

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة سعد دحلب البليدة 1
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique
Option : Nano physique

Thème :

Etude structurale et d'un comportement électrochimique de
l'alliage nanostructure à base de cuivre

Présenté par :

BELKATEB BOUCHRA

BELAZZOUZ HADJER

Soutenu le 3 / 10 / 2019 devant le jury composé de :

Dr.A.younes	MRB CRTI	President
Dr.S.Aoudj	MCB Université Blida 1	Examineur
Dr. W.Laslouni	MCB Université Blida 1	Promotrice
Dr.Kh.Boutemak	MCA Université Blida 1	Co-Promotrice

Blida 1- 2018/2019-

Remerciements

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 W. LASLOUNI, Maitre de Conférence à l'Université de Blida, 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 K. Boutemak, Maitre de Conférences à l'Université de Blida par ses compétences scientifiques, ses précieux conseils, elle a contribué à la réussite de ce projet.

Nous remercions Mme H .Mechri, enseignante à l'USTHB, qui nous avons surtout aidé et orienté dans l'étape la plus délicate de notre travail qui est l'élaboration.

Nous remercions également Mr A.Haddad Maitre de Recherche au centre de Recherche en Technologie Industrielles (CRTI) Chéraga pour nous avoir aidé à effectuer les expériences de corrosion.

Nous remercions aussi Mr S. Taane et Mr S. Daoud, enseignants à l'USTHB pour leurs aides précieuses.

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

Mes frères et mes sœurs

A toute la famille BALAZZOUZ HADJER 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.

BALAZZOUZ HADJER

Je dédie mon modeste travail à :

Mon père qui m'a toujours soutenu

Ma mère qui était toujours derrière moi

Mes frères et sœurs

Mon fiancé et ma future belle famille

A toute la famille BELKATEB BOUCHRA exception et tous mes amis et mes camarades ceux que j'ai passés avec eux des magnifiques moments.

BELKATEB BOUCHRA

RESUME :

Dans ce travail, les alliages granulaires $Cu_{70}Fe_{30}$ ont été élaborés par broyage mécanique dans le but d'étudier leurs propriétés. L'élaboration de ces composés a été réalisée avec un broyeur planétaire, de type PM 400, par cycles de 15 minutes de broyage suivi de 15 minutes de pause. Les broyages ont été effectués sous argon. Les échantillons prélevés entre chaque broyage ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et diffraction de rayons X. Après mise en forme par compaction les propriétés électrochimique (mesure de la corrosion) de chaque échantillon ont été étudiées.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) de nos échantillons, nous a permis de savoir que les compositions chimiques sont proches de la composition nominale. Les résultats obtenus par diffraction de rayons X montrent que le broyage mène au bout d'une vingtaine d'heures à la dissolution de la majorité des atomes magnétiques dans la matrice de cuivre. L'étude du comportement électrochimique à la corrosion d'alliage $Cu_{70}Fe_{30}$ nous révèle l'augmentation de la résistance à la corrosion au fur et à mesure que le temps de broyage augmente.

ملخص:

في هذا العمل، تم تطوير سبائك $Cu_{70}Fe_{30}$ الحبيبية بالطحن الميكانيكي من أجل دراسة خصائصها. تم تنفيذ هذه المركبات باستخدام مطحنة كوكبية، من النوع PM 400، في دورات مدتها 15 دقيقة من الطحن تليها 15 دقيقة من التوقف. تم تنفيذ طحنات تحت الأرجون. تميزت العينات المأخوذة بين كل طحن عن طريق المسح المجهر الإلكتروني والحيود بالأشعة السينية، وبعد الضغط تم تشكيل الخصائص الكهروكيميائية (قياس التآكل) لكل عينة.

سمحت لنا الملاحظات عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM) لعيناتنا بمعرفة أن التركيبات الكيميائية قريبة من التركيب الأولي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الأشعة السينية أن الطحن يؤدي بعد حوالي عشرين ساعة إلى حل غالبية الذرات المغناطيسية في مصفوفة النحاس. تكشف دراسة سلوك التآكل الكهروكيميائي لسبائك $Cu_{70}Fe_{30}$ عن زيادة مقاومة التآكل مع زيادة وقت الطحن.

ABSTRACT:

In this work, $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ granular alloys were developed by mechanical milling in order to study their properties. The elaboration of these alloys was carried out with a planetary mill, of the PM 400 type, in cycles of 15 minutes of milling followed by 15 minutes of pause. The grindings were carried out under argon. The samples taken between each milling were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. After compaction shaping, the electrochemical properties (measurement of corrosion) of each sample were studied.

The observations by scanning electron microscopy (SEM) of our samples, allowed us to know that the chemical compositions are close to the nominal composition. The results obtained by X-ray diffraction show that the grinding leads after about twenty hours to the dissolution of the majority of the magnetic atoms in the copper matrix. The study of the electrochemical corrosion behavior of $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ alloy reveals the increase of the corrosion resistance as the milling time increases.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX...

CHAPITRE 1 :

Figure 1- 1: L'échelle des dimensions	15
Figure 1- 2: Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité	17
Figure 1- 3: Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.....	20
Figure 1- 4 :Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage.....	26
Figure 1- 5: Différents types de broyeurs à billes utilisés en mécanosynthèse.....	30
Figure 1- 6: Les différentes étapes de l'évolution des poudres élémentaires sous broyage.	31
Figure 1- 7: Diagramme de phase du système fer-cuivre.....	33
Figure 1- 8: Diagrammes de phases binaires du système $Cu_{1-x}Fe_x$ obtenus à partir de différentes techniques d'élaboration d'après	342
Tableau 1- 1 : Les procédés actuels permettant l'élaboration de nanomatériaux.	19
Tableau 1- 2: Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes [19].	22
Tableau 1- 3: Quelques résultats des analyses des travaux antérieurs l'alliage CuFe	35

CHAPITRE 2:

Figure 2- 1: Le broyeur planétaire RETSCH PM 400.	38
Figure 2- 2: Modèle de jarres et billes utilisées pendant le broyage.	38
Figure 2- 3 : La boîte à Gants, A : Bouteille d'argon. B: Pompe à vide. C: Centrale. De la boîte à gants. D : Le sac. E : Paire de gants.	39
Figure 2- 4: Mise en forme des poudres broyées par compaction.	40
Figure 2- 5: Schéma représentatif des organes essentiels d'un microscope électronique à balayage	41
Figure 2- 6: (a) Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un.....	42
Figure 2- 7: principe de diffraction des rayons X.	45
Figure 2- 8: Diffractomètre de poudre de marque X Pert Pro Panalytical.	49
Figure 2- 9: La fenêtre principale de l'Image J.....	50
Figure 2-10 : (a) Le diagramme de Pourbaix simplifié de système fer –eau.....	50
(b) Le diagramme de Pourbaix simplifié de système cuivre –eau.	

Figure 2- 11: Schéma d'une cellule de corrosion classique.	54
Figure 2- 12: Évolution du potentiel libre dans le temps	55
Figure 2- 13 Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel	58

CHAPITRE 3 :

Figure 3- 1: Morphologie de la poudre non-broyée.	62
Figure 3- 2: Morphologie de la poudre $Cu_{70} Fe_{30}$ après 4 et 8 heures de broyage.....	63
Figure 3- 3: Agrandissement d'une particule de la poudre de 12 heures de broyage.....	63
Figure 3- 4: Morphologie de la poudre $Cu_{70} Fe_{30}$ après 8 heures de broyage.	64
Figure 3- 5: Morphologie de la poudre $Cu_{70} Fe_{30}$ après 12 heures de broyage.	64
Figure 3- 6 : Morphologie de la poudre $Cu_{70} Fe_{30}$ après 36 heures de broyage.	65
Figure 3- 7 : Morphologie de la poudre $Cu_{70} Fe_{30}$ après 54 heures de broyage	65
Figure 3- 8: Spectres DRS des dépôts de poudre $Cu_{70}Fe_{30}$ à 4h	66
Figure 3- 9: Spectres DRS des dépôts de poudre $Cu_{70}Fe_{30}$ à 24h.	67
Figure 3- 10: Morphologie et analyse d'EDS sur une particule de la poudre $Cu_{70}Fe_{30}$ à (36h de Broyage).....	67
Figure 3- 11: Le tableau périodique qui permet le choix des éléments probable.....	68
Figure 3- 12: Diffractogramme des poudres du mélange $Cu_{70}Fe_{30}$ pour différents temps de broyage.....	69
Figure 3- 13: Déplacement de la raie (111) de mélange $Cu_{70}Fe_{30}$	70
.Figure 3- 14: Évolution des tailles moyennes des cristallites du mélange $Cu_{70}Fe_{30}$	71
Figure 3- 15: Évolution de la microdéformation en fonction du temps de broyage.....	72
Figure 3- 16: Évolution du paramètre de maille du mélange $Cu_{70}Fe_{30}$	72
Figure 3- 17: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 0 h.....	73
Figure 3- 18 : Histogramme obtenu pour des poudres broyées 4 h.....	74
Figure 3- 19: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 8 h.....	74
Figure 3- 20: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 12h.....	75
Figure 3- 21. Histogramme obtenu pour des poudres broyées 24h.....	75
Figure 3- 22: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 36 h.....	76
Figure 3- 23: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 54h.....	76

Figure 3- 24: Évolution du potentiel libre pour l'alliage Cu ₇₀ Fe ₃₀ pour différents temps de broyage.....	77
Figure 3- 25: Courbe de polarisation des échantillons dans la solution 0.5M NaCL.	79
Figure 3- 26: Courbe de polarisation des échantillons dans la solution 0.5M NaCL.	79
Figure 3- 27: La variation d'I _{corr} en fonction de la taille particule (µm).....	81
Figure 3- 28: La variation d'I _{corr} en fonction de la taille cristallites (µm).	82
Tableau 3- 1: Paramètres électrochimiques des échantillons Cu ₇₀ Fe ₃₀ déterminés dans la 78	
Tableau 3- 2 : La variation d'E _{corr} en fonction de la taille particule.	80
Tableau 3- 3: La variation d'E _{corr} en fonction de la taille des cristallites.	81

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

RESUME

SOMMAIRE

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX...

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE :

INTRODUCTION GENERALE.....	10
1.1. Les nanomatériaux.....	14
1.1.1. INTRODUCTION.....	14
1.1.2. DEFINITION.....	15
1.1.3. CLASSIFICATION DES NANOMATERIAUX	16
1.1.4. DIFFERENTES PROPRIETES DES NANOMATERIAUX.....	17
1.1.5. METHODES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX.....	18
1.1.6. LES CARACTERISTIQUES SPECIALES AUX NANOPARTICULES	21
1.2. Mécanosynthèse	24
1.2.1. INTRODUCTION	24
1.2.2. HISTORIQUE.....	25
1.2.3. LE MECANISME PHYSIQUE DE LA MECANOSYNTHESE.....	25
1.2.4. PARAMETRES DE BROYAGE.....	26
1.2.5. NATURE DES POUDRES	26
1.2.6. LES PARAMETRES EXPERIMENTAUX DE LA MECANOSYNTHESE	27
1.2.7. DIFFERENTS TYPES DE BROYEURS UTILISES EN MECANOSYNTHESE	29
1.2.8. AFFINEMENT DE TAILLES DES CRISTALLITES.....	30
1.3. Le système étudié	32
1.3.1. ETUDE DES DIFFERENTES PROPRIETES DES SYSTEMES ETUDIES.....	32
1.3.2. L'ALLIAGE CU-FE (DIAGRAMME DE PHASES) :	32
1.3.3. L'ALLIAGE NANOSTRUCTURES CuFe (ELABORER PAR DIFFERENTS TECHNIQUES) ...	33

CHAPITRE 2

TECHNIQUE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS :

2 .1	Technique d'elaboration.....	37
2 .1.1	LE BROYEUR UTILISE	37
2 .1. 2 :	LES JARRES ET LES BILLES UTILISEES	38
2.1.3	ATMOSPHERE DE BALAYAGE – BOITE A GANTS.....	39
2 .1.4	MISE EN FORME DES POUDRES PAR COMPACTION	39
2 .2.	Techniques de caracterisations.....	40
2.2.1	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	41
2 .2.2	DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX)	43
2 .2.3	Granulométrie des poudres	47
2 .2.4.	Comportement électrochimique à la corrosion	48

CHAPITRE 3 :

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

3.1. :	Introduction	61
3.2 :	Analyse par microscopie electronique a balayage (MEB)	61
3.2.1 :	MORPHOLOGIE DES POUDRES	61
3.1.2 :	HOMOGENEISATION DES POUDRES RESULTATS OBTENUS PAR L'EDS	66
3.3 :	Resultats de la DRX	68
3.3.1 :	IDENTIFICATION DES PHASES	68
3.3.2 :	EFFET DU BROYAGE SUR LE RESEAU CRISTALLIN.....	69
3.3.3:	TAILLE DES CRISTALLITES	71
3.3.4 :	EVOLUTION DES MICRODEFORMATIONS	71
3.3.5.	Paramètre de maille.....	70
3.4 :	Distribution granulometrique	73
3.5 :	Comportement electrochimique a la corrosion des alliages $Cu_{70}Fe_{30}$:.....	77
3.5.1 :	EVOLUTION DU POTENTIEL LIBRE DE CORROSION E (T) :	77

3.5.2. CALCUL DU COURANT DE CORROSION :.....	78
Conclusion :.....	83
Bibliographie	87



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La recherche dans le domaine de sciences des matériaux est motivée par l'espoir de découvrir de nouvelles architectures des matériaux offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants. L'intérêt d'étudier les matériaux à l'échelle nanométrique réside dans le fait que de nombreux phénomènes physico-chimiques ont une grandeur caractéristique de l'ordre du nanomètre. Par conséquent, réduire la taille d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres permet de modifier et de contrôler de nombreuses propriétés. Qu'ils soient sous forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs, les nanomatériaux ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'applications dans divers domaines à savoir, le magnétisme, la mécanique, la catalyse et l'optique.[1]

Les matériaux nanostructurés sont des solides dans lesquels un paramètre au moins, tel que l'orientation du réseau cristallin, la composition chimique ou la densité géométrique et nano. Ces matériaux peuvent ainsi se présenter sous diverses formes selon la dimensionnalité du caractère nanostructuré. On peut distinguer nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe), clusters dispersés dans une matrice, De par l'effet de confinement, ces matériaux recèlent une proportion atomique importante comprise dans les surfaces (nanoparticules), les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées); ils possèdent des propriétés physiques par conséquent très différentes de celles des matériaux microcristallins ou « massifs ». De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour produire de matériaux nanostructurés, sol-gel, évaporation-condensation, broyage haute énergie (Mécanosynthèse). [1]

Le broyage haute-énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de variables, type de broyeur, intensité de broyage (fréquence d'impacts, efficacité du transfert d'énergie.....), rapport masse des billes/masse des poudres, atmosphère de broyage, pureté de la poudre, temps et température de broyage. De nombreux travaux ont permis de suivre les cinétiques et les mécanismes associés au phénomène de mécanosynthèse dans le cas de systèmes métalliques et oxydes. Toutefois, les

relations entre les paramètres de broyage et les caractéristiques structurales du produit obtenu sont encore mal maîtrisées et de nombreuses questions restent actuellement ouvertes. Le broyage haute-énergie constitue un des modes d'élaboration de ces matériaux. Il permet d'une part la réalisation d'alliages par un mélange d'éléments chimiques à l'échelle atomique (mécanosynthèse ou « mechanical alloying ») et d'autre part l'obtention de poudres nanostructurées par broyage de systèmes cristallins (broyage mécanique ou « mechanical milling »)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des poudres $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ (pourcentage massique) nanostructurées par mécanosynthèse, les poudres obtenues ont été caractérisées par DRX, MEB et la mesure de la corrosion. Les alliages Cu-Fe présentent un intérêt considérable grâce à leurs propriétés remarquables magnétiques et électriques, ce qui ouvre un large champ d'applications dans l'industrie : enregistrement magnétique et capteurs magnétiques.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres : dans le premier chapitre, nous passons en revue, les notions générales sur les nanomatériaux, leurs modes d'élaboration et leurs applications. Le second chapitre est consacré aux techniques d'élaboration et techniques de caractérisations. Le troisième chapitre, présente les résultats obtenus et leurs l'interprétation. Enfin, ne conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et les perspectives futures [1].



CHAPITRE 1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. LES NANOMATERIAUX :

1.1.1. Introduction :

Depuis une cinquantaine d'années, les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt important en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition : la taille nanométrique des cristallites et du volume important d'interfaces confèrent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des champs d'applications nouvelles [2]. Les matériaux nanostructurés sont synthétisés artificiellement par une large variété de méthodes physiques, chimiques et mécaniques et peuvent être classés en fonction de leur dimensionnalité. Par exemple, certaines de ces propriétés changent en fonction de la méthode utilisée [3].

Les applications des nanomatériaux ne sont pas nouvelles : la synthèse et l'utilisation de nano particules métalliques remontent aux techniques antiques. Lors des fouilles Thomas panel, R. H. Brill et D. White house à EL falyum (à 100 km au sud-ouest du Caire) découvrirent à partir de mosaïques, que les Romains ajoutaient de fines particules d'or dans le verre afin de le colorer [4]. Ces avancées conduisirent le physicien américain Richard Feynman à encourager dès 1959 [5], les recherches sur des agrégats dont les dimensions sont inférieures au micromètre. Feynman était en effet certain que des matériaux formés à partir de tels grains présenteraient des propriétés remarquables. Ainsi fut lancé le développement des nanomatériaux.

Dans ce premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les nanomatériaux ; les alliages nanostructurés et les méthodes de synthèses de ces matériaux seront exposées.

1.1.2. Définition :

Les nanomatériaux sont des matériaux mono ou polyphasés dont la taille des cristallites est inférieure à 100 nm (c'est la gamme de dimensions où diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement) dans au moins une dimension [6]. En raison de la taille extrêmement petite des grains, une grande fraction de ses atomes est placée aux joints de grains. De ce fait, le matériau présente une nette amélioration des propriétés physique, mécanique et magnétique, comparé aux matériaux aux tailles de grains macroscopiques. La figure 1.1 permet d'illustrer la taille extrêmement fine d'un nanomatériau.

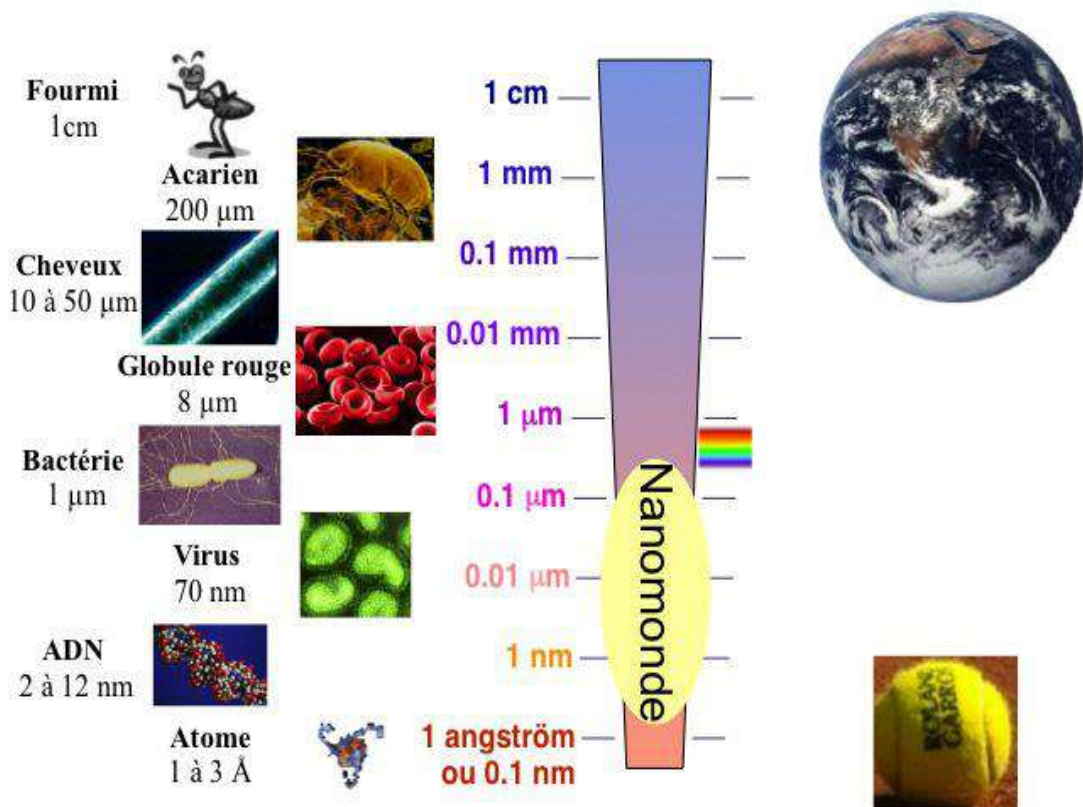


Figure 1- 1: L'échelle des dimensions [7].

1.1.3. Classification des nanomatériaux :

Les matériaux nanostructurés sont classés selon différents critères [8-9], nous avons représenté ci-dessous la classification des nanomatériaux selon la dimensionnalité (Figure 1.2) [10 –11].

- Les nanomatériaux de dimension 0, On les retrouve par exemple dans les cristaux colloïdaux utilisés en optique et dans les fluides magnétiques, ce sont les agrégats d'atomes ou des nanoparticules isolées obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. Les agrégats d'atomes sont des particules de petites tailles contenant des atomes ou molécules.

- Les nanomatériaux de dimension 1, les systèmes à une dimension regroupent les nano fils et les nanotubes. Les nano fils sont généralement des nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres. Ils sont généralement utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques. Les nanotubes de carbone sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerènes à chaque extrémité.

- Les nanomatériaux de dimension 2, Cette catégorie regroupe les multicouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur ; il est important de signaler que la couche est soit homogène soit Constituée de nano-blocs.

- Les nanomatériaux de dimension 3, Ce sont essentiellement les matériaux nanophasés constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm. En général, ils sont constitués de deux grandes familles d'atomes : ceux appartenant aux grains cristallisés et ceux appartenant aux interfaces et présentant une distribution différente. L'élaboration de tels matériaux repose sur plusieurs méthodes comme par exemple la mécanosynthèse.

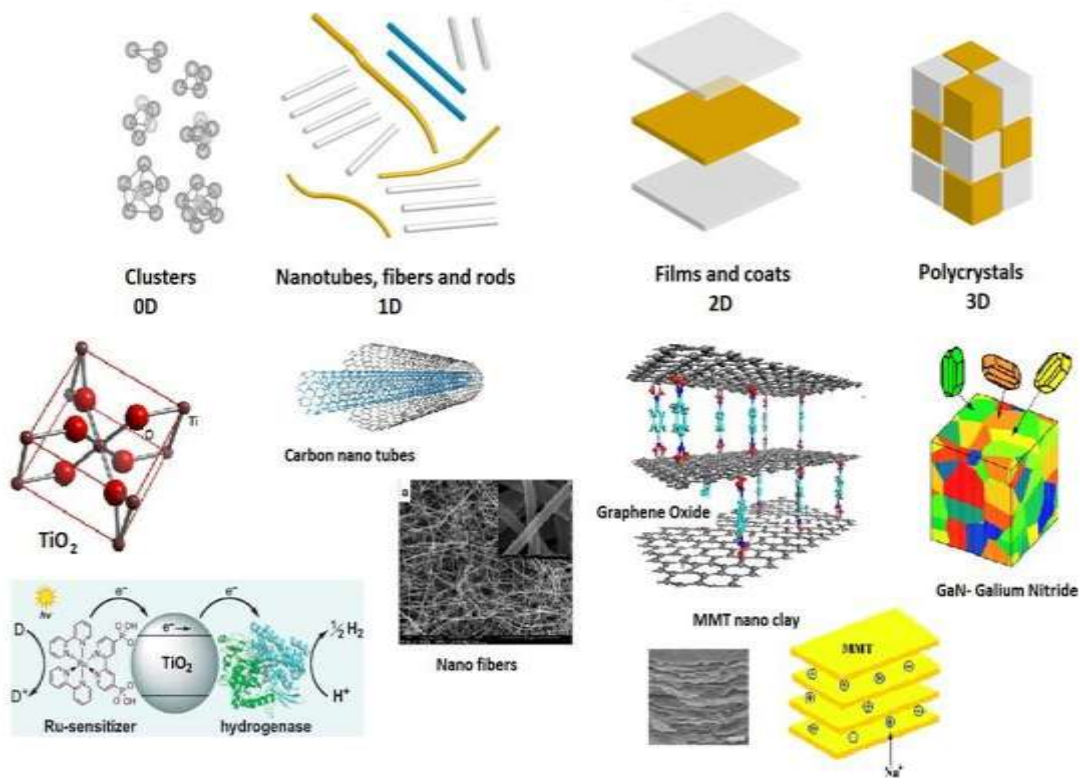


Figure 1- 2: Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité [12].

1.1.4. Différentes propriétés des nanomatériaux :

Un nombre important de travaux porte sur l'étude des différentes propriétés chimiques et mécaniques des matériaux nanostructurés. Certains résultats montrant l'énorme potentiel de ces matériaux ont été retrouvés.

A. Les propriétés chimiques :

Les nanomatériaux ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs : potentiel chimique et solubilité différentes, réactivité accrue, modification en particulier de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation, induisant ainsi une modification du potentiel d'oxydoréduction [13].

B. Les propriétés mécaniques :

- Les défauts

Le type et l'importance relative des défauts changent par rapport à ceux des matériaux polycristallins classiques quand la taille des grains devient nanométrique. A côté des changements d'orientation cristallographie entre grains voisins, les grains des nanomatériaux peuvent différer, les uns des autres, par leur structure atomiques et leur composition chimiques. Les joint de grain et les joint triples (colonnes de rencontre de trois grains) sont les défauts prédominants du fait de la forte fraction des atomes, qui leurs est associée [14 ,15].

- La dureté

Plus les grains d'un matériau sont fins, plus celui-ci est dur. Un métal massif contient des dislocations qui sont des défauts de la structure unissant les agrégats. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans les nanomatériaux, la fraction des dislocations est très faible par rapport aux joints de grains et joints triples. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante, le nanomatériau est plus dur qu'un métal poly cristallin [16].

C. Les propriétés électriques

La résistivité des nanomatériaux peut être modulée par le contrôle de la taille des particules métalliques et la distance entre elles. Un des problèmes fondamentaux le plus étudié est la transition métal-isolant dans les particules métalliques nanométriques. Fecht [17] considère que le diamètre critique, est inférieur à 2 nm.

1.1.5. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux :

Les nanomatériaux sont synthétisés par un certain nombre de techniques qui ont permis l'obtention de matériaux nanostructurés reproductibles avec contrôle des paramètres nano structuraux. On peut classer ces méthodes en trois catégories selon que le milieu soit gazeux, liquide ou solide : La voie physique, chimique et mécanique (Tableau 1.1)

Tableau 1- 1 : Les procédés actuels permettant l'élaboration de nanomatériaux.

<p>Procédés physiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Par évaporation/condensation • Par ablation au laser • Par décharge électrique • Par les flammes de la combustion • Par pyrolyse au laser • Par des micro-ondes • Par irradiation ionique ou électronique • Par décomposition catalytique • Par dépôts physiques en phase vapeur
<p>Procédés chimiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Par réaction en phase vapeur • Par réaction en milieu liquide/solide • Par technique « sol-gel » à base de silice, al oxyde métal, etc.
<p>Procédés mécaniques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Par broyage à haute énergie ou mécano-synthèse • Par consolidation et densification • Par les techniques de fortes déformations : torsion/friction/laminage

Il existe d'autre classification, deux sens d'approche : bottom-up et top-down. Ces deux approches complémentaires ont été développées pour synthétiser les matériaux nanostructurés (Figure1.3).

- Dans la première approche dite «bottom-up», les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir d'atomes individuels ou des blocs nanométriques tels que les nanoparticules. Les travaux du groupe de Gleiter [18] sont les premiers basés sur cette approche. Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nano structuration, on peut citer :
 - ✓ le compactage de la poudre,
 - ✓ la synthèse chimique et tous les types de dépôts.
- La seconde approche est la démarche descendante dite «top-down» qui implique la diminution de la taille des objets. Les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille. Cette approche est bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes.

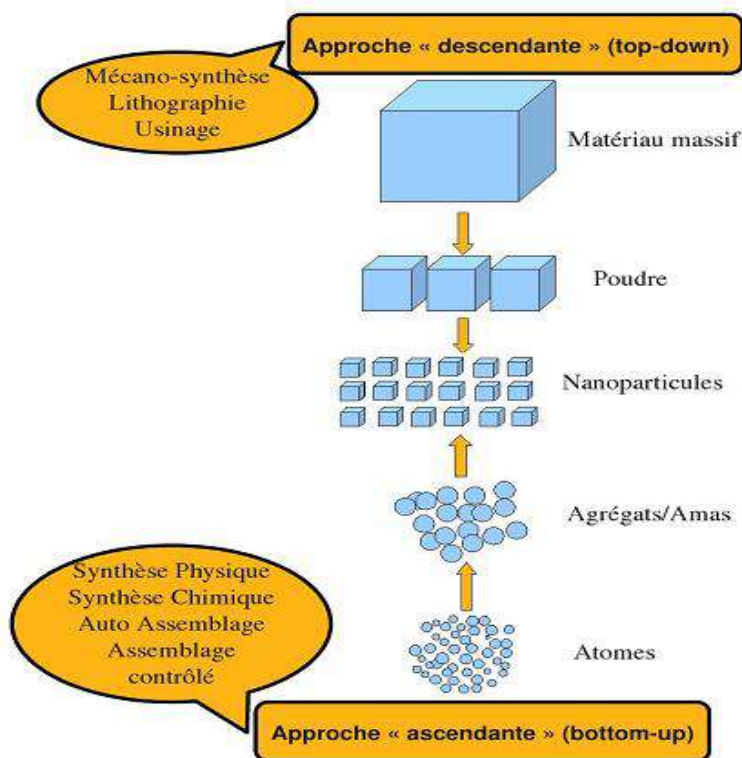


Figure 1- 3: Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés [19].

L'approche «top-down» a besoin de technologies de précision telle que la nanolithographie [20]. Cette technique qui utilise la lumière visible, permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant la lumière visible par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, il est actuellement possible de graver des motifs encore plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm.

1.1.6. Les caractéristiques spéciales aux nanoparticules :

La capacité de contrôler la composition, la surface, les propriétés et la fonction des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent donner une possibilité de produire des nanomatériaux qui peuvent être appliqués dans nombreux domaines, par exemple, la chimie, la physique, l'électronique, la mécanique, et la biotechnologie.

Après l'invention du microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope : STM) par Gerd K. Binnig et Heinrich Rohrer en 1985, la nanotechnologie a connu une plus grande impulsion [20]. Les propriétés uniques et l'amélioration des performances des nanomatériaux sont déterminées par leur taille, leur structure de surface et les interactions inter-particulaires. Le rôle de la taille des particules est comparable à la composition chimique des particules, en ajoutant un autre paramètre flexible pour concevoir et contrôler leur comportement. Ainsi la taille des nanoparticules est un paramètre qui modifie les propriétés des matériaux solides.

En général, par rapport aux particules micrométriques ou avec une taille encore plus grande, les nanoparticules ont une surface spécifique plus grande, les atomes sont plus nombreux à la surface des particules, en outre l'énergie surfacique et la tension superficielle augmentent lorsque la taille des particules diminue. Ces différences donnent des caractéristiques spéciales aux nanoparticules.

- Effet de surface

En supposant que les nanoparticules aient une forme sphérique, la proportion d'atomes de surface sur l'ensemble des atomes qui constituent une nanoparticule augmente lorsque la taille des particules diminue (tableau 1.2). En dimension macroscopique, les atomes de surface n'influencent pas les propriétés des particules. Tandis que quand la taille des particules diminue jusqu'à une dimension

nanométrique, la proportion des atomes en surface prend une place de plus en plus importante et qui ainsi jouent un rôle plus en plus important jusqu'à changer les propriétés des nanoparticules [20]. Ainsi l'augmentation de la proportion des atomes en surface des particules va élever la réactivité chimique des particules, et de plus va influencer la forme d'équilibre d'un cristal, et donc changer la morphologie des nanoparticules.

Tableau 1- 2: Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes [20].

Taille des particules (nm)	Nombre d'atomes par particules	Le pourcentage du nombre d'atomes en surface (%)
1	30	99
2	$2.5 \cdot 10^2$	80
4	$4.0 \cdot 10^3$	60
5	$4.2 \cdot 10^3$	50
10	$3.0 \cdot 10^4$	20

- Effet dimensionnel

Lorsque la taille des particules diminue jusqu'au cadre nanométrique, au-dessous d'une certaine taille critique, certaines propriétés de particules varient conformément à la dimension de particules. Les changements par rapport aux particules macrométriques se présentent dans plusieurs domaines [21-22] :

- Thermodynamique : en condition donnée, le point de fusion est une température fixe. Mais quand la taille des particules est assez petite, notamment au-dessous de 10nm, la température du point de fusion diminue lorsque la taille des particules diminue. Par exemple, en dimension macrométrique, le point fusion d'or est 1064°C et diminue jusqu'à 27°C lorsque la taille des particules atteint 10nm [23].
- Magnétique : le champ coercitif augmente avec la diminution de la taille des particules jusqu'à l'échelle micrométrique (la taille critique du domaine de

Weiss). En revanche quand la taille des particules continue à diminuer, le champ coercitif décroît de façon extrêmement rapide. Une fois que l'énergie thermodynamique est supérieure à l'énergie de la barrière d'anisotropie magnétique, le champ coercitif devient nul et c'est le phénomène qu'on appelle « superparamagnétisme ».

- Mécanique : en dimension nanométrique, une hausse de limite d'élasticité est observée et les nanoparticules ont donc une bonne ductilité. Les nanoparticules ont aussi une dureté extrêmement grande.
- Electronique : la résistance électrique augmente quand la taille des particules diminue en raison de la proportion importante d'atomes en surface des particules.

- Effet de confinement quantique

Lorsque la dimension des particules est extrêmement petite jusqu'à nanométrique, la densité d'état électronique des atomes et des molécules est discrète. Une petite quantité d'atomes constitue une boîte quantique ou l'espacement entre deux niveaux énergétique est calculé selon l'espace de Kubo [24] :

$$\delta = \frac{3E_f}{2N_a} \quad (1.1).$$

δ : l'espace de Kubo,

N_a : le nombre d'atomes dans une boîte quantique,

E_f : l'énergie du niveau de Fermi.

Cette équation indique que quand N_a est assez petit, c'est-à-dire que la taille des particules est assez petite, la différence d'énergie entre deux niveaux devient très grande. Quand δ est plus grand que l'énergie électrostatique ou l'énergie lumineuse, les propriétés électronique ou optique vont beaucoup changer. Par exemple, l'argent est un bon conducteur en dimension macrométrique. Mais à la température 1k,

quand la taille des particules d'argent est inférieure à 14nm, l'argent devient non conducteur.

1.2. Mécanosynthèse :

Parmi les techniques d'élaboration des matériaux nanostructurés, la technique dite mécanosynthèse qui consiste généralement à broyer des poudres micrométriques de métal pur, intermétallique, alliages de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructure qui n'est pas nécessairement homogène. Elle permet l'obtention de nano précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Cette partie décrit, la définition de la mécanosynthèse, leur principe et les différents paramètres mis en jeu au cours d'un broyage à haute-énergie.

1.2.1. Introduction :

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie de poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grains du matériau, et réaliser un mélange à l'échelle du grain ou produire un véritable alliage [25]. Il procède par succession de fractures et soudures provoquées lors de choc mécanique. De façon générale, le produit final se présente sous la forme de grains de poudres nanométriques (c'est-à-dire la taille des grains est de l'ordre de 10nm,) [26]. Le broyage permet également de réaliser le mélange simple de deux ou plusieurs matériaux, le mélange à une échelle très fine ou même la constitution d'alliage à l'état solide (mécano synthèse). Il peut permettre la fabrication de phases hors équilibre telles que des alliages amorphe, des solutions solides étendue et des structures nanocristallines. Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage.

1.2.2. Historique :

La mécanosynthèse (Mechanical Alloying en anglais) a été développée par John Benjamin et ses collègues chez Paul D. Merica Research (International Nickel Company (INCO)). Ils ont développé ce processus autour de l'année 1966 [27]. Cette technique a été le résultat de longues années de recherches pour combiner les avantages du durcissement par précipitation et du renforcement par dispersion d'oxydes pour des superalliages base de fer et de nickel [28]. La production d'alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées (ODS en anglais pour Oxyde Dispersion Strengthening) et l'application commerciale étaient centrées sur le développement des superalliages et alliages ODS à base de Nickel, de fer ou d'aluminium pour des réalisations de l'industrie aérospatiale (turbines à gaz). C'est une technique de broyage à haute énergie, elle a été utilisée principalement pour produire des matériaux commercialement utiles et scientifiquement intéressants ; à titre d'exemple, la formation d'une phase amorphe par broyage mécanique à haute énergie à partir du composé intermétallique Y-Co (1981) [29] ainsi que dans le système Ni-Nb élaboré à partir de poudres élémentaires broyées (1983) [29].

1.2.3. Le Mécanisme physique de la mécanosynthèse :

C'est une technique de la métallurgie qui nous permet d'élaborer toute sorte de matériaux, surtout ceux difficiles à synthétiser (alliages d'éléments immiscibles, solutions solides étendues, composés métastables) [30,31]. Sous l'effet de collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes et les parois des jarres, les grains des poudres sont écrasés, sont alors alternativement aplatis (déformés plastiquement), fracturés et enfin ressoudés. La soudure et cassure sont donc ce qui caractérise le processus de la mécanosynthèse [32]. A chaque collision, il y a une quantité de poudre (environ 1000 particules) piégée entre deux billes ou entre les billes et les parois de la jarre. La force de l'impact déforme les particules et entraîne une fracture. La nouvelle surface ainsi créée est capable d'accepter un autre soudage (Figure 1.4).

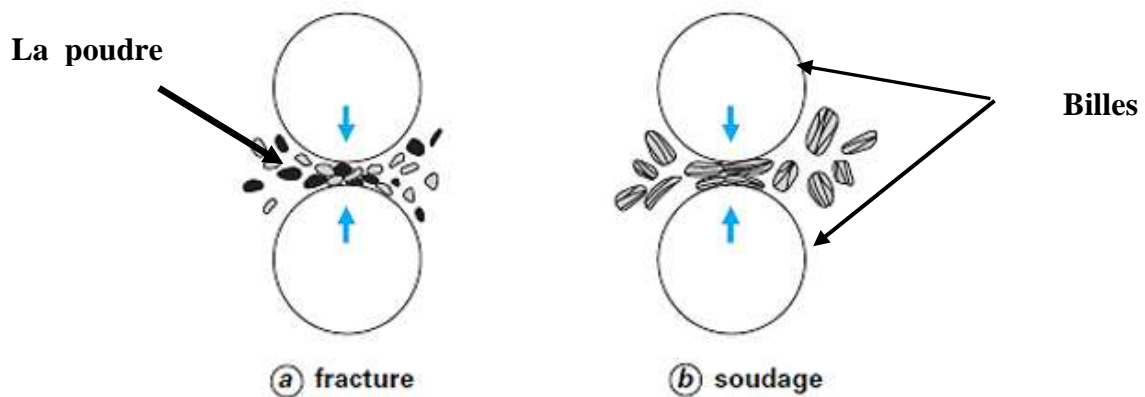


Figure 1- 4 : Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage.

D'après Abdellaoui (1994) [33] quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par mécano synthèse :

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

1.2.4. Paramètres de broyage :

Le broyage mécanique haute énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ne sont pas encore maîtrisés et ont un effet considérable sur la nature du produit final.

1.2.5. Nature des poudres :

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

- ✓ Pour un mélange ductile-ductile, les particules de poudres sont aplaties, au début du broyage, par un processus de micro-forgeage. Les plaquettes des particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les distances de diffusion diminuent et la densité de défauts augmente. Pour des temps de broyages plus long, un vrai alliage se forme à l'échelle atomique.
- ✓ Dans le cas d'un mélange ductile-fragile, les particules ductiles sont aplaties et les particules fragiles sont fragmentées et incorporées dans la matrice ductile. Pour des temps de broyage long, il y a formation d'une structure lamellaire constituée de particules dans lesquelles les fragments fragiles sont distribués de façon uniforme s'ils sont insolubles. Dans le cas contraire, un mélange est formé entre les deux composés et une homogénéité chimique est réalisée.
- ✓ Pour un mélange fragile-fragile, les particules fragiles sont fragmentées et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Quand la taille des particules atteint une valeur critique, les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules.

1.2.6. Les paramètres expérimentaux de la mécanosynthèse :

Les propriétés des poudres finales dépendent essentiellement de nombreux paramètres, certains sont contrôlables et d'autres le sont moins. Ce qui est difficile en mécanosynthèse, c'est de prévoir quel sera le produit final pour certaines conditions de broyage données, car dans la plupart des cas c'est l'approche empirique qui nous permet de déduire l'influence des paramètres de broyage sur le résultat final.

- Paramètres contrôlables :

Comme on travaille avec un broyeur planétaire, on se contente de citer les paramètres liés à ce cas :

- ✓ le nombre, le diamètre et la masse des billes ;
- ✓ le volume et le diamètre des jarres ;
- ✓ le rapport masse billes/masse poudres ;
- ✓ la vitesse de broyage, Il existe une vitesse, dite critique, à partir de laquelle l'état de centrifugation se produit. Les cimentiers qui utilisent des broyeurs industriels, travaillent habituellement avec des vitesses de rotation de l'ordre de 75% de la

vitesse critique ; ceci permettant un mouvement plus efficace pour le broyage. L'équation (1.2) permet d'estimer cette vitesse critique [34] :

$$\Omega_c = \frac{32}{\sqrt{D_i}} \quad (1.2)$$

Avec :

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

D_i diamètre intérieur du broyeur (m)

- Paramètres difficiles à contrôler :

- La température a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [35, 36] Des études ont révélé que la température locale ne dépasse pas les 300° C [37]. Il existe une différence entre la température des billes et celle de la paroi de la jarre ainsi que pour les poudres ductiles et fragiles [38], la température dépend essentiellement du type de broyeur et des paramètres de broyage, et a été estimé à partir de la relation suivante [39] :

$$\Delta T = F \frac{\sqrt{\Delta t}}{\pi k_0 \rho C} \quad (1.3)$$

Où ΔT est le temps de déformation,

F est le flux d'énergie dissipée tel que $F = \sigma_p V_r$ avec σ_p la contrainte normal

V_r la vitesse relative de la bille avant l'impact,

ρ est la densité de la poudre, k_0 la conductivité thermique, C la chaleur spécifique.

- L'atmosphère de Broyage : Pour limiter les contaminations des poudres dans les jarres lors du broyage, ce dernier doit se faire sous atmosphère contrôlée d'argon.
- La contamination par les outils de broyage : C'est l'un des problèmes cruciaux en mécanosynthèse. En effet, ces contaminations proviennent essentiellement des outils de broyage usés par les chocs répétés ; elles dépendent surtout de

l'intensité (plus l'intensité du broyage est importante plus la contamination est importante) et aussi du temps de broyage.

1.2.7. Différents types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse :

Les différents types de broyeurs utilisés dans les laboratoires de recherche sont les broyeurs attriteur, vibratoire (Spex 8000) et planétaires (différente Pulverisette). Chaque broyeur se caractérise par son mode d'emploi, son énergie et sa capacité.

- A. Broyeur attriteur : Il est constitué d'un caisson vertical, d'un axe agitateur sur lequel sont fixés des barres perpendiculairement (figure 1.5). Le broyage agit uniquement par frottement des billes sur la poudre [40]. Les broyeurs attriteur sont utilisés pour la synthèse d'une grande quantité de poudre de 0.5 à 40kg. Ce type de broyage à basse énergie, est commercialisé par Union Process, Akron, OH, Fritsch ou SPEX [41].

- B. Broyeur vibratoire : le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 4 billes et traiter une quantité de Poudre de l'ordre de 10g voir (Figure 1.5). Le broyage se fait uniquement par chocs [40].

- C. Broyeur planétaire : son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose des jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé (Figure 1.5). La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc. Selon les cas, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut être observée. Pour éviter cela, il est préférable d'utiliser des jarres et les 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 zircone [42]

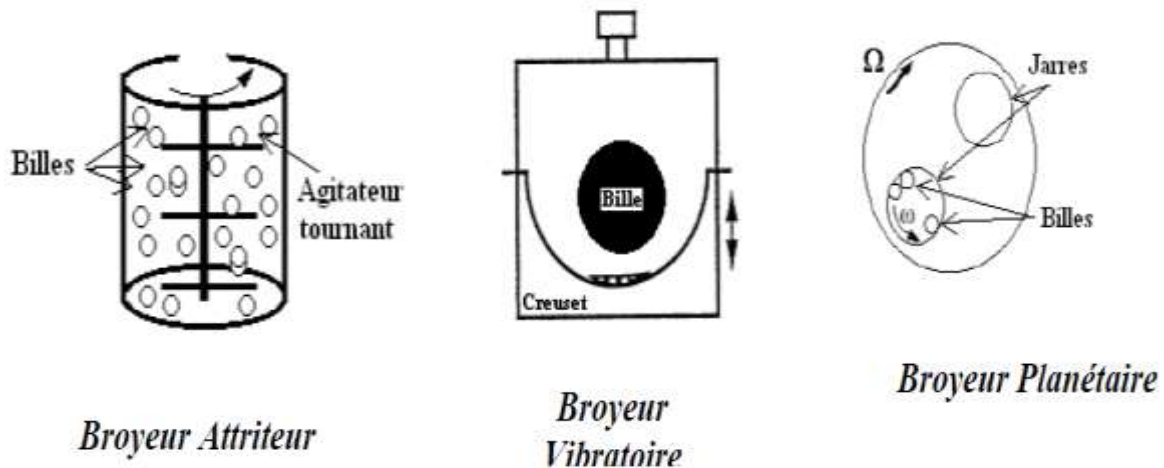


Figure 1- 5: Différents types de broyeurs à billes utilisés en mécanosynthèse [43].

1.2.8. Affinement de tailles des cristallites :

Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre billes-billes où billes -parois des jarres puis s'allongent sous l'effet de la pression, (figure 1.6). L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température locale. Cette élévation peut être significative et favorise certaines transformations. Il a été montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs billes-billes ou billes-parois. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le deuxième comme étant un maximum au-delà duquel le système se recristallise partiellement (fracture et soudure). Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial [44, 45].

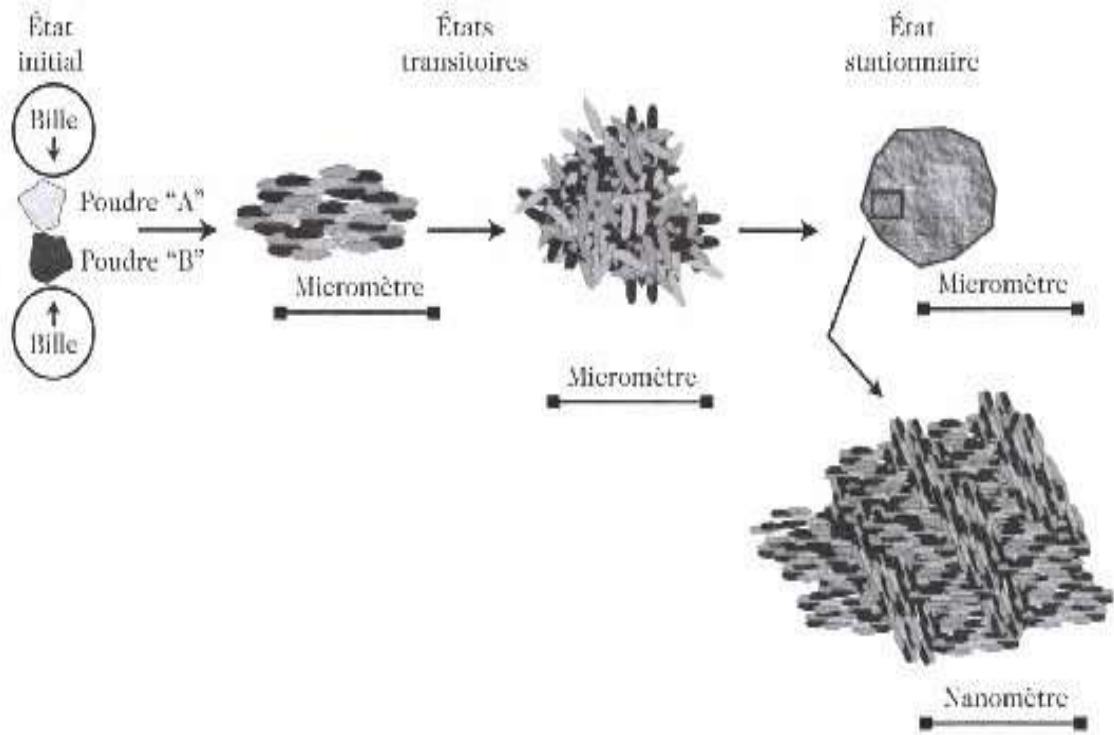


Figure 1- 6: Les différentes étapes de l'évolution des poudres élémentaires sous broyage [46].

On peut résumer les étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage en trois étapes [46]:

- Etat initial : les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés.
- Etat transitoire: soumis aux chocs mécaniques, une succession de fractures et de soudures conduit à la formation de lamelles alternées formées par les constituants initiaux.
- Etat stationnaire : en fin de broyage (de quelques heures à quelques centaines d'heures), la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que de leur distribution spatiale (« microstructure »)

1.3. Le Système étudié

1.3.1. Étude des différentes propriétés des systèmes étudiés

- le Cuivre :

C'est un élément chimique du 1ere groupe de la classification de Mendéléev, son numéro atomique est 29, sa masse atomique est de 63,54. Il possède un réseau cristallin cubique à faces centrées (C.F.C.) à équidistance ($a = 3.6074 \text{ \AA}$).

Le cuivre pur est un métal rouge à cassure rose, il est mou et très ductile (difficile à usiner), il peut être écroui à volonté et possède une très bonne résistance à la corrosion (atmosphère ambiante, eau de mer). Ses alliages sont le laiton (Cu-Zn), les bronze (Cu-Sn), Cu-Al, Cu-Ni, Cu-Be, Cu-Zn-Ni. Ils sont connus pour leur résistance à la corrosion améliorée et ne peuvent pas être durcis par traitement thermique, à l'exception de Cu-Be (cupro-bérylliums) et Cu-Al.

Les différentes applications du cuivre et ses alliages consistent en la fabrication de bijoux, les douilles des cartouches, radiateurs d'automobile, instruments de musique et la monnaie.

- Le fer :

Le fer représente 4.7% de la croute terrestre, il existe trois phases pour le fer selon la température : la phase α (cubique centrée) en dessous de 906°C , la phase γ (cubique face centrée) en dessous de 1401°C , et la phase δ (cubique centrée) en dessous de 1535°C . Le paramétré de maille est égale à 2.86 Å, 3.64Å et 2.93 Å pour les phases α , γ et δ respectivement[47].

1.3.2. L'alliage Cu-Fe (diagramme de phases) :

La figure (1.7) présente le diagramme de phase du système Cu-Fe à l'équilibre thermodynamique. On constate qu'il présente une importante lacune de miscibilité. La solubilité du fer dans le cuivre est de seulement 2,5% at. à 1025°C . Cette lacune de miscibilité est associée à une enthalpie de mélange positive. L'enthalpie de formation calculée de la solution solide $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ dépend de la quantité de fer et pour $x = 80\%$, $\text{FHf} = +13 \text{ kJ/mol}$ [48].

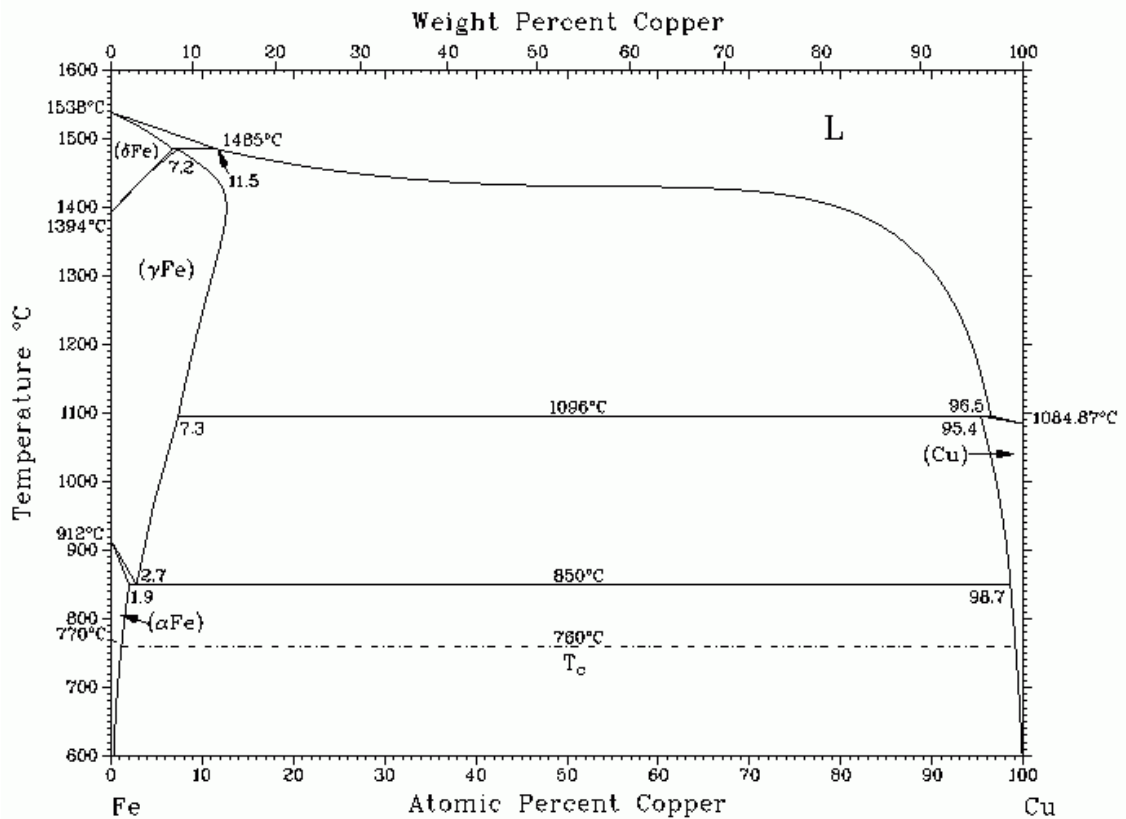


Figure 1- 7: Diagramme de phase du système fer-cuivre.

1.3.3. L’alliage nanostructures Cu-Fe (élaborer par différents techniques) :

Malgré l’existence de l’importante lacune de miscibilité, des solutions solides métastables Cu-Fe ont pu être réalisées, dans de larges domaines de concentration, par diverses techniques dites hors équilibre. On trouve parmi celles-ci les techniques de trempe à partir de la phase liquide, les techniques de dépôts en phase gazeuse (évaporation, pulvérisation) et également les techniques de broyage mécanique à haute énergie. L’élaboration par des techniques « hors équilibre » mène à la formation d’alliages Cu-Fe pouvant présenter plusieurs structures. Selon la concentration en fer, le système $Cu_{1-x}Fe_x$ peut être monophasé et constitué, soit d’une phase cc (cubique centré) riche en fer, soit d’une phase cfc (cubique faces centrées) riche en cuivre. Il peut être également biphasé et constitué des deux phases cc et cfc. (La figure 1.8) présente les diagrammes de phase du système $Cu_{1-x}Fe_x$ obtenus à partir de plusieurs techniques D’élaboration « hors équilibre ». cc+cfc. On

constate que les techniques « hors équilibre » permettant d'obtenir les domaines monophasés les plus larges sont les techniques d'évaporation et de puvérisation.

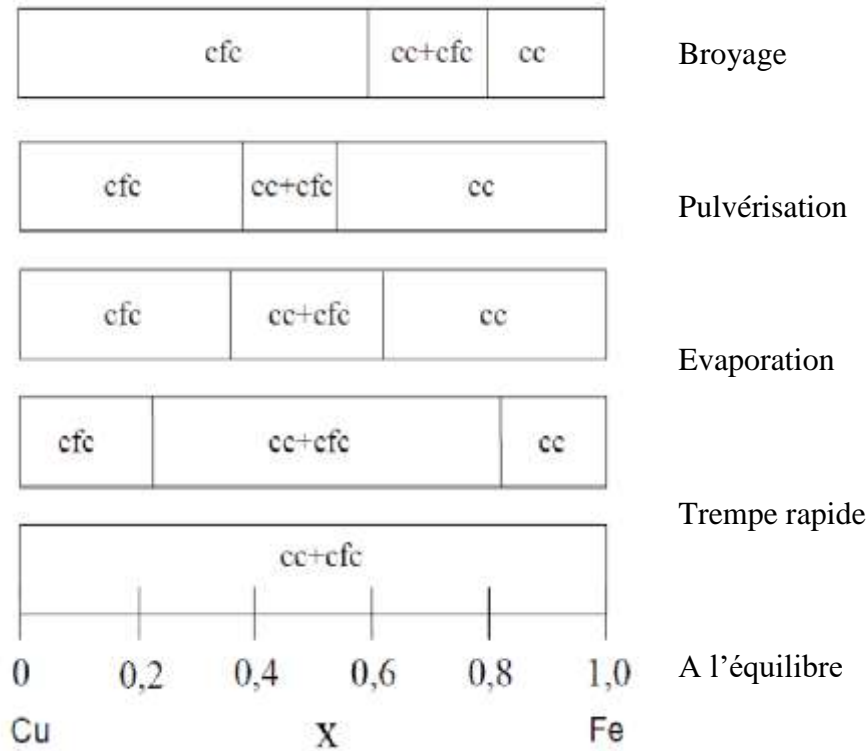
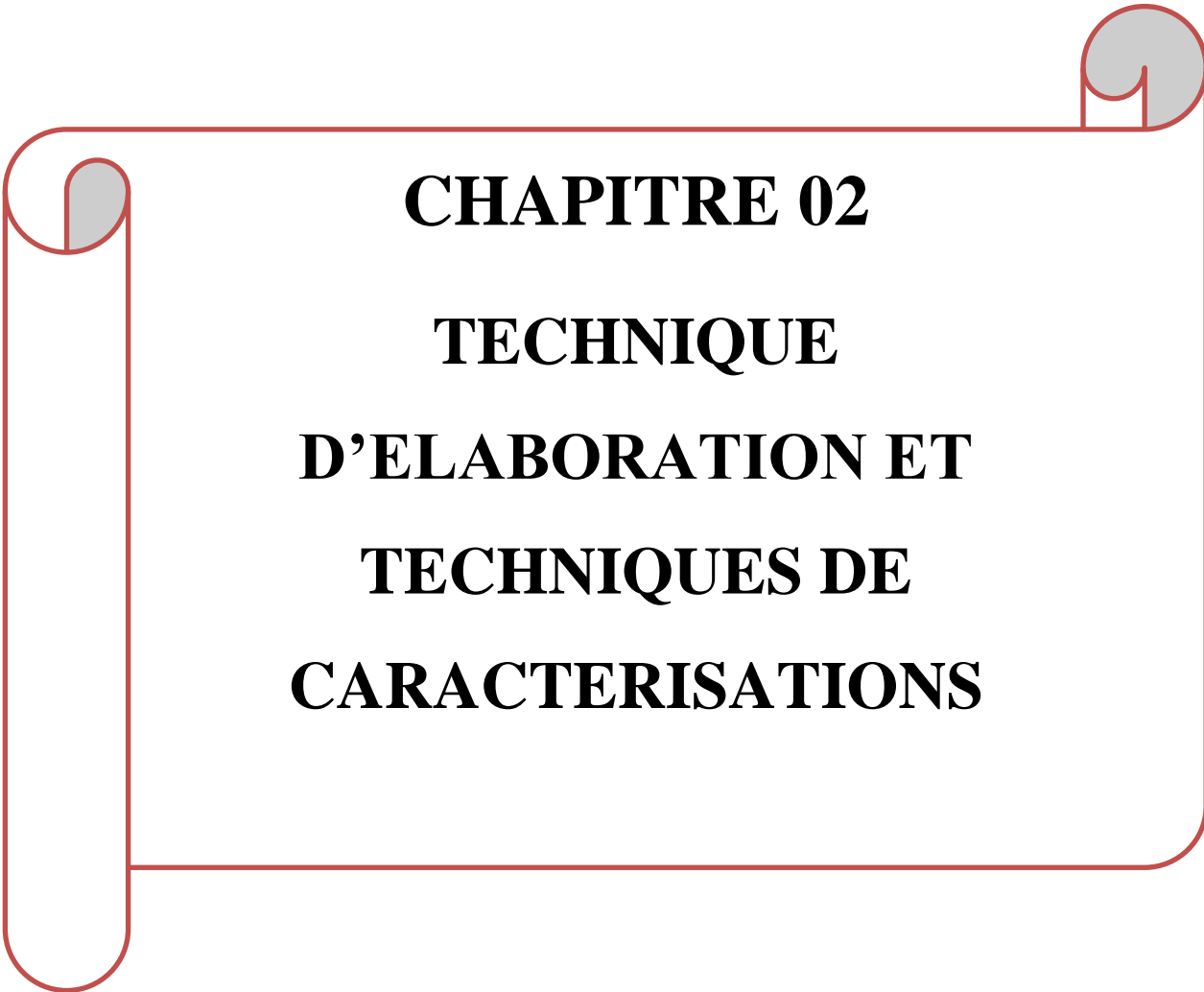


Figure 1- 8: Diagrammes de phases binaires du système Cu_{1-x}Fe_x obtenus à partir de différentes techniques d'élaboration d'après [49].

La structure nanocristalline de l'alliage Cu-Fe a été obtenue par broyage mécanique à haute énergie à partir d'un mélange de poudre de métal élémentaire pendant de longues heures de travail. Les transformations de phase et la diffusion dans le système soumis au traitement thermique sont discutées. La stabilité thermique à haute température est analysée et considérée comme importante pour plusieurs applications. La nanostructure a été étudiée en utilisant la diffraction des rayons X et la microscopie électronique. Il a été déterminé la réduction de la taille des cristallites et la micro-contrainte induite par le temps de broyage. La réalisation de la solution solide par l'augmentation de la densité de défauts a été confirmée par l'analyse de Mössbauer (Tableau.1.3). Le comportement magnétique a été analysé par une technique de magnétisation impliquant leur comportement ferromagnétique doux lié aux changements de la microstructure [48].

Tableau 1- 3: Quelques résultats des analyses des travaux antérieurs l'alliage CuFe

Auteurs	Condition d'élaboration	Composition	Taille, des cristallites (nm)	Paramètre de maille (nm)	Techniques de caractérisation
S.Weï et al [8]	Broyeur planétaire T=24h Billes /poudre=10 V=210 tr/min	Cu ₄₀ Fe ₆₀ Cu ₂₀ Fe ₈₀	15nm 35nm	- -	EXAFS, TEM
Tokumitsu et al [9]	Broyeur SPEX 8000	Cu ₂₀ Fe ₈₀ Cu ₁₀ Fe ₉₀	- -	- -	Mossbaure
J.Z.Jiang et al [7]	Broyeur planétaire P5 Billes /poudre=10 V=150 tr/min	Cu ₅₀ Fe ₅₀	-		DRX Mössbauer
J.Y.Huang [11]	Broyeur planétaire	Cu ₈₄ Fe ₁₆	-	-	HRTEM
Xu et al [10]	Broyeur POIntensité =790m/s ² T=24h	Cu ₅₀ Fe ₅₀	17nm	0.3640	
B.Majundar et al [15]	Broyeur T=24h	Fe ₈₀ Cu ₂₀ Fe ₅₀ Cu ₅₀ Fe ₆₆ Cu ₃₄ Fe ₉₀ Cu ₁₀	- - 10nm 10nm	0.2878 0.3638	DRX



CHAPITRE 02

TECHNIQUE

D'ELABORATION ET

TECHNIQUES DE

CARACTERISATIONS

CHAPITRE 2

TECHNIQUE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

Ce chapitre illustre les méthodes expérimentales utilisées, il comporte deux parties : la première partie est consacrée aux techniques d'élaboration qui englobent les définitions du broyeur planétaire (les conditions d'élaboration utilisées dans ce travail), ainsi la matrice de compaction. Les différentes techniques de caractérisation de ces précurseurs sont présentées dans la seconde partie.

2.1 Technique d'élaboration :

Le broyage mécanique également appelé mécanosynthèse, est l'une des méthodes utilisées pour réaliser des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés. La technique de mécanosynthèse a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaborations peu élevés.

Pour notre étude, nous avons utilisé cette dernière avec des équipements énoncés dans le paragraphe suivant :

2.1.1 Le broyeur utilisé :

Nous avons élaboré les échantillons $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ au sein de l'Université des Sciences et la Technologie Houari Boumediene (USTHB). Le broyeur planétaire utilisé PM400 commercialisé par FRITSCH (figure 2.1). Comme tous les broyeurs, le principe du PM400 consiste en la mise en rotation d'un plateau sur lequel sont disposées quatre jarres contenant des poudres et des billes. La particularité de ce broyeur PM400 réside dans le principe des vitesses découplées du plateau et des jarres. Cette caractéristique permet non seulement de choisir le sens de rotation des jarres et du plateau qui peuvent être dans le même sens ou dans des sens opposés, mais elle permet également de choisir des vitesses différentes pour la rotation des jarres et du plateau.



Figure 2- 1: Le broyeur planétaire **RETSCH PM 400**.

2.1. 2 : Les jarres et les billes utilisées :

Les outils de broyage peuvent influencer sur la quantité des échantillons élaborés. En effet, lors du broyage il y'a un risque de contamination par les outils de broyage (billes et jarres). Dans notre travail, nous avons utilisé des jarres et billes en acier chromé commercialisées par fritsh (figre2.2). Les caractéristiques des jarres et des billes utilisées sont les suivantes :

-Le diamètre d'une bille est de 2cm avec une masse de 32.6g chacune.

-le volume de la jarre est de 250ml.

-le diamètre des jarres est de 10cm. (Figure 2.2) :



Figure 2- 2: Modèle de jarres et billes utilisées pendant le broyage.

2.1.3 Atmosphère de balayage – Boîte à gants :

Lors du broyage, les multiples fractures et soudures créent de nouvelles surfaces facilement contaminables par l'atmosphère ambiante à l'intérieur des jarres. Pour éviter cela, nous avons travaillé sous atmosphère inerte (Argon) en utilisant une boîte à gants (Figure 2.3). La boîte à gants est une enceinte fermée, ayant deux orifices pour fixer les gants qui servent à manipuler les outils (jarres, billes et poudres). Elle est également munie d'une entrée que sert à injecter l'argon et d'une sortie reliée à une pompe primaire.

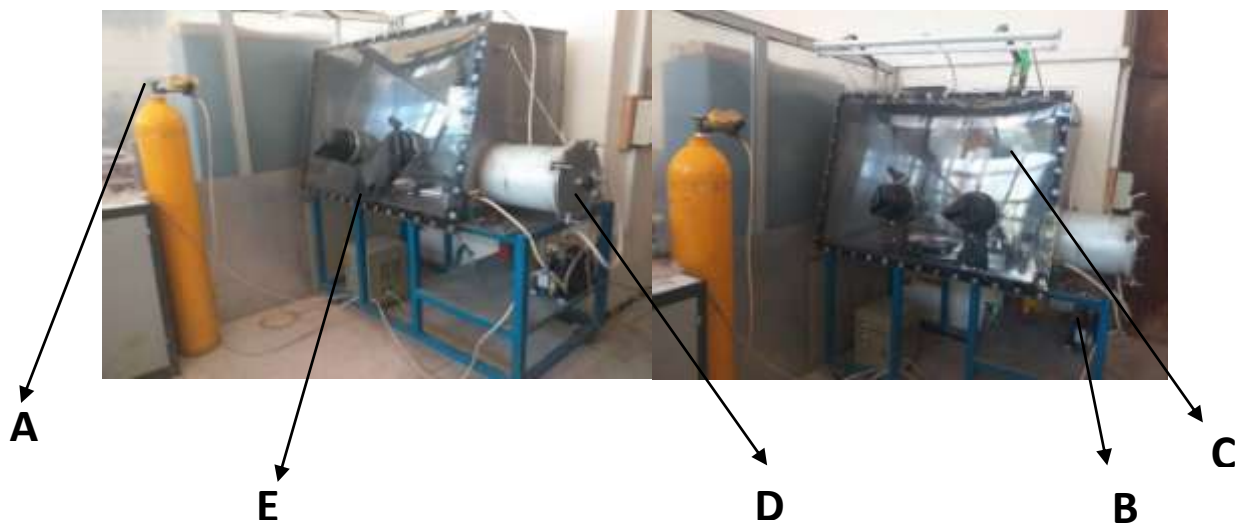


Figure 2- 3 : La boîte à Gants, **A** : Bouteille d'argon. **B**: Pompe à vide. **C**: Centrale. De la boîte à gants. **D** : Le sac. **E** : Paire de gants.

2.1.4 Mise en forme des poudres par compaction :

Afin d'étudier les propriétés électrochimiques des alliages granulaires élaborés par broyage mécanique, les poudres broyées ont été densifiées par compaction à froid. Cette mise en forme, s'est réalisée en deux étapes (Figure 2.4). La première étape a consisté à réaliser des pastilles grâce à une pastilleuse. Dans ce dispositif, la pression exercée sur la poudre à compacter atteint 1 GPa. Les pastilles obtenues, de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur [50].

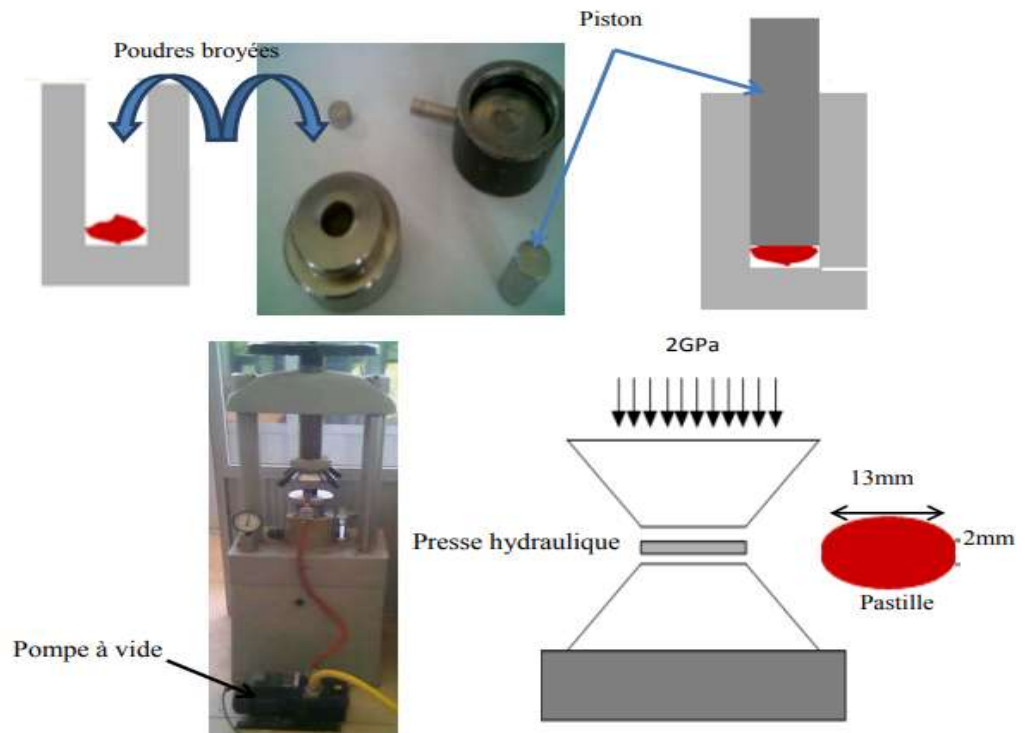


Figure 2- 4: Mise en forme des poudres broyées par compaction.

2.2. Techniques de caractérisations :

La caractérisation des poudres élaborées, a été réalisée par les techniques suivantes :

- Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) : cette technique permet d'observer la morphologie des poudres et déterminer leurs compositions chimiques.
- Analyses par diffraction des rayons X (DRX) permettant :
 - d'identifier la nature des phases cristallisées
 - calculer la taille des grains
 - déterminer la microdéformation
 - calculer le paramètre de maille
- Détermination de la granulométrie des poudres broyées à partir des traitements des images (Obtenues par MEB) par un logiciel « Image J ».
- Analyse électrochimique, les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution 0.5M NaCl.

2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le Microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM pour les anglo-saxons) est un outil d'expertise et de recherche nous permettant d'accéder facilement à des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide. Grâce à ses caractéristiques telles que le pouvoir de résolution, sa grande profondeur de champ, il vient compléter les autres moyens d'investigations microscopiques optique ou électronique à transmission. Son essor est dû également à la facilité d'utilisation et de préparation des échantillons, ainsi qu'à la diversité des images délivrées (topographie, composition chimique). Il reste cependant un outil indispensable pour l'exploitation du monde microscopique [51,52].

Le microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 2.5) est composé de :

- ✓ Sonde (source d'électrons ; condenseur, objectif, diaphragme) ;
- ✓ Échantillon ;
- ✓ Cartographie (balayage d'astigmatisme) ;
- ✓ Détection (détecteurs, système de visualisation).

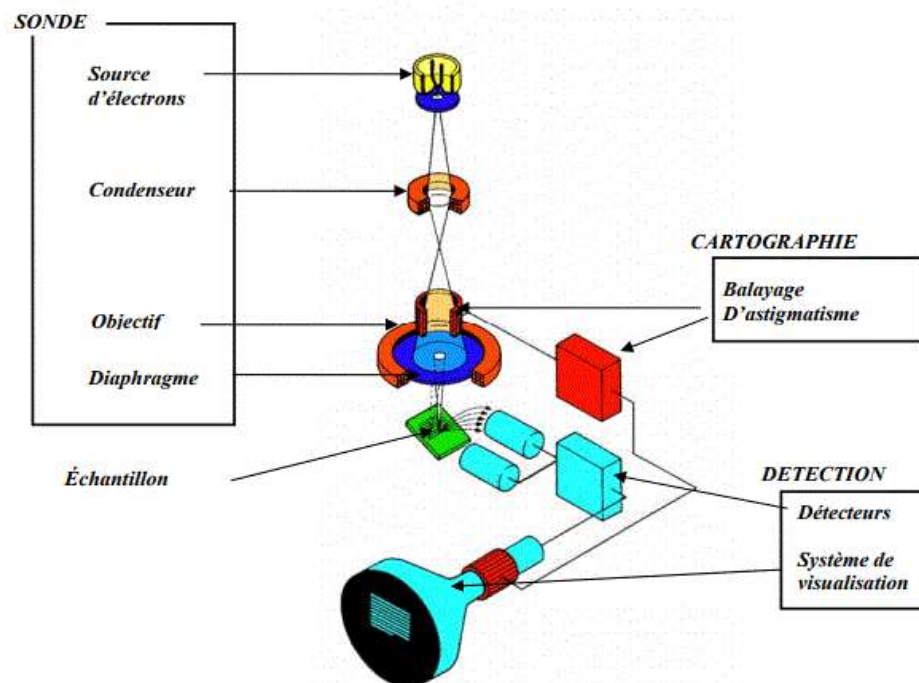


Figure 2- 5: Schéma représentatif des organes essentiels d'un microscope électronique à balayage.

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, l'interaction d'émission de ces électrons dépend de la topographie de la Surface et de numéro atomique. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie, point par point, la surface d'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure 2.6. a) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

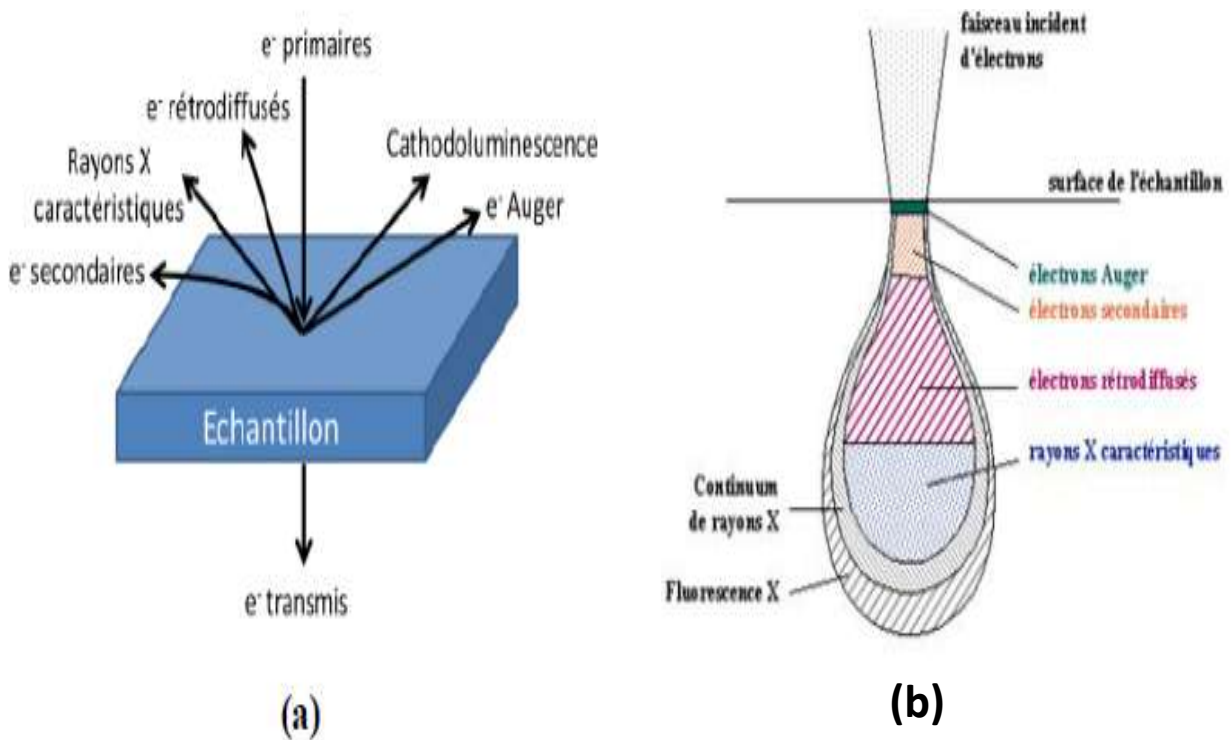


Figure 2- 6: (a) Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un Échantillon ; (b) Poire de diffusion.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction poire de diffusion (Figure 2.6.b) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-

chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le MEB possède trois types de détecteurs : un détecteur d'électron secondaire, un détecteur d'électrons rétro diffusés et un détecteur de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre, de l'échantillon ou sont mises à la terre. Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue possède deux pics :

- ✓ Un pic de faible énergie (<50eV) : c'est le pic des électrons secondaires.
- ✓ Un pic de forte énergie (>50eV) : c'est le pic des électrons rétro diffusés.

L'étude de la morphologie des poudres étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque JEOL(XL30) doté d'un analyseur à rayon X.

2.2.2 Diffraction de rayons X (DRX)

2.2.2.1 Introduction :

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie. Elles ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle M.von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction sur poudre (donnant des diagrammes bien plus complexes) puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines complexes.

Les méthodes diffractométriques donnent deux types d'informations :

- Structurales : paramètres de maille, distribution des atomes,...
- Microstructurales : taille de grains, contraintes, texture,...

On peut observer des phénomènes de diffraction si la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms). Dans les cristaux ces paramètres sont de quelques angströms, ce qui est compatible avec la longueur d'onde des rayons X [54].

Nous avons caractérisés par diffractions des rayons X les différentes poudres à bases de cuivre, obtenues par broyage mécanique. Au-delà de la détermination des phases cristallines en présence, nous avons également effectué une évaluation de la taille des grains et des microdéformations en étudiant la largeur intégrale (méthode de Williamson et Hall) de raies de diffraction. La méthode utilisée est détaillée ci-dessous.

2.2.2.2. Principe général de diffraction des rayons X par les poudres :

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites (monocristaux) à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence θ compatible avec la relation de Bragg. Les angles de Bragg sont définis par l'équation (2.1), la longueur d'onde des rayons X utilisés est une caractéristique spécifique à une distances inter-réticulaires de la famille de plans {h, k, l} qui diffractent ces rayons.

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Avec

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : la distance inter-réticulaire

θ : l'angle d'incidence des rayons X

n : l'ordre de diffraction.

Un diffractogramme (Figure 2.7) donne la variation de l'intensité des rayons X diffracté par une poudre en fonction d'angle de Bragg (θ), $I = f(2\theta)$.

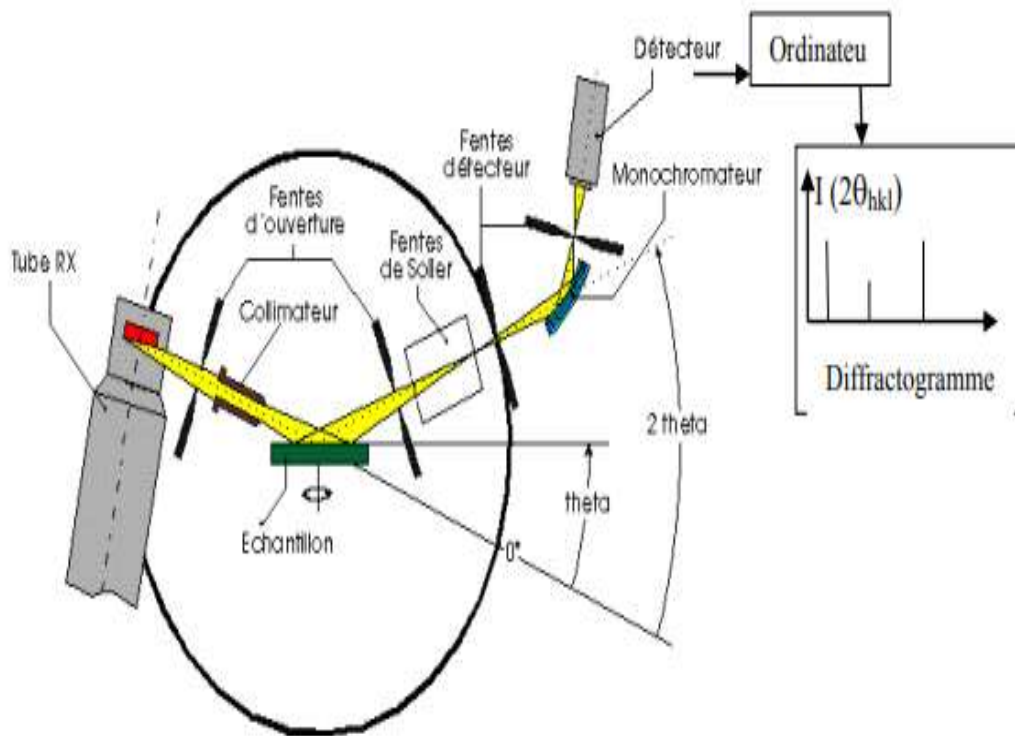


Figure 2- 7: principe de diffraction des rayons X [53].

2 .2.2.3 Détermination de la fonction d'appareil :

Afin d'éliminer la contribution des aberrations instrumentales à l'élargissement des raies, nous déterminons la fonction de résolution de l'appareil, correspondant à l'évolution angulaire de la contribution de l'appareil à la largeur des raies. Pour cela, nous mesurons l'évolution de la largeur des raies d'un échantillon supposé parfait et nous attribuons cet élargissement à l'appareil. La forme prise par cette fonction dépend de la géométrie du montage de diffraction utilisé. Une relation générale traduisant le comportement de la plupart des diffractomètres a été établie, à partir de considérations empiriques, par Caglioti et al [54]. Cette relation, connue sous le nom de polynôme de Caglioti, s'exprime de la façon suivante :

$$H^2 = U \tan \Theta^2 + V \tan \Theta + W \quad . \quad (2.2)$$

H étant la largeur à mi-hauteur, θ l'angle de diffraction et les valeurs de U, V et W étant des grandeurs intrinsèques de l'appareil. La fonction de l'appareil a été déterminée à partir d'un échantillon de Si.

➤ Extraction du profil pur

Profil d'un pic expérimental $h(x)$ peut être considéré comme étant la résultante de la convolution du profil instrumental avec celui de l'échantillon [55] :

$$\mathbf{H(x)} = \mathbf{g(x) * f(x)}$$

Avec $g(x)$, la contribution de l'intensité diffractée due aux aberrations instrumentales et $f(x)$, la distribution de l'intensité diffractée par l'échantillon. Si g et f sont des fonctions de Voigt, la fonction résultante h est une fonction de Voigt et les relations suivantes sont vérifiées :

$$\beta_L^K = \beta_L^f + \beta_L^g$$

Et

(2.3)

$$\beta_L^K = (\beta_g^f)^2 + (\beta_g^g)^2$$

Où β_L et β_G sont les largeurs intégrales des composantes lorentzienne (fonction de Cauchy) et gaussienne des fonctions de Voigt.

La largeur intégrale pure (β) est ensuite obtenue par recombinaison en appliquant la loi suivante qui lie la largeur d'une fonction de Voigt à ses différentes composantes :

$$\beta = \frac{\beta_G \exp(-k^2)}{1 - \text{erf}(k)} \quad (2.4)$$

Avec

$$\mathbf{K} = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi} \beta_G} \quad (2.5)$$

Après extraction du profil pur, la méthode de la largeur intégrale permet de séparer les différentes contributions de la taille et des microdéformations.

2.2.2.4 Méthode de la largeur intégrale :

La largeur intégrale des raies diffractées par des cristaux contenant des défauts volumiques s'écrit :

- dans le cas d'un effet de taille

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.6)$$

- dans le cas d'un effet de microdéformation

$$\beta = \varepsilon \tan \theta$$

Avec D : la dimension apparente des cristallites,

ε : la microdéformation apparente,

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé et,

θ : l'angle de diffraction.

Dans la plupart des cas, ces effets interviennent simultanément. Williamson et Hall ont proposé en 1953 [56] une méthode simple pour les séparer.

➤ Méthode de Williamson-Hall :

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de diffraction X sont ajustés Par une fonction de Lorentz qui permet d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des micre-distorsions .Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante [57] :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{B}_{hkl} \cos \theta = \frac{K \times \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (2.8)$$

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des micro-distorsions. Il faut donc tracer l'évolution de $\beta \cos\theta$ en fonction de $4 \times \sin\theta$ pour tous les pics de diffraction du spectre. L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une Part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/D_{\text{will}}(\text{Å})$, et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de micro-distorsions $\varepsilon(\%)$

➤ Calcul des paramètres de maille

Pour chaque type de structure de cristallin (cc ; cfc ;hcp...) la connaissance de position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractants associés permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics D_{hkl} par la relation suivante :

$$D_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \implies a = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.9)$$

Telle que :

a : Paramètre de maille (nm) ;

(h,k,l) : Indices de Miller des domaines diffractants ;

dhkl : Position des pics de diffraction.

$\lambda = 1,540598 \text{ Å}$, la longueur d'onde du faisceau diffractant.

2.2.2.5 Protocole expérimental :

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X Pert Pro Panalytical équipé d'un tube à rayons X à anticathode en cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ Å}$), disponible à l'Université des Sciences et la Technologie Houari Boumediene (USTHB) (Figure 2.8). Ce diffractomètre produit un rayonnement X monochromatique par une anticathode de cuivre. Cet appareil est piloté par un ordinateur permettant l'enregistrement instantané du spectre de diffraction. La poudre ou le compact est placé sur le porte échantillon qui sera ensuite installé sur le goniomètre du diffractomètre D8 qui fonctionne en fonction des paramètres

d'analyse choisis. Les paramètres sont : le pas de $0,01^\circ$, le temps de 1 seconde par pas et l'intervalle de balayage de 20 à 100° . Le spectre de diffraction est ensuite dépouillé en utilisant le logiciel *High Score* qui permet de rechercher les fiches ASTM dont les raies coïncident avec celles du spectre expérimental. Les distances réticulaires des familles de plans diffractants sont calculées à partir des angles de diffraction déterminés avec précision par le logiciel *High Score*, en utilisant la relation de Bragg.

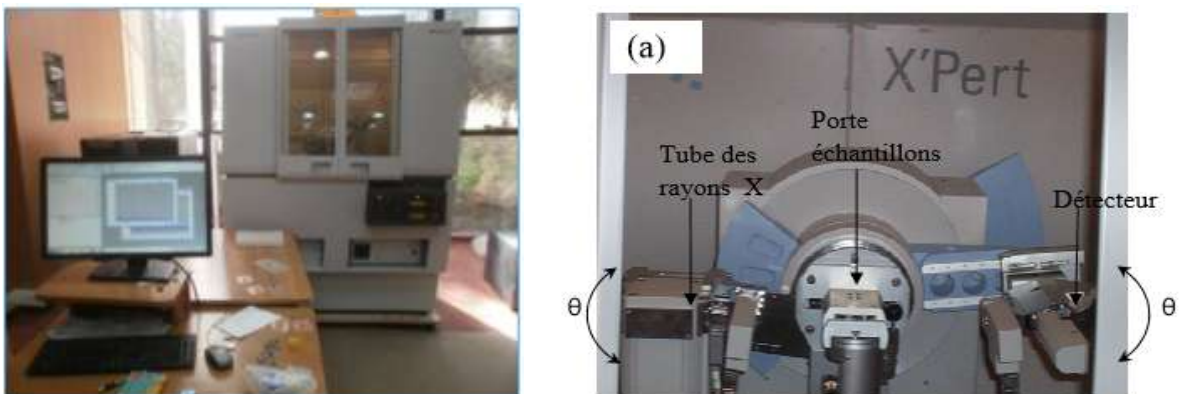


Figure 2- 8: Diffractomètre de poudre de marque X Pert Pro Panalytical.

2.2.3 Granulométrie des poudres :

La granulométrie est l'étude de la taille et de la forme des particules dans les poudres. Une analyse granulométrique peut être réalisée selon différents procédés tels que le tamisage, l'observation avec un microscope ou l'utilisation d'un laser ou granulométrie par morphologie mathématique sous Image J.

En raison des faibles rendements des poudres broyées, L'étude granulométrique a été réalisée à l'aide d'une granulométrie par morphologie mathématique sous Image J.

➤ Définition :

ImageJ est un logiciel multiplate-forme et open source de traitement et d'analyse d'image développée par les National Institutes of Health, en 1987[57] Il est écrit en Java et permet l'ajout de nouvelles fonctionnalités via des plugins et macros.

➤ Fonctionnalités :

Image J se présente sous la forme d'une fenêtre principale flottante qui ouvre des fenêtres de données, elles aussi flottantes. La fenêtre principale contient les menus et les boutons des outils disponibles (sélection rectangulaire, ovale, main libre, etc.).



Figure 2- 9: La fenêtre principale de l'Image J.

2.2.4. Comportement électrochimique à la corrosion :

2.3.4.1. Notions théoriques sur la corrosion :

Dans leurs divers emplois les matériaux ont souvent à subir l'agressivité d'un milieu donné. La tendance d'un système à acquérir un état thermodynamiquement plus stable (Enthalpie libre minimale), se manifeste par le processus général de corrosion. L'étude de la corrosion présente un intérêt technique et économique d'une part et un intérêt scientifique d'autre part. Un rapport publié par le département of Trade and Industry [58] a évalué à 3 milliards de dollars / an, le coût de la corrosion aux USA ce qui représente 3,5% du produit national brut. Ce coût résulte de la mise hors service d'installations (distribution d'eau, centrales électriques, usines, transport...), de perte de produits (eau, pétrole, gaz...), elle provoque la contamination des produits (aliments en boîte à conserver). La corrosion constitue actuellement un problème déterminant dans les industries nucléaires, aérospatiales et électroniques.

2.3.4.2 La corrosion électrochimique :

Le phénomène de corrosion est essentiellement un problème de surface, plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif gazeux ou liquide. Les deux types essentiels de corrosion sont : la corrosion sèche (corrosion atmosphérique)

et la corrosion électrochimique (exemple : corrosion d'un acier dans un milieu marin), cette dernière est la plus répandue. L'étude des mécanismes nous permettra une meilleure connaissance des causes de ce phénomène, pour prévenir et réduire les dégâts [60]. La corrosion électrochimique correspond au passage de l'état métallique (M) à l'état d'ions (M^{z+}). Toute réaction de corrosion en milieu aqueux est caractérisée par plusieurs facteurs qui sont :

- ✓ Une interface électrique entre le métal et la solution : la surface du métal peut être partiellement ou complètement couverte par un film ou en produit de corrosion.
- ✓ Un transfert de charges positives du métal vers la solution : c'est l'oxydation du métal vers un état d'oxydation plus élevé, selon la réaction suivante :



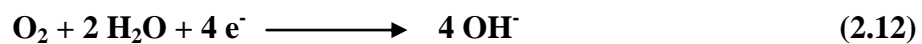
- ✓ Un transfert de charges positives de la solution vers le métal :

Cela entraîne une réduction des espèces en solution vers un état de valence moindre [60].

1. En absence d'oxygène (système fermé) : la seule réaction possible est celle de protons qui s'accompagne de dégagement d'oxygène.



2. En présence d'oxygène (système ouvert) : dans ce cas il y'a réduction de l'oxygène avec alcalinisation du milieu :



- ✓ Un transfert de charges à travers la solution et le métal : cet échange se fait à l'interface, métal – solution. Cette situation engendre un passage de courant anodique positif (I_a) et un courant cathodique négatif (I_c). En l'absence de courant extérieur les courants anodique et cathodique doivent être égaux.

$$I_a + I_c = 0 \quad \longrightarrow |I_a| = |I_b| \quad (2.13)$$

La valeur $|I_a| = |I_b|$ est appelée courant de corrosion.

2.2.4.3. Le diagramme de Pourbaix (potentiel - pH) :

Lors du contact d'un métal avec un milieu aqueux peut se trouver dans l'une des trois situations suivantes [60] :

- ✓ Un état d'immunité : la réaction est thermodynamiquement impossible, les atomes du métal sont comme bloqués et ne peuvent pas quitter le réseau cristallin.
- ✓ En état de passivité : un film d'oxyde insoluble se forme à l'interface métal-solution et peut être, par lui-même, protecteur.
- ✓ En état de corrosion localisée ou généralisée : les atomes du métal peuvent alors quitter le réseau cristallin, dans ce cas l'existence d'un oxydant constitue une condition nécessaire. On a alors le potentiel d'équilibre de l'oxydant E_c de l'oxydant (cathode) est supérieur au potentiel d'équilibre E_a du réducteur (anode) tel que $E_c > E_a$. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-PH délimitant les différents cas cités précédemment. Les diagrammes ont été tracés selon des conditions thermodynamiques, à 25°C pour les corps qui sont supposés purs, le réactif est l'eau pure, le pH indiqué en abscisses est celui qui existe au contact de la surface métallique.

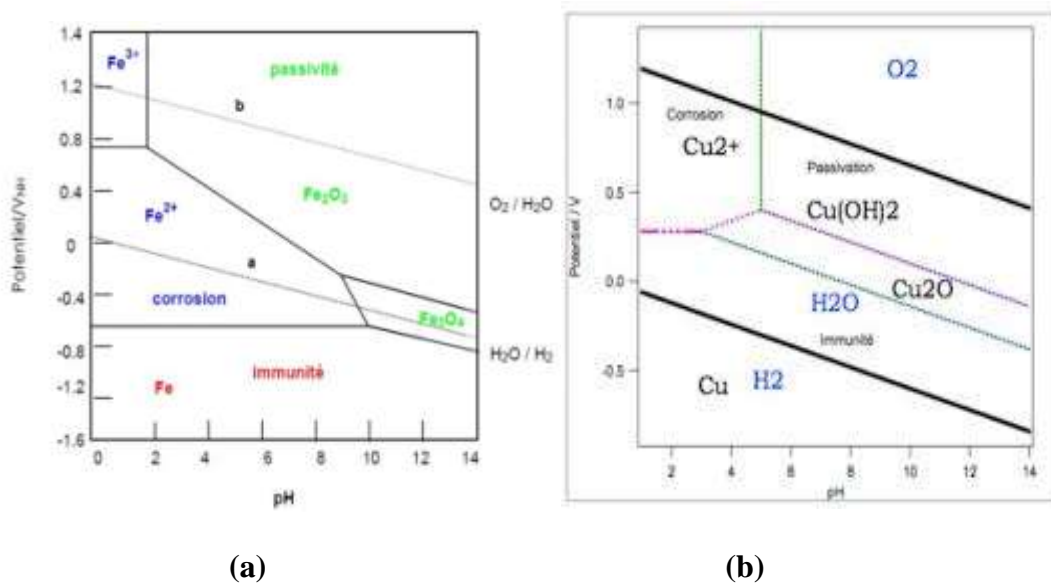


Figure 2-10 :**(a)** Le diagramme de Pourbaix simplifié de système fer –eau.

(b) Le diagramme de Pourbaix simplifié de système cuivre –eau.

2.2.4.4. Etapes des essais électrochimiques :

1. Équipements utilisés -Chaîne de mesure :

Toutes les mesures électrochimiques ont été faites à partir d'une chaîne EGfG comprenant les éléments suivants : Un potentiostat-galvanostat, modèle 273 fournissant une différence de potentiel continue entre les bornes de deux électrodes de la cellule d'électrolyse.

- Un micro-ordinateur : le tracé des courbes pour établir la relation entre le potentiel, courant, et temps ainsi que les différents paramètres de corrosion ont été possibles grâce au logiciel de corrosion VersaStudio_2523

2. Cellule de mesure :

a)- Cellule de corrosion : Les essais ont été réalisés dans une cellule électrolytique classique de verre pyrex, au couvercle muni de cinq orifice, trois sont destinés aux électrodes (travail, référence, anticathode (auxiliaire)), les deux autres sont destinés à l'arrivée et la sortie du gaz dans le cas des essais en milieu désaéré. Son volume réactionnel est fixé à 150 ml, suffisamment important pour considérer les concentrations constantes pendant l'électrolyse.

b)-Les électrodes : il existe trois types d'électrodes :

1. L'électrode de travail est constituée d'un embout constituant l'échantillon (n-CuFe) étudié.

2. l'électrode de référence (E.R) est une électrode au calomel saturée, elle permet de mesurer le potentiel de l'électrode, placé tout près de l'électrode de travail de façon à ne pas perturber les lignes de courant et minimiser l'effet Ohmique.

3. l'électrode auxiliaire (contre électrode) (C.E) est inerte et elle permet la mesure du courant.



Figure 2- 11: photo d'une cellule de corrosion classique.

3. Le milieu d'étude : Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution 0.5M NaCl.

2.2.4.5. Conditions De Travail :

A)- Préparation Des Echantillons : nos échantillons présentent une surface de 13 mm de diamètre qui est bien adapté au porte-objet de la cellule électrochimique. Nos échantillons sont enrobés dans une résine puis ils ont subi un polissage mécanique, avant chaque manipulation, le polissage est assuré à l'aide d'un papier abrasif (1200 unités).

b)- agitation de la solution : la solution subit au long des tests, une agitation continue du bain électrolytique. Cette agitation a pour objectif d'augmenter la dissolution de l'échantillon et d'arracher la pellicule protectrice éventuellement formée, nous avons cependant choisis une agitation moyenne, suffisante pour homogénéiser la solution.

c)- Vitesse de balayage : le balayage du potentiel cathodique anodique est effectué à la vitesse de 0.166 mV/s, cette dernière a été choisis suffisamment lente pour permettre à l'équilibre de s'établir à chaque point de la courbe et d'avoir des résultats reproductibles.

d)- Température de travail : notre étude a été menée à température $T=25C^{\circ}$

➤ Évaluation des paramètres de corrosion (méthodes électrochimiques) :

Parmi les principales méthodes d'évaluation des paramètres de corrosion, il existe en plus des méthodes électrochimiques la méthode électrochimique qui est basée sur la mesure du poids du matériau avant et après l'avoir exposé au milieu agressif. Les méthodes électrochimiques sont très souvent utilisées pour l'étude du comportement électrochimique des matériaux vis-à-vis d'un milieu agressif. Ce sont des méthodes successibles de fournir un maximum de renseignements, selon que ces méthodes soient stationnaires ou dynamiques. Les techniques stationnaires permettent de mettre en évidence l'étape limitant la vitesse de réaction globale du processus.

1. Évolution du potentiel de corrosion E (t) Lorsqu'un métal est plongé dans une solution, le potentiel libre E_{cor} évolue en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur stationnaire, le temps mis pour atteindre cette valeur peut être très long ceci est illustré sur la figure 2.12. E_{cor} prévoit la tendance du métal à passer en solution, plus E_{cor} est négatif plus il tend à se dissoudre.

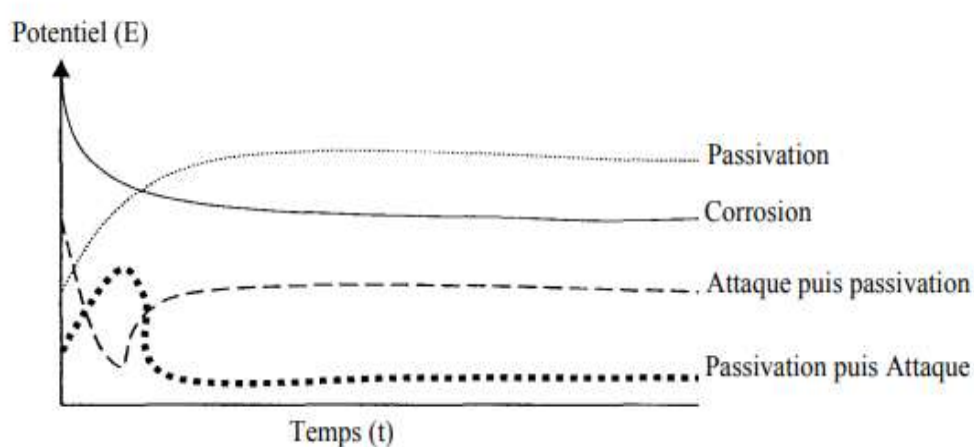


Figure 2- 12: Évolution du potentiel libre dans le temps [61].

2. Courbe de polarisation :

La vitesse d'une réaction électrochimique est déduite de la variation de densité de courant en fonction de la tension de l'électrode ou réciproquement.

$$I = \frac{\partial Q}{\partial t} = nFV \quad (2.14)$$

F : Faraday = 96500 Coulombs.

n : nombre d'électrons échangés.

V : Vitesse de réaction.

I : le courant global (courant de corrosion) circulant entre l'anode et la cathode, il est la somme de deux courants, l'un anodique 'I_a', l'autre cathodique 'I_c'. La densité de courant de corrosion est la somme d'une densité de courant négatif (cathodique) et une densité de courant positif (anodique)

Avec :

$$I_{\text{corr}} = I = I_a + I_c \quad (2.15)$$

$$I_a = nFV_a \quad (2.16)$$

$$I_c = nFV_c \quad (2.17)$$

$$I = nF(V_a - V_c) \quad (2.18)$$

V_a et V_c étant les vitesses de réactions anodique et cathodique.

$$\text{Avec : } V_a = C_a \cdot K_a \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) \quad V_c = C_c \cdot K_c \exp\left(\frac{\beta n F E}{RT}\right) \quad (2.19)$$

D'où :

$$I_a = n \cdot F \cdot C_a \cdot K_a \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) \quad I_c = n \cdot F \cdot C_c \cdot K_c \exp\left(\frac{\beta n F E}{RT}\right) \quad (2.20)$$

L'expression (2.20) s'écrit alors :

$$I = n \cdot F \cdot \left[C_a K_a \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) + C_c K_c \exp\left(\frac{\beta n F E}{RT}\right) \right] \quad (2.21)$$

Où :

n : nombre d'électrons mis en jeu.

α β ;, sont respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique.

C_a : concentration de l'espèce qui subit l'oxydation.

C_c : concentration de l'espèce qui subit la réduction de vitesse. K_a, K_c : constante

De ces relations on déduit les courbes de polarisation qui sont soit en mode statique ou en mode dynamique dont les courbes sont soit galvanocinétique E=f(I) ou potentiocinétique I=f(E) ces dernières sont dites quasi-statiques. Le potentiel au courant nul (I = 0) correspond au potentiel d'équilibre : E (I = 0) = E_{eq} = E_{cor} On

peut alors considérer le courant d'échange I_0 comme la valeur absolue commune des courants anodique et cathodique

$$I_0 = I_{a(eq)} = |I_c| \quad (2.22)$$

Cela signifie que le courant résultant est nul.

$$I_{tot} = I_a - I_c = 0 \quad (2.23)$$

$$nFC_a K_a \exp\left(\frac{\alpha nF E_{eq}}{RT}\right) = nFC_c K_c \exp\left(\frac{\beta nF E_{eq}}{RT}\right) \quad (2.24)$$

Si on introduit la surtension η :

$$\eta = E(I) - E_{eq} \quad (2.25)$$

$E(I)$: potentiel pour un courant I

E_{eq} : potentiel d'équilibre.

L'équation (2.25) s'écrit alors en fonction d' I_0

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta nF \eta}{RT}\right) \right] = \quad (2.26)$$

a- Approximation de Tafel :

La courbe de polarisation $I=f(E)$, présente pour des potentiels éloignés du potentiel de corrosion (domaine anodique ou domaine cathodique), une portion linéaire dite droite de Tafel, dont les pentes sont proportionnelles aux coefficients de transfert de charges α et β . L'extrapolation des portions linéaires anodique et cathodique au potentiel de corrosion donne le courant de corrosion.

- Polarisation anodique Pour $E \gg E_{cor}$ on peut négliger le terme cathodique de l'équation (2.25) qui se simplifie et devient

$$I = I_{cor} \left[\exp\left(\frac{\alpha nF(E - E_{cor})}{RT}\right) \right] \quad (2.27)$$

Soit en terme logarithmique :

$$\text{Log} I = \text{log} I_{cor} + \left(\frac{\alpha nF(E - E_{cor})}{RT}\right) \quad (2.28)$$

$$E - E_{cor} = a + b_a \text{log} I \quad (2.29)$$

D'où : b_a est la constante anodique de Tafel, donnée par la relation suivante :

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (2.30)$$

▪ Polarisation cathodique :

Pour $E \ll E_{cor}$ la réaction anodique devient négligeable par rapport à la réaction cathodique, l'équation (2.24) devient la loi de Botler-Volmer et s'écrit :

$$I = I_{cor} - \left[\exp\left(-\frac{\beta nF(E-E_{cor})}{RT}\right) \right] \implies \text{Log } I = \log I_{cor} - \left(\frac{-\beta nF(E-E_{cor})}{RT}\right) \quad (2.31)$$

D'où

$$E - E_{cor} = a + b_c \text{Log } |I| \quad (2.32)$$

b_c est la constante cathodique de Tafel telle que :

$$b_c = \frac{2.3RT}{\beta nF} \quad (2.33)$$

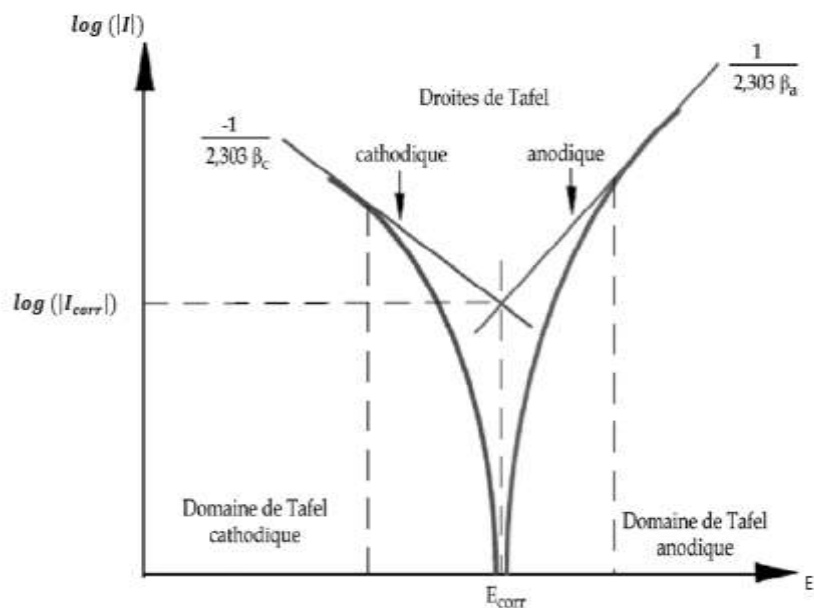


Figure 2- 13: Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel [62].

- Résistance de polarisation :

Le concept de la résistance de polarisation R_p s'applique à la courbe $I = f(E)$ au voisinage de la tension de corrosion. Il faut alors considérer dans la relation de Butler-Volmer que la surtension est infiniment petite [63].

En faisant un développement limité au premier terme des exponentielles de la loi de BotlerVolmer (relation 2.29)), on aboutit à la relation de Stern et Geary [64].

$$I = 2.3 \left[\frac{(E(I) - E_{cor})}{\beta_a} - \frac{(E(I) - E_{cor})}{\beta_c} \right] \implies \frac{dI}{dE} = 2.3 I_{cor} \frac{\beta_a + \beta_c}{(\beta_a \beta_c)} = \frac{1}{R_p} \quad (2.34)$$

En considérant le rapport $\frac{\beta_a + \beta_c}{(\beta_a \beta_c)}$ comme étant constant pour un couple métalsolution

Donné, R_p varie en sens inverse du courant I_{cor} selon :

$$I_{cor} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.35)$$

$$R_p = \frac{dI}{dE} = I_{cor} \left[\frac{1}{\beta_a} \exp\left\{\frac{(E - E_{cor})}{\beta_a}\right\} + \frac{1}{\beta_c} \exp\left\{\frac{(E - E_{cor})}{\beta_c}\right\} \right] \quad (2.36)$$

Au potentiel decorrosion, $(E - E_{cor}) = 0$ et donc :

$$R_p = I_{cor} \left[\frac{(\beta_a + \beta_c)}{\beta_a \beta_c} \right] \quad (2.37)$$



CHAPITRE 3
RESULTATS
EXPERIMENTAUX ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous avons étudiés les différents mécanismes mis en jeu au cours de la formation des solutions solides, en tenant compte des diverses études mentionnées dans la littérature. Un broyage mécanique en fonction de temps de broyage a été effectué pour l'alliage $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$. Pour étudier l'évolution structurale, microstructurale, les phénomènes d'inter-diffusion entre les deux 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 électrochimiques (corrosion) de nos échantillons seront aussi présentées.

3.2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

3.2.1 Morphologie des poudres :

Après l'opération de broyage, on obtient des poudres du $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ avec un Aspect doré et brillant. Nos échantillons sont constitués de plusieurs agglomérations d'agrégats de poudres pour différents temps de broyage. Les poudres ont également été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure, la morphologie, la détermination des compositions chimiques (EDS) pour différents temps, et vérifier si l'homogénéité (cartographique) est atteinte dans nos échantillons.

Pour l'échantillon non broyé figure (3.1) la micrographie MEB montre clairement l'existence séparée des deux types de particules Cu (grandes) et Fe (petites).

Cette figure nous permet de mettre en évidence une forme sphérique des poudres pures commerciales avec une pureté de 99,99% pour le cuivre et un aspect dendritique

pour fer avec une pureté de 99,71%. Ces résultats sont confirmés par EDAX (analyse par dispersion d'énergie de rayons X).

Pour les poudres de cuivre, on distingue nettement des sphères de diamètres moyens estimés à 60 μm . La poudre de fer est constituée de particules dont la taille varie de 100 à 50 μm .

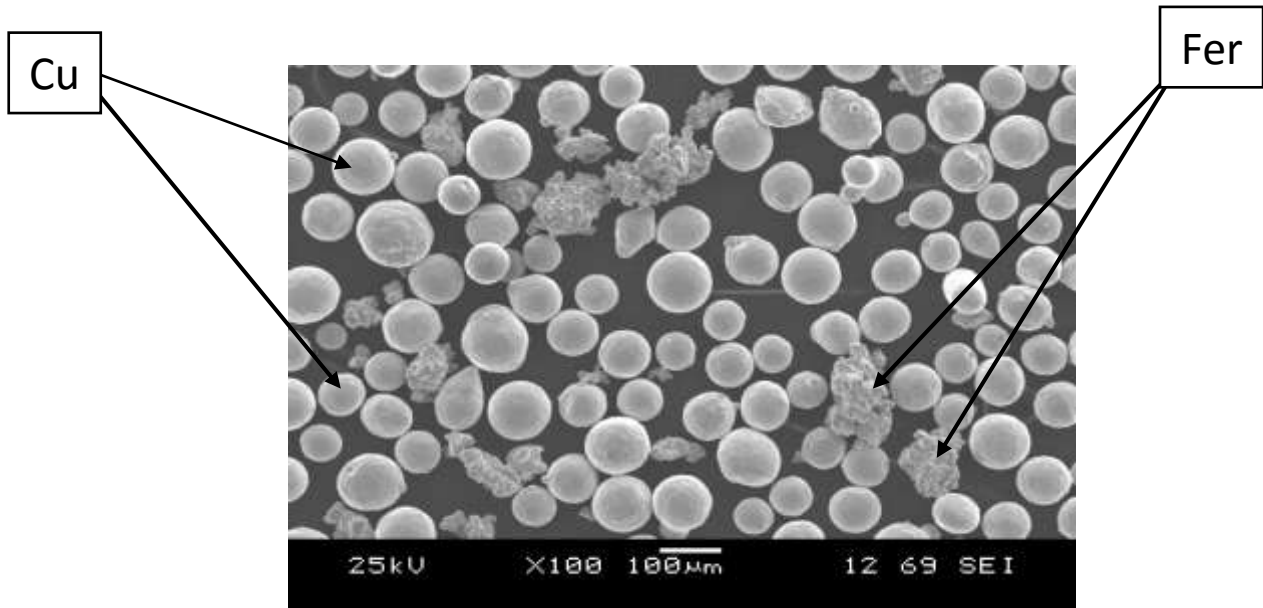


Figure 3- 1: Morphologie de la poudre non-broyée.

L'évolution des particules en poudre de Cuivre et de Fer après broyage, est observée dans les micrographies suivantes :

➤ Le Stade Initial :

Durant ce stade les particules des poudres sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes puisque le matériau est généralement doux à ce stade. Le micro forgeage entraîne un changement de la forme des particules individuelles, des clusters ou agglomérats des particules. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec une séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage voir figure (3.2).

Les images en électrons secondaires montrent qu'aucun changement morphologique n'est observé entre les poudres broyées pendant 4 heures et 8 heures

(figures 3.2), dont les dimensions des particules varient entre 30 μ m et 250 μ m. Pour des faibles temps de broyage (0-8heures), la prépondérance des particules de petites dimensions est très nette et les particules avec une taille plus grande se trouvent dans des quantités très faibles.

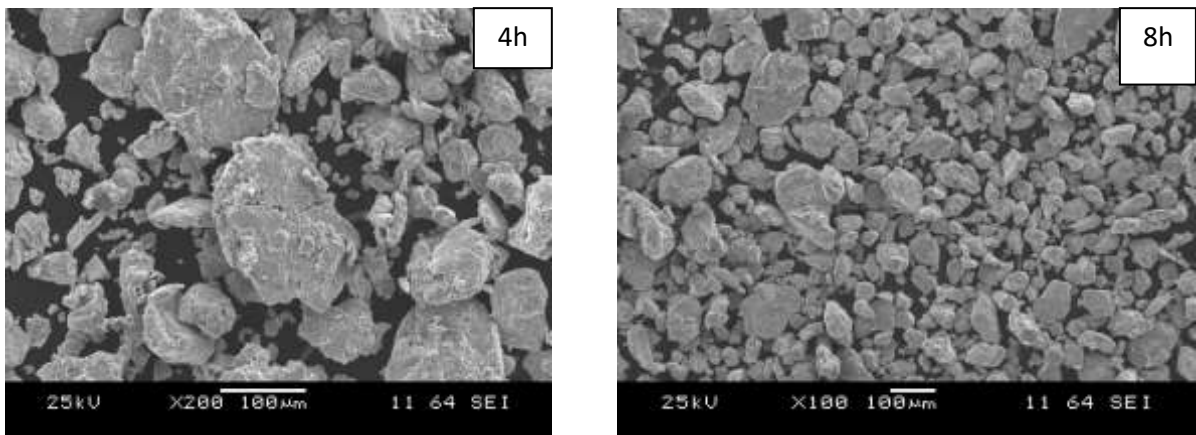


Figure 3- 2: Morphologie de la poudre $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ après 4 et 8 heures de broyage.

➤ Le stade intermédiaire

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade (Figure 3.3).

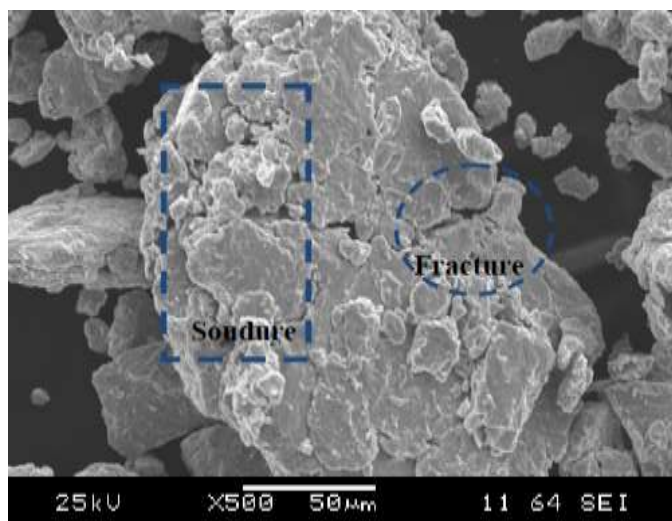


Figure 3- 3: Agrandissement d'une particule de la poudre de 12 heures de broyage.

Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. À ce stade la composition chimique de la poudre est toujours non homogène (voir figure 3.4 et figure3.5.)

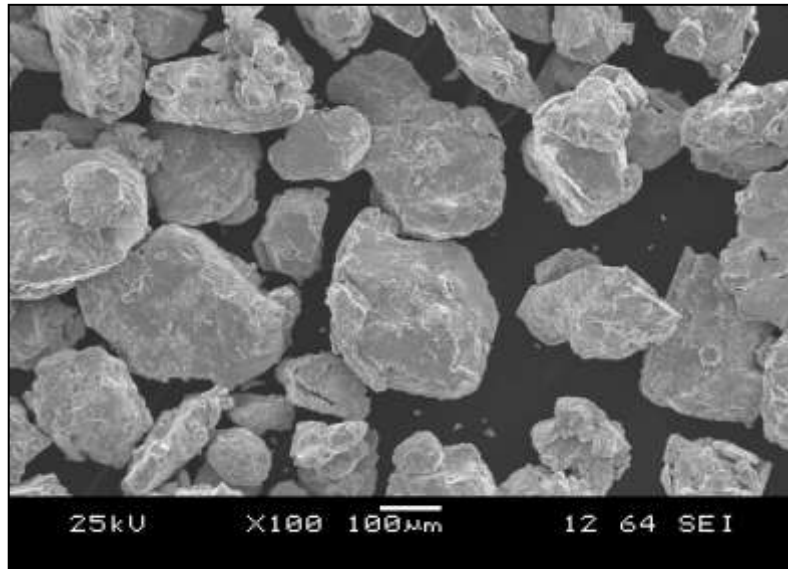


Figure 3- 4: Morphologie de la poudre $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ après 8 heures de broyage.

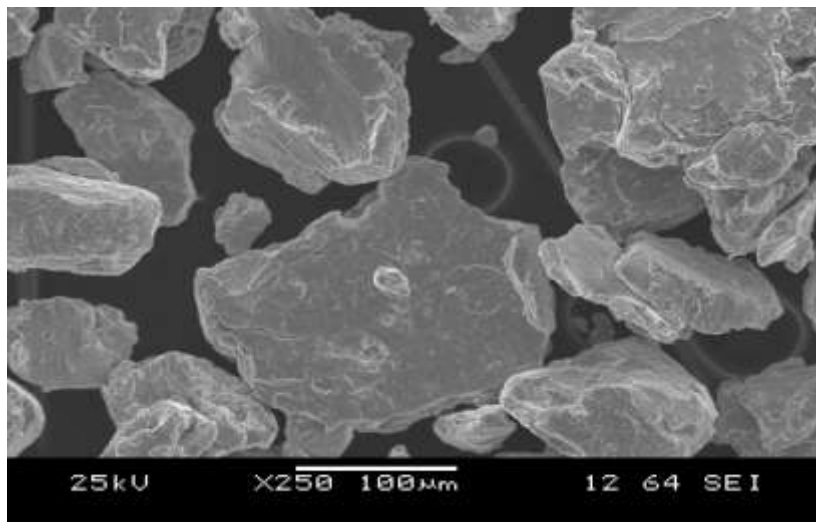


Figure 3- 5: Morphologie de la poudre $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ après 12 heures de broyage.

➤ Le stade final

Un affinement considérable et une diminution de la taille des particules sont évidents à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celles des stades initial et intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier à une composition identique à celle du mélange initial est dont la taille des particules est de l'ordre de quelques nanomètres. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les deux processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaison des particules de poudres sont plus fortes lorsque la taille des particules est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules (figure 3.6, et figure 3.7.)

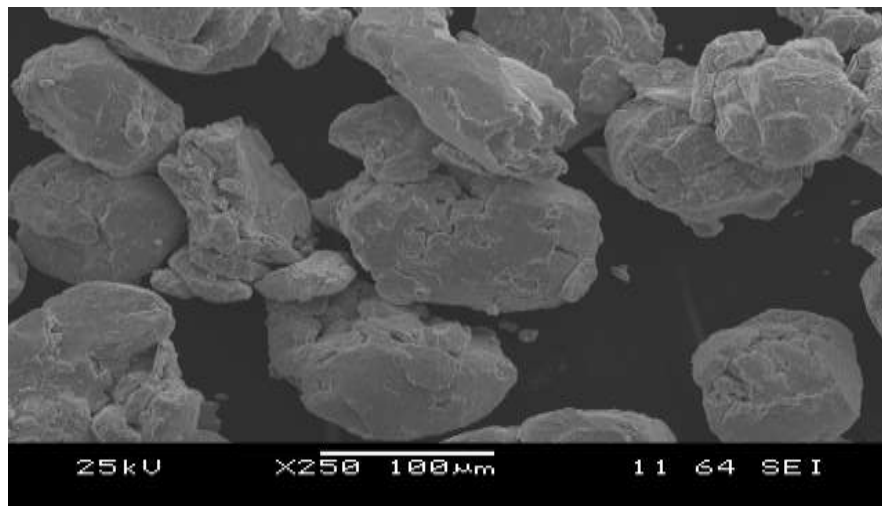


Figure 3- 6 : Morphologie de la poudre Cu₇₀ Fe₃₀ après 36 heures de broyage.

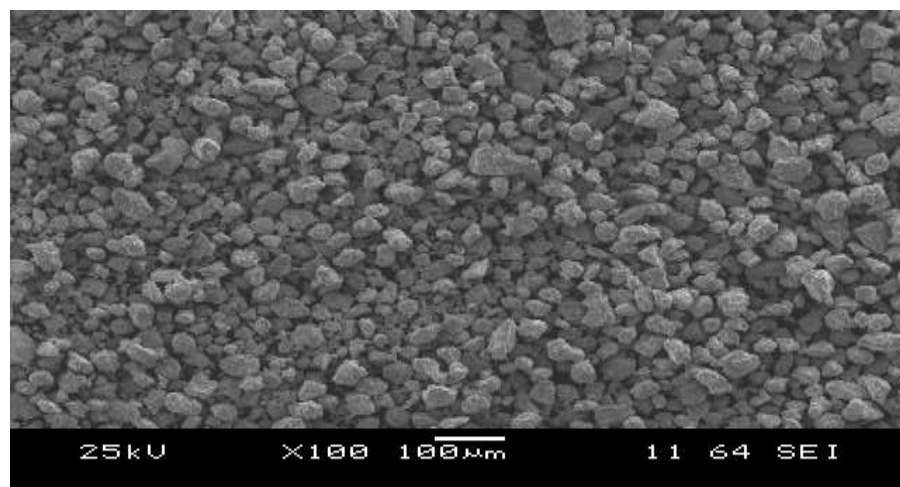


Figure 3- 7 : Morphologie de la poudre Cu₇₀ Fe₃₀ après 54 heures de broyage

D'après les (figures 3.7) ci-dessus, on remarque que la taille des particules diminue avec le temps de broyage, cette diminution est due au mécanisme fracture - soudage à cause de choc de bille - poudre et surface de jarre - poudre.

3.1.2 Homogénéisation des poudres Résultats obtenus par l'EDS :

L'analyse moyenne d'une particule par dispersion d'énergie de rayons X (EDS) a permis de mettre en évidence une différence de concentration par rapport au mélange initialement visé 70% Cu et 30% Fe en pourcentages massiques (figure 3.8).

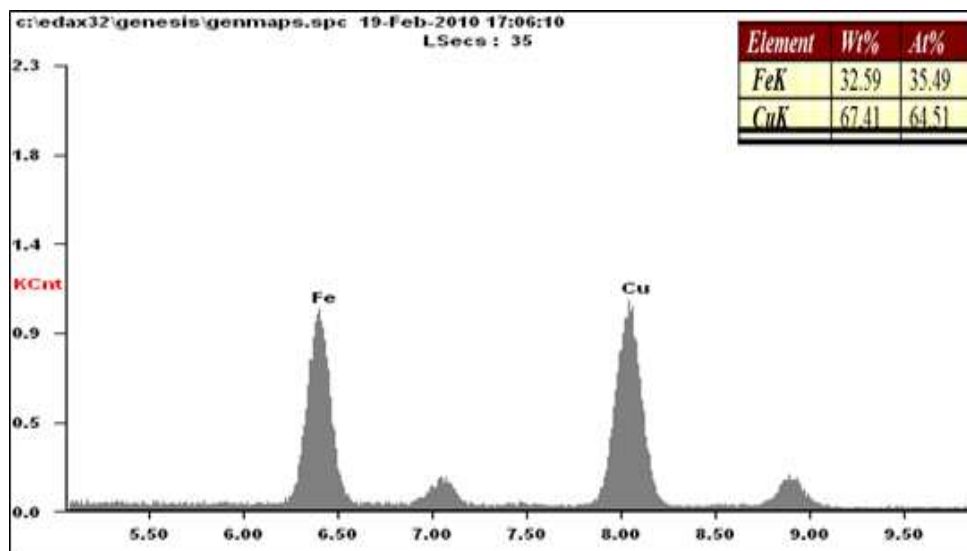


Figure 3- 8: Spectres DRS des dépôts de poudre $Cu_{70}Fe_{30}$ à 4h

Les résultats obtenus par EDS montrent que les proportions du Cu et du Fe évaluées pour les différents temps de broyage se rapprochent de la composition visée de départ. L'analyse par EDS a permis de détecter la présence d'une petite quantité de Silicium, environ 0.19% ainsi que 0.15% de chrome (en pourcentage atomique) à partir de 24 heures de broyage provenant probablement des outils de nettoyage et du broyage.

Un broyage de 24 heures n'a pas permis d'atteindre l'homogénéité escomptée, cependant l'analyse par EDS a mis en évidence le début d'une convergence vers les valeurs initialement visées (Figure 3.9).

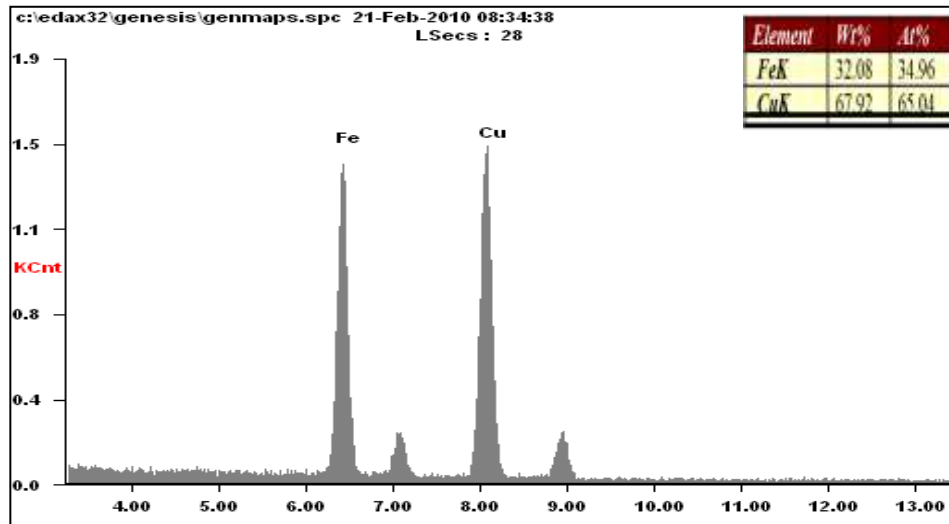


Figure 3- 9: Spectres DRS des dépôts de poudre $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ à 24h.

Le tableau de la figure 3.10 donne la composition atomique et massique moyenne de l'échantillon broyé pendant 36 heures. On constate que le rapport des concentrations massiques de fer et de cuivre contenues dans l'échantillon, qui est de 0.44, est proche de celui des concentrations normales (0.43). La composition finale est donc représentative des quantités introduites au départ dans le broyage.

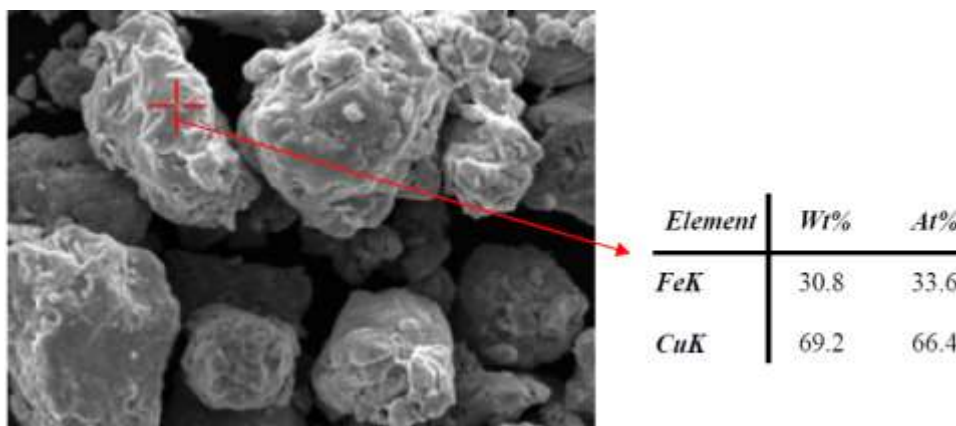


Figure 3- 10: Morphologie et analyse d'EDS sur une particule de la poudre $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ à (36h de Broyage)

L'homogénéité des poudres broyées longtemps est confirmée aussi par R.Lardé [65].

3.3. Résultats de la DRX :

Nous avons suivi la formation de l'alliage pendant des durées différentes de broyage mécanique (0h, 4h, 8h, 12h 24h 36h 54h) afin d'étudier la structure de la poudre élaborée.

La cristallinité des poudres la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux moyen des microdéformations ont été déterminés après dépouillement des spectres DRS en utilisant le logiciel d'analyse cristallographique X'Pert HighScore plus et logiciel d'analyse de données et de graphes Origin pro8.

3.3.1. 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 3.11), car plusieurs phases très différents pouvant avoir des pics très proches. Pour notre étude nous avons sélectionné : le fer, le cuivre et l'oxygène (en cas d'oxydation).



Figure 3- 11: Le tableau périodique qui permet le choix des éléments probable.

3.3.2 Effet du broyage sur le réseau cristallin :

Le mélange $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ a été broyé pendant 0, 4, 8, 12, 24, 36 et 54 heures, puis analysé par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes enregistrés de nos poudres (figure 3.12), pour différents temps de broyage, montrent clairement l'évolution qui se produit au niveau de l'intensité et de l'élargissement des pics de diffraction à fur et à mesure que le temps de broyage augmente, ce qui montre les différentes étapes de broyage. Des pics de diffraction des plans $\{(111), (200), (220), (311), (222)\}$ du cuivre et des pics de diffraction des plans $\{(111), (200)\}$ de Fer sont observés pour 4 heures et 8 heures de broyage. Ceux-ci sont qualitativement identiques à ceux des poudres avant le broyage et correspondent parfaitement à ceux du cuivre et le Fer à l'état pur. Cela ne nous renseigne pas assez sur la réaction entre le cuivre et le Fer lors de l'opération de broyage.

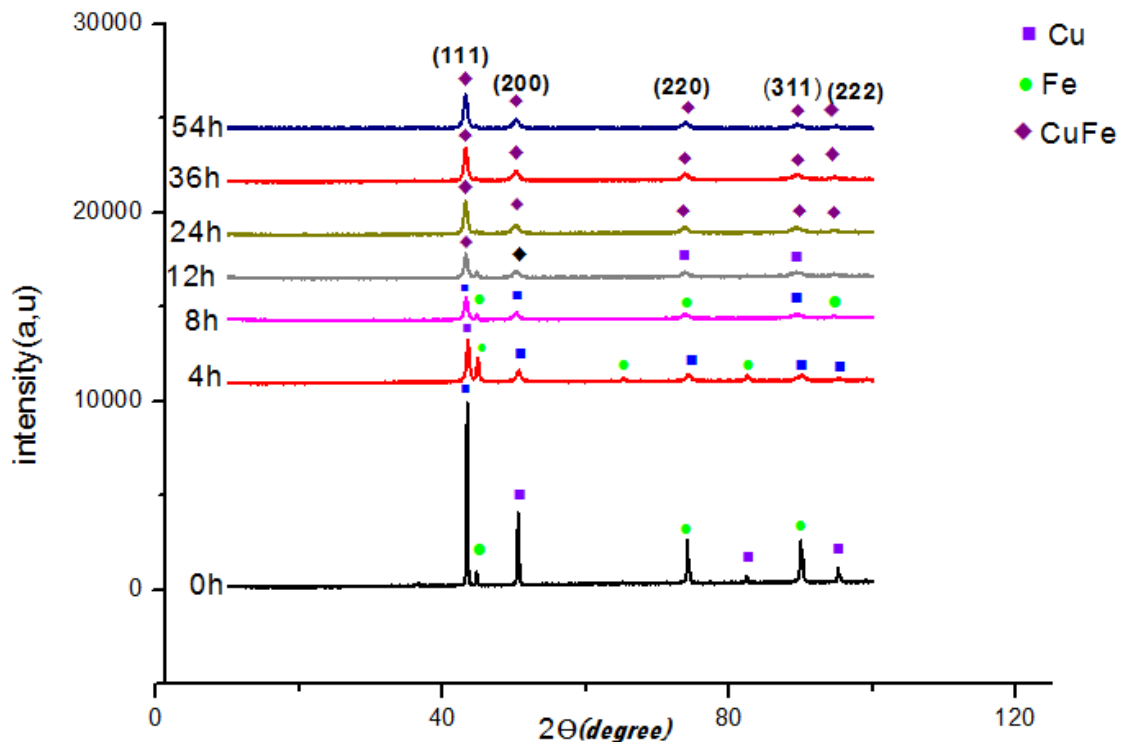


Figure 3- 12: Diffractogramme des poudres du mélange $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ pour différents temps de broyage.

Cependant, aucun pic de Fer n'est observé à partir de 24 heures de broyage car la quantité de ce dernier réperandant dans la matrice cuivre. Huit heures ou plus de broyage, un décalage des pics du cuivre est remarqué pour des angles plus petits avec l'augmentation de temps de broyage (figure.3.13). Ce décalage progressif peut être attribué à l'augmentation du paramètre cristallin due à la dissolution de Fer dans le cuivre, il y a donc possibilité de formation d'une solution solide (notre nouveau matériau).

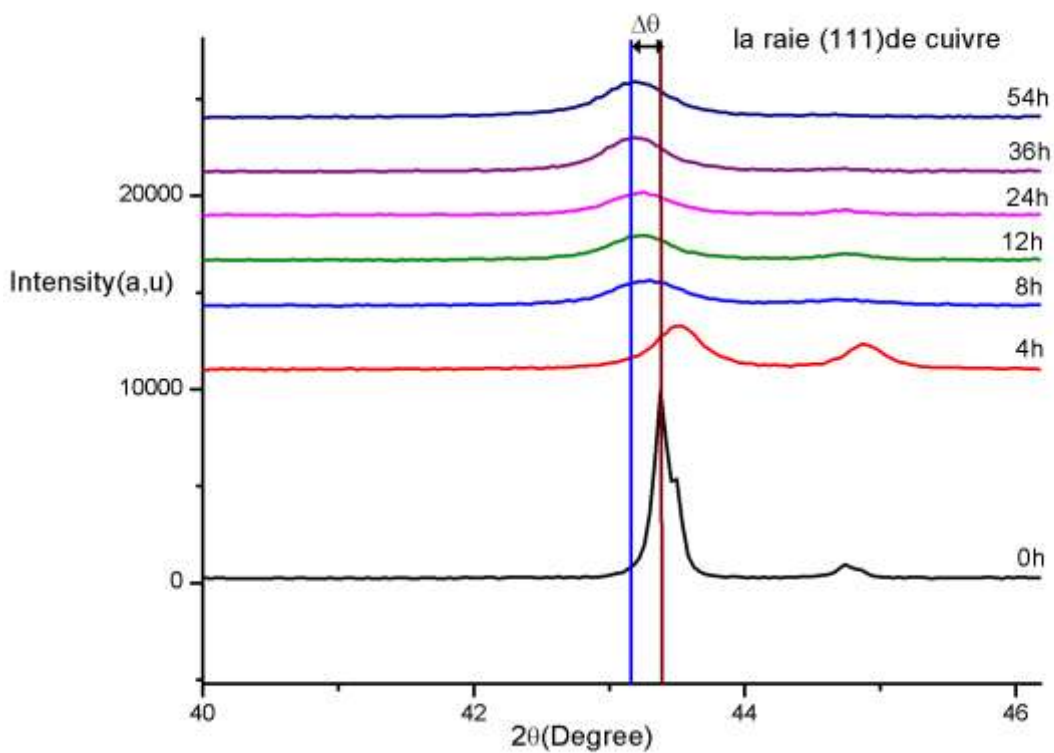
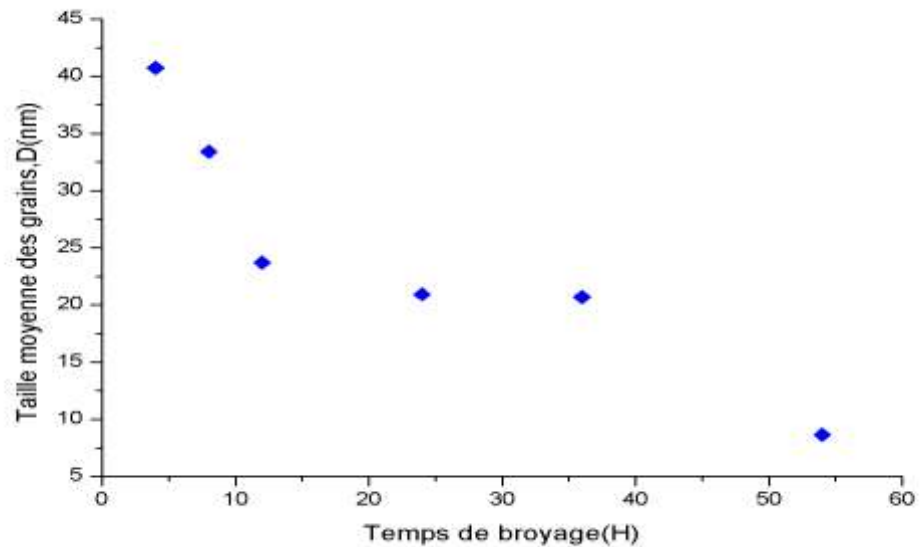


Figure 3- 13: Déplacement de la raie (111) de mélange Cu₇₀Fe₃₀.

3.3.3. Taille des cristallites :

La variation de la taille des cristallites du mélange $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ pour différents temps de broyage est représentée sur la figure 3.14 :



.Figure 3- 14: Évolution des tailles moyennes des cristallites du mélange $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$.

Il est évident que la limite inférieure des tailles des cristallites est d'environ 8.66 nm pour 54 heures de broyage. Les paramètres structuraux évoluent très rapidement au cours des trois premières heures et tendent pour des temps de broyage plus lents à converger vers des valeurs très proches : 20.93 nm pour 24 heures de broyage et 20.7nm pour 36 heures de broyage.

3.3.4 Évolution des microdéformations :

La variation des microdéformations du mélange $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ pour différents temps de broyage est représentée sur la figure 3.15. Elle montre que pour notre mélange, le paramètre de déformation ϵ (%) évolue progressivement jusqu'à 1.462% à 54 heures de broyage.

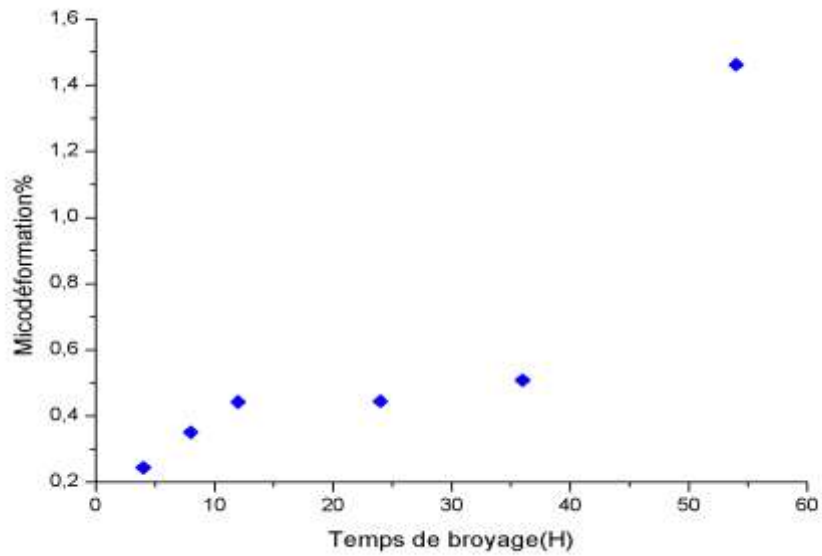


Figure 3- 15: Évolution de la microdéformation en fonction du temps de broyage.

3.3.5. Paramètre de maille :

L'évolution du paramètre de maille du mélange $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ pour différents temps de broyage est représentée sur la figure (3.16).

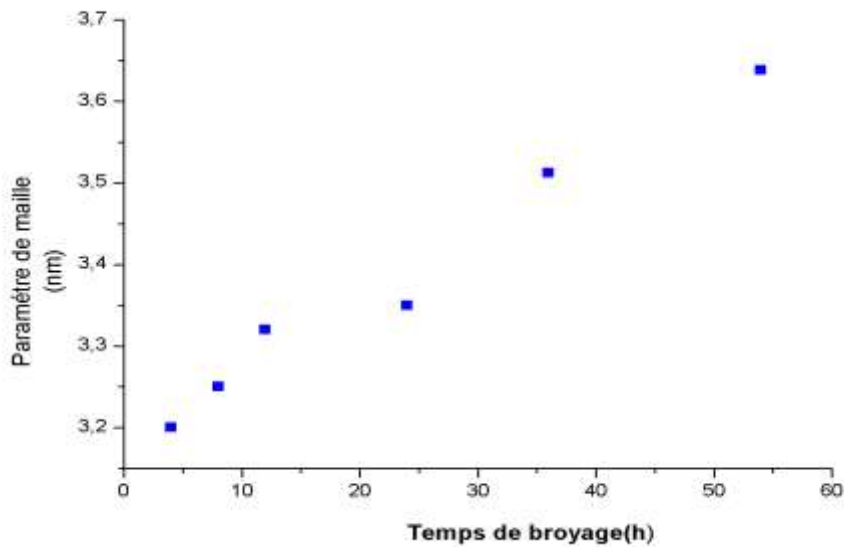


Figure 3- 16: Évolution du paramètre de maille du mélange $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$.

Le paramètre de maille augmente à mesure que le temps de broyage augmente. Ceci s'explique par la diffusion de Fer dans la matrice du cuivre. L'augmentation est plus rapide entre 4 heures et 24 heures de broyage : cela s'explique par la disparition des pics de Fer et les distorsions qui sont provoquées par l'opération de broyage [65]. Ceci montre aussi qu'à 12 heures de broyage, notre structure n'est pas encore ordonnée puisque le paramètre de maille évolue toujours. L'augmentation observée a été expliquée par des effets magnéto volumiques [66.67].

3.4. Distribution granulométrique :

Les figures (3.17 à 3.23) représentent les courbes de la distribution en taille des particules de nos échantillons pour différents temps de broyage (distribution obtenue par logiciel image J). Ces figures nous permettent de suivre l'évolution du diamètre des particules au fur et à mesure que le temps de broyage augmente.

La figure (3.17) représente la distribution du diamètre des particules pour la poudre 0 h de broyage, le maximum des répartitions se situant autour de 39.8.

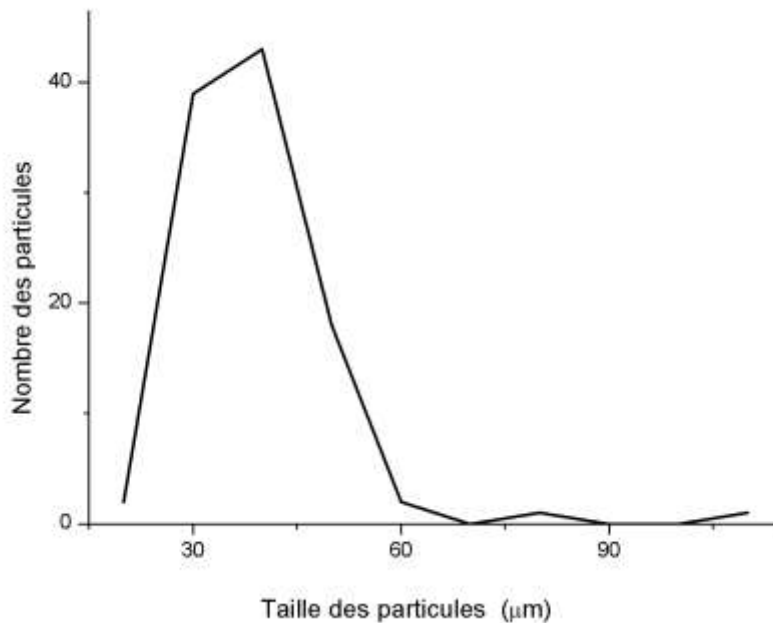


Figure 3- 17: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 0 h

Pour la poudre obtenue après 4 heures de broyage (figure 3.18), le maximum de la répartition des particules se situe autour de 30.02 μm .

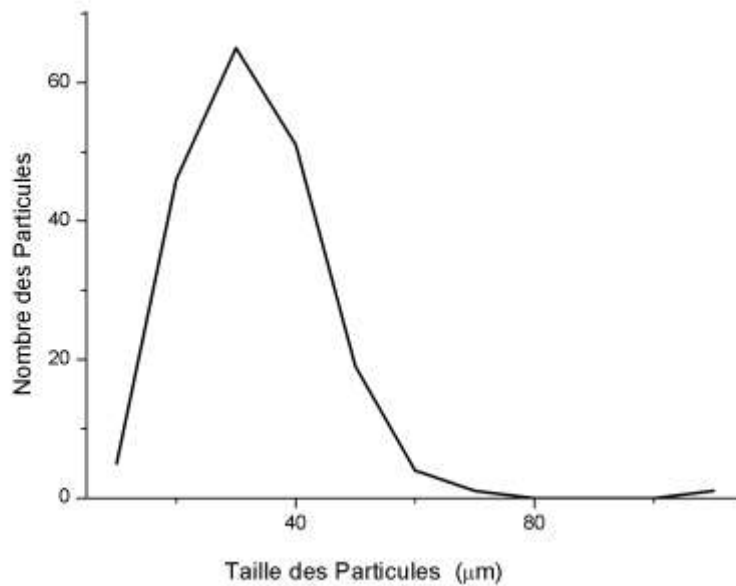


Figure 3- 18 : Histogramme obtenu pour des poudres broyées 4 h.

Pour les poudres obtenues après 8 heures de broyage (Figure 3.19) le maximum de la distribution des tailles se situe aux environs de 60 μm .

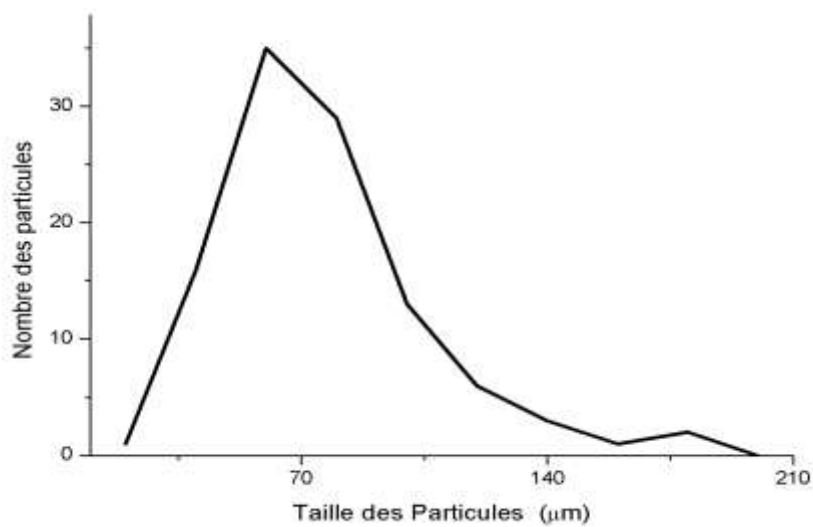


Figure 3- 19: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 8 h.

Pour la poudre obtenue après 12 heures de broyage (figure 3.20), la courbe indique une répartition bimodale des particules. Le maximum de la distribution des tailles, se situe aux environs de 40 μ m.

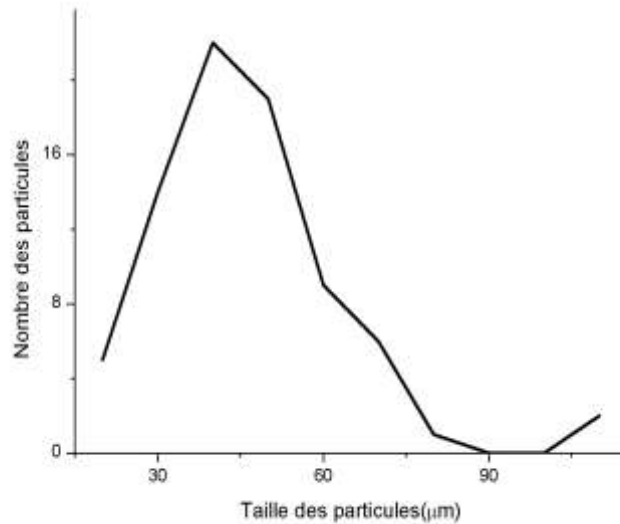


Figure 3- 20: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 12h.

Quant aux poudres obtenues après 24 heures de broyage (figure 3.21), le maximum de la distribution des tailles, se situe aux environs de 100 μ m.

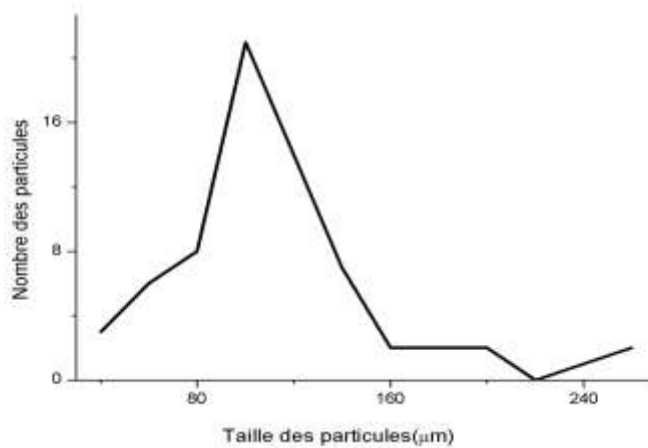


Figure 3- 21. Histogramme obtenu pour des poudres broyées 24h

obtenues après 36 heures de broyage (figure 3.22), le maximum de la distribution des tailles, se situe aux environs de 100 μ m.

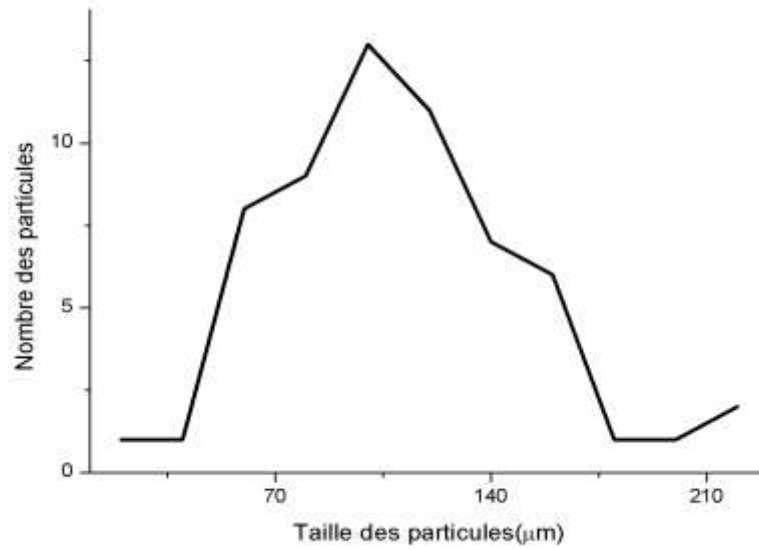


Figure 3- 22: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 36 h.

Lorsque le broyage augmente de 54 heures, la courbe indique une Quant aux poudres obtenues (figure 3.23), le maximum de la distribution des tailles, se situe aux environs de 40 μ m.

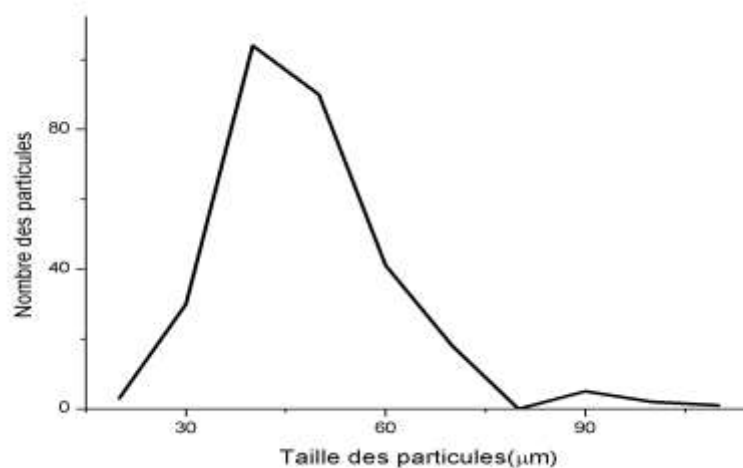


Figure 3- 23: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 54h.

3.5. Comportement électrochimique à la corrosion des alliages $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$:

3.5.1. Évolution du potentiel libre de corrosion $E(t)$:

Les échantillons plongés dans la solution de NaCl à 0.5M présentent un potentiel de corrosion E_{cor} qui évolue en fonction du temps d'immersion jusqu'à atteindre une valeur stationnaire, le temps nécessaire pour l'atteindre peut être très lent. Le potentiel libre prévoit la tendance du métal à passer du métal en solution, d'ailleurs plus E_{cor} est négatif plus le matériau tend à se dissoudre. La courbe de (figure 3.24), représente l'évolution des potentiels libres en fonction du temps d'immersion pour différents temps de broyage. Cette figure représente cinq courbes bien distinctes pour chaque temps de broyage.

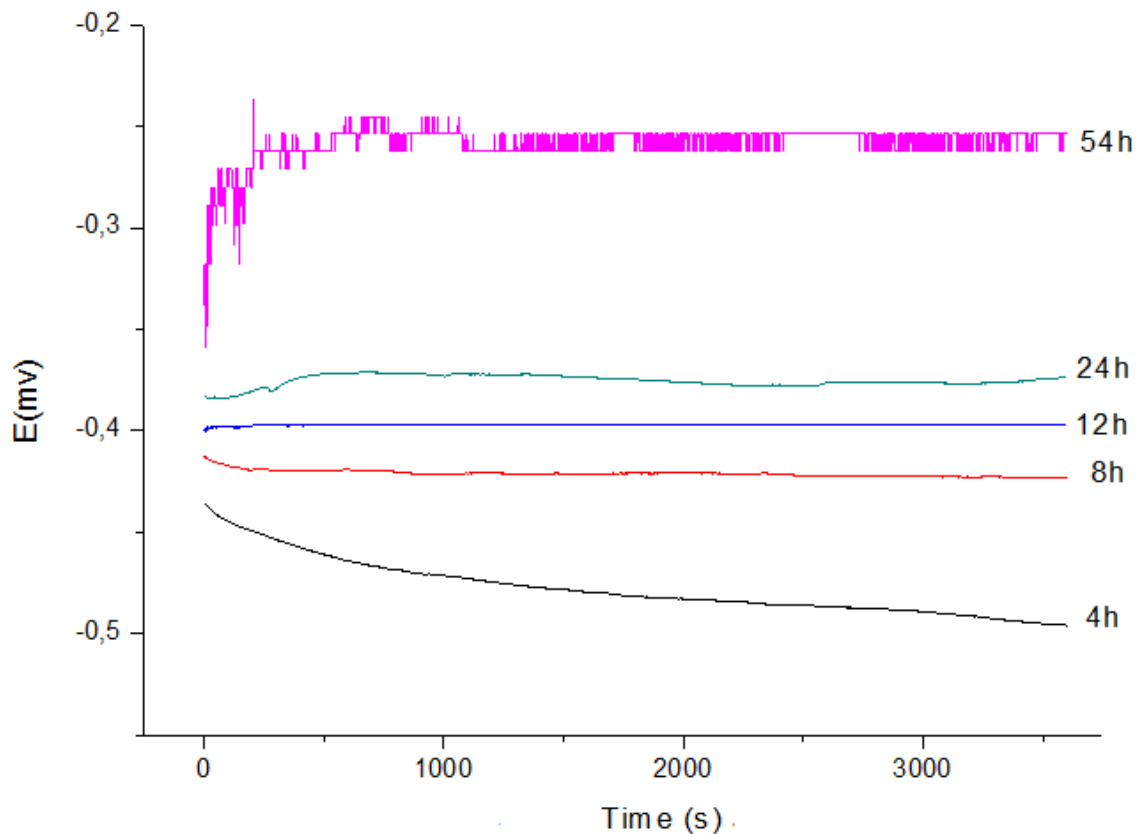


Figure 3- 24: Évolution du potentiel libre pour l'alliage $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ pour différents temps de broyage.

3.5.2. Calcul du courant de corrosion :

Le logiciel de corrosion VersaStudio_2523 trace les courbes $E = f(I)$ et calcule le courant de corrosion des paramètres électrochimiques représentés sur le tableau (3.1), ce dernier regroupe les paramètres de corrosion relatifs au comportement électrochimique de la matrice de cuivre dans le milieu NaCl.

Tableau 3-1: Paramètres électrochimiques des échantillons $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ déterminés dans la Solution 0.5M NaCl.

T(h)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mv)	R_p (ohms)	B_C	B_a	R_{pth}
4	141	-482	116	408	9.42	10
8	55.892	-834.609	23.706	240.56	634.745	23.689
12	55.892	-834.609	23.706	240.56	634.745	23.689
24	26.867	-719.605	31.175	233.47	2.314	11.21
54	55.405	-100.2	191.516	202.524	964.701	202.53

Sur le tableau (3.1), on remarque que les dimensions très petites du courant de corrosion qui sont de l'ordre du micro-Ampère. Cela valeurs signifie que la corrosion de notre matrice est très faible dans le milieu considéré. Les figures (3.25) et (3.26) illustrent respectivement l'évolution de $\log(I)$ en fonction de la tension E qui représente la courbe de polarisation des échantillons.

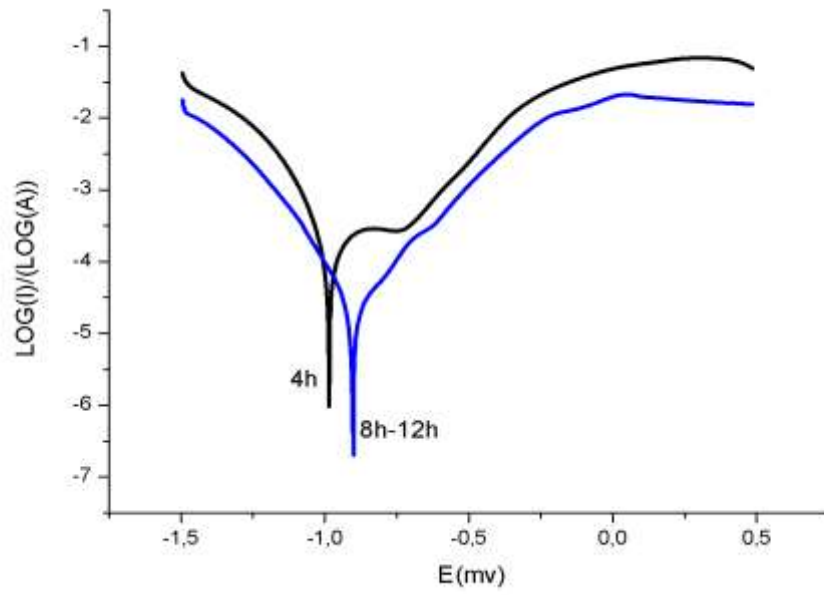


Figure 3- 25: Courbe de polarisation des échantillons dans la solution 0.5M Nacl.

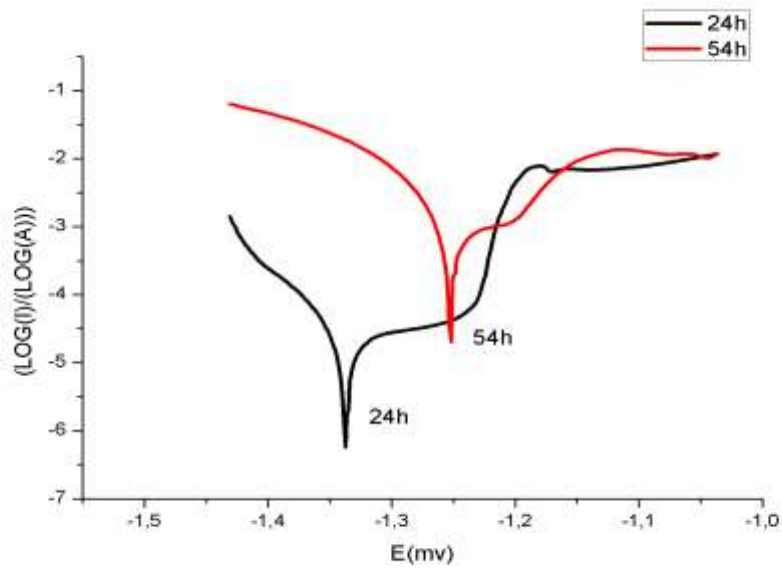


Figure 3- 26: Courbe de polarisation des échantillons dans la solution 0.5M Nacl.

La courbe de polarisation représente aussi les droites de Tafel qui nous ont permis de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} , le courant de corrosion I_{corr} par extrapolation, ainsi que les pentes anodique et cathodiques b_a et b_c de Tafel relatives au comportement de la matrice du cuivre dans le milieu $NaCl$. D'après les courbes de polarisation de nos échantillons, on constate qu' E_{corr} prend des valeurs très voisines pour 8h et 12 et 24 heures de broyage. Ceci peut être expliqué par l'inhomogénéité de nos poudres à ce stade, dans cet intervalle 0-24 h, la solution solide $Cu_{70}Fe_{30}$ n'est pas encore formée (résultat trouvé par DRX).

On remarque que les courbes de polarisation se déplacent vers le côté droit avec l'augmentation de temps de broyage, donc notre matériau est plus noble et plus résistant à la corrosion.

Les facteurs qui influent sur les propriétés électrochimiques sont :

- la surface active (surface de la pastille) ;
- la dimensionnalité (taille des cristallites et la taille des particules obtenues par imageJ) ;
- La formation de la solution solide.

Sur la surface de la pastille se passe la réaction électrochimique donc la présence des porosités dans cette dernière peut influencer sur les propriétés réactionnelles. Une augmentation de la taille des particules (granulométrie obtenue par image J) issues du processus de broyage peut changer les paramètres de corrosion E_{corde} et I_{corr} (Figure 3.27 et tableau 3. 2)

Tableau 3- 2 : La variation d' E_{corr} en fonction de la taille particule.

T(h)	4h	8h	12h	24h	54h
E_{corr} (mv)	-482	-834.609	-834.609	-719.605	-100.2
Taille particule (μm)	30.02	60	40	100	40

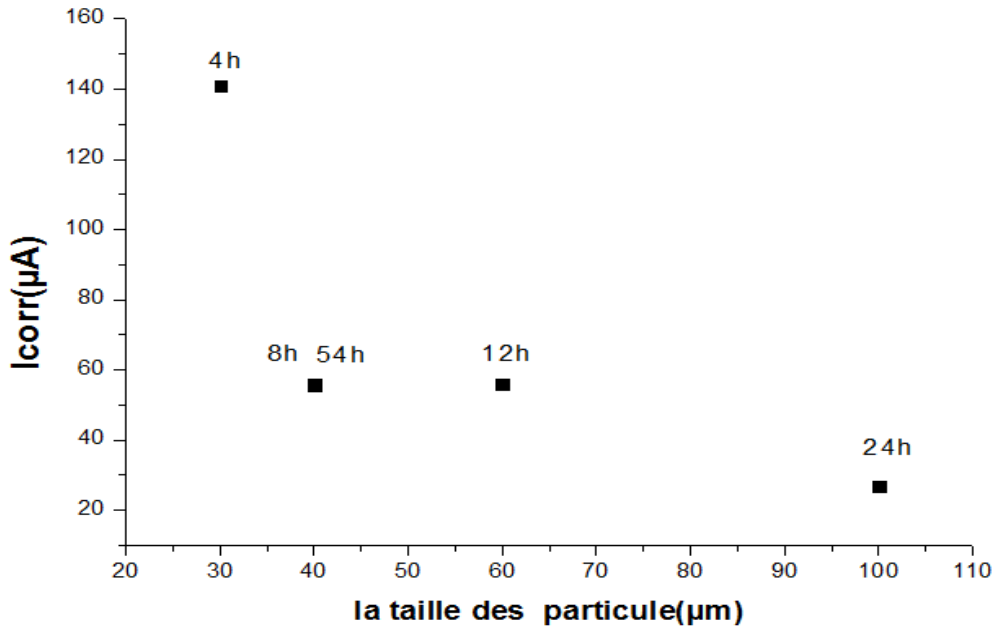


Figure 3- 25: La variation d' I_{corr} en fonction de la taille particule (μm).

Les mêmes remarques inhérentes à la courbe du potentiel libre se retrouvent sur la courbe de polarisation : on constate qu' E_{corr} prend des valeurs très voisines pour 12 et 24 heures de broyage. Le potentiel de corrosion prend une valeur plus importante pour 54 heures de broyage (Tableau 3.3), donc à mesure que le temps de broyage augmente, la taille des grains diminue et notre matériau est plus noble et donc plus résistant à la corrosion.

Tableau 3- 3: La variation d' E_{corr} en fonction de la taille des cristallites.

T(h)	4h	8h	12h	24h	54h
E_{corr} (mv)	-482	-834.609	-834.609	-719.605	-100.2
Taille des cristallites (μm)	40.72	33.4	23.7	20.93	8.66

D'après la Figure 3.28, on observe que le courant de corrosion diminue avec augmentation de temps de broyage et qui sont de l'ordre du micro-Ampère. Cela signifie que la corrosion de notre matrice est très faible dans le milieu considéré.

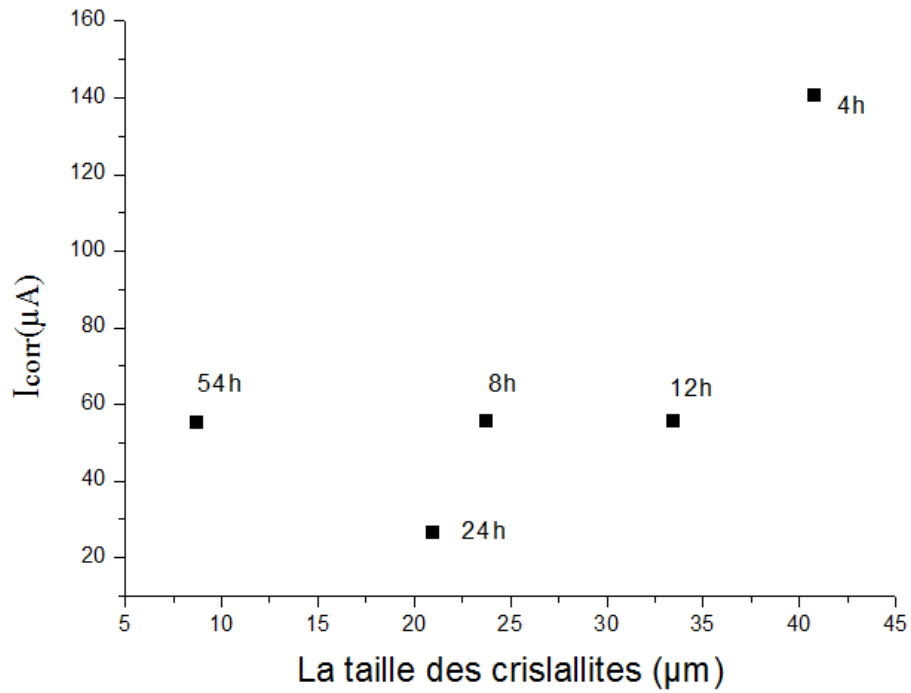


Figure 3- 26: La variation d' I_{corr} en fonction de la taille cristallites (μm).

Conclusion :

Cette étude nous a conduits à la conclusions suivantes :

- ✓ L'étape de synthèse a révélé que nous pouvons aboutir à notre alliage ($\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$) facilement et en une durée de 24Heures de broyage.
- ✓ Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) de nos échantillons, nous a permis de savoir que les compositions chimiques sont proches de la composition nominale, et qu'ils sont globalement homogènes à l'échelle du micron.
- ✓ Les résultats de la DRX, nous ont permis d'observer la grande miscibilité de fer dans le cuivre, les étapes de la formation de l'alliage $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ ainsi que la structure cubique à faces centrées (CFC) de nos échantillons, et par la méthode de la largeur intégrale nous sommes arrivés à étudier l'évolution de la taille des cristallites au cours du temps de broyage ainsi que l'évolution des microdéformations en fonction du temps de broyage, par la formule de Bragg nous avons calculé le paramètre de maille et son évolution au cours de l'opération de broyage.
- ✓ les "tailles des cristallites (dimension des domaines de cohérence) sont nanostructurés, elles varient de 40 à 9 nm.
- ✓ Le dépouillement des diffractogrammes permet également d'avoir accès au taux de microdéformations dans ces matériaux. Nous trouvons des microdéformations de l'ordre de 1.4 %, ainsi qu'une densité importante de fautes d'empilement.

- ✓ L'analyse image J nous donne la distribution logaritmico-normale des amas de particules indiquant que le diamètre de particules diminue au fur et à mesure que le temps de broyage augmente

- ✓ L'étude du comportement électrochimique à la corrosion d'alliage $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$ nous révèle l'augmentation de la résistance à la corrosion au fur et à mesure que le temps de broyage augmente.

- ✓ En perspective, nous voulons développer la mécanosynthèse des alliages Cu-Fe, en faisant varier les paramètres de travail tels que la vitesse de broyage, le rapport masse bille/masse poudres, la composition de nos échantillons, rajouter d'autres éléments, pour améliorer les propriétés existantes et permettre aux échantillons d'acquérir de nouvelles propriétés, utiliser d'autres techniques de caractérisation pour pouvoir approfondir et étendre notre étude. Nous espérons aussi développer l'étude de la corrosion et cela en utilisant d'autres techniques et tester d'autres milieux d'attaque.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

- δ : l'espace de Kubo.
- N_a : le nombre d'atomes dans une boîte quantique.
- E_f : l'énergie du niveau de Fermi.
- Ω_c : Vitesse critique de rotation du broyeur (tr/min).
- D_i : diamètre intérieur du broyeur (m).
- ΔT : le temps de déformation.
- F : le flux d'énergie dissipée.
- σ_p : la contrainte normal.
- V_r : la vitesse relative de la bille avant l'impact.
- P : la densité de la poudre, k_0 la conductivité thermique.
- C : la chaleur spécifique.
- λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X.
- d : la distance inter-réticulaire.
- θ : l'angle d'incidence des rayons X.
- n : l'ordre de diffraction.
- H : la largeur à mi-hauteur.
- Θ : l'angle de diffraction.
- U , V et W étant des grandeurs intrinsèques de l'appareil.
- $G(x)$: la contribution de l'intensité diffractée due aux aberrations instrumentales
- $F(x)$: la distribution de l'intensité diffractée par l'échantillon.
- β_L et β_G sont les largeurs intégrales des composantes lorentzienne (fonction de Cauchy) et gaussienne des fonctions de Voigt.
- D : la dimension apparente des cristallites,

- ϵ : la microdéformation apparente,
- λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé et,
- θ : l'angle de diffraction
- a : Paramètre de maille (nm) ;
- h,k,l: Indices de Miller des domaines diffractants ;
- d_{hkl} : Position des pics de diffraction.
- $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$, la longueur d'onde du faisceau diffractant.
- F : Faraday = 96500 Coulombs.
- n : nombre d'électrons échangés.
- V : Vitesse de réaction.
- I : le courant global (courant de corrosion) circulant entre l'anode et la cathode, il est la somme de deux courants, l'un anodique
l'autre cathodique
- 'Ia : l'autre cathodique
- 'Ic' : La densité de courant de corrosion est la somme d'une densité de courant négatif (cathodique) et une densité de courant positif (anodique)
Va et Vc étant les vitesses de réactions anodique et cathodique.
- N : nombre d'électrons mis en jeu.
- $\alpha \beta$: sont respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique.
- Ca : concentration de l'espèce qui subit l'oxydation.
- Cc : concentration de l'espèce qui subit la réduction. Ka, Kc : constantes
- E (I) : potentiel pour un courant I
- $E_{\text{éq}}$: potentiel d'équilibre

Bibliographie :

- [1] A.chebli, thèse de Doctorat de physique des matériaux ; Université badji mokhtar annaba ,2016
- [2] S. Galdeano, «Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre.», Thèse de Doctorat, Université de Paris7.
- [3] B. Fultz, C.C. Ahn, E.E. Alp, W. Sturhahn and T.S. Toellner, Phys. Rev. Lett.79, 937 (1997).
- [4] Joydeep Dutta Heinrich, école polytechnique 2003, <http://poly.rama.epfl.ch/art/P106.bienvenue.html>.
- [5] Discours du 29 décembre, devant l'american chemical society 1959.
- [6] M. Grafoute, « Étude des propriétés structurales et modélisation de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique », Thèse de Doctorat, Université de Maine, Octobre 2004.
- [7] E. Gaffet- NanoTechnologies & NanoMatériaux, Applications Actuelles (& Futures) - Enjeux, Paris (2008).
- [8] K. Goser, P. Glosekotter, J. Dienstuhl. Springer-Verlag Berlin and heidelberg. (2004)293.
- [9] F. Mazaleyrat. Contribution à l'étude des propriétés des matériaux magnétiques nanostructurés .mémoire d'habilitation, Université Paris Sud Paris XI, février (2005).
- [10] G. J. Thomas, R. W. Siegel and J. A. Eastman, Scr. Metall. Mater. 24 201 (1990).
- [11] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, Act Materialia V 48, Issue 1, pages 1-29, January 2000.
- [12] A. I. Gusev, Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies (in Russian) // Fizmatlit, Moscow (2007) pp 416.

- [13] S. Bergueul, “contribution à l’étude des nanocomposites à base de fer, élaboration et Caractérisation», Thèse de doctorat, Université de Blida, Chapitre 1, (2006), pp19-28.
- [14] Marc Depuis, série augo, « nanomatériaux », Paris 2001.
- [15] Marc Depuis, serie augo, « nanomatériaux » paris 2001 .
- [16] AMIR.A. KARIMPOOR, Thèse de magistère, Université de Toronto, Canada 2001.
- [17] Fecht. H.J, “Synthesis and properties of Nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition”, Metallurgical transaction, V.9, n°11, (1992), pp125, 130.
- [18] K. Goser, P. Glosekotter, J. Dienstuhl. Springer-Verlag Berlin and heidelberg. (2004)293.
- [19] H.J. De Los Santos, Principles and applications of nanomems Physics (Microsystems) Application, (2005)
- [20] H.J. De Los Santos, Principles and applications of nanomems Physics (Microsystems) Application, (2005).
- [21] L. Marcel, B.C., H.Philippe, L.J.Marie, M. Orou, les nanosciences.2, nanomtériaux et nanochimie, Paris : Belin 2006.
- [22] W. Li, « Elaboration Par Un Procédé de Précipitation de Nanoparticules Aux Propriétés Contrôlées », thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Lorraine- Ecoledoctorale.
- [23] P. Buffat et J.P.Boret, Phys.Rev. , A.13, 2287 (1976).
- [24] S. Riech, G. Leters, POPPOVITZ –Birco, R.Shechter,M., Mgnetization of small lead particles,Physical Rview Letters, 2003, 91(4):P147001.
- [25] Marc Depuis, serie augo, “nanomatériaux” paris 2001
- [26] Begin Colin.S, Wolf.F, G.Legoer, physique VI, France (1997), 473-482
- [27] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science 46 (2001)1-184.

- [28] Y. Bienvenu, D. Bouvard, « métallurgie des poudres », germe sciences publication. Lavoisier. 2002.
- [29] A.E. Ermakov, E.E. Yurchikov, V.A. Barinov, Phys. Met Metallogr. 1981, 52(6), (508).
- [30] Begin Colin.S, Wolf.F, G.Legoer, physique VI, France (1997), 473-482.
- [31] Marc Depuis, série augo, « nanomatériaux », Paris 2001.
- [32] R. Lardé, « Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure, comportement magnétiques, propriétés magnétorésistives » Thèse de Doctorat, université de Rouen, Chapitre 2, (2005), pp68-80.
- [33] Abdellaoui.M, thèse de doctorat Paris VI 1994.
- [34] Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K., Effects of rotational direction and rotation to revolution speed ratio in planetary ball milling, Materials science and engineering A Structural Materials Properties Microstructure and Processing, A332, pages 75-80 2002.
- [35] C. Suryanarayana, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 184.
- [36] C. Suryanarayana, Marcel Dekker, USA (2004).
- [37] Y. S Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon, J. All. Comp. 346 (2002) 276.
- [38] Fritsch (2002), <http://www.fritsch.com>.
- [39] E.Gaffet, A.kohler .matériaux (Rouen) (2002).
- [40] K. Akkouche.mimouche de magistère, université de boumerdes, 2010
- [41] C...suryanarayana Proge.Mater Sci. 46(2001)1
- [42] S. Lamrani, N.maddache, mémoire d'ingénieur, Université de Tizi ouzou, 2008.
- [43] S. Mimouche, Z. Djemili, « Corrélation entre la microstructure et les propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{35}$ nanostructuré », PFE, USTHB, Chapitre1, p8 (2006).
- [44] Friedman.H, Chrzon.D.C, physical review lett, volume 81 N°13(2001)

- [45] Bruning R. and Samwer K., "The Mixing of Iron and Cobalt During Mechanical...Alloying", Journal of Applied Physics, V. 72, n° 7, (1992), pp 2978-2983.
- [46] E. Gaffet, G. Le Caër, Broyage Mécanique, Les nanosciences : 2.nanomériaux et nanochimie, Paris 2006.
- [47] F. R. De Boer, Ed. (1988). Cohesion in metals - Transition metal alloys, North-Holland Physics Publishing
- [48] Richard J.d.Tilley, "understanding solids : the science of materials"John wiley & sons LTd, 2004
- [50] R. El Kalkouli, "Microstructure et propriétés physiques d'alliages magnétique obtenu par mécanosynthèse" Thèse de Doctorat, Université de Poitier (1995).
- [50] Saadoune, S (2010) .Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels: application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur
- [51] M. LAMOTH. « Métallographie et techniques d'analyse », chapitre 6, collection campus (1996).
- [52] Run-Hua fan, J Sun, H.Y.Gong, K.Sun, W.Wang, "Structural Evolution of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Fe-Al powders" 149(2005), pp121-126.
- [53] Auzende Anne-line. « Techniques Analytiques en Sciences de la Terre », (2009).
- [54] G. Caglioti, A Paoletti et F.P. Ricci, Nuel. Instrum., 3 (1958) 223-228.
- [55] W.laslouni, thèse de doctorat en génie des matériaux, USTHB 2013
- [56] G.K. Williamson et W.H. Hall, Acta Met., 1 (1953) 22-31.
- [57] K.Williamson, W.H.Hall,Acta Metall,1953,1,1-22
- [58] (en) Michael Peres, Laboratory Imaging & Photography: Best Practices for Photomicrography & More, Taylor & Francis, 12 janvier 2017.
- [59] : Jacques LECONTE, Tuyauteries (Protection contre la corrosion), Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique A, page 830.

[60] Ou. ouksili, thèse de magister en physique " élaboration et caractérisation des alliages nanostructurés à base de cuivre Cu80Al20".

[61] [Z. Fan, J. G. Swadener, J. Y. Rho, M. E. Roy and G. M. Pharr, "Anisotropic properties of human tibial cortical bone as measured by nanoindentation," J. Orthop. Res. 20(4), 806-810 (2002)].

[61] J.Muller, thèse de doctorat, « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate » ; Université Paris Est ,avril 2010.

[62] [M. George and S. Mehmet, "Rigid biological composite materials: structural examples for biomimetic design," Exp. Mech. 42(2), 395-403 (2004).]

[63] [F. Haque, "Application of nanoindentation to development of biomedical materials," Surf. Eng. 19(4), 255-268 (2003)].

[64] R.Lardé, "Influence des conditions de broyage sur les nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre", Thèse de Doctorat, Université Paris 7 (2004).

[65] R. DELGOVE, J. M. HOCHART, « Granulométrie laser: application aux Sucre et produits de sucrerie » Laboratoire Central Beghin-Say, 59239 Thumeries, AVH Association – 8th Symposium – Reims, March 2001.

[66] A. R. Yavari, P. J. Desré and T. Benamer, "Mechanically driven alloying Of immiscible elements." Phys. Rev. Lett. **68**(1992), 2235-2238.

[67] J. Eckert, J. C. Holzer and W. L. Johnson, "Thermal stability and grain growth behavior of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Cu alloys." Journal of Applied Physics **73**(1) (1993), 131-141.

