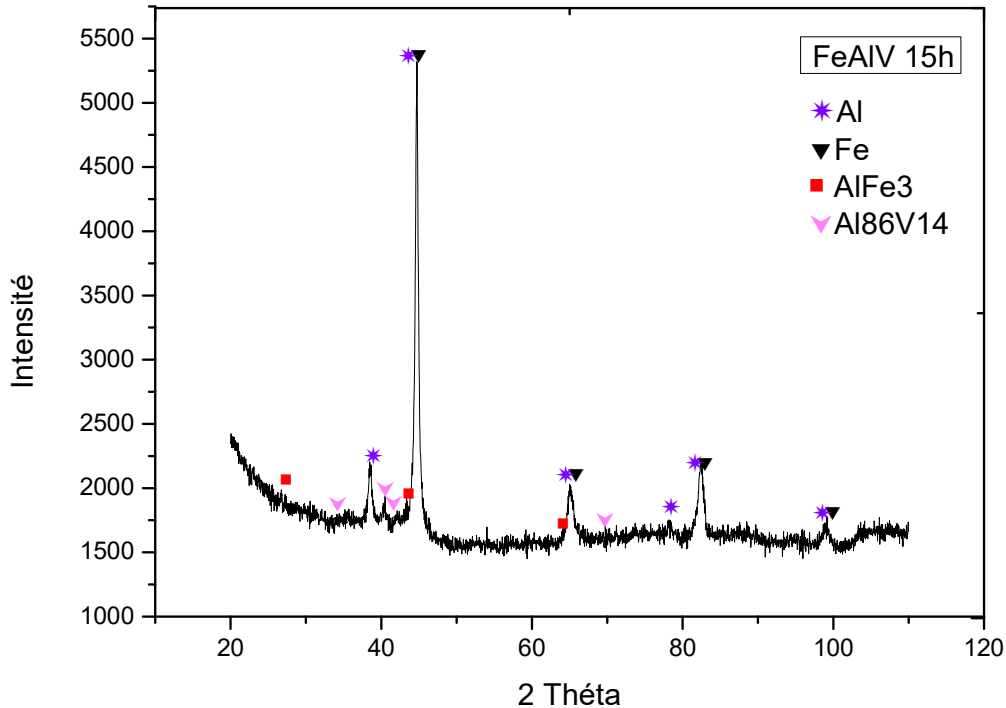


Figure 3.11: Diffractogramme des poudres  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}\text{V}_5$  obtenu après 15h de broyage.

- $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}\text{V}_5$  Après 30h de broyage

Après 30 heures de broyage (voir Figure 3.12), on peut voir que l'intensité des pics continue à décroître, un élargissement au niveau des bases des pics est aussi observé. Ceci est dû à la diminution de la taille des grains. Des pics de faible intensité apparaissent aussi à ce niveau, l'identification des phases montre que ces pics sont dus à l'oxydation de la phase AlIV. La contamination des poudres avec l'oxygène est un paramètre très difficilement contrôlable, il peut intervenir lors du stockage de la poudre ou pendant le processus d'analyse.

D'autre part, nous ne remarquons pas une différence considérable entre l'évolution des pics des diffractogrammes de 30 heures de broyage et de 15 heures. L'homogénéisation de l'alliage n'est pas atteinte, nous constatons toujours la présence des phases du fer et d'aluminium dans le mélange alors que les atomes du vanadium sont dessous complètement. Pour une quantité massique du vanadium de 5% (0,5g) dans le cas de l'alliage  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$ , la formation de la solution solide FeAlIV nécessite un temps du broyage plus élevé ou

réajustement des paramètres du broyage. Néanmoins nous avons réussi, à ce stade, à obtenir et à identifier les phases FeAl et AlV qui sont difficilement synthétisées par les méthodes conventionnelles.

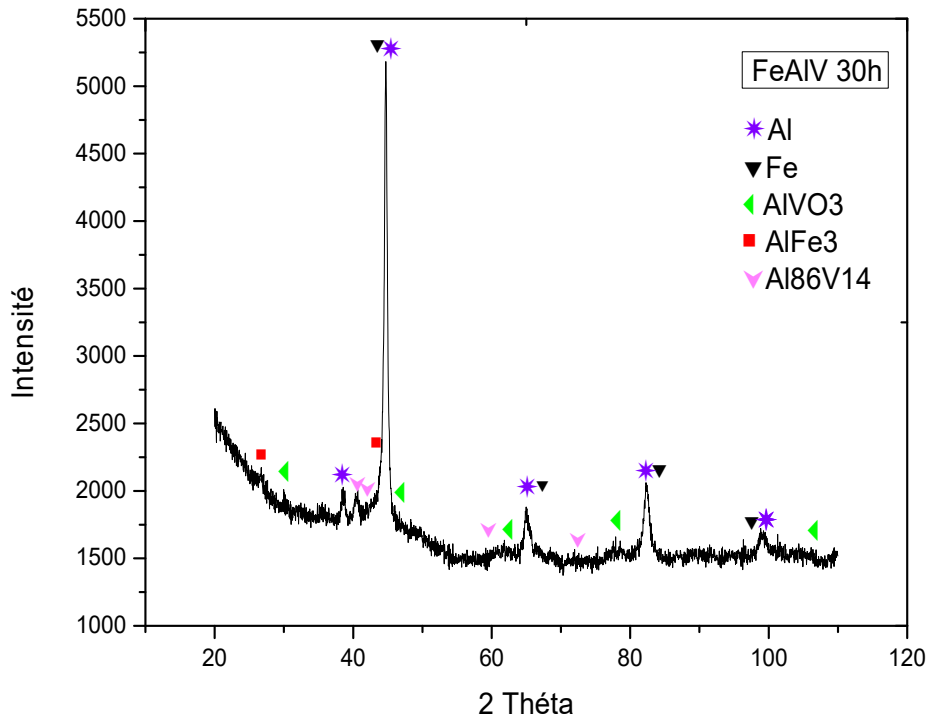


Figure 3.12: Diffractogramme des poudres  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}\text{V}_5$  obtenu après 30h de broyage.

### 3.1.3 Evolution du paramètre de maille et des paramètres microstructuraux

#### 3.1.3.1 Evolution du paramètre de maille

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

$$a = d_{h,k,l} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Avec :

$a$  : paramètre de maille

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

h, k et l : indices de Miller

Pour suivre l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps du broyage, nous avons considéré le pic le plus intense du fer avant et après broyage.

L'évolution du paramètre de maille est montrée sur la Figure 3.13

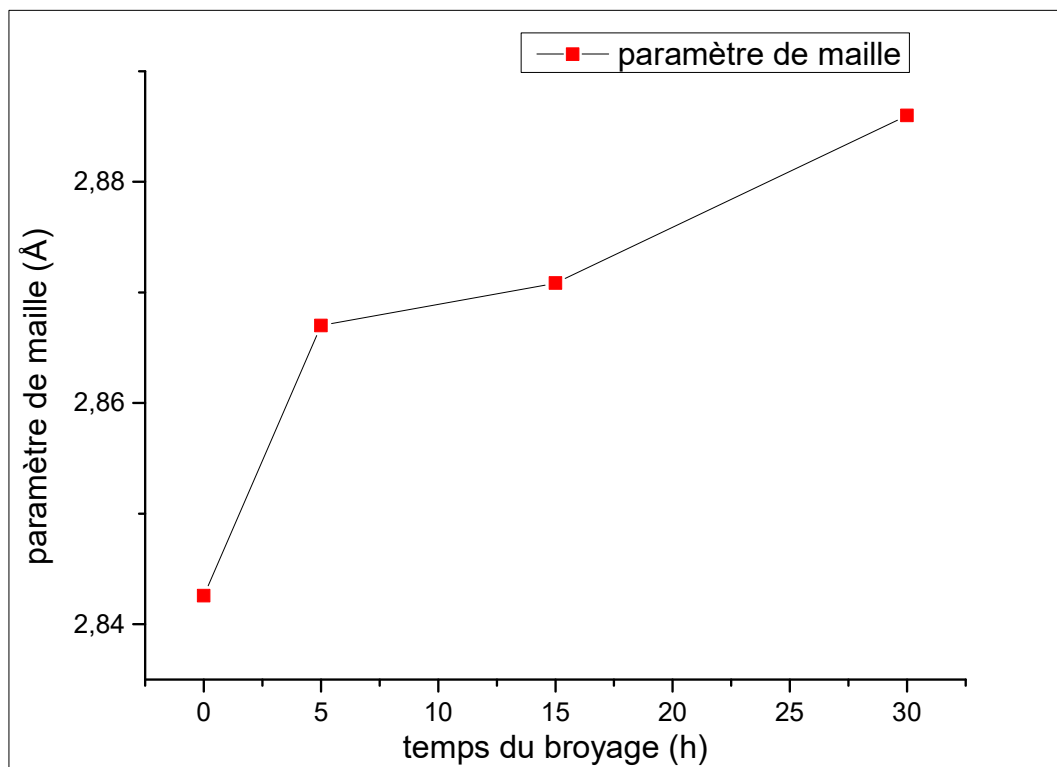


Figure 3.13: L'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.

Le paramètre de maille augmente en fonction du temps du broyage, sa valeur passe de 2,842569 Å avant broyage à 2,886 Å après 30 heures de broyage. Cette augmentation du paramètre de maille est attribuée à la formation de la solution solide FeAl, compte tenu le rayon atomique d'aluminium ( $r=143$  nm), plus grand que celui du fer ( $r=124$  nm) [4]. L'accroissement du paramètre de maille est traduit sur les diffractogrammes par un décalage des pics de diffraction (110) vers les petits angles comme la montre la Figure 3.14

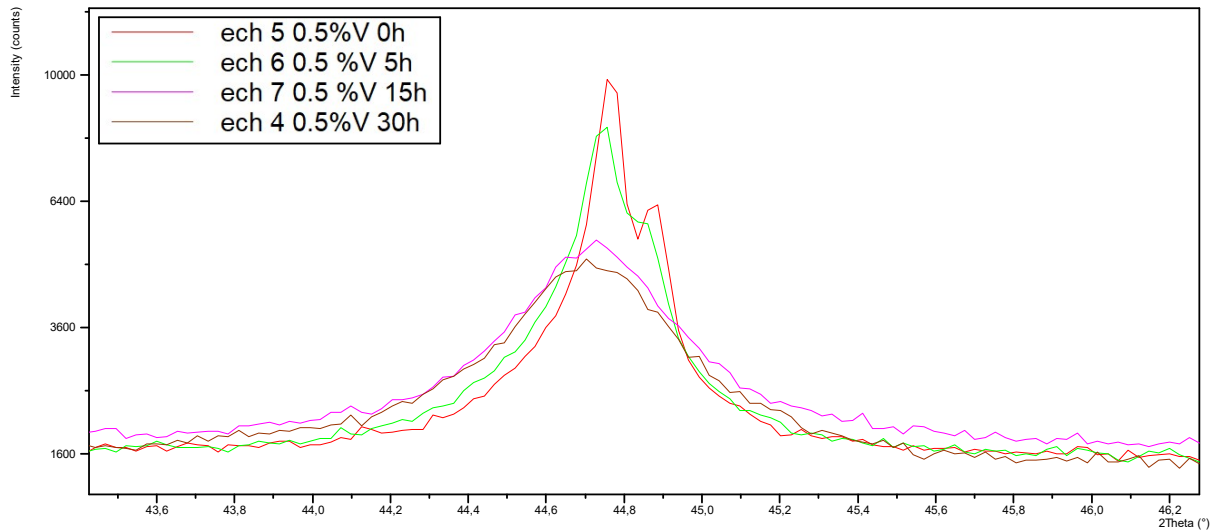


Figure 3.14: Décalage des pics de différentes durées de broyage (110) vers les petits angles.

### 3.1.3.2 Evolution de la taille des cristallites et du taux moyen de microdéformation

La taille des cristallites a été calculée par deux méthodes, la méthode de Scherrer et la méthode de Williamson-Hall décrites dans le **chapitre II**.

Nous avons utilisé le logiciel Origin pour extraire les positions des pics (2 Thêta) et les largeurs à mi-hauteur (FWHM)

#### ➤ *Méthode de Scherrer*

La taille des cristallites, D (nm), a été calculée à l'aide de la formule de Scherrer [3]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec :

$\beta$  : Taille moyenne de cristallite

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X

D : diamètre de la cristallite

$\theta$  : position du pic

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

La Figure 3.15 représente l'évolution de la taille des cristallites (nm) en fonction du temps du broyage. Il est bien claire que la valeur de la taille moyenne des cristallites, décroît avec l'augmentation du temps du broyage, cette valeur diminue de 50,53nm pour la phase de fer jusqu'à 18,27nm, et de 106,96 nm pour la phase d'aluminium jusqu'à 5,21 nm.

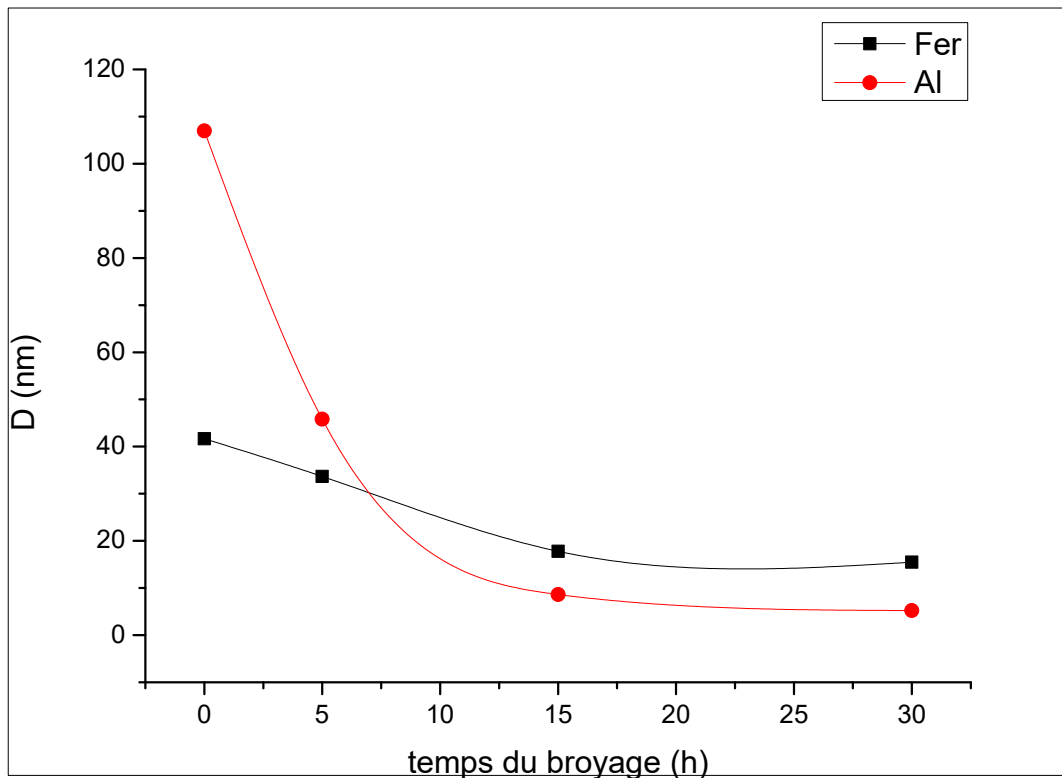


Figure 3.15: Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage calculée par la méthode de Scherrer.

➤ Méthode de Williamson-Hall

Nous avons adopté la méthode de Williamson-Hall pour calculer la taille des cristallites  $\langle D \rangle$  (nm) et la déformation de réseau  $\langle \varepsilon \rangle$  (%), cette méthode peut être utilisée en supposant que l'élargissement des pics dû aux tailles des cristallites et aux microdéformations. Il suffit de tracer  $\beta * \cos(\theta) = f(4\sin(\theta))$  pour les pics les plus intenses (voir Figure 3.16) pour obtenir directement le taux de microdéformation à partir de la pente (*slope*) et la taille moyenne des cristallites à partir de l'intersection avec  $(\beta * \cos(\theta))$ .

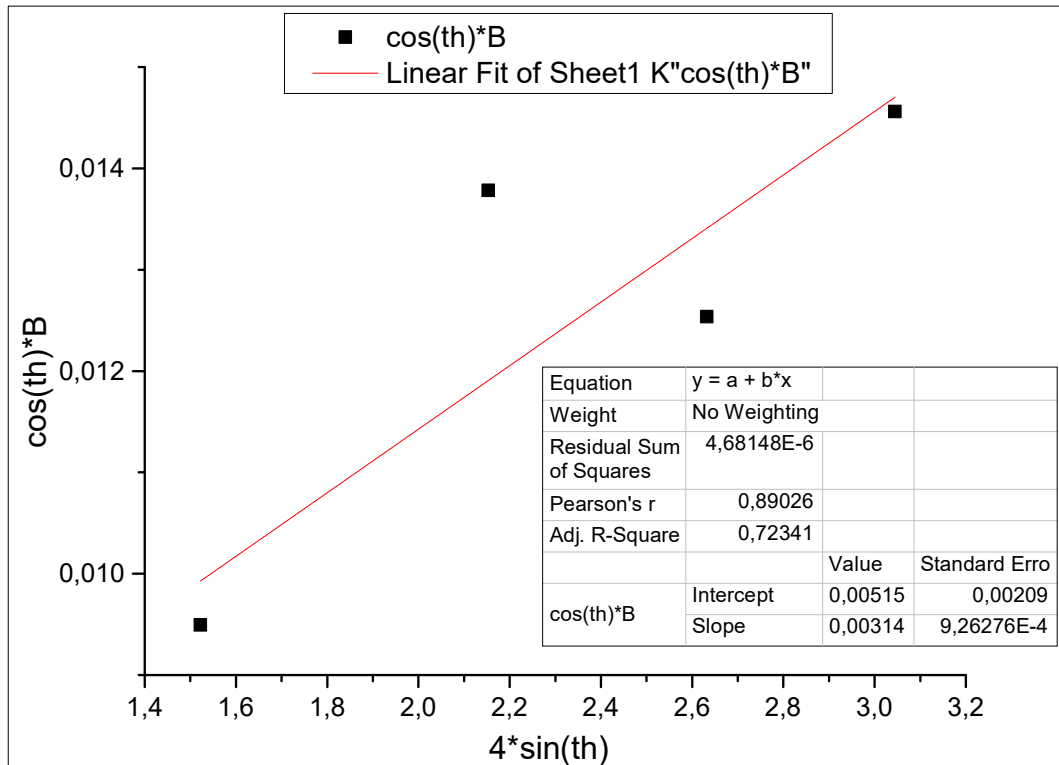


Figure 3.16: Diagramme de Williamson-Hall obtenu pour le composé  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}\text{V}_5$  après 15 heures de broyage.

La Figure 3.17 montre la taille moyenne des cristallites,  $\langle D \rangle$  (nm), et le taux moyen de microdéformation,  $\langle \varepsilon \rangle$  (%), de la phase majoritaire (le fer) en fonction de temps de broyage, Les dimensions moyennes de la taille des cristallites diminuent de 52,63 à 18,52 nm après 30 heures de broyage, ces valeurs sont très proches à celles trouvées par la méthode de Scherrer.

Le taux des microdéformations de réseau aussi diminue avec le temps de broyage de 0,368% jusqu'à 0,267% selon la méthode de Williamson-hall.

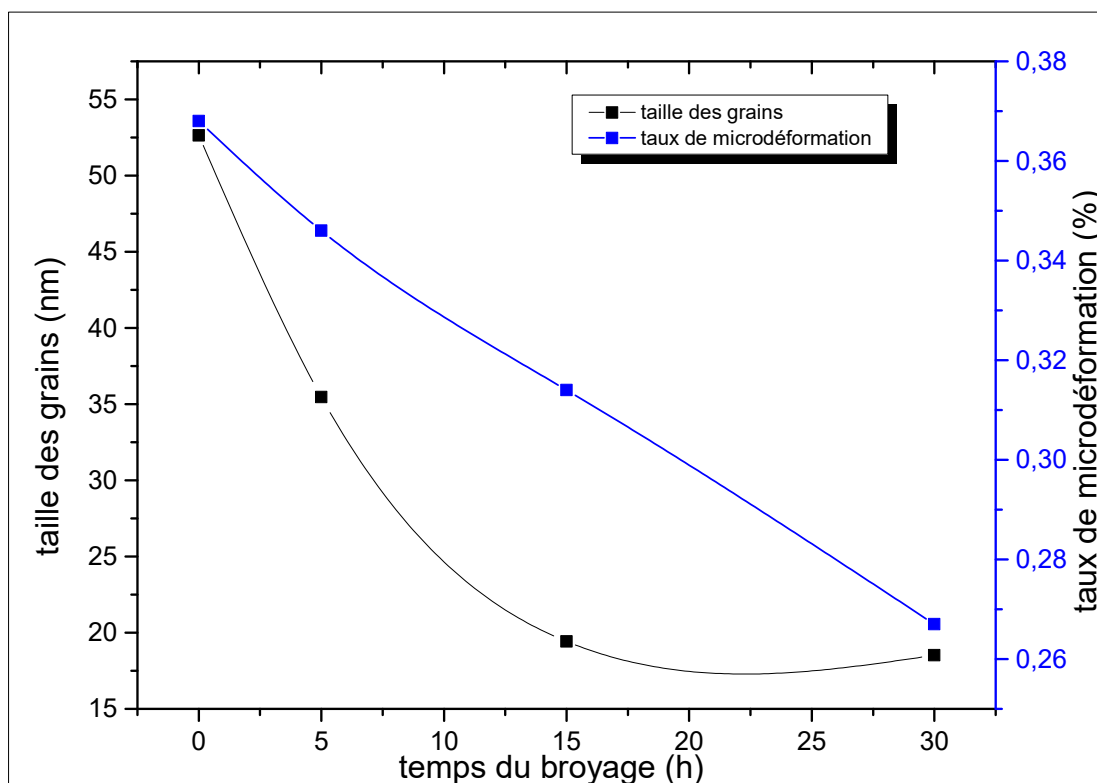


Figure 3.17: La taille des cristallites et le taux de microdéformation de la phase majoritaire en fonction de temps de broyage calculée par la méthode de Williamson-Hall.

Le tableau 3.1 présente les paramètres microstructuraux de la phase majoritaire, les valeurs de la taille des cristallites obtenues par la méthode de Williamson-Hall suivent la même tendance que celles obtenues par la méthode de Scherrer [3], mais sont légèrement plus grandes à cause de la prise en compte des microdéformations dans les calculs.

durée de broyage	Scherrer	Williamson-Hall	
	taille des cristallites (nm)	microdéformation (%)	
0H	50,53	52,63	0,368
5H	33,66	35,46	0,346
15H	22,01	19,42	0,314
30H	18,27	18,52	0,267

Tableau 3.1: Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations en fonction de la durée de broyage.



### 3.1.4 Les essais de micro-dureté

Plus un métal est constitué de grains fins, plus il est dur, Au sein d'un métal classique, il existe des dislocations, qui sont des défauts de structure unissant les agrégats. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans les nanomatériaux, la fraction de dislocation est très faible par rapport à la fraction des joints des grains. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante [4]. Les résultats montrés sur la Figure 3.18 révèlent l'augmentation des valeurs HV0.2 en fonction du temps du broyage, en effet, la micro-dureté Vickers de l'alliage nanostructuré  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{23}\text{V}_5$  accroît de 45 pour une taille des cristallites du fer de 50 nm (0h de broyage) jusqu'à 299 pour une taille de 18 nm (30h de broyage). La diminution de la taille des grains se traduit par une augmentation de la contrainte minimale  $\sigma$  nécessaire pour déformer plastiquement un matériau. Cette augmentation suit une loi expérimentale bien connue sous le nom de la loi de Hall Petch [5] :

$$\sigma = \sigma_0 + KD^{-1/2}$$

Où  $\sigma_0$  et  $K$  sont des constantes dépendant du matériau et  $D$  est la taille des grains. La contrainte de déformation plastique  $\sigma$  augmente au fur et à mesure de la diminution de la taille des grains, ce qui entraîne, une augmentation considérable de la micro-dureté du matériau avec le temps de broyage.

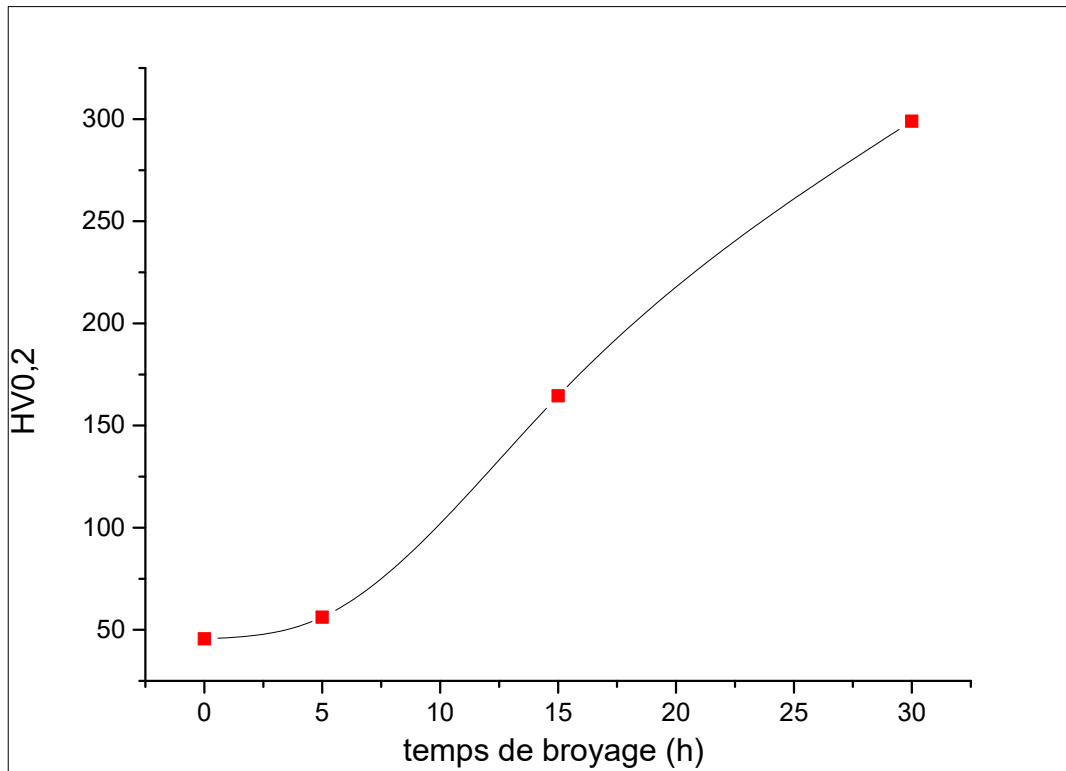


Figure 3.18: Evolution de la micro-dureté vickers des poudres en fonction du temps du broyage.

### 3. 2Etude des propriétés structurales, microstructurales et mécaniques des alliages $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{(28-x)}\text{V}_x$ en fonction de la variation de vanadium

#### 3.2.1 Identification des phases :

La formation de l'alliage AlFeV en fonction du pourcentage de Vanadium a été suivie par diffraction des rayons X (DRX). Avec cette technique de caractérisation, on peut suivre et vérifier la structure de l'alliage et l'évolution des pics pendant le broyage.

La figure 3.19 représente l'identification de phase pour les échantillons après 30 heures de broyage pour 2% 5% 10% 15% de Vanadium.

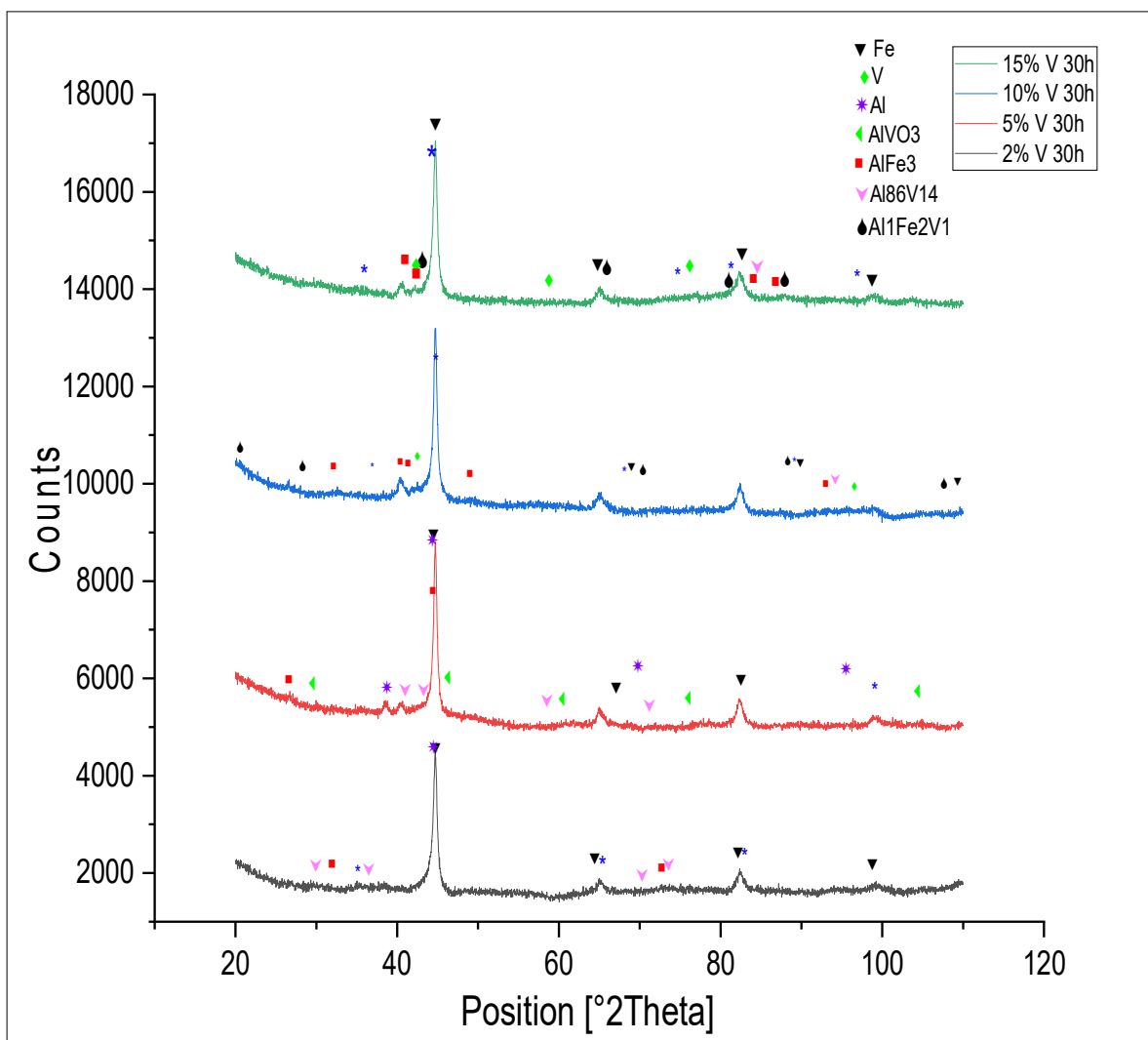


Figure 3.19: Les diagrammes des rayons X des poudres de 2% 5% 10% 15% de Vanadium respectivement après 30 heures de broyage avec identification de phase

La formation de la phase  $\text{AlFeV}$  est observée dans les poudres :  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{18}\text{V}_{10}$  et  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{13}\text{V}_{15}$ , cette solution solide est obtenue en introduisant 10% de vanadium dans le mélange des poudres ou plus, on remarque toujours l'existence du fer, d'aluminium et du vanadium en état pur, après 30 heures de broyage la solution solide totale n'est pas encore obtenue.

- $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{V}_2$  Après 30h de broyage

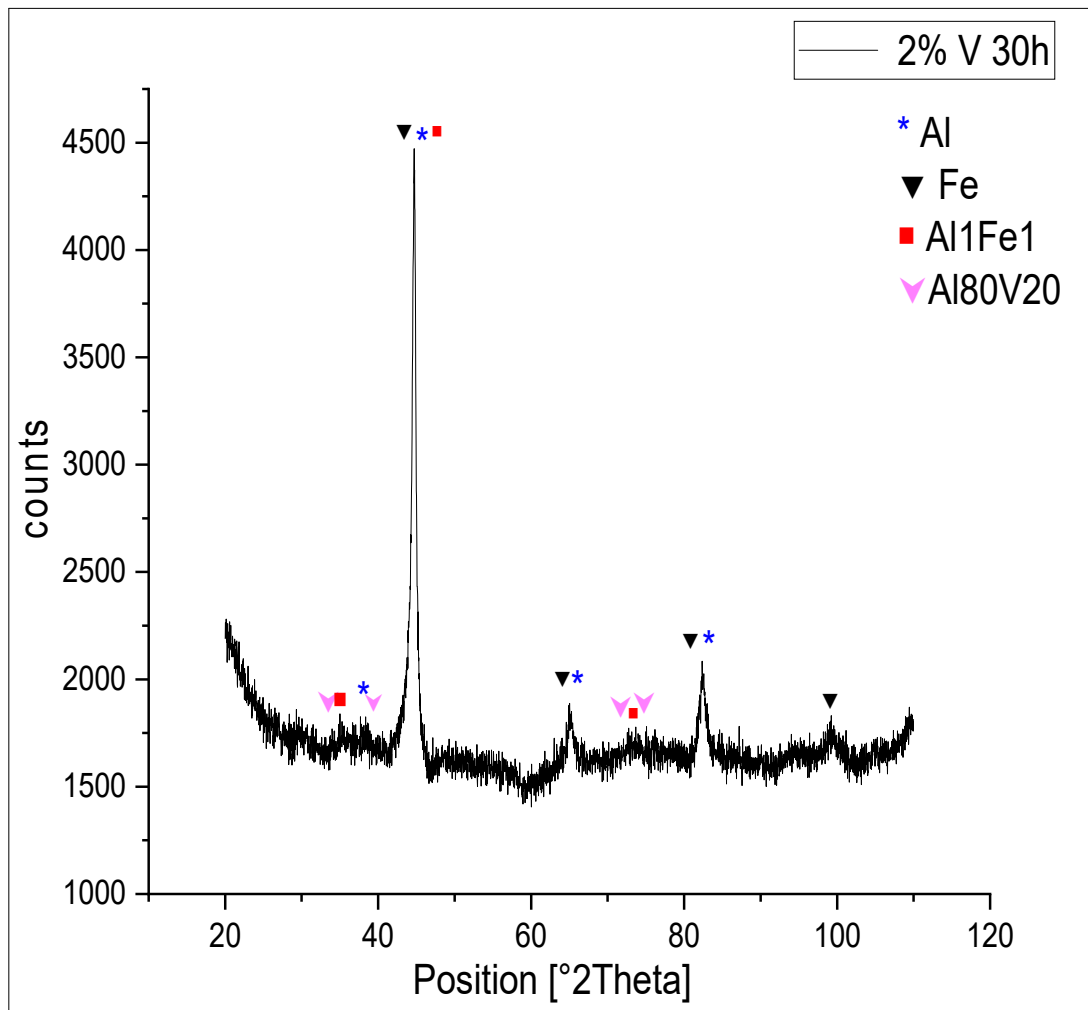


Figure 3.20: Le diagramme des rayons X de poudre de 0.2% de Vanadium après 30 heures de broyage avec identification des phases.

L'analyse de diffractogramme de la poudre avec 2% de vanadium broyée pendant 30 heures révèle l'existence de 4 phases, les phases de l'aluminium pur et de fer pur sont

toujours présentent, ce qui signifie qu'on a pas encore atteints la formation la solution solide totale du fer aluminium, la formation de la solution solide AlFe est retardée par le vanadium, le vanadium entre en solution solide avec l'aluminium construisant la phase AlV car l'énergie de formation de la solution solide aluminium vanadium est plus faible que pour le cas de fer vanadium.

- **Fe<sub>72</sub>Al<sub>23</sub>V<sub>5</sub> Après 30h de broyage**

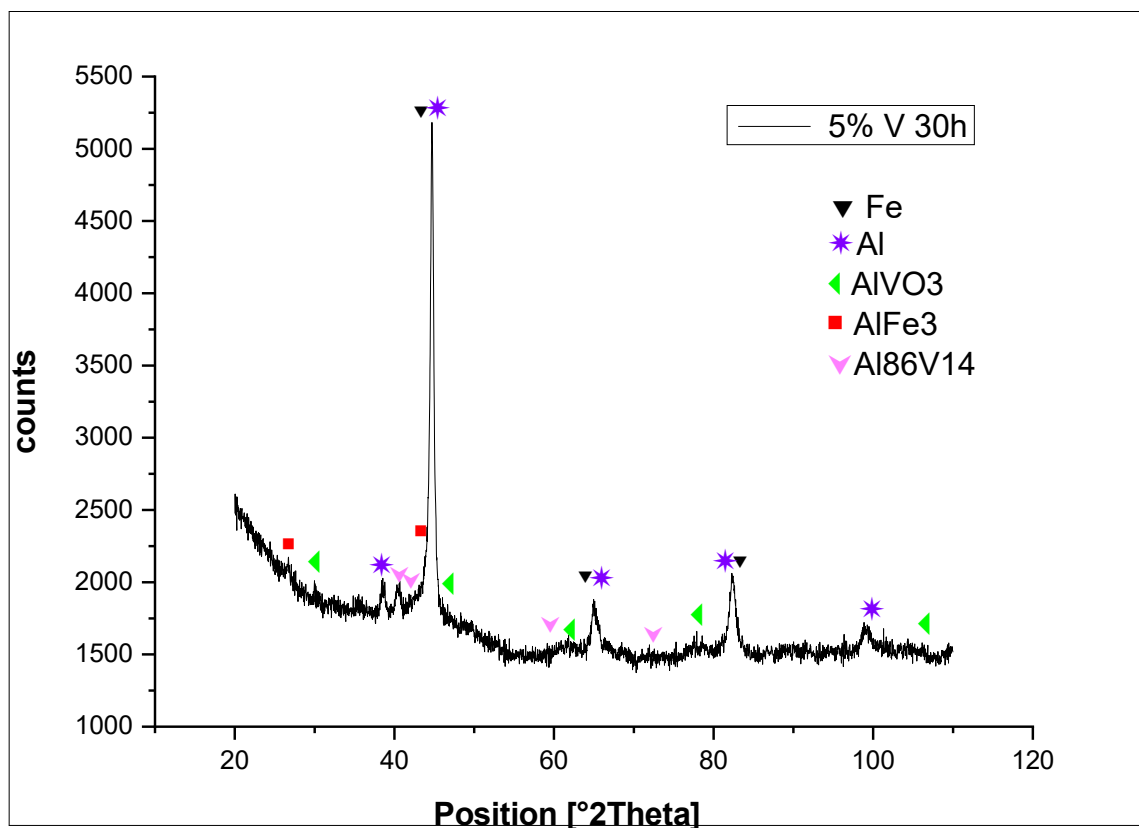


Figure 3.21: Le diagramme des rayons X de poudre de 0.5% de Vanadium après 30 heures de broyage avec identification des phases.

Nous remarquons ici qu'il n'y a pas de grande différence après l'ajout de 2% et 5% de vanadium sauf qu'on a détecté des oxydes dus à des pénétrations de l'air pendant la préparation des échantillons ou pendant le stockage, la formation d'oxyde d'aluminium se fait très rapidement et l'analyse DRX n'a pas été fait directement après la préparation des échantillons ce qui augmente la probabilité de formation d'oxyde d'aluminium mais les quantités sont minimales .

- $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{18}\text{V}_{10}$  Après 30h de broyage

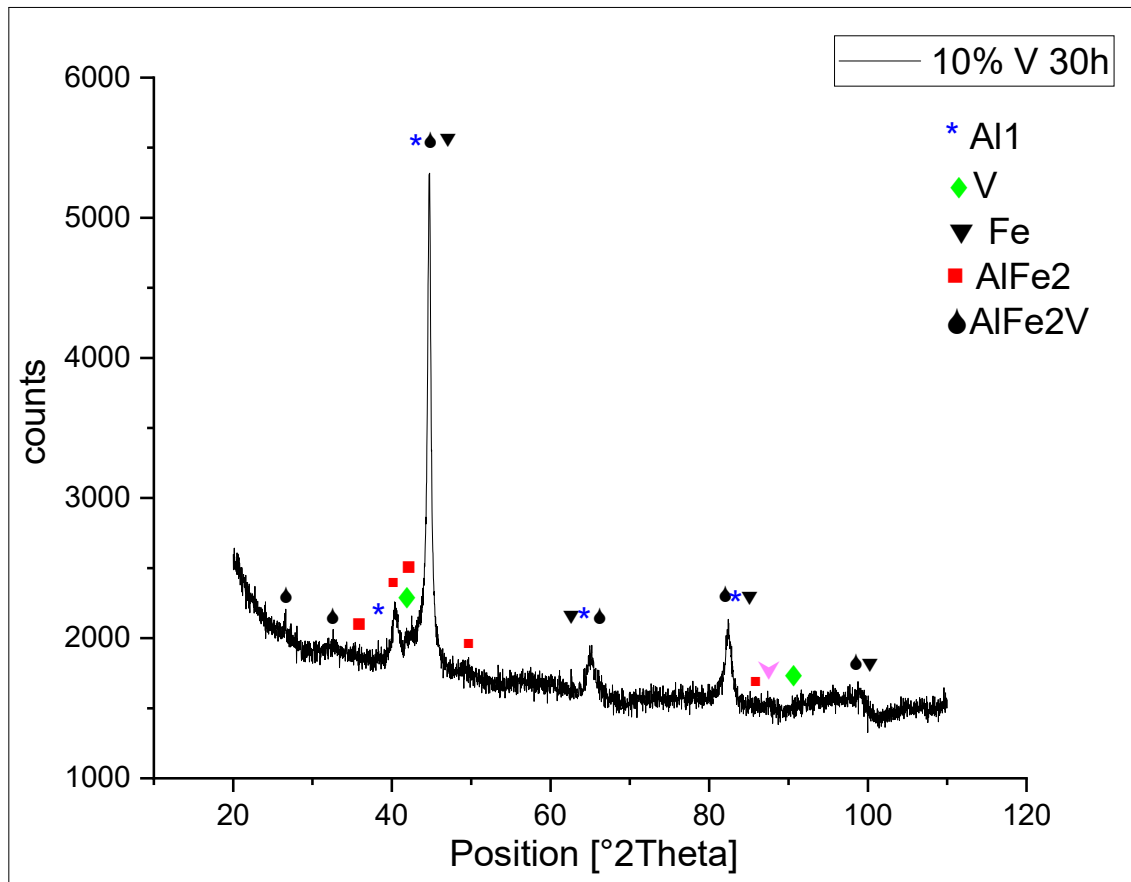


Figure 3.22: Le diagramme des rayons X de poudre de 1 % de Vanadium après 30 heures de broyage avec identification des phases.

Dans ce diffractogramme (Figure 3.22) on remarque la présence de vanadium pur car son pourcentage est élevé dans le mélange, on remarque aussi le début de formation de la phase  $\text{FeAlV}$  avec des pics élargis et on peut voir ça clairement après la déconvolution du diagramme, le vanadium n'entre pas complètement en solution solide vu la présence de vanadium pur dans le mélange.

- $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{13}\text{V}_{15}$  Après 30h de broyage

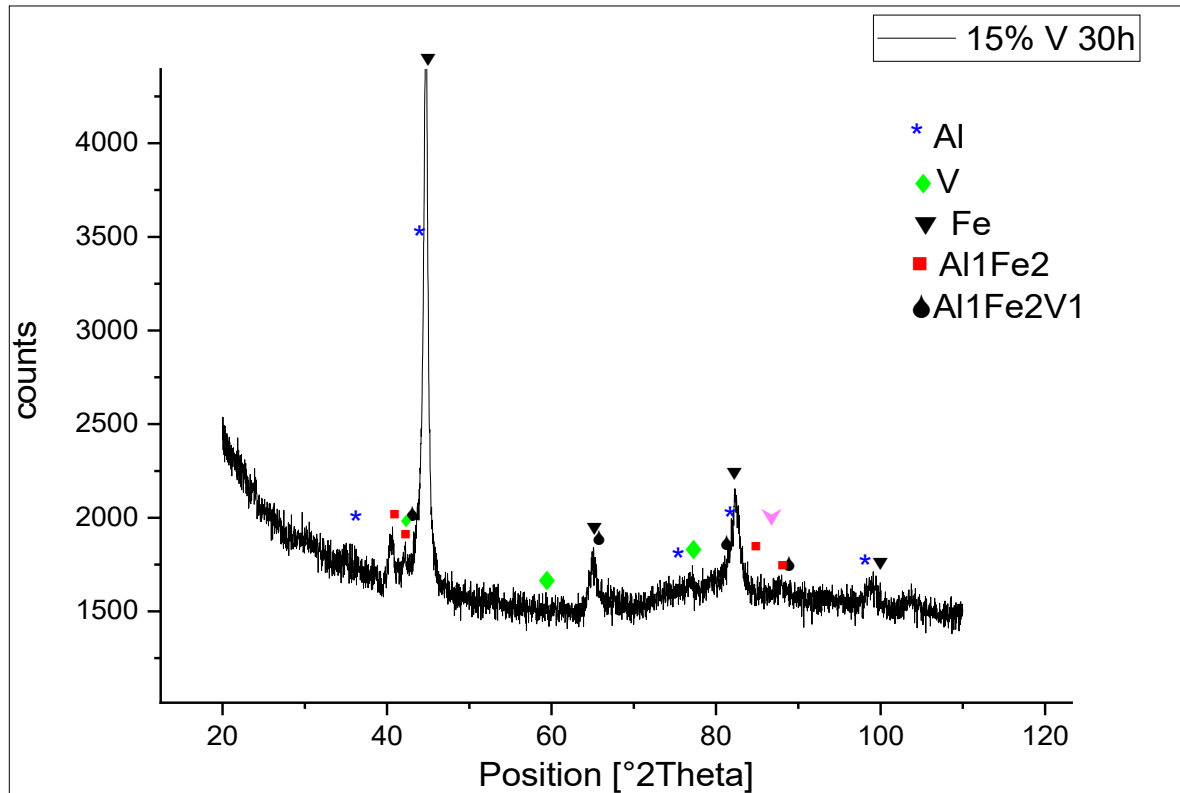


Figure 3.23: Le diagramme des rayons X de poudre avec 15% de Vanadium et après 30 heures de broyage avec identification des phases.

Pour le cas de 15% de vanadium dans le mélange on observe sur la Figure 3.23 les pics de vanadium pur car le temps de broyage est insuffisant pour qu'il forme complètement la solution solide  $\text{FeAlV}$ , on observe aussi que les pics de la phase  $\text{FeAlV}$  se rétrécissent ce qui signifie que la proportion de cette solution solide s'augmente progressivement avec l'augmentation de pourcentage de vanadium dans le mélange.

Les diffractogrammes de la poudre initiale d'aluminium et de fer sont montrés dans la figure 3.5 afin de comparer les poudres contenant les différentes proportions de vanadium par rapport à la poudre de fer aluminium.

L'élargissement des pics de diffraction d'aluminium et de fer est observable. Suite à cette élargissement des pics, on remarque une augmentation de l'intensité et un rétrécissements important des pics de diffraction de FeAlV. Ce qui implique qu'il y a formation d'une solution solide de vanadium dans le fer aluminium.

Il est à noter qu'après 30 heures de broyage, la dissolution du vanadium dans le fer aluminium n'est pas totale. Une phase mineure à base de vanadium subsiste encore.

### 3.2.2 Evolution du paramètre de maille et des paramètres microstructuraux

#### 3.2.2.1 Calcul de paramètre de maille :

La variation des paramètres cristallins de la solution solide FeAl en fonction de pourcentage de vanadium, est montrée sur la figure 3.24. Il est observé deux stades. Durant le premier stade on remarque une augmentation de paramètre de maille du fer aluminium. Le second stade est atteint à partir de 10% de vanadium, il correspond au mélange total des poudres élémentaires de fer et d'aluminium, donc au début de la formation de la solution solide FeAl dont le paramètre cristallin reste presque constant pour les différents taux de vanadium.

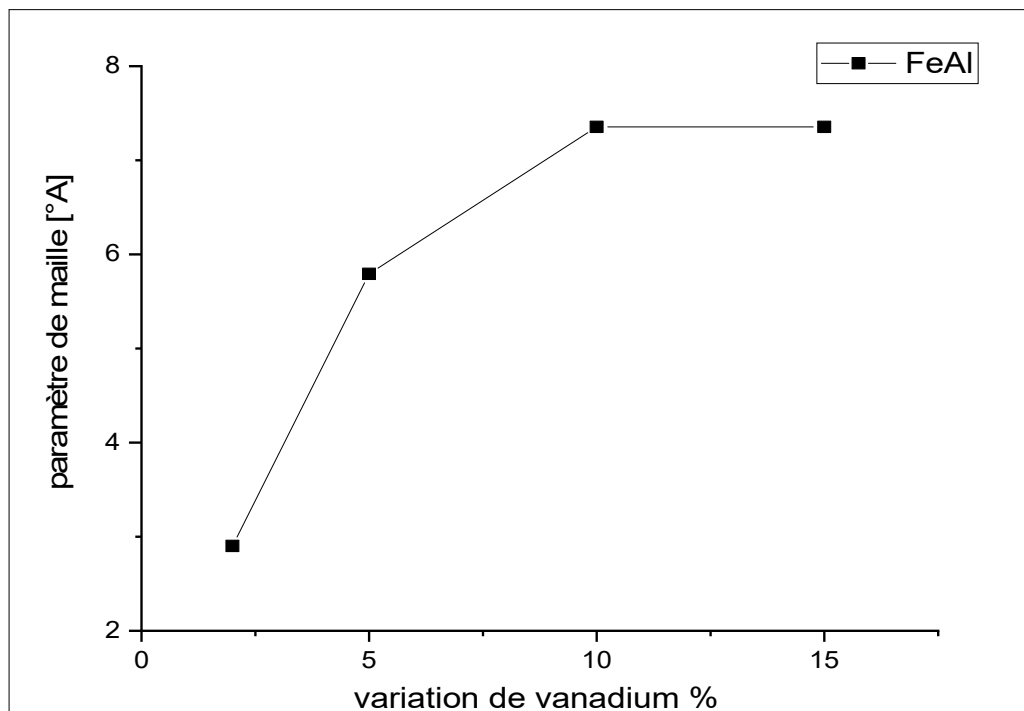


Figure 3.24: Diagramme d'évolution de paramètre de maille en fonction de la variation du vanadium.



### 3.2.2.1 La taille des cristallites :

Nous avons utilisé deux méthodes pour le calcul de la taille des cristallites, la première est la méthode de Scherrer et la deuxième est celle de Williamson-Hall.

A l'aide de logiciel Origin nous avons calculé les largeurs à mi-hauteur

#### ➤ Méthode de Scherrer

Pour le calcul de la taille de grains cristallins (taille des cristallites), nous avons appliqué la méthode de Scherrer qui est largement acceptée pour l'évolution des tailles des cristallites à l'échelle nanométrique bien qu'elle ne tienne pas compte de l'élargissement dû aux microdéformations.

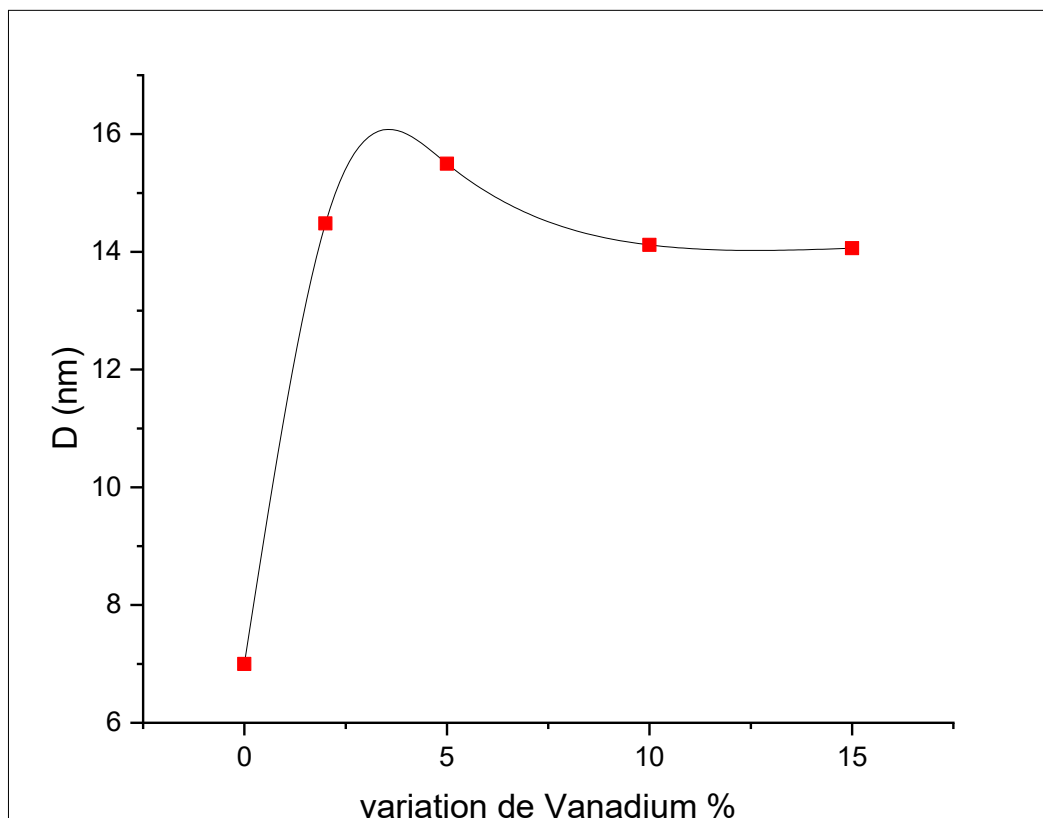


Figure 3.25: Diagramme d'évolution de la taille des cristallites en fonction de la variation de vanadium

Les dimensions moyennes de la taille des cristallites augmentent de 7 à 14,48 nm après l'ajout de seulement 2% de vanadium dans le mélange. Puis elle diminue entre 5% et 15% de

pourcentage de vanadium. Un pourcentage plus élevé de vanadium ne produit pas une taille de cristallite inférieure à 14.06 nm. Cette valeur semble être le minimum qu'on peut obtenir par cette méthode avec les paramètres d'élaboration qui ont été fixés. Donc on est dans l'objectif car la taille est nanométrique.

➤ Méthode de Williamson-hall

La méthode de Williamson-Hall suppose que l'élargissement des pics dû aux tailles des cristallites et aux microdéformations. On trace d'abord la courbe  $\beta * \cos(\theta) = f(4\sin(\theta))$  (voir Figure 3.26), puis on calcule le taux de microdéformation qui est la pente de la courbe tracée et l'intersection avec  $(\beta * \cos(\theta))$  c'est la taille moyenne des cristallites.

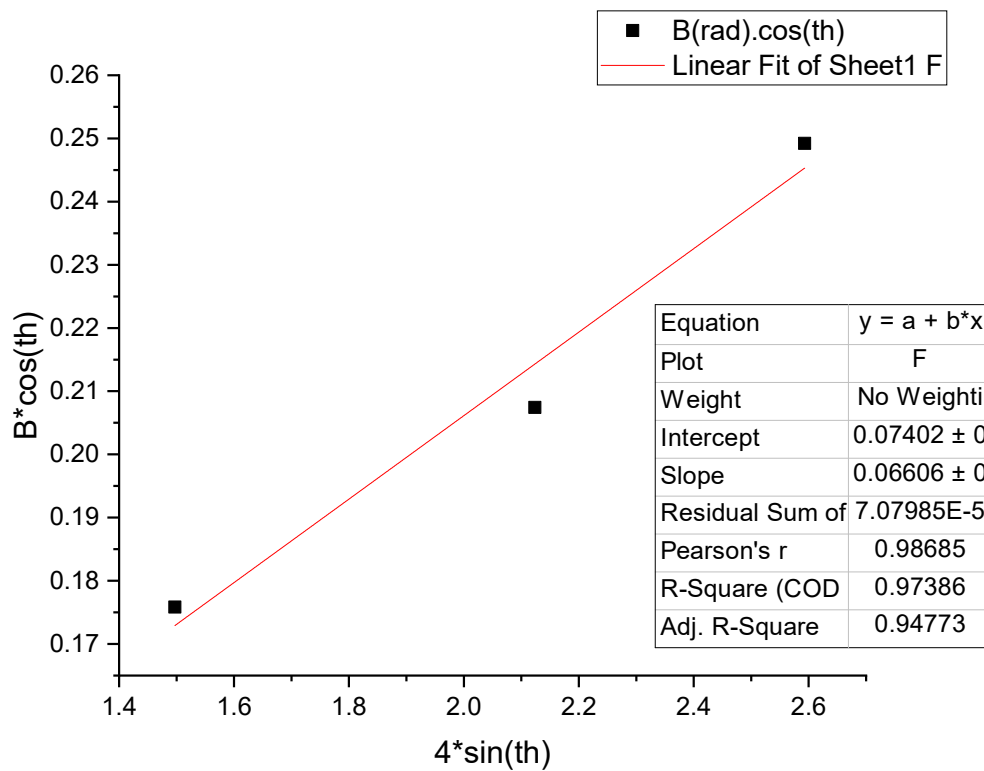


Figure 3.26: Diagramme de Williamson-Hall obtenu pour le composé après 30 heures de broyage.

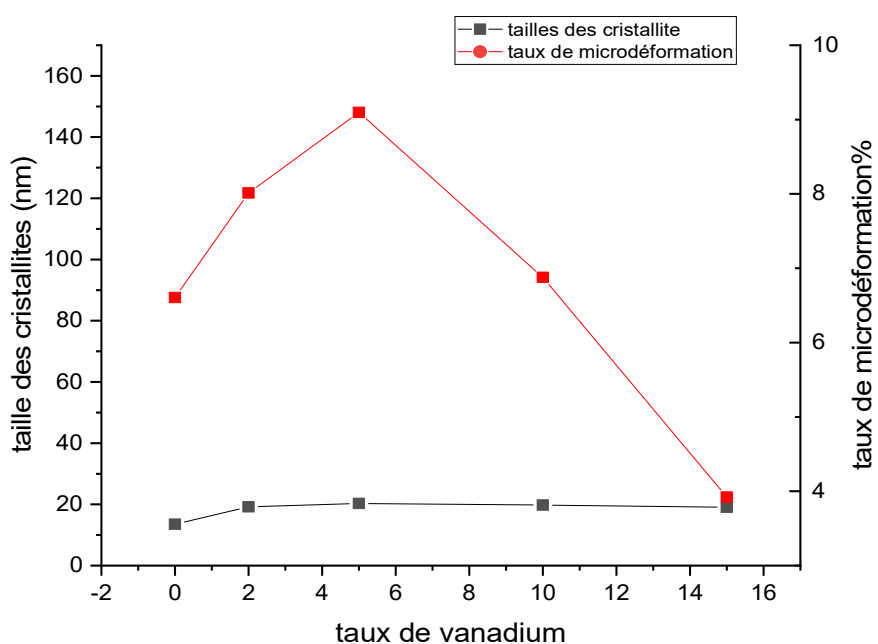


Figure 3.27: La taille des cristallites et le taux de microdéformation de la phase majoritaire en fonction de temps de broyage calculés par la méthode de Williamson-Hall.

La taille des cristallites et les microdéformations sont présentés dans la Figure 3.27 en fonction de pourcentage de vanadium, Les dimensions moyennes de la taille des cristallites augmentent de 13.509 nm à 19.223 nm après l'ajout de seulement 2% de vanadium dans le mélange, puis elle diminue entre 5% et 15% de pourcentage de vanadium de 20.313 nm à 19.076 nm.

pourcentage de Vanadium	Scherrer	Williamson-Hall	
		taille des cristallites (nm)	microdéformation (%)
0%	7.860	13.509	0.6606
2%	14.481	19.223	0.8012
5%	15.496	20.313	0.6877
10%	14.118	19.782	0.6877
15%	14.063	19.076	0.3921

Tableau 3.2: Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations en fonction de pourcentage de Vanadium.

Dans le Tableau 3.2 qui représente les paramètres microstructuraux de la phase majoritaire calculés par la méthode de Williamson-Hall, on voit que les valeurs suivent la même tendance que pour le cas de Scherrer avec un petit décalage dû aux microdéformations qui se rentrent au calcul par la méthode de Williamson-Hall.

### 3.2.3 Résultats de la micro-dureté :

Les résultats de la micro-dureté sont présentés dans Tableau 3.3 :

n° d'échantillons	ech 1	ech 2	ech 3	ech 4	ech 5
Pourcentage de V	0%	2%	5%	10%	15%
Hv <sub>0,2</sub> (pt 1)	84,6	261	366	366	466
Hv <sub>0,2</sub> (pt 2)	76,1	279	234	384	466
Hv <sub>0,2</sub> (pt 3)	71,8	251	312	412	423
Hv <sub>0,2</sub> (pt 4)	82,4	274	284	284	417
valeur moy. (Hv <sub>0,2</sub> )	78,725	266,25	299	361,5	443

Tableau 3.3: Les résultats de la micro-dureté.

La micro-dureté de mélange augment en fonction de l'augmentation de pourcentage de vanadium car le vanadium est très durs par rapport aux autres composants de la poudre (il a une dureté de 7 sur l'échelle de Mohs par rapport à 4 jusqu'à 4.5 pour le fer et 2 à 2.9 pour l'aluminium), l'évolution de la micro-dureté est présentée sur Figure 3.28.

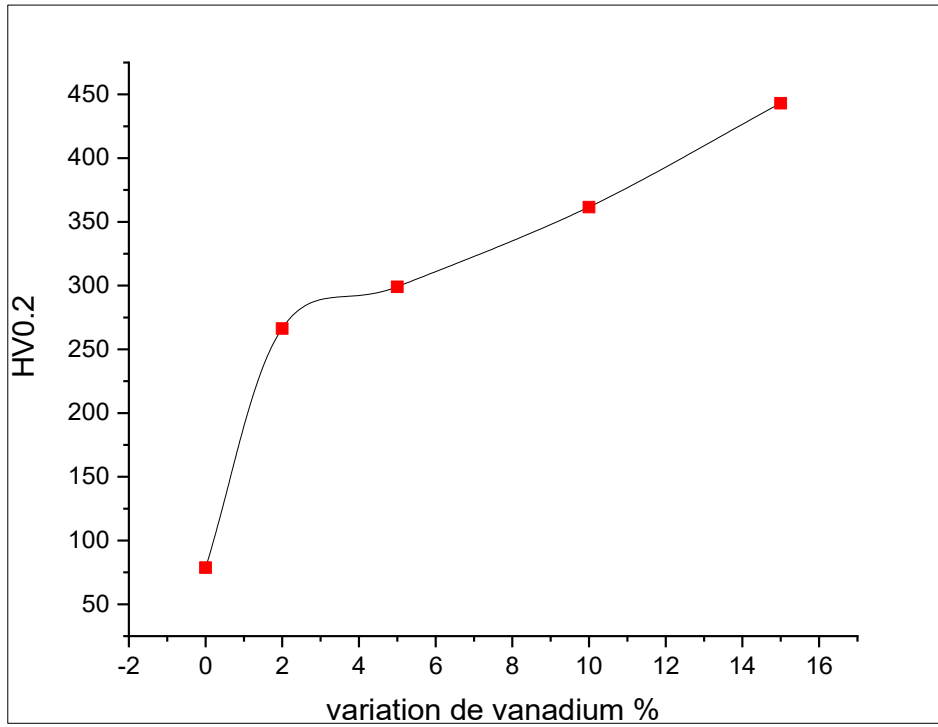


Figure 3.28: Evolution de la micro-dureté en fonction de pourcentage de vanadium.

## *Références bibliographiques de chapitre 3*

---

- [1] Didier Grumbach, X'PertHighScore, identification de phases.
- [2] S. Lamrani, mémoire de magister, université MhaledBougara, Boumerdes, 2011.
- [3] N. Boukherroub, thèse de doctorat, université MhaledBougara, Boumerdes, 2015.
- [4] N. Boukherroub, thèse de magister, université MhaledBougara, Boumerdes, 2010.
- [5] S. Benkassem, thèse de doctorat, université PAUL VERLAINE de METZ, 2007.
- [6] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, David C. Joy, Eric Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, 1992.
- [7] A. Chebli, these de doctorat, université BADJI MOKHTAR ANNABA, 2016

## *Conclusion générale et perspectives*

---

La première partie de ce travail était consacrée à l'élaboration de deux séries d'alliages nanostructurés par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de fer, d'aluminium et de vanadium à l'aide d'un broyeur planétaire de marque *RETSCH PM 400* avec une vitesse de 250tr/mn, sous une atmosphère d'argon avec un rapport masse de bille sur la masse de poudre égale à 20. Nous avons suivi l'évolution de la première série,  $Fe_{72}Al_{23}V_5$ , en fonction du temps de broyage (0h, 5h, 15h et 30h) et la deuxième série,  $Fe_{72}Al_{(28-x)}V_x$ , en fonction de pourcentage de vanadium ( $x=2, 5, 10, 15$  % de V).

Ensuite, dans la deuxième partie, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation expérimentales à savoir : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et les essais de la micro-dureté afin d'étudier les propriétés structurales et microstructurales des poudres élaborées.

L'étude de la morphologie nous a permis de montrer que des phénomènes de fragmentation et d'agglomération apparaissent durant le broyage mécanique. Les particules forment dans un premier temps des fragments grossiers puis des fragments de plus en plus petits. Le broyage prolongé jusqu'à 30h, conduit à la diminution du diamètre moyen des particules. La poudre semble plus homogène et plus fine avec l'existence de quelques particules plus ou moins grosses, résulte de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage.

L'étude des spectres DRX obtenus révèle la formation des solutions solides pour la série  $Fe_{72}Al_{23}V_5$  à des temps bien différents, 5h pour la solution solide FeAl et 15h pour la solution solide AlV. Pour la série  $Fe_{72}Al_{(28-x)}V_x$ , la solution solide AlV est formée dans tous les échantillons, en revanche, la formation de la solution solide FeAlV est observée dans les alliages  $Fe_{72}Al_{18}V_{10}$  et  $Fe_{72}Al_{13}V_{15}$  après 30h de broyage.

L'élargissement des pics des diffractogrammes de la poudre après broyage indique l'affinement des grains et une importante accumulation de contrainte interne.

Les analyses microstructurales réalisées en fonction du temps de broyage sur les différents échantillons ont révélé une augmentation du paramètre de maille, ça valeur passe de 2,84257 Å avant broyage à 2,886 Å après 30 heures de broyage pour l'alliage  $Fe_{72}Al_{23}V_5$ . D'autre part, la taille moyenne des grains décroît de façon monotone et sa valeur diminue de 50,53nm pour l'échantillon non broyé jusqu'à 18,52 nm pour 30h de broyage. Un pourcentage plus élevé de vanadium (15%) produit une taille de cristallite égale à 14.06 nm.

Les essais de la micro-dureté Vickers ont montré une augmentation considérable de cette dernière avec le temps de broyage pour 5% de vanadium, ces résultats prouvent que plus un matériau est constitué de grains fins, plus il est dur. L'augmentation de pourcentage de vanadium augmente aussi la micro-dureté vickers.

Il s'est avéré d'après nos études que le temps de broyage mécanique est l'un des paramètres les plus importants, l'augmentation de ce paramètre conduit à l'obtention de la solution solide et l'homogénéité des particules. Mais des temps courts de broyage sont généralement souhaités vu le risque de contamination de la poudre par le matériau de la jarre. D'autre part, l'ajout de vanadium a une grande influence sur la microstructure des matériaux. Celui-ci permet une meilleure nanostructuration de la poudre, ainsi, il présente des propriétés mécaniques plus élevées.

En perspective de ce travail, il serait intéressant d'étudier l'effet de d'autres éléments tel que Bi, C et Si sur les propriétés structurales du composé Fe-Al. On pourrait également optimiser d'avantage les conditions de broyage en jouant sur le temps du broyage, la vitesse de rotation du plateau et le rapport billes/poudres pour avoir d'autres phases. Finalement, le comportement de l'alliage à haute température pourrait être intéressant à étudier par la technique de DSC (Calorimétrie différentielle à balayage).