



Année 2010

Faculté des Sciences
Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

Etude par la méthode Rietveld des mécanismes de formation des alliages nanostructurés Cr-Co obtenus par broyage mécanique.

Option

Physique des Matériaux

Par

Sofiane LOUIDI

DIRECTRICE DE F.-Z. BENTAYEB Maître de Conférences U. Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENTE S. ALLEG Professeur U. Annaba

EXAMINATEURS O. KHALFALLAH Professeur U. Constantine

A. BOULTIF Professeur U. Constantine

E.-B. HANNECH Professeur U. Annaba

MEMBRE INVITE J. J. SUÑOL Professeur U. Girona - Espagne

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) de l'Université Badji Mokhtar - Annaba (Algérie) et au Département de Physique de l'Université de Girona (Espagne) sous la direction de F.-Z. Bentayeb, Maître de Conférences. Je tiens à la remercier pour m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet et aussi pour sa disponibilité, ses conseils et le temps qu'elle a investi pour mener à bien ce travail. Sa modestie et ses qualités humaines ont rendu fort agréable les années de préparation de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes vifs remerciements vont à J. J. Suñol, Professeur au Département de Physique de l'Université de Girona, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour sa disponibilité durant mon séjour en Espagne. Je remercie également L. Escoda, Docteur au Département de Physique de l'Université de Girona, pour son aide et ses conseils.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait S. Alleg, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, en acceptant de présider le jury. Je tiens aussi à la remercier sincèrement pour son aide précieuse pour mon déplacement à l'Université de Girona.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à O. Khalfallah et A. Boultif, Professeurs à l'Université Mentouri - Constantine, qui ont bien voulu examiner ce travail et participer au jury de cette thèse.

Je remercie également E.-B. Hannech, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, pour avoir accepté de rapporter ce travail et avoir pris part au jury de soutenance.

Mes remerciements vont à M. X. Fontrodana Gubau de l'Université de Girona et à Mme A.M. Mercier du Laboratoire des Fluorures de l'Université du Maine (France) pour les mesures de diffraction de rayons X. Je remercie également M. D. Reyes de l'Université de Girona pour la caractérisation des poudres par microscopie électronique à balayage et par micro-analyse X.

Je tiens à remercier W. Tebib, Maître de Conférences à l'Université d'El-Taref, pour sa contribution à l'élaboration de certains échantillons. Je remercie aussi Dr. S. Tria de l'Université de Belfort-France pour la documentation qu'elle nous a fournie et qui nous a énormément aidé.

J'exprime ma gratitude à nos prédécesseurs dans cet axe de recherche au sein du laboratoire LM2S, Dr. S. Alleg, Dr. F.-Z. Bentayeb, Dr. H. Moumeni et Dr. N. Bensebaa, pour la plateforme qu'ils nous ont laissée facilitant ainsi notre familiarisation avec le programme d'affinement MAUD et le domaine des nanomatériaux.

Je remercie R. Attallah, Professeur à l'université Badji Mokhtar- Annaba pour sa lecture minutieuse du manuscrit.

Je tiens à remercier mes collègues doctorants que j'ai côtoyés au Laboratoire LM2S durant les années de préparation de cette thèse : Ghani, Nadia, Sonia, Achour, Assia et Leila. Je les remercie pour leur bonne humeur et leur compréhension. Je n'oublie pas de remercier tous mes amis pour leurs encouragements.

Enfin, mes reconnaissances vont à mes chers parents et à tous les membres de ma famille pour leur soutien moral et financier tout le long de ces longues années d'études.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Gracias a todos.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des mécanismes de formation des alliages nanostructurés $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 0, 10, 20, 50, 80, 100$) obtenus par broyage mécanique haute énergie. La caractérisation des poudres broyées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X (DRX). La stabilité thermique des alliages obtenus a été examinée par analyse thermique différentielle (DSC).

Les micrographies MEB montrent que l'évolution morphologique des poudres au cours du broyage dépend de la composition de l'alliage et des propriétés mécaniques des éléments purs. L'analyse des profils des raies de DRX par la méthode Rietveld indique la formation de poudres nanostructurées. Les transformations de phases produites lors du broyage des mélanges sont principalement dues à une accumulation de défauts cristallins, notamment les défauts d'empilement. L'analyse DSC révèle la relaxation de la structure, le grossissement des grains et la cristallisation des parties désordonnées. Elle montre aussi la stabilité thermique des alliages.

Mots clés : Alliages Cr-Co ; Nanomatériaux ; Broyage mécanique ; Défauts cristallins ; Diffraction de rayons X ; Analyse thermique.

Abstract

This work deals with the study of the formation mechanisms of the nanostructured $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 0, 10, 20, 50, 80, 100$) alloys obtained by high energy ball milling. The powder characterization has been realized by mean of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The thermal stability of the obtained alloys has been examined by differential scanning calorimetry (DSC).

The SEM images show that the morphological evolution of the powder during milling depends on the alloys composition and mechanical properties of the pure elements. The Rietveld refinement of XRD patterns indicates the formation of nanostructured powder. The phase transformations occurred during milling are principally due to the accumulation of crystalline defects especially the stacking fault defects. The DSC analysis reveals the microstrains relaxation, the grain growth and the crystallization of the disordered parts. It also shows the thermal stability of the alloys.

Keywords: Cr-Co alloys; Nanomaterials; Ball milling; crystalline defects; X-ray diffraction; Thermal stability.

$\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$

$(x = 0, 10, 20, 50, 80, 100)$

. (DRX)

(MEB)

. (DSC)

.
Rietveld

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 Généralités | 3 |
| 1.1 Les nanomatériaux | 3 |
| 1.1.1 Défauts d'empilement..... | 4 |
| 1.1.1.1 Empilement atomique dans les structures cfc, hcp et cc..... | 4 |
| 1.1.1.2 Défauts de déformation | 5 |
| 1.1.1.3 Défauts de macle..... | 7 |
| 1.1.1.4 Mécanismes de formation de défauts d'empilement..... | 8 |
| 1.1.1.5 Energie des défauts d'empilement..... | 10 |
| 1.1.1.6 Caractérisation des défauts d'empilement..... | 11 |
| 1.1.2 Propriétés des nanomatériaux | 13 |
| 1.1.3 Stabilité thermique des nanomatériaux..... | 15 |
| 1.2 Broyage mécanique haute énergie..... | 16 |
| 1.2.1 Définition..... | 16 |
| 1.2.2 Formation de nanomatériaux par broyage mécanique..... | 16 |
| 1.2.3 Processus de diffusion lors du broyage mécanique..... | 17 |
| 1.2.4 Paramètres de contrôle du broyage..... | 20 |
| 1.2.4.1 Nature des poudres..... | 21 |
| 1.2.4.2 Type de broyeur | 21 |
| 1.2.4.3 Cinétique de broyage | 22 |
| 1.2.4.4 Contamination de la poudre | 22 |
| 1.2.5 Application du broyage mécanique haute énergie..... | 22 |
| 1.2.5.1 Mise en solution solide | 23 |
| 1.2.5.2 Amorphisation par broyage mécanique | 23 |

| | |
|---|-----------|
| 1.2.5.3 Mise en désordre des intermétalliques..... | 23 |
| 1.2.5.4 Transformations allotropiques | 24 |
| 1.2.5.5 Dépôt par broyage mécanique..... | 24 |
| 1.3 Système Cr-Co | 25 |
| 1.3.1 Les éléments purs..... | 25 |
| 1.3.2 Diagramme d'équilibre du système Cr-Co..... | 26 |
| | |
| Chapitre 2 Procédure expérimentale | 27 |
| 2.1 Elaboration des échantillons..... | 27 |
| 2.2 Techniques de caractérisation..... | 28 |
| 2.2.1 Microscopie électronique à balayage..... | 29 |
| 2.2.2 Diffraction de rayons X..... | 29 |
| 2.2.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage..... | 29 |
| 2.3 Méthodologie d'analyse des spectres de diffraction de rayons X..... | 30 |
| 2.3.1 Profil instrumental..... | 32 |
| 2.3.2 Profil de l'échantillon..... | 33 |
| | |
| Chapitre 3 Etude morphologique et structurale..... | 37 |
| 3.1 Etude morphologique..... | 37 |
| 3.2 Etude par diffraction de rayons X..... | 41 |
| 3.2.1 Poudres de chrome et de cobalt purs..... | 41 |
| 3.2.2 Mélange Cr ₉₀ Co ₁₀ | 46 |
| 3.2.3 Mélanges Cr ₈₀ Co ₂₀ et Cr ₂₀ Co ₈₀ | 51 |
| 3.2.4 Mélange équatomique Cr ₅₀ Co ₅₀ | 55 |
| 3.3 Conclusion..... | 56 |
| | |
| Chapitre 4 Etude microstructurale..... | 59 |
| 4.1 Paramètre cristallin..... | 59 |
| 4.2 Taille des cristallites et taux de microdéformations..... | 63 |

| | |
|--|------------|
| 4.3 Densité de dislocations..... | 68 |
| 4.4 Défauts d'empilement..... | 72 |
| 4.5 Conclusion..... | 79 |
| | 81 |
| Chapitre 5 Etude cinétique et stabilité thermique..... | |
| 5.1 Cinétique de formation des alliages Cr₈₀Co₂₀ et Cr₂₀Co₈₀..... | 81 |
| 5.2 Stabilité thermique..... | 84 |
| 5.2.1 Stabilité thermique des poudres de Cr et de Co purs | 84 |
| 5.2.2 Stabilité thermique des mélanges Cr _{100-x} Co _x (x= 10, 20, 50, 80)..... | 87 |
| 5.3 Conclusion..... | 94 |
| Conclusion générale..... | 95 |
| Références..... | 97 |
| Annexe..... | 109 |

Liste des figures

| <i>Figure</i> | <i>Titre</i> | <i>Page</i> |
|---------------|--|-------------|
| Fig. 1.1 | Empilement compacte des atomes a) vue de dessus ; b) vue de coté de l'empilement ABA ; c) vue de coté de l'empilement ABCA (Mitchel 2004). | 5 |
| Fig. 1.2 | Schématisation de défauts d'empilement extrinsèques dans la structure hcp. | 6 |
| Fig. 1.3 | Fautes d'empilement dans un échantillon d'InP. | 6 |
| Fig. 1.4 | Schématisation d'un défaut de macle dans la structure cfc. | 7 |
| Fig. 1.5 | Photo prise au microscope électronique à transmission haute résolution de défauts de macles dans l'alliage Al - 7.5 Mg chromé pendant 8 h : (a) image globale des macles ; (b) grossissement d'une macle ; les flèches blanche et noire indiquent, respectivement, la région distordue et la direction de distorsion (He et al. 2003). | 8 |
| Fig. 1.6 | Dissociation d'une dislocation parfaite en dislocations partielles dans la structure cfc. | 9 |
| Fig. 1.7 | Formation de fautes d'empilement dans la structure cfc par agrégation de : (a) lacunes et b) interstitiels. | 10 |
| Fig. 1.8 | Variation de l'énergie des défauts d'empilement, SFE, du cobalt massif avec la température (Rémy et al. 1978). | 11 |
| Fig. 1.9 | Défauts d'empilement dans le Nickel ultrafin (Liu and Wang 2000). | 11 |
| Fig. 1.10 | Croisement de défauts d'empilement dans l'alliage massif Co-Cr 18.4% (poids) recuit pendant 24 h à 1200°C (Jouffrey et al. 1966). | 12 |
| Fig. 1.11 | Spectre DRX d'un matériau de structure cfc calculé par le programme DIFFAX (Treacy et al. 1991). | 13 |
| Fig. 1.12 | Processus d'affinement des grains durant le procédé de la déformation plastique sévère (Sun et al 2007). | 17 |
| Fig. 1.13 | Dépendance de la diffusion en surface, aux joints de grains et en volume avec la température (Lu and Lai 1995). | 18 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Fig. 1.14 | Formation de microfissures : surfaces libres pour la diffusion en surface (Lu and Lai 1995). | 19 |
| Fig. 1.15 | Formation d'une microfissure dans la structure cc. Les dislocations se déplacent dans les plans de glissement (101) et (10 $\bar{1}$) pour former une microfissure dans le plan (001) (Lu and Lai 1995). | 19 |
| Fig. 1.16 | Formation de microfissures par soudage à froid entre différentes particules (Lu and Lai 1995). | 20 |
| Fig. 1.17 | Illustration de l'expérience de dépôt par broyage mécanique (Romankov et al. 2006). | 24 |
| Fig. 1.18 | Diagramme d'équilibre du système Cr-Co. | 26 |
| Fig. 2.1 | Broyeur planétaire P7 utilisé pour le broyage. | 28 |
| Fig. 2.2 | Mouvement des billes à l'intérieur des jarres. | 28 |
| Fig. 2.3 | Affinement Rietveld du spectre de calibration (Al ₂ O ₃). | 33 |
| Fig. 3.1 | Morphologie initiale des poudres pures de Cr (x = 0) et de Co (x = 100). | 37 |
| Fig. 3.2 | Morphologie des poudres Cr _{100-x} Co _x après 3 h de broyage. | 39 |
| Fig. 3.3 | Morphologie des poudres Cr _{100-x} Co _x après 12 h de broyage. | 40 |
| Fig. 3.4 | Evolution des diffractogrammes de rayons X du chrome pur en fonction du temps de broyage. | 42 |
| Fig. 3.5 | Evolution des diffractogrammes de rayons X du cobalt pur en fonction du temps de broyage. | 42 |
| Fig. 3.6 | Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du cobalt après 24 h de broyage (Point : diagramme expérimental ; Trait : profil calculé ; la ligne inférieure (Y _i -Y _{ic}) représente le diagramme différence). | 44 |
| Fig. 3.7 | Evolution, en fonction du temps de broyage, du pourcentage volumique des différentes phases dans la poudre de Co pur. | 44 |
| Fig. 3.8 | Analyse chimique EDX de la poudre de cobalt pur broyée pendant 48 h. | 46 |
| Fig. 3.9 | Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Cr ₉₀ Co ₁₀ en fonction du temps de broyage. | 47 |
| Fig. 3.10 | Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Cr ₉₀ Co ₁₀ après 12 h de broyage (Point: diagramme expérimental ; Trait : diagramme calculé ; la ligne inférieure (Y _i -Y _{ic}) représente la différence), GOF=1.25. | 48 |
| Fig. 3.11 | Analyse EDX du mélange Cr ₉₀ Co ₁₀ broyé pendant 24 h. | 49 |
| Fig. 3.12 | Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Cr ₉₀ Co ₁₀ après 24 h de broyage (Point : diagramme expérimental ; Trait : diagramme calculé ; la ligne inférieure (Y _i -Y _{ic}) représente la différence), GOF=1.09. | 50 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Fig. 3.13 | Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ en fonction du temps de broyage. | 52 |
| Fig. 3.14 | Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ en fonction du temps de broyage. | 52 |
| Fig. 3.15 | Evolution, en fonction du temps de broyage, du pourcentage volumique des différentes phases dans la poudre $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$. | 53 |
| Fig. 3.16 | Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ après 24 h de broyage, (Point : diagramme expérimental ; Trait : profil calculé ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente le diagramme différence), GOF = 1.1. | 54 |
| Fig. 3.17 | Affinement Rietveld de diffractogramme de rayons X du mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ après 48 h de broyage (Point : diagramme expérimental ; Trait : profil calculé ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente le diagramme différence), GOF=0.9 | 54 |
| Fig. 3.18 | Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$ en fonction du temps de broyage. | 55 |
| Fig. 3.19 | Evolution, en fonction du temps de broyage, du pourcentage volumique des différentes phases dans la poudre $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$. | 56 |
| Fig. 3.20 | Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$ après 48 h de broyage (Point : diagramme expérimental ; Trait : profil calculé par la méthode de Rietveld ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente le diagramme différence), GOF = 1.11. | 57 |
| Fig. 4.1 | Evolution, en fonction du temps de broyage, du paramètre cristallin a de la phase cc du chrome dans les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ riches en chrome. | 60 |
| Fig. 4.2 | Evolution, en fonction de la teneur en cobalt, du paramètre cristallin a de la phase cc du chrome (Temps de broyage = 48 h). | 60 |
| Fig. 4.3 | Evolution, en fonction du temps de broyage, du paramètre cristallin a de la phase cfc dans les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ riches en cobalt. | 61 |
| Fig. 4.4 | Evolution, en fonction du temps de broyage, des paramètres cristallins a et c de la phase hcp dans les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ riches en cobalt. | 62 |
| Fig. 4.5 | Variation des paramètres cristallins du cobalt, en fonction du pourcentage de chrome : (a) $a_{\text{Co-cfc}}$; (b) $a_{\text{Co-hcp}}$ et (c) $c_{\text{Co-hcp}}$ (Temps de broyage = 12 h). | 63 |
| Fig. 4.6 | Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des cristallites (symboles ouverts) et du taux de microdéformations (symboles fermés) de la phase cc du chrome, pour les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$). | 64 |
| Fig. 4.7 | Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille | 65 |

| | | |
|-----------|--|----|
| | moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ de la phase cfc du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$). | |
| Fig. 4.8 | Evolution, en fonction du temps de broyage, du taux de microdéformations de la phase cfc du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$). | 66 |
| Fig. 4.9 | Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ de la phase hcp du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$). | 66 |
| Fig. 4.10 | Evolution, en fonction du temps de broyage, du taux de microdéformations de la phase hcp du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 90, 100$). | 67 |
| Fig. 4.11 | Evolution de la valeur minimale de la taille des cristallites avec la température de fusion d'éléments nanocristallins obtenus par broyage mécanique (Koch 2003). | 68 |
| Fig. 4.12 | Evolution, en fonction du temps broyage, de la densité de dislocations de la phase cc du chrome, cas des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$). | 70 |
| Fig. 4.13 | Variation de la densité de dislocations du chrome cc, en fonction de la concentration de cobalt (Temps de broyage : 12 h). | 70 |
| Fig. 4.14 | Evolution, en fonction du temps broyage, de la densité de dislocations des structures hcp et cfc du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$). | 71 |
| Fig. 4.15 | Evolution, en fonction du temps de broyage, de la densité des défauts d'empilement (SFP) dans la phase cc du chrome pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$). | 73 |
| Fig. 4.16 | Variation, avec le temps de broyage, du nombre de plans cristallographiques N entre deux défauts d'empilement dans la structure cc du chrome pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ (N est déduit de l'inverse SFP). | 73 |
| Fig. 4.17 | Variation de la densité des défauts d'empilement dans le chrome cc en fonction de la concentration de cobalt (temps de broyage = 48h). | 74 |
| Fig. 4.18 | Variation du nombre de plans cristallographiques N entre deux défauts d'empilement dans le chrome cc en fonction de la concentration du cobalt (Temps de broyage = 48h). | 74 |
| Fig. 4.19 | Evolution, en fonction du temps de broyage de la densité des défauts d'empilement dans les phases hcp et cfc du cobalt, cas des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$). | 76 |
| Fig. 4.20 | Variation, avec le temps de broyage, du nombre de plans entre les défauts d'empilement dans les structures cfc et hcp du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$). | 78 |
| Fig. 5.1 | Variation de la fraction volumique transformée, f , du cobalt | |

| | | |
|----------|---|----|
| | dans le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et du chrome dans le mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ en fonction du temps de broyage. | 82 |
| Fig. 5.2 | Variation de la vitesse de transformation, df/dt , du cobalt dans le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et du chrome dans le mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ en fonction du temps de broyage. | 83 |
| Fig. 5.3 | Tracé de $\ln\{\ln[1/(1-f)]\}$ en fonction de $\ln t$ pour la dissolution du cobalt dans le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$. | 84 |
| Fig. 5.4 | Thermogrammes DSC des poudres de chrome et de cobalt purs broyés pour différents temps. | 86 |
| Fig. 5.5 | Thermogrammes DSC des mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 10, 20$) broyés pour différents temps. | 88 |
| Fig. 5.6 | Thermogrammes DSC des mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 50, 80$) broyés pour différents temps. | 89 |
| Fig. 5.7 | Thermogrammes DSC du 1 ^{er} et 2 ^{ème} chauffage des mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 10, 20$). | 91 |
| Fig. 5.8 | Thermogrammes DSC du 1 ^{er} et 2 ^{ème} chauffage des mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 50, 80$). | 92 |
| Fig. 5.9 | Diffractogramme de rayons X de la poudre du mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$ broyé pendant 24 h et traitée thermiquement à la température 600°C (inset: spectre DRX de la poudre $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$ broyé pendant 24h). | 93 |

Liste des tableaux

| <i>Tableau</i> | <i>Titre</i> | <i>Page</i> |
|----------------|---|-------------|
| Tableau 1.1 | Plans et directions usuels de maclage dans les structures cfc, hcp et cc. | 7 |
| Tableau 1.2 | Comparaison de la microdureté (GPa) des matériaux nanocristallins, amorphes et polycristallins à gros grains préparés par cristallisation de solides amorphes; la taille des grains est donnée entre parenthèses. | 15 |
| Tableau 1.3 | Propriétés physiques du chrome et du cobalt. | 25 |
| Tableau 2.1 | Paramètres instrumentaux issus de l'ajustement du spectre de calibration (Al_2O_3). | 32 |
| Tableau 3.1 | Quelques propriétés mécaniques des éléments purs. | 41 |
| Tableau 3.2 | Données structurales de la phase hcp du chrome formée après 24 h de broyage. | 50 |
| Tableau 4.1 | Directions de glissement, plans de glissement et vecteurs de Burgers correspondant aux structures cc, cfc et hcp. | 69 |
| Tableau 4.2 | Energie des défauts d'empilement de quelques métaux purs de structure cubique centrée (Panin et al. 1969). | 73 |
| Tableau 5.1 | Résultats de l'analyse chimique des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ pour les longues durées de broyages. | 87 |

Introduction générale

La recherche scientifique dans le domaine des sciences des matériaux a toujours été orientée vers l'amélioration des propriétés et des performances des matériaux pour apporter plus de confort et répondre aux besoins et exigences de la vie quotidienne. Une amélioration considérable des propriétés mécaniques, chimiques et physiques a été réalisée grâce à la modification des procédés d'élaboration et l'adaptation des traitements chimiques, thermiques et mécaniques. Cependant, la demande croissante de matériaux plus durs, plus résistants à haute température, plus légers..., par rapport aux matériaux traditionnels, a conduit à la création et au développement de matériaux avancés. Le contrôle judicieux de la structure de ces derniers au cours de leur synthèse permet d'obtenir les propriétés désirables pour une application donnée. Les nanomatériaux, caractérisés par une structure fine de taille nanométrique, forment une classe importante des matériaux avancés.

A cause des déformations plastiques survenant lors de l'élaboration des nanomatériaux, des défauts cristallins tels que les lacunes, les dislocations, les défauts d'empilement, les joints de grains... sont créés dans la structure. La densité des défauts d'empilement a une grande influence sur les transformations de phases et sur le comportement mécanique des métaux et alliages nanostructurés. Beaucoup de recherches expérimentales ont été consacrées à la caractérisation de ces défauts dans les métaux et les alliages conventionnels. Par ailleurs, plusieurs études théoriques, basées sur des concepts thermodynamiques et sur la théorie électronique des métaux, ont été développées pour expliquer certaines transformations de phase liées aux changements d'empilements atomiques et leurs altérations. Cependant, ces investigations sont restées, pour la plupart, qualitatives. Une quantification précise des défauts d'empilement s'avère nécessaire.

Dans le but de mieux comprendre la structure et les défauts, notamment les défauts d'empilement, du système Cr-Co et l'effet de la composition, nous avons procédé à l'élaboration de poudres nanocristallines $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50, 80, 100$) par broyage mécanique haute énergie. Les alliages à base de Cr-Co possèdent de bonnes propriétés mécaniques, en particulier, une bonne résistance à l'usure et à la corrosion. Les alliages à base de Cr-Co riches en cobalt sont utilisés dans le domaine biomédical comme des implants dentaires et chirurgicaux en raison de leur biocompatibilité avec le tissu humain. Quant aux

alliages Cr-Co riches en chrome, ils sont la base de plusieurs aciers et réfractaires. Ils sont aussi employés pour l'élaboration de couches minces magnétiques servant au stockage de l'information en informatique. L'élaboration d'alliages Cr-Co par broyage mécanique n'a fait l'objet que de peu d'études d'où l'intérêt de ce travail.

Notre analyse de la nanostructure et de ses caractéristiques est essentiellement basée sur l'étude des diffractogrammes de rayons X par la méthode Rietveld qui permet d'obtenir un certain nombre de paramètres microstructuraux. Elle peut être appliquée aux matériaux massifs ou sous forme de poudres, mono ou polycristallines. Elle peut également être utilisée pour les études in-situ. C'est la seule méthode qui permet de caractériser quantitativement les défauts cristallins et de déterminer, en même temps, la taille des domaines diffractant et leur distribution. Toutefois, pour l'évaluation des profils des raies de diffractions de rayons X des matériaux nanocristallins, un certain nombre de précautions doivent être prises : source de rayons X monochromatique, faible divergence du faisceau minimisant ainsi l'élargissement des raies de diffraction dû à l'instrument, positionnement optimal du détecteur donnant une résolution angulaire égale au moins à 0.01° pour une distance convenable de l'échantillon. De plus, le choix des fonctions analytiques et des modèles d'ajustement doit être approprié pour pouvoir déterminer correctement les paramètres microstructuraux.

La présente thèse est constituée de cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur les nanomatériaux, leurs structures et leurs méthodes d'élaboration. Nous donnons aussi une description approfondie des défauts d'empilement et de leurs caractéristiques. Le broyage mécanique, étant la technique d'élaboration utilisée dans notre étude, est également décrit en détail. Quelques propriétés structurales et physiques du système Cr-Co sont présentées à la fin de ce chapitre. Le deuxième chapitre est réservé à la description des conditions d'élaboration des poudres, des techniques de caractérisation et de la méthodologie suivie pour l'analyse des spectres de diffraction de rayons X. Le reste du manuscrit est dédié aux résultats expérimentaux obtenus. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats issus des observations effectuées au microscope électronique à balayage. La caractérisation structurale par diffraction de rayons est également présentée. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des différents paramètres microstructuraux déterminées à partir de l'ajustement des spectres de diffraction de rayons X par la méthode Rietveld. L'étude de la cinétique de formation des alliages et de leur stabilité thermique est abordée au cinquième chapitre. Nous terminons cette thèse par une conclusion générale dans laquelle nous résumons les principales déductions et présentons les perspectives futures.

Chapitre 1

Généralités

Ce chapitre présente quelques généralités sur les matériaux nanostructurés. En raison de l'importance des défauts d'empilement sur la formation de nanostructures, une description détaillée de leurs caractéristiques structurales et de leurs mécanismes de formation est donnée. Elle est suivie par une large revue du broyage mécanique et des phénomènes induits lors de la formation de structures nanocristallines. Enfin, à la fin de ce chapitre, nous exposons brièvement les principales caractéristiques physiques et structurales des éléments purs et du système Cr-Co.

1.1. Les nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux polycristallins mono ou polyphasés dont la taille des grains est inférieure à 100 nm (Suryanarayana and Koch 2000). A cause de la petite taille des grains qui les composent, une fraction importante du volume de la microstructure est composée d'interfaces et, notamment, de joints de grains. Par conséquent, les matériaux nanocristallins possèdent des propriétés différentes par rapport à celles des matériaux polycristallins à gros grains (Suryanarayana 1995). Les nanomatériaux peuvent se présenter sous forme de phase cristalline, quasi-cristalline ou amorphe. Ils peuvent aussi être des métaux, des intermétalliques, des céramiques, des semiconducteurs ou des composites.

La structure atomique des grains des nanomatériaux est similaire à celle des matériaux conventionnels à gros grains. Les investigations par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR) indiquent que les matériaux nanocristallins sont composés de petites cristallites contenant une variété de défauts cristallins tels que les dislocations, les joints de macles et les fautes d'empilement (Suryanarayana and Koch 2000). Liu *et al.* (1993, 1994) ont examiné, en utilisant la diffraction de rayons X et la spectrométrie Mössbauer, la structure des grains d'une variété de nanomatériaux synthétisés par cristallisation à partir

d'une phase amorphe. Ils ont montré que, dans tous les cas, le paramètre de maille a des nanomatériaux ainsi que le volume de maille v sont supérieurs à ceux relatifs aux matériaux à gros grains de même structure cristallographique. Ces extensions du réseau cristallographique ont été expliquées sur la base de supersaturation des éléments constitutifs et/ou à l'existence d'une grande densité de lacunes (Sui and Lu 1994). D'autre part, beaucoup de travaux de recherches ont été menés pour étudier la structure des joints de grains des matériaux nanocristallins (Gleiter 1995). Il a été montré que la structure atomique des joints de grains est aléatoire au lieu d'avoir un ordre à courte ou à longue distance comme dans le cas des matériaux à gros grains. Cette distribution aléatoire a été associée à la faible coordinence atomique et au désordre structural le long des joints (Gleiter 1989).

Les nanomatériaux peuvent être élaborés à l'état solide par plusieurs techniques. On peut citer, entre autres, la torsion à haute pression (HPT), le laminage cryogénique (CR), les déformations plastiques dynamiques (DPD) et le broyage mécanique (BM). Toutes ces techniques procèdent par déformations plastiques sévères. L'état nanocristallin est obtenu par accumulation de différents types de défauts tels que les lacunes, les dislocations, les défauts d'empilement, les joints de grains et bien d'autres. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés particulièrement aux défauts d'empilement créés dans les structures cubiques centrées (cc), cubiques à faces centrées (cfc) et hexagonales compactes (hcp).

1.1.1 Défauts d'empilement

1.1.1.1 Empilement atomique dans les structures cfc, hcp et cc

Les structures cfc et hcp sont étroitement liées. Elles sont toutes les deux formées de plans atomiques compacts. En fait, il existe deux manières d'empiler les atomes de forme sphérique en un arrangement régulier et de volume interstitiel minimal. L'une conduit à la structure cubique compacte (cfc) et l'autre à une symétrie hexagonale compacte (hcp). Le taux de compacité de la maille est égal à 0.74 pour chacune de ces deux structures. Aucune structure, régulière ou non, ne peut être plus dense.

Les sphères peuvent être disposées en couches compactes en plaçant chacune d'elles au contact de six autres (Fig. 1.1a). Cette couche A peut être aussi bien le plan basal (0001) de la structure hcp que le plan (111) de la structure cfc. Une seconde couche B, identique à la précédente, est empilée sur la première de telle manière que chaque sphère de la couche B soit au contact de trois sphères de la couche inférieure (Fig. 1.1b). Une troisième couche peut être ajoutée de deux façons : dans la structure cfc, les sphères de la troisième couche sont à

l'aplomb des trous de la première couche non occupés par les sphères de la deuxième couche (Fig. 1.1c) ; dans la structure hcp, les sphères de la troisième couche sont à l'aplomb direct des sphères de la première couche. De cette façon, les structures cfc et hcp adoptent des séquences d'empilement ABCABCAB... et ABABAB... respectivement.

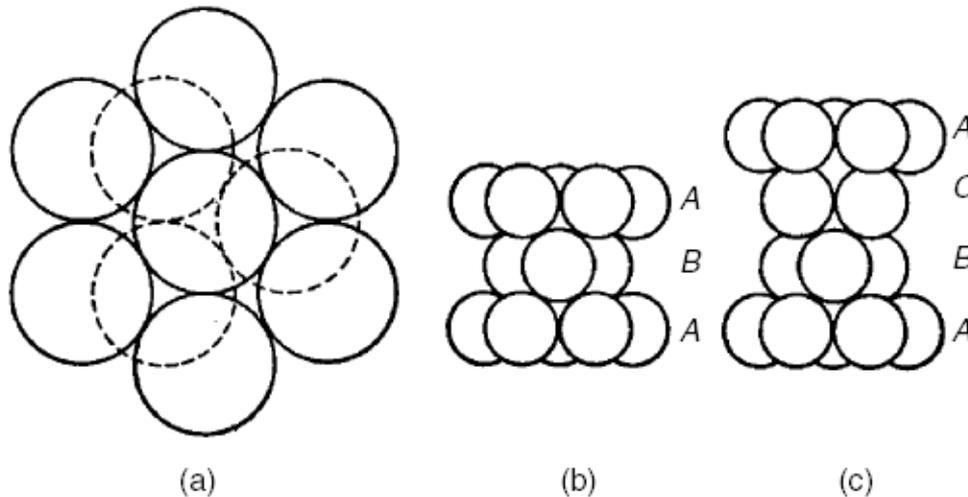


Figure 1.1 : Empilement compacte des atomes a) vue de dessus ; b) vue de coté de l'empilement ABA ; c) vue de coté de l'empilement ABCA (Mitchel 2004).

En revanche, les structures cc possèdent une géométrie plus compliquée parce qu'elles ne présentent pas un empilement atomique compact comme dans le cas des structures cfc et hcp. Les plans (110) sont empilés selon la séquence ABABAB..., de manière similaire à celle de la structure hcp, mais pour les plans (112) l'empilement atomique est ABCDEFAB...

Dans plusieurs matériaux, il existe des empilements irréguliers des couches atomiques appelées *fautes d'empilement*. Ces dernières peuvent se produire par application d'une contrainte de déformation et, dans certains métaux, par transformations martensitiques (Christian 2002). Ces défauts forment une importante classe de défauts plans de basse énergie dans les structures réelles. Ils sont différents des joints de grains qui sont des défauts plans séparant deux cristaux d'orientation différente.

Il existe deux types de défauts d'empilement : (i) les défauts de déformation et (ii) les défauts de macle.

1.1.1.2 Défauts de déformation

On distingue les défauts intrinsèques et extrinsèques. Un défaut intrinsèque se produit lorsqu'un plan atomique manque à la séquence d'empilement. Dans la structure hcp de

séquence d'empilement ABABAB, par exemple, la séquence d'empilement devient, en présence d'un défaut de déformation intrinsèque, ABAB↑BABA... où ↑ est le plan manquant à la séquence d'empilement. Un défaut extrinsèque se produit lorsque un plan atomique additionnel s'insère dans la séquence d'empilement, qui devient alors ABABC BABA... (Fig. 1.2). La figure 1.3 montre une image réelle prise au microscope électronique en transmission (MET), en champ clair, de défauts d'empilement dans un échantillon d'InP.

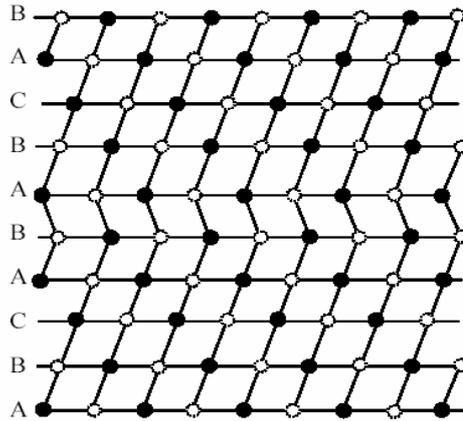


Figure 1.2 : Schématisation de défauts d'empilement extrinsèques dans la structure hcp.

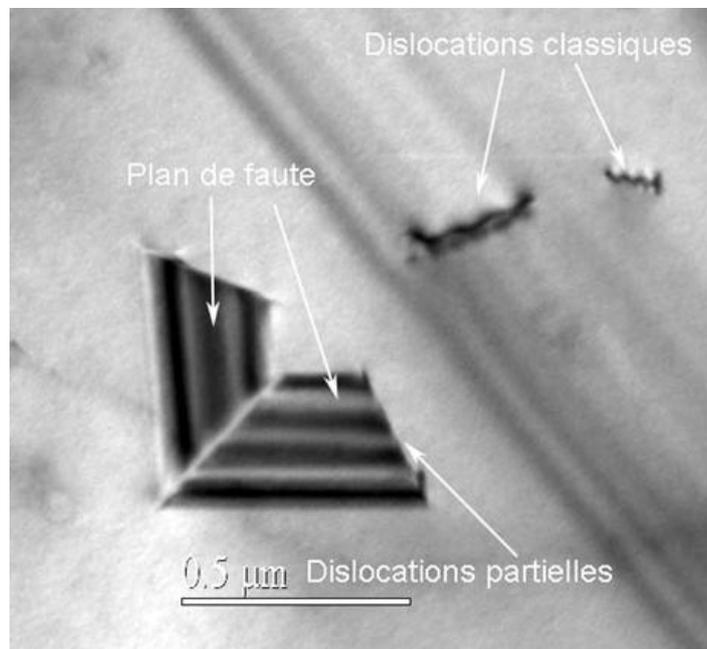


Figure 1.3 : Fautes d'empilement dans un échantillon d'InP¹.

¹ <http://www.cemes.fr/microscopie/Tant%20de%20chose%20avec%20une%20seule%20machine.htm>

1.1.1.3 Défauts de macle

Les défauts de macle, appelés aussi défauts de croissance, se produisent lorsque la séquence se renverse dans un plan miroir. Pour la structure cfc d'empilement atomique ABCABC..., la séquence d'empilement devient, en présence d'un défaut de macle, ABCA B ACBA... où B est le plan miroir ou plan de maclage et ACB la séquence inverse de BCA, c'est la macle (Fig. 1.4). Le plan de maclage correspond à un plan de symétrie et les grains possèdent une symétrie de part et d'autre de ce plan. Le tableau 1.1 résume les plans et les directions de maclage des structures cfc, hcp et cc. La figure 1.5 montre une image réelle prise au MET de défauts de macles d'un alliage nanocristallin (He *et al.* 2003).

L'activité des dislocations est intimement liée à la nucléation et croissance des défauts de macles (Kapoor *et al.* 2005). Ces défauts peuvent avoir deux effets sur l'évolution des déformations plastiques : (i) ils subdivisent les grains et augmentent ainsi les obstacles de déplacement des dislocations et, par conséquent, la vitesse de durcissement du matériau ; (ii) ils contribuent aux déformations plastiques par effet de cisaillement.

| Structure | Plan de maclage | Direction de maclage |
|-----------|-----------------|------------------------------|
| cfc | (111) | $\langle 112 \rangle$ |
| hcp | $(10\bar{1}2)$ | $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ |
| cc | (112) | $\langle 111 \rangle$ |

Tableau 1.1 : Plans et directions usuels de maclage dans les structures cfc, hcp et cc.

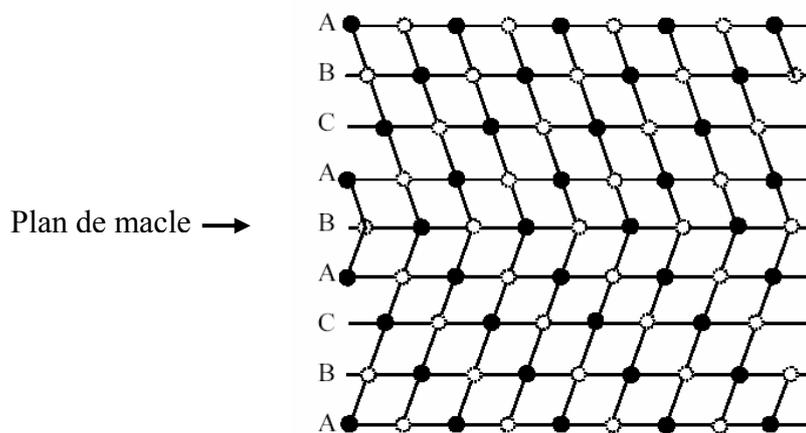


Figure 1.4 : Schématisation d'un défaut de macle dans la structure cfc.

L'accumulation des défauts d'empilement dans la structure cfc donne naissance à la structure hcp et vice versa. L'augmentation de la densité de ces défauts conduit à la transition continue entre les deux structures cfc et hcp. Cependant, la formation des fautes d'empilement dans les structures cc est moins probable que dans les structures compactes cfc et hcp à cause de l'énergie élevée de formation de ces défauts dans les structures cc (Christian 2002). Dans ces structures, les fautes d'empilement se forment généralement dans les plans (110) ou (112).

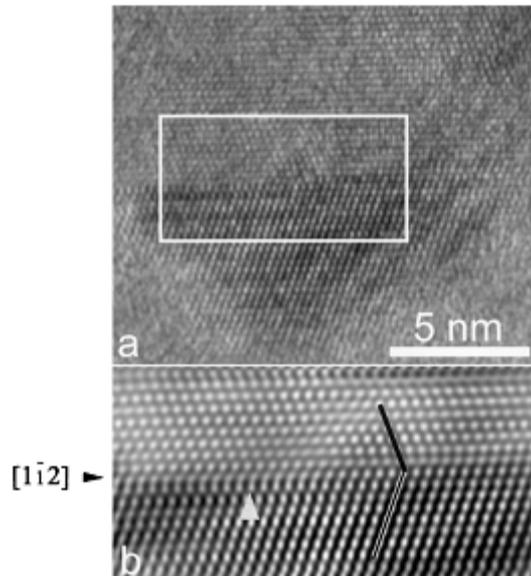


Figure 1.5 : Photo prise au microscope électronique à transmission haute résolution de défauts de macles dans l'alliage Al - 7.5 Mg chromé pendant 8 h : (a) image globale des macles ; (b) grossissement d'une macle ; les flèches blanche et noire indiquent, respectivement, la région distordue et la direction de distorsion (He et al. 2003).

1.1.1.4 Mécanismes de formation des défauts d'empilement

L'application de contraintes mécaniques sur un matériau engendre une importante densité de dislocations qui s'accompagne par élévation de l'énergie du système. Les dislocations, de grande amplitude de déformation, tendent à minimiser leur énergie par dissociation en dislocations partielles de Shokley. Ces réactions de dissociation dépendent de la structure cristallographique. Les fautes d'empilement se forment dans les bandes se trouvant entre les pôles des dislocations.

Les dislocations les plus probables sont celles qui possèdent la plus faible valeur du vecteur de Burgers, b , et qui se déplacent dans les plans les plus denses. Pour la structure cfc, les dislocations parfaites ont un vecteur de Burgers $b = (a/2)\langle 110 \rangle$ et se déplacent dans les

plans (111). Ces dislocations peuvent diminuer leur énergie en se dissociant en dislocations partielles de Shokley selon la réaction :

$$\frac{a}{2} \langle 110 \rangle \rightarrow \frac{a}{6} \langle 121 \rangle + \frac{a}{6} \langle 21\bar{1} \rangle \quad (1.1)$$

Il y a formation des fautes d'empilement dans la bande qui sépare les deux dislocations partielles (Fig. 1.6).

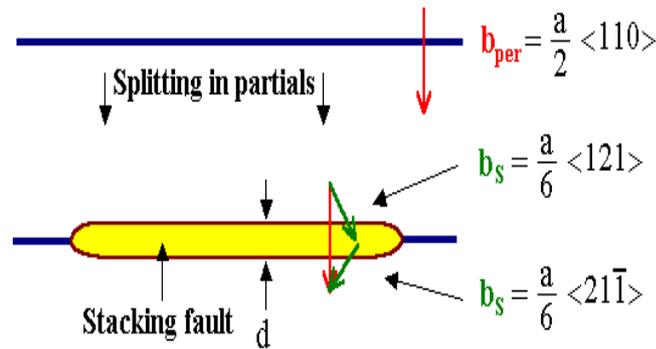


Figure 1.6 : Dissociation d'une dislocation parfaite en dislocations partielles dans la structure cfc.

Dans la structure hcp, la dislocation usuelle est celle qui a un vecteur de Burgers $b = (a/3)\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ et glisse dans le plan basal (0001). Cette dislocation peut se dissocier en dislocations partielles de Shokley séparant une bande de fautes d'empilement suivant la réaction :

$$\frac{a}{3} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle \rightarrow \frac{a}{3} \langle 01\bar{1}0 \rangle + \frac{a}{3} \langle \bar{1}100 \rangle \quad (1.2)$$

Dans le cas de la structure cc, les dislocations parfaites ont un vecteur de Burgers $b = (a/2)\langle 111 \rangle$ et se déplacent dans les plans (110). La dissociation de ces dislocations se fait selon la réaction suivante :

$$\frac{a}{2} \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle \rightarrow \frac{a}{8} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle + \frac{a}{4} \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle + \frac{a}{8} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle \quad (1.3)$$

Contrairement aux structures cfc et hcp, les plans de glissement dans la structure cc ne sont pas bien définis et la dissociation des dislocations est souvent difficile. Ainsi, les mécanismes de déformation dans la structure cc sont plus compliqués. De plus, ils varient avec la température et changent d'un métal à un autre (Humme-Rothery and Raynor 1962).

L'agrégation de lacunes ou d'atomes interstitiels (Fig. 1.7) constitue un autre mécanisme de formation des fautes d'empilement. L'agrégation de lacunes (Fig. 1.7a) crée un défaut d'empilement intrinsèque et celle des atomes interstitiels (Fig. 1.7b) un défaut d'empilement extrinsèque.

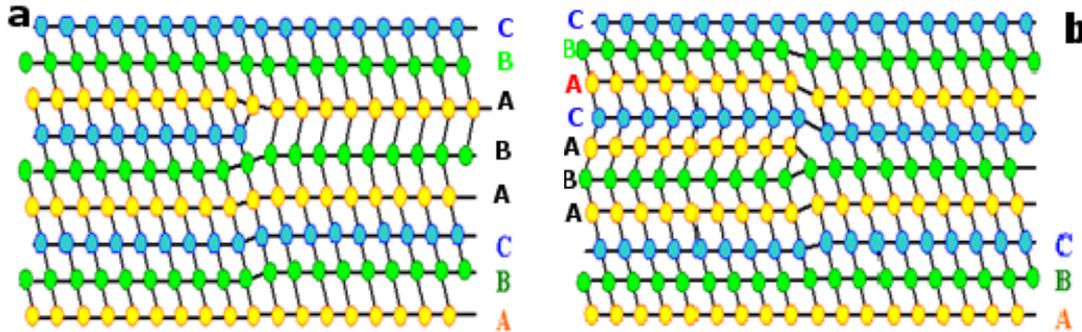


Figure 1.7 : Formation de fautes d'empilement dans la structure cfc par agrégation de :
(a) lacunes et b) interstitiels.

1.1.1.5 Energie des défauts d'empilement

L'énergie des défauts d'empilement SFE^2 est l'énergie par unité de surface nécessaire pour produire des fautes d'empilement dans la région entre deux dislocations partielles. Elle dépend, d'une part, des propriétés mécaniques du matériau tel que le module de cisaillement et, d'autre part, des caractéristiques structurales tels que, entre autres, les paramètres de maille. La largeur de la bande où siègent les défauts d'empilement est inversement proportionnelle à SFE . Lorsque SFE est faible, les fautes d'empilement se produisent fréquemment et leur aire est étendue. Dans le cas où la valeur de SFE est élevée, la formation de fautes d'empilement est difficile et les dislocations parfaites ne se dissocient pas facilement. Ainsi, le cobalt massif subit une transformation allotropique avec une valeur de SFE considérée faible ($\approx 25 \text{ mJ/m}^2$). Cependant, pour certains métaux de structure hcp tels que Zn, Cd, Mg, Ti, Be, etc., SFE est élevée ($\approx 250\text{-}300 \text{ mJ/m}^2$). Ces métaux se déforment seulement par glissement des dislocations (Smallman and Bishop 1999).

L'énergie des défauts d'empilement a une grande importance sur le comportement mécanique des métaux et alliages. Beaucoup de recherches, tant expérimentales que théoriques, ont été consacrées à la mesure de ce paramètre et à l'étude de l'effet des éléments d'alliages et de la température sur ce paramètre. Il a été montré que, dans le cas du cobalt massif, l'énergie des défauts d'empilement de la phase hcp diminue avec la température

² Stacking Fault Energy

tandis que celle de la phase cfc augmente (Fig. 1.8), donnant lieu ainsi à la transition de phase hcp \rightarrow cfc. A la température d'équilibre, $SFE = 15 \text{ mJ/m}^2$ pour les deux phases hcp et cfc. L'influence de la température sur SFE est corrélée à la stabilité de la phase cfc par rapport à la phase hcp.

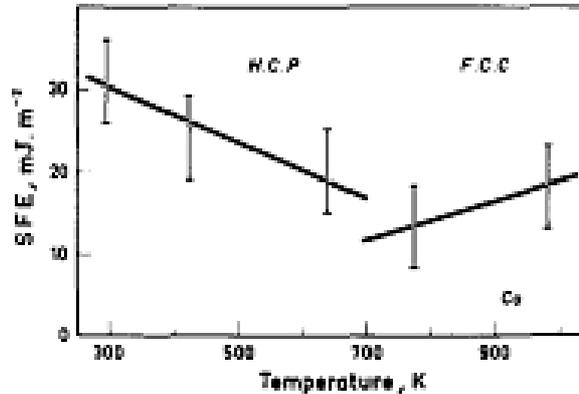


Figure 1.8 : Variation de l'énergie des défauts d'empilement, SFE , du cobalt massif avec la température (Rémy *et al.* 1978).

1.1.1.6 Caractérisation des défauts d'empilement

L'investigation de la formation des fautes d'empilement dans les métaux et composés a fait l'objet de plusieurs études (Ungar *et al.* 1998, Lutterotti and Gialanella 1998a, Sort *et al.* 2004, Louidi *et al.* 2010a). Les défauts d'empilement peuvent être détectés, entre autres, par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à transmission (MET). En imagerie MET, ces défauts paraissent sous forme de franges alternativement claires et sombres (Figs. 1.9 et 1.10).

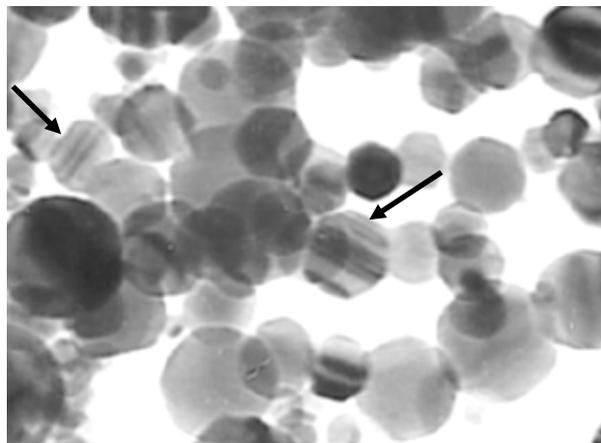


Figure 1.9 : Défauts d'empilement dans le Nickel ultrafin (Liu and Wang 2000).

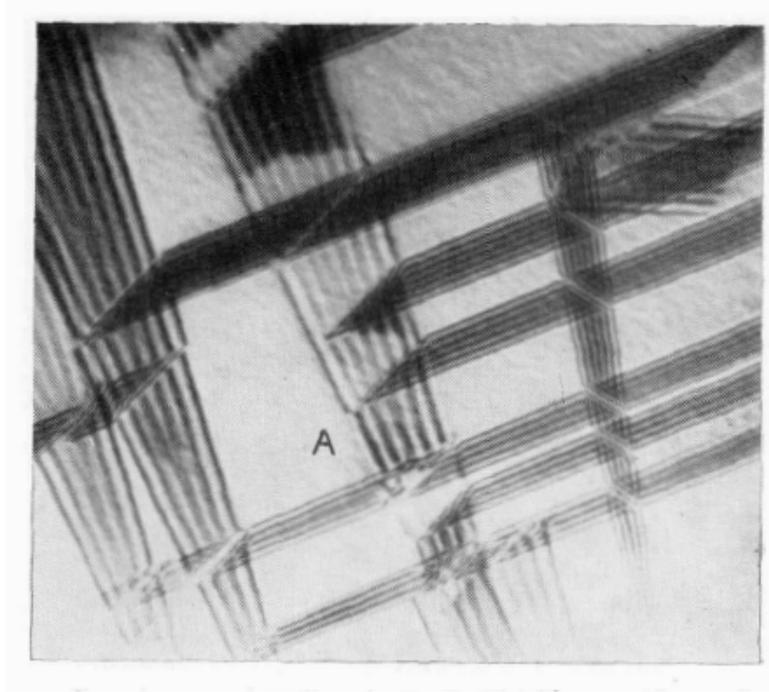


Figure 1.10 : Croisement de défauts d'empilement dans l'alliage massif Co-Cr 18.4% (poids) recuit pendant 24 h à 1200°C (Jouffrey et al. 1966).

La présence de défauts d'empilement dans un matériau cristallin entraîne l'élargissement, le déplacement et l'asymétrie des pics de diffraction de rayons X. C'est pourquoi, Ungar *et al.* (1998) ont rajouté un terme relatif à la contribution des défauts d'empilement lors de la modélisation des spectres de diffraction de rayons X par les méthodes de Warren-Averbach et Williamson-Hall. Ces dernières présument que la forme des raies de diffraction est fonction seulement de la taille des cristallites $\langle L \rangle$ et des microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$.

L'effet des défauts d'empilement sur le déplacement des pics de diffraction de rayons X des structures cfc, hcp et cc a été rapporté par Warren (1969). Le déplacement des pics (111) et (200) de la structure cfc est fonction de la probabilité des fautes d'empilement α :

$$\Delta(2\theta)_{(111)}^0 = \frac{90\alpha\sqrt{3} \tan \theta_{111}}{4\pi^2} \quad (1.4)$$

$$\Delta(2\theta)_{(200)}^0 = \frac{-90\alpha\sqrt{3} \tan \theta_{200}}{2\pi^2} \quad (1.5)$$

Ces deux équations montrent que la raie (111) se déplace vers les grands angles de diffraction et le pic (200) se déplace vers les petits angles, le déplacement de la raie (200) étant le double de celui de la raie (111).

Les calculs théoriques des spectres de diffraction de rayons X des matériaux nanocristallins contenant des défauts d'empilement montrent également le déplacement, l'élargissement et l'asymétrie de certains pics de diffraction (Treacy *et al.* 1991, Makinson *et al.* 2000, Ungar 2006). La figure 1.11 montre un spectre théorique de diffraction de rayons X, calculé par le programme *DIFFAX*, d'un matériau de structure cfc contenant 4% de fautes d'empilement extrinsèques (Treacy *et al.* 1991). Elle indique qu'en présence de ces défauts le pic (220) subit un déplacement tandis que le pic (311) devient asymétrique.

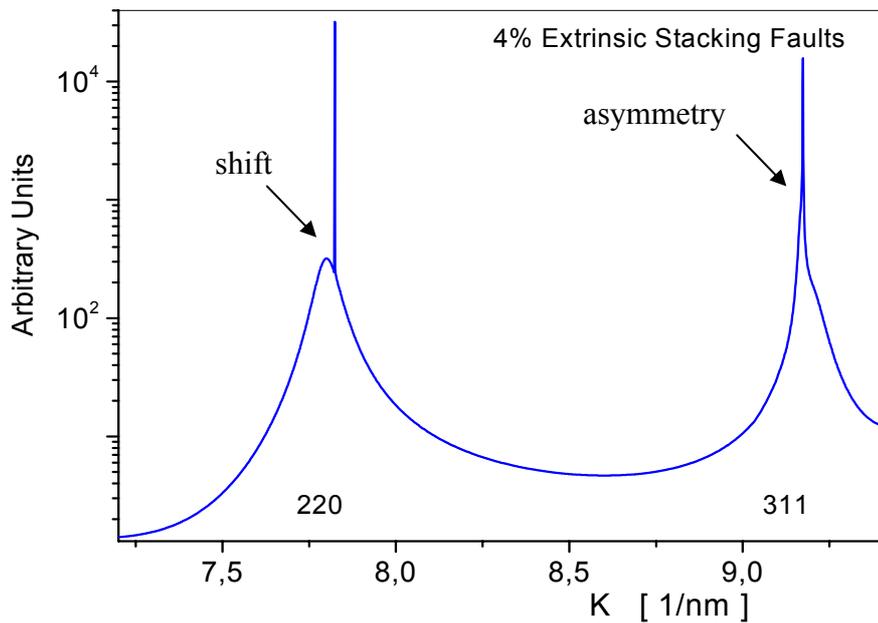


Figure 1.11 : Spectre DRX d'un matériau de structure cfc calculé par le programme *DIFFAX* (Treacy *et al.* 1991).

1.1.2 Propriétés des nanomatériaux

La taille nanométrique des grains et la haute densité des interfaces des matériaux nanocristallins leur confèrent des propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles. En effet, la fraction volumique importante des joints de grains et, par conséquent, le nombre important d'interfaces offre une haute densité de court-circuits de diffusion. La diffusivité dans les nanomatériaux est alors supérieure à celle des matériaux à gros grains de même composition chimique (Horvach 1989). Par exemple, la diffusivité du cuivre nanocristallin est multipliée par un facteur allant de 14 à 20 pour la diffusion en volume et de 2 à 4 pour la diffusion intergranulaire (Schumacher *et al.* 1989). Cette diffusivité améliorée peut avoir un

effet significatif sur les propriétés mécaniques comme le fluage, la superplasticité et la capacité de dopage des nanomatériaux avec des impuretés à des températures relativement basses. De même, la diffusivité améliorée permet aussi le frittage des nanomatériaux à des températures plus basses que celles requises pour le frittage des poudres polycristallines à gros grains. Par exemple, l'oxyde de titane TiO_2 , avec des grains de taille de 12 nm, peut être fritté à la pression atmosphérique et à des températures inférieures à celles requises pour le frittage des poudres broyées de taille 1.3 μm , et ceci sans la nécessité d'aucun compactage ni d'aide au frittage. Il a été aussi montré que les aluminites de titane peuvent être consolidées à des températures inférieures à celles requises pour la consolidation de matériaux à gros grains (Suryanarayana and Korth 1999).

D'autres propriétés mécaniques peuvent être aussi affectées par la nature de la microstructure des matériaux nanocristallins. En effet, les céramiques nanostructurées comme le TiO_2 et le CaF_2 peuvent se déformer plastiquement à la température ambiante grâce à l'augmentation de la vitesse de fluage par glissement des grains favorisé par la combinaison de la taille fine des grains et la diffusion aux joints de grains (Karch *et al.* 1987). De même, la dureté des nanomatériaux est 4 à 5 fois supérieure à celle des matériaux conventionnels à gros grains. La dureté H_v est intimement liée à la taille des grains suivant la relation de Hall-Petch (Hall 1951, Petch 1953) :

$$H_v = H_0 + k \langle L \rangle^{-1/2} \quad (1.6)$$

où $\langle L \rangle$ est la taille moyenne des grains ; H_0 et k sont des constantes dépendant du matériau.

La loi de Hall-Petch est fondée sur le concept du renforcement par les joints des grains qui constituent des barrières au mouvement des dislocations. Pour un matériau nanocristallin, il y a plus de joints de grains qui empêchent le mouvement des dislocations et le matériau devient, ainsi, plus dur. Les mesures de la microdureté des nanomatériaux obtenus par nanocristallisation à partir de précurseurs amorphes Se (Zhang *et al.* 1995), NiZr_2 (Yuan 1994) et alliages à base de fer (Tong *et al.* 1992, Liu *et al.* 1993) ont montré que la dureté augmente en comparaison avec celle des précurseurs amorphes ou celle des matériaux polycristallins à gros grains de même composition chimique (tableau 1.2).

| Matériau | Nanocristallin | Amorphe | Polycristallin à gros grains | Référence |
|------------|----------------|---------|------------------------------|----------------------------|
| Se | 0.98 (8 nm) | 0.41 | 0.34 | (Zhang <i>et al.</i> 1995) |
| Ni-Zr | 6.5 (19 nm) | - | 3.8 (100 nm) | (Yuan 1994) |
| Fe-Si-B | 11.8 (25 nm) | 7.7 | 6.2 (~ μm) | (Tong <i>et al.</i> 1992) |
| Fe-Cu-Si-B | 9.8 (30 nm) | 7.5 | 7.5 (250 nm) | (Liu <i>et al.</i> 1993) |
| Fe-Mo-Si-B | 10 (45 nm) | - | 6.4 (200 nm) | (Liu <i>et al.</i> 1993) |

Tableau 1.2 : Comparaison de la microdureté (GPa) des matériaux nanocristallins, amorphes et polycristallins à gros grains préparés pas cristallisation de solides amorphes; la taille des grains est donnée entre parenthèses.

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux sont aussi influencées par l'état nanocristallin (Kuhrt 1996, Fenineche *et al.* 2000, Cui *et al.* 2002). Il a été observé une diminution de l'aimantation à saturation M_s dans l'état nanocristallin par comparaison avec l'état massif et une réduction de la température de Curie T_C pour certains matériaux. En effet, dans le cas du fer nanocristallin de taille de grains $L = 6$ nm, l'aimantation à saturation $M_s = 130$ emu/g tandis que pour le fer polycristallin elle est égale à 220 emu/g (Gleiter 1989). La température de Curie du Gd avec des grains de taille 10 nm est de 10°C inférieure à celle du Gd à gros grains (Krill *et al.* 1997). Ces réductions de M_s et T_C ont été attribuées à la déviation de l'espacement interatomique dans les régions interfaciales en comparaison avec l'arrangement atomique dans la composante cristalline.

1.1.3 Stabilité thermique des nanomatériaux

Du point de vue technologique, la connaissance de la stabilité thermique des nanomatériaux sous formes de poudre est importante. Le grossissement des grains des nanomatériaux est probable lors de leur consolidation qui nécessite des traitements thermiques à hautes températures et pressions. Du fait d'une large composante interfaciale fortement désordonnée, la force motrice du grossissement des grains est proportionnelle à l'aire spécifique des joints de grains et varie inversement avec la taille des grains. Il a été observé dans plusieurs systèmes que, durant le chauffage de solutions solides nanocristallines métastables, le grossissement des grains est limité à cause de la ségrégation d'atomes solutés aux joints de grains. Cet effet a été observé dans les alliages $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x$ (Krill *et al.* 1997) où, pour $x = 0.1$, la solution solide est à l'équilibre et, pour $x = 0.2$, la solution solide est supersaturée et métastable. Pour la solution solide à l'équilibre ($x = 0.1$), un grossissement

considérable des grains a été enregistré à partir de 325°C. Tandis que pour la solution solide métastable ($x = 0.2$), le grossissement des grains est faible, voire inexistant à des températures supérieures à 500°C. La porosité peut aussi inhiber le grossissement des grains. En effet, il a été montré que pour une taille initiale des grains de TiO₂ de l'ordre de 14 nm et pour une porosité de 25%, la taille des grains était de l'ordre de 30 nm après un traitement de 20 h à 700°C. Alors qu'avec une porosité réduite à 10%, il y a une augmentation drastique de la taille des grains jusqu'à 500 nm pour le même traitement thermique (Hahn *et al.* 1990).

1.2. Broyage mécanique haute énergie

1.2.1 Définition

Le broyage mécanique haute énergie compte parmi de nombreuses techniques utilisées pour l'élaboration de nanomatériaux à l'état solide. C'est un procédé d'élaboration par désintégration structurale de poudres micrométriques sous l'influence de déformations plastiques sévères. Il consiste en la répétition de phénomènes de soudage, de fracture et de ressoudage des particules de poudres dans un broyeur haute énergie. Ce procédé a été développé au début des années 70 par Benjamin pour l'*International Nickel Company* pour la production de superalliages à base de nickel contenant des dispersions d'oxydes (Benjamin 1972). Par la suite, il a été utilisé pour l'élaboration de solutions solides sursaturées (Schwartz and Koch 1986), d'alliages amorphes (Koch *et al.* 1983) et d'intermétalliques désordonnés (Bakker *et al.* 1992). Depuis, le broyage mécanique a connu un essor considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux, aux matériaux métastables et à l'amorphisation à l'état solide. Il existe deux types de broyage mécanique :

1. *Mechanical milling* : utilisé pour le broyage d'éléments purs et de composés intermétalliques. Ce procédé ne requiert pas de transfert de matière et le matériau broyé subit seulement une réduction de la taille des grains.
2. *Mechanical alloying* : il s'agit de broyage de mélanges d'éléments purs. Le transfert de matière est nécessaire pour l'homogénéisation du produit qui doit avoir à la fin du broyage la même composition de départ.

1.2.2 Formation de nanomatériaux par broyage mécanique

La première description de la formation de nanostructures par broyage mécanique a été donnée par Fecht *et al.* (1990). La formation de nanostructures se fait suivant plusieurs

étapes. Au début du broyage, les déformations plastiques sont gouvernées par la formation de bandes de cisaillement et de macles qui divisent les gros grains en petites lamelles. Avec l'augmentation des contraintes de déformation, les défauts d'empilement et les doubles macles apparaissent dans les petites lamelles. L'élévation continue des contraintes de déformation active les systèmes de glissement des dislocations. Pour diminuer leur énergie, les dislocations tendent à s'annihiler, à se recombinaison et à se réorganiser pour former des boucles de dislocations qui subdivisent les grains de départ en sous grains nanométriques. Le dernier stade du broyage mécanique correspond à l'orientation des grains et à la formation des joints de grains de fort angle d'orientation au détriment des joints de gains de faible angle d'orientation. Un processus similaire est suivi lors de la formation de nanostructures par recristallisation dynamique durant le procédé de déformations plastiques sévères (Fig. 1.12).

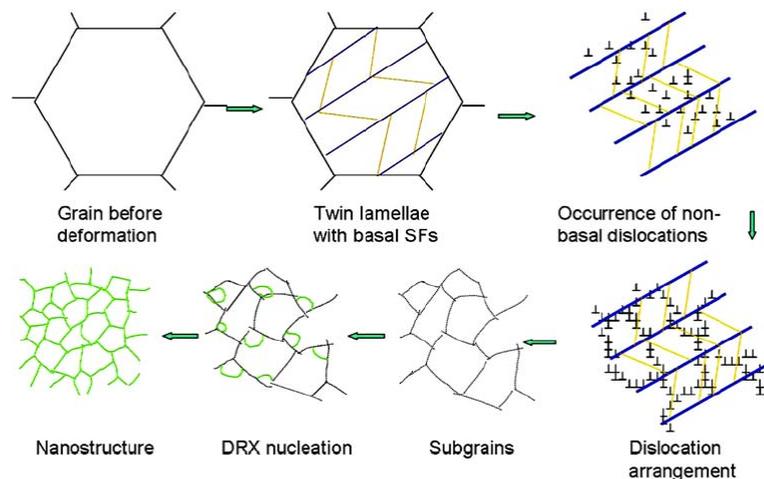


Figure 1.12 : *Processus d'affinement des grains durant le procédé de la déformation plastique sévère (Sun et al 2007).*

1.2.3 Processus de diffusion lors du broyage mécanique

La diffusion est un processus fondamental durant le broyage mécanique. Comme dans le cas de la diffusion normale lors des transformations de phases, la diffusion par broyage mécanique minimise l'énergie libre de Gibbs du matériau. La diffusion s'arrête lorsque le potentiel chimique des atomes est partout le même et le système est en équilibre.

En général, la diffusivité est fonction de la température et s'exprime avec une équation de type Arrhenius. Le coefficient de diffusion D est donné par :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right) \quad (1.7)$$

où D_0 est une constante du matériau, ΔQ l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz et T la température.

Dans le cas des cristaux contenant une grande densité de défauts tels que les surfaces libres, les joints de grains et les dislocations, de nouveaux modes de diffusion apparaissent de sorte que la diffusivité aux joints de grains (D_g) et aux surfaces libres (D_s) est plus rapide par rapport à celle en volume (D_v) :

$$D_s > D_g > D_v \quad (1.8)$$

La figure 1.13 montre la relation entre la diffusion à travers les surfaces, les joints de grains et le volume. A basse température, la diffusion aux surfaces est prédominante par rapport à la diffusion aux joints de grains et en volume. Avec l'augmentation de la température, la diffusion aux joints de grains devient prédominante. A haute température, la diffusion en volume devient la voie principale pour la diffusion. Le changement d'un mécanisme de diffusion à un autre dépend de la nature des joints de grains et des surfaces.

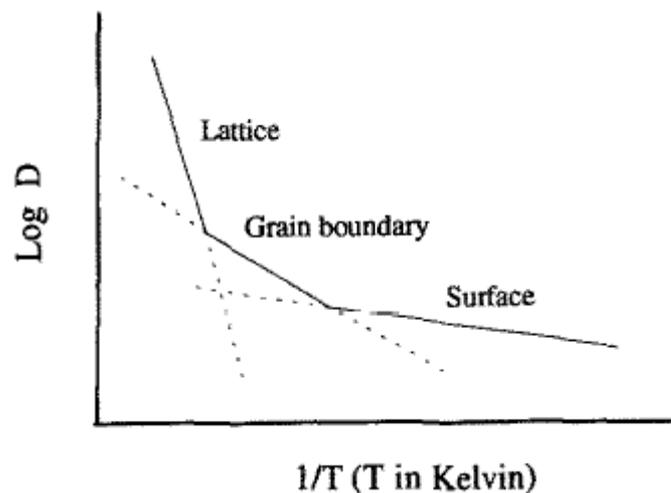


Figure 1.13 : Dépendance de la diffusion en surface, aux joints de grains et en volume avec la température (Lu and Lai 1995).

Le processus de broyage consiste en la fracture et le soudage de particules de poudre. Trois types de surfaces libres sont alors produits. Le premier type correspond à la formation de microfissures. Ces dernières peuvent être introduites soit par le mécanisme de fracture (Fig. 1.14) ou par le mouvement de dislocations (Fig. 1.15). En raison de la formation de

microfissures, l'énergie interne augmente avec l'augmentation de l'énergie de surface. Pour minimiser leur énergie interne, les atomes diffusent à travers la surface des microfissures pour les combler (Fig. 1.14b). Comme le processus de diffusion est accompagné par la réduction de l'aire de la surface, la force motrice est réduite lorsque les microfissures sont comblées par les atomes diffusés. Ce mécanisme de diffusion se poursuit le long du processus de broyage même après la formation d'un matériau homogène.

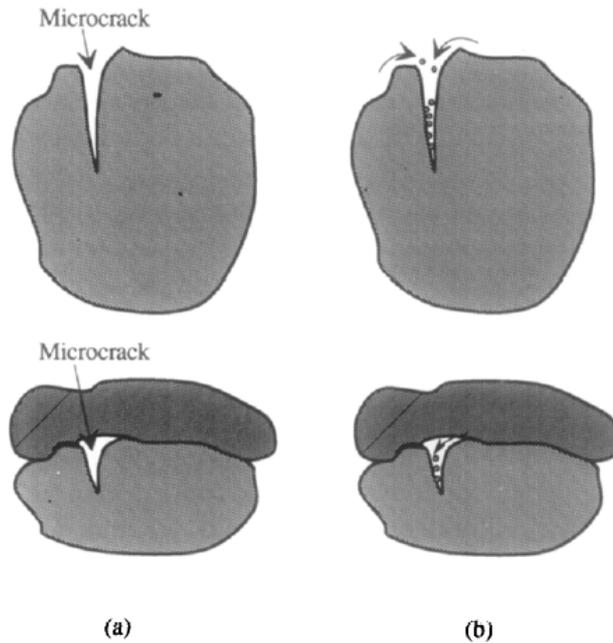


Figure 1.14 : Formation de microfissures : surfaces libres pour la diffusion en surface (Lu and Lai 1995).

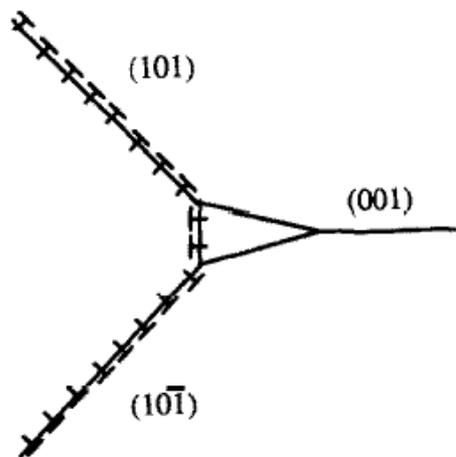


Figure 1.15 : Formation d'une microfissure dans la structure cc. Les dislocations se déplacent dans les plans de glissement (101) et $(10\bar{1})$ pour former une microfissure dans le plan (001) (Lu and Lai 1995).

Le deuxième type de surfaces libres correspond aux macrofissures qui sont formées par soudage à froid entre les différentes particules (Fig. 1.16). Le mécanisme de diffusion ici est similaire au cas de frittage des particules. La différence des rayons L et r dans le creux fait que la pression dans celui-ci est plus faible que dans le reste des particules et donc les atomes peuvent se déplacer à partir des surfaces des particules vers le creux.

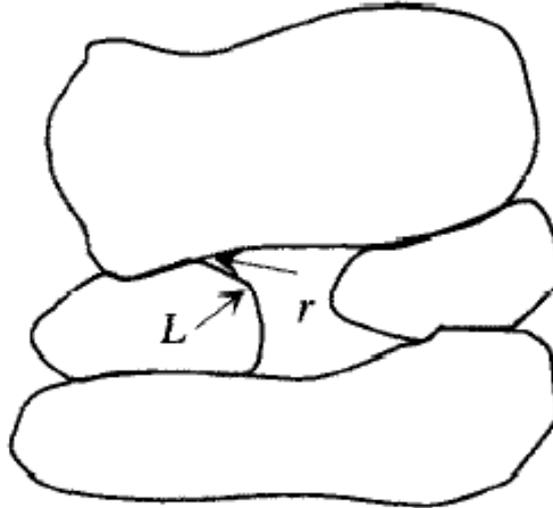


Figure 1.16 : Formation de macrofissures par soudage à froid entre différentes particules (Lu and Lai 1995).

Le troisième type de surfaces libres est celui des interfaces de soudage qui ne sont pas parfaitement collées à cause de la rugosité des surfaces des particules. Les atomes peuvent y diffuser pour former des joints parfaitement collés.

Ces surfaces libres vont disparaître lorsque la diffusion des atomes prend place. La progression du processus de broyage permet aux différentes particules d'être toujours en contact les unes avec les autres avec des surfaces fraîches donnant lieu à la formation de structures lamellaires. Les couches de diffusion entre particules sont à leur tour continuellement fracturées conduisant à la diminution de la distance de diffusion. L'interdiffusion entre les éléments d'alliage est ainsi améliorée.

1.2.4 Paramètres de contrôle du broyage

La nature et la cinétique du produit final obtenu par broyage mécanique haute énergie dépendent de plusieurs paramètres. La microstructure et la phase désirées peuvent être obtenues en optimisant les paramètres ci-dessous.

1.2.4.1 Nature des poudres

On distingue les mélanges 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 les moins fragiles.

1.2.4.2 Type de broyeur

Parmi les différents types de broyeurs commercialisés et les plus utilisés dans les laboratoires de recherche sont les broyeurs planétaire, attriteur et vibratoire. Chaque broyeur se caractérise par son mode d'emploi, son énergie et sa capacité.

1) Le broyeur planétaire : dans lequel une dizaine de billes de 1 à 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte montée sur un disque qui tourne en sens opposé. Les broyeurs planétaires de types Fritsch Pulverisette P0, P5, P7 ont une capacité allant de 10 à 250 cm³.

2) Le broyeur vibratoire : dans lequel les billes sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes par rapport aux autres. Le broyeur vibratoire SPEX 8000 est le plus utilisé. Il est plus énergétique que le broyeur planétaire mais de capacité relativement faible.

3) Le broyeur attriteur : dans lequel plus de 1000 billes de 0.2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe qui tourne. La capacité des broyeurs attriteurs va de 0.5 à 100 kg.

1.2.4.3 Cinétique de broyage

Elle dépend du rapport masse bille/masse poudre, noté RBP , et de l'intensité I de broyage. Des valeurs élevées de RBP et de I impliquent un nombre important de collisions entre les particules de poudres et les outils de broyage. Une partie de l'énergie des chocs est dissipée sous forme de chaleur. Cette énergie thermique est nécessaire pour les transformations de phases. Une autre partie est transférée sous forme d'énergie mécanique dont l'effet important est la création et l'accumulation de défauts cristallins. Cette énergie emmagasinée dans la poudre participe elle aussi aux processus de diffusion et de transformations de phases.

1.2.4.4 Contamination de la poudre

L'un des problèmes majeurs du broyage est la contamination des poudres à partir des outils de broyage lors des chocs. Cette contamination dépend, d'une part, du temps et de l'intensité de broyage et, d'autre part, des propriétés mécaniques de la poudre broyée. La contamination par les outils de broyage peut être réduite en utilisant des jarres et des billes de nature comparables à celle des mélanges à broyer.

Par ailleurs, la haute réactivité des surfaces fraîches créées lors du broyage rend la poudre très sensible à la contamination par l'oxygène et l'azote. La présence de ces gaz, combinée à l'élévation de la température peut entraîner des réactions d'oxydation ou de nitruration. Dans le but de réduire ces effets, les broyages sont généralement effectués sous une atmosphère d'argon ou sous vide secondaire. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse (O_2 , N_2 , H_2 , etc...) afin de faire réagir le matériau avec celle-ci pour former des oxydes, des nitrures ou des hydrures.

1.2.5 Applications du broyage mécanique haute énergie

Outre la diminution de la taille des grains, le broyage haute énergie permet également de modifier les cinétiques de transformations de phases ou de stabiliser des phases métastables non prévues par les diagrammes d'équilibre thermodynamique. Les principales transformations de phases qui peuvent se produire dans un alliage par broyage mécanique sont : (i) la mise en solution solide d'éléments immiscibles et l'extension de la limite de solubilité des systèmes présentant une lacune de miscibilité ; (ii) l'amorphisation ; (iii) la mise en désordre d'un alliage ordonné ; (iv) les transformations polymorphiques.

1.2.5.1 Mise en solution solide

La formation par broyage mécanique de solutions solides à partir d'éléments immiscibles ou possédant une faible limite de solubilité à basse température a été observée par plusieurs auteurs (Eckert *et al.* 1993, Schwarz *et al.* 1985, Zhou and Bakker 1994). Une solution solide de Ni de structure cfc avec près de 28% de Ti a été obtenue par broyage des éléments purs Ni et Ti (Schwarz and Koch 1986), bien que la limite de solubilité du Ti dans le Ni à basse température est de quelques pourcents (Moffatt 1987). Des résultats similaires ont été obtenus pour le binaire Ni-Si (Zhou and Bakker 1994). En outre, des alliages ont été obtenus par broyage de systèmes possédant une lacune de miscibilité tels que Fe-Cr (Tria 2002, Lemoine *et al.* 1999), Fe-Cr-Co (Bentayeb *et al.* 2005, 2007), Fe-Cu (Eckert *et al.* 1993) et Cu-Co (Gente *et al.* 1993).

1.2.5.2 Amorphisation par broyage mécanique

L'amorphisation par broyage mécanique est la transition de phase la plus étudiée, du fait des multiples applications envisagées pour les verres métalliques et de la simplicité de la mise en oeuvre du procédé de broyage mécanique. Dès 1983, Koch montra qu'il est possible de stabiliser un alliage amorphe $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ par mécanosynthèse. Depuis, de nombreux composés intermétalliques ont été amorphisés par broyage mécanique (Hellstern *et al.* 1989, Weeber and Bakker 1988, Eckert *et al.* 1990, Bensebaa *et al.* 2005, Loudi *et al.* 2010b).

Le mécanisme invoqué pour l'amorphisation par broyage haute énergie est l'accumulation d'énergie dans le matériau qui déstabilise le cristal par rapport à l'amorphe. Cette énergie est stockée essentiellement dans les joints de cristallites et au cœur des cristallites sous forme de désordre chimique (Koch 1991).

1.2.5.3 Mise en désordre des intermétalliques

Plusieurs systèmes intermétalliques ordonnés ont été mis en désordre par broyage mécanique (Bakker *et al.* 1994) comme le cas de CoGa (Di *et al.* 1991) et CoAl (Di *et al.* 1992). Ces investigations ont montré que les défauts triples et anti-sites sont à l'origine de cette mise en désordre. De même, par broyage mécanique dans un broyeur planétaire, les intermétalliques de type $\text{Ll}_2 \text{Ni}_3\text{Al}$ (Cho and Koch 1993) et Ni_3Si (Yamada and Koch 1993) voient leur degré d'ordre S décroître linéairement jusqu'à 0. Puis ils s'amorphisent après un certain temps. Le même composé Ni_3Si a été broyé dans un broyeur vibrant vertical (Zhou and Bakker 1994). L'alliage est partiellement désordonné ($S = 0.43$) avant de se transformer en solution solide cubique à faces centrées.

Des transformations désordre-ordre ont aussi été obtenues par broyage mécanique. Tel est le cas des alliages Co-Al et Co-Al-Fe (Djebbari *et al.* 2010, Di *et al.* 1992), Fe-Al (Wang *et al.* 1990, Morris *et al.* 1991)...

1.2.5.4 Transformations allotropiques

Sous l'effet des sollicitations mécaniques, des phases métastables peuvent être générées. Des phases hautes températures ou hautes pressions ont été obtenues par broyage mécanique dans des conditions normales de température et de pression. Ainsi, les transformations allotropiques du fer pur, du cobalt pur (Huang *et al.* 1996, Sort *et al.* 2003, 2004, Bentayeb *et al.* 2005, Moumeni *et al.* 2004, 2005, Louidi *et al.* 2010a) et de l'oxyde de zirconium ZrO_2 (Lu and Wei 1991) et bien d'autres ont été obtenues par broyage mécanique.

1.2.5.5 Dépôt par broyage mécanique

Récemment, des expériences de dépôt de films minces d'aluminium et de Ti-Al sur des substrats d'un alliage commercial Ti-Al-Mo-V ont été réalisées par broyage mécanique (Romankov *et al.* 2006). Lors de cette expérience, le substrat, la poudre et des billes en acier de diamètre 5 mm ont été placés dans une enceinte de volume 20 cm^3 . A l'aide d'un réacteur mécanique, l'enceinte vibre avec une fréquence de 50 Hz et une amplitude de 13 mm (Fig. 1.17). Le rapport masse billes/poudre est $RBP = 10/1$. Le broyage a été réalisé sous air pour une durée de 2 heures sans interruption. Les collisions répétées de la poudre avec les billes résultent en la déposition de la poudre sur le substrat. L'épaisseur du dépôt est de $200\text{ }\mu\text{m}$ et $50\text{ }\mu\text{m}$ pour les poudres Ti-Al et Al respectivement.

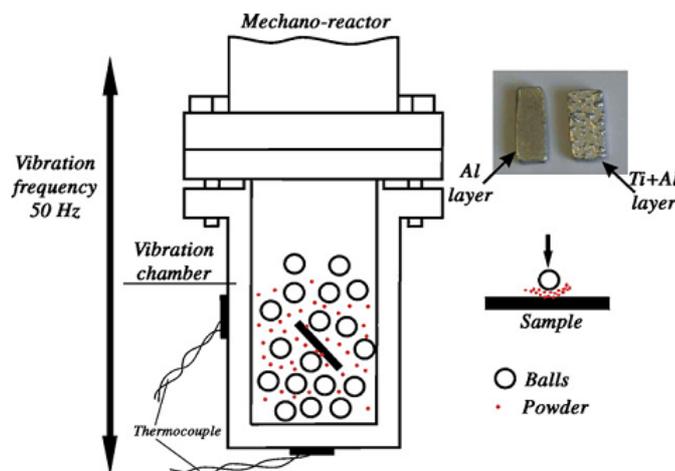


Figure 1.17 : Illustration de l'expérience de dépôt par broyage mécanique (Romankov *et al.* 2006).

1.3. Système Cr-Co

1.3.1 Eléments purs

Le chrome pur est un métal qui se cristallise en une seule structure cc pour toutes les conditions de température et de pression. C'est un élément qui combine une grande dureté, une résistance à la corrosion et à l'usure. Il est ainsi utilisé dans les aciers inoxydables, dans les alliages et les revêtements requérant une résistance à l'oxydation et à l'usure.

Le cobalt est un métal de transition qui se cristallise en deux structures : (i) hcp de paramètres cristallins $a = 0.2507$ nm et $c = 0.407$ nm et stable en dessous de 450°C ; (ii) cfc de paramètre cristallin $a = 0.354$ nm et stable à haute température jusqu'à la température de fusion.

Les alliages à base de cobalt présentent de bonnes propriétés à haute température comme la résistance au fluage, la haute contrainte à la rupture et la bonne résistance aux chocs thermiques. Ces propriétés sont attribuables à la transformation martensitique de la structure hcp vers la structure cfc à haute température. Ainsi, les superalliages à base de cobalt font partie des alliages utilisés pour la fabrication de turbines fonctionnant aux hautes températures. Le cobalt est aussi un élément important dans les superalliages de nickel et les alliages d'aciers.

Les caractéristiques principales du chrome et du cobalt sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

| Propriété | Chrome (Cr) | Cobalt (Co) |
|--|---------------------|--|
| No atomique | 24 | 27 |
| Structure cristallographique | cc | hcp |
| | | cfc |
| Paramètres cristallins (nm) | $a = 0.287$ | $a_{\text{hcp}} = 0.2507$; $c_{\text{hcp}} = 0.4069$ $a_{\text{cfc}} = 0.3544$ |
| Diamètre atomique (nm) | 0.25 | 0.25 |
| Electronégativité | 1.66 | 1.88 |
| Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$) | 1875 | 1492 |
| Structure magnétique | antiferromagnétique | ferromagnétique ($T_c = 1130^{\circ}\text{C}$) |

Tableau 1.3 : Propriétés physiques du chrome et du cobalt.

1.3.2 Diagramme d'équilibre du système Cr-Co

Le système chrome-cobalt présente une solubilité mutuelle limitée. Le diagramme d'équilibre Cr-Co (Fig. 1.18) montre la présence de la phase de structure cc dans les régions riches en chrome. Pour les fortes concentrations en cobalt, la phase de structure hcp apparaît à basse température, mais pour les hautes températures ($T > 500^{\circ}\text{C}$) c'est la phase de structure cfc qui est la plus stable. La phase intermétallique σ de structure tétragonale apparaît pour une concentration allant de 58 à 61 at.% de chrome. Cette phase coexiste à basse température avec la phase hcp du cobalt dans les régions riches en cobalt. Elle coexiste aussi avec la phase cc du chrome dans les régions riches en chrome.

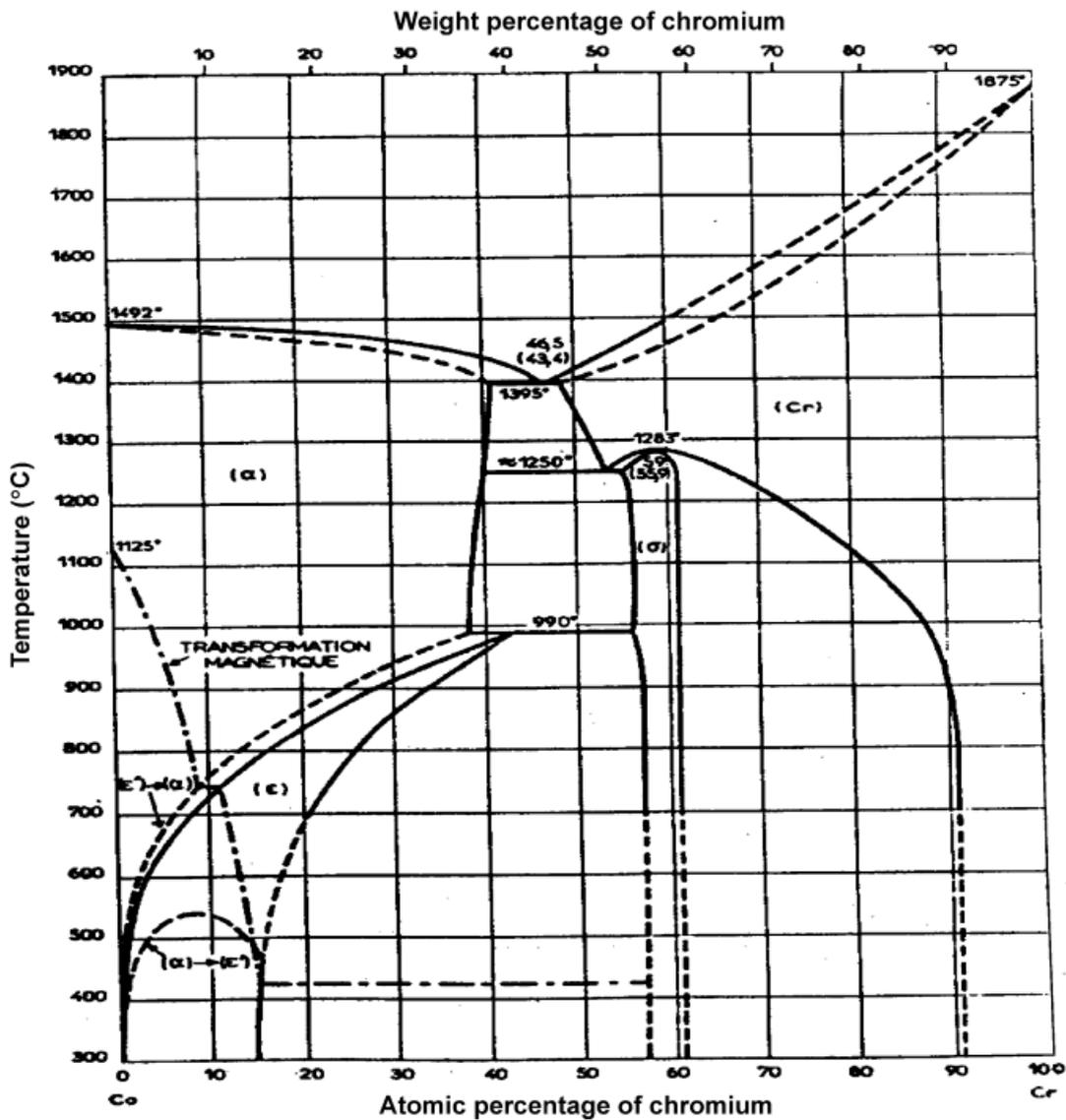


Figure 1.18 Diagramme d'équilibre du système Cr-Co.

Chapitre 2

Procédure expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les conditions d'élaboration de nos échantillons. Ensuite, nous passons en revue les aspects essentiels concernant les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre l'évolution des mélanges de poudres au cours du broyage. Enfin, nous exposons la méthodologie employée pour l'ajustement des spectres de diffraction de rayons X.

2.1 Elaboration des échantillons

Le broyage des poudres a été réalisé dans un broyeur planétaire de type Pulverisette Fritish P7 (Fig. 2.1). Ce dernier est constitué de deux jarres qui tournent autour de leur propre axe et reposent sur un disque tournant dans le sens opposé. Le mouvement opposé des jarres et du disque génère des forces centrifuges qui agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets de choc et de frottement des billes sur les parois des jarres permettant ainsi l'affinement progressif des poudres jusqu'à une échelle nanométrique (Fig. 2.2)

Le broyage a été réalisé à partir de poudres élémentaires de chrome (Cr) et de cobalt (Co) de puretés respectives égales à 99.0% et 99.8%. La granulométrie des poudres de départ est de l'ordre de 38 μm pour le chrome et 15 μm pour le cobalt. Le mélange des poudres a été placé dans des jarres en acier au chrome de capacité 45 ml avec 7 billes dans chaque jarre. Le broyage a été effectué avec une vitesse de rotation des jarres $\omega = 1000$ tr/min et un rapport massique poudre/billes de 1/9.

Pour éviter l'oxydation, les jarres ont été scellées dans une boîte à gants sous une atmosphère d'argon. Afin de limiter l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage était interrompu toutes les 60 min pendant 30 min.

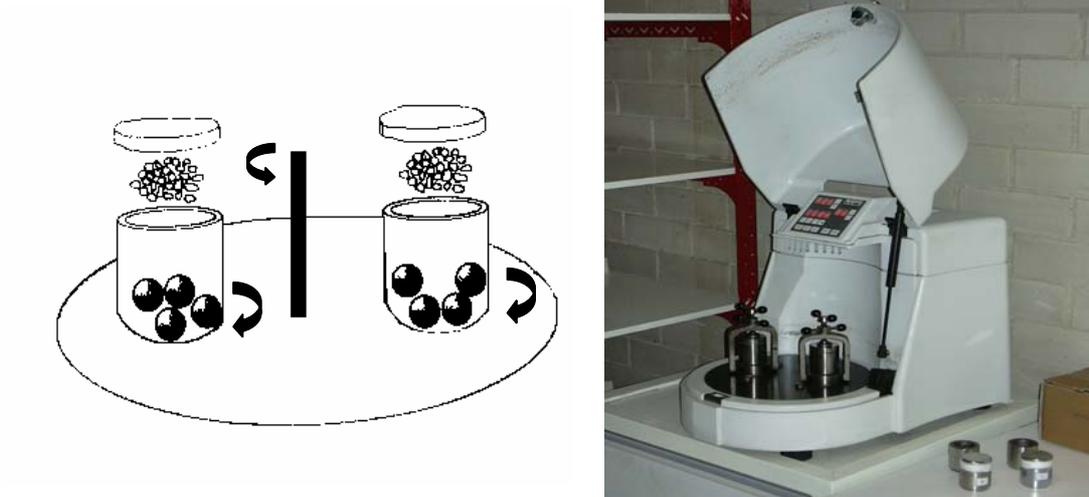


Figure 2.1 : Broyeur planétaire P7 utilisé pour le broyage.

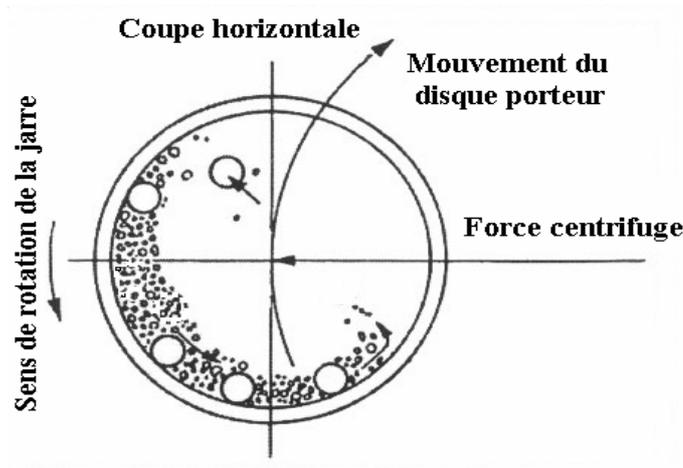


Figure 2.2 : Mouvement des billes à l'intérieur des jarres.

2.2 Techniques de caractérisation

Les échantillons broyés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à énergie dispersive de rayons X (EDX), diffraction de rayons X (DRX) et par analyse calorimétrique différentielle (DSC).

2.2.1 Microscopie électronique à balayage

L'évolution de la morphologie des poudres au cours du broyage a été suivie à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type ZEISS DSM 960A, sous une tension accélératrice $U_{acc} = 20$ kV.

Les micrographies ont été réalisées en utilisant les électrons secondaires. Ce même instrument est équipé d'un système de microanalyse aux rayons X (EDX) qui permet de faire une analyse quantitative de la composition chimique des poudres après chaque temps de broyage et de suivre la contamination des poudres par les outils de broyage. Le pourcentage des éléments présents dans l'échantillon est déterminé par effet de fluorescence. Lors de l'analyse, la correction ZAF (numéro atomique Z, absorption A et fluorescence F) a été employée. Les pics relatifs à l'élément de carbone ont été éliminés parce qu'ils proviennent de la couche déposée sur les échantillons pour les rendre conducteurs. Les valeurs rapportées sont la moyenne de trois mesures prises de différentes plages de l'échantillon.

2.2.2 Diffraction de rayons X

Les diagrammes DRX des mélanges de poudre $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 0, 10, 20, 50, 80$ et 100) ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Siemens D501 de géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) en utilisant la radiation du cuivre de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 0.154056$ nm. Pour avoir un bon comptage lors de l'enregistrement des spectres DRX, nous avons choisi un pas angulaire de $2\theta = 0.02^\circ$ avec un temps de comptage de 20 s pour chaque incrément angulaire.

2.2.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)¹ est une technique d'analyse thermique permettant de mettre en évidence les phénomènes énergétiques qui se produisent au cours du chauffage (ou du refroidissement) d'une substance (ou d'un mélange de substances) et de quantifier la chaleur absorbée ou dégagée, les changements de chaleur spécifique et les températures auxquelles ils apparaissent. Cette technique est sensible à plusieurs transformations qui peuvent avoir lieu au cours du chauffage ou du refroidissement telles que la transition vitreuse, la cristallisation, la fusion, l'oxydation, etc. Elle permet également

¹ *Differential Scanning Calorimetry.*

d'étudier la cinétique des transformations de phase et de vérifier la stabilité thermique des substances.

Son principe consiste en la mesure de la différence du flux de chaleur entre l'échantillon et la référence en fonction de la température (mode non isotherme ou dynamique) ou du temps (mode isotherme ou statique). L'échantillon et la référence sont chauffés à partir de la même source et la différence de température est mesurée à l'aide d'un thermocouple. L'échantillon de référence doit être inerte sur toute la plage des températures et des durées considérées pour l'analyse thermique.

Les mesures calorimétriques différentielles ont été réalisées à l'aide d'un dispositif Universal DSC 822 MELTER TOLEDO. Une petite quantité de poudres de l'ordre de 10 mg a été placée dans un creuset en platine (30 μ l) à l'intérieur du four avec un autre creuset en platine vide pris comme échantillon de référence. Les mesures ont été faites en mode dynamique sous atmosphère d'argon avec une vitesse de chauffage de 10°/min dans le domaine de température 30-700 °C. Le dispositif est lié à un ordinateur muni d'un logiciel (START) qui permet de visualiser l'allure des thermogrammes et de calculer l'énergie libérée ou absorbée lors des processus thermiques.

2.3 Méthodologie d'analyse des spectres de diffraction de rayons X

Notre travail requiert l'étude par DRX des changements structuraux (paramètres de maille, transformations de phases) et microstructuraux (taille moyenne des cristallites, microdéformations, densité de dislocations, défauts plans...) des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ en fonction du temps de broyage. Ceci nécessite un programme d'affinement des spectres DRX capable de fournir l'ensemble des informations recherchées.

Notre choix s'est porté sur le code MAUD² version 2.062 (Lutterotti 2000a). Ce programme, écrit en Java, utilise le formalisme développé par Rietveld pour l'ajustement des diffractogrammes de neutrons et de rayons X (Rietveld 1969).

La procédure consiste en la modélisation des profils de diffraction par des fonctions analytiques en vue de caractériser la microstructure des poudres broyées. Dans l'affinement Rietveld, les caractéristiques instrumentales, le bruit de fond du spectre ainsi que le profil des pics de toutes les phases sont évalués.

Selon Rietveld, l'intensité calculée $y_{ci}(2\theta)$ en un point donné 2θ du spectre peut être écrite sous la forme (Young 1996, Lutterotti *et al.* 2000b) :

² *Materials Analysis Using Diffraction.*

$$y_{ci}(2\theta) = \sum_{hkl} I_{hkl} S_{hkl}(2\theta) + bkg(2\theta) \quad (2.1)$$

où I_{hkl} est l'intensité intégrale de la réflexion, S_{hkl} la fonction de la forme du profil du pic centré à l'angle θ_{hkl} et $bkg(2\theta)$ une fonction polynômiale reproduisant le bruit de fond. I_{hkl} est calculée en fonction de quelques paramètres structuraux et géométriques:

$$I_{hkl} = S |F_{hkl}|^2 m_{hkl} \frac{L_p}{V_c} \quad (2.2)$$

avec :

S : le facteur d'échelle ;

F_{hkl} : le facteur de structure qui dépend du facteur de Debye-Waller et des sites atomiques ;

m_{hkl} : la multiplicité de la réflexion hkl ;

L_p : le facteur de polarization de Lorentz ;

V_c : le volume de la maille.

La fonction de forme du profil S_{hkl} est une convolution de la contribution de l'instrument et celle de l'échantillon.

$$S_{hkl}(2\theta) = S^I(2\theta) \otimes S^E(2\theta) \quad (2.2)$$

L'élargissement instrumental S^I peut être écrit comme :

$$S^I(2\theta) = S(2\theta) \otimes A(2\theta) \quad (2.3)$$

où $S(2\theta)$ et $A(2\theta)$ sont, respectivement, les composantes symétrique et asymétrique du profil instrumental. La composante asymétrique est donnée par :

$$A(2\theta) = \exp[-a_s |2\theta - 2\theta_0| \tan(2\theta_0)] \quad (2.4)$$

où a_s est le paramètre d'asymétrie et θ_0 l'angle de Bragg du pic $K_{\alpha 1}$.

La contribution de l'échantillon $S^E(2\theta)$ et la partie symétrique de l'élargissement instrumentale $S(2\theta)$ sont toutes les deux représentées par une fonction pseudo-Voigt (Young 1996) :

$$pV(x) = \sum I_{nt} [\eta C(x) + (1 - \eta)G(x)] \quad (2.5)$$

$C(x)$ et $G(x)$ sont respectivement les composantes lorentzienne et gaussienne. I_{nt} est le paramètre d'échelle de la fonction pV et η est le paramètre de mélange, il définit la forme du pic entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$).

$$C(x) = \frac{1}{1 + x^2} \quad (2.6)$$

$$G(x) = \exp[-(\ln 2)x^2] \quad (2.7)$$

avec :

$$x = \frac{2\theta - 2\theta_0}{FWHM} \quad (2.8)$$

et

$$FWHM = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (2.9)$$

$FWHM$ est la largeur à mi hauteur du pic de diffraction ; U , V , W sont les coefficients du polynôme quadratique appelés coefficients de Cagliotti (Cagliotti *et al.* 1958).

2.3.1 Profil instrumental

Le profil instrumental $S^l(2\theta)$ dépend des caractéristiques de l'instrument tels que la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident, le rayon du goniomètre, la position angulaire des lentilles... La contribution instrumentale a été déterminée en utilisant le spectre DRX d'un échantillon de référence, l'alumine Al_2O_3 , bien cristallisé avec des cristallites larges et exemptes de défauts de déformation. Ainsi, il ne présente pas d'effet d'élargissement sur le diffractogramme de rayons X. Le spectre de calibration (Al_2O_3) a été affiné selon la procédure proposée par Lutterotti (2006) pour déterminer l'élargissement instrumental (Fig. 2.3). Lors de l'affinement du spectre de calibration, l'élargissement dû à l'échantillon (effet de taille des cristallites et des micro-déformations) est supposé nul, indiquant au programme qu'il s'agit d'une caractérisation instrumentale et qu'ainsi aucune contribution de l'échantillon à l'élargissement de pics n'est à prendre en compte. Seuls les paramètres de l'instrument (déplacement $\Delta 2\theta$; paramètres de l'élargissement instrumental U , V , W ; paramètres d'asymétrie et paramètres gaussiens) sont affinés. Les paramètres issus de l'affinement Rietveld du spectre de calibration sont présentés dans le tableau 2.1. Ces paramètres sont ensuite injectés dans le programme MAUD et maintenus fixes lors de l'affinement des diffractogrammes des poudres broyées.

| | |
|-------------------------------|--------|
| Déplacement $\Delta(2\theta)$ | 0.015° |
| Paramètre d'asymétrie 1 | 73.93 |
| Paramètre d'asymétrie 2 | 0.251 |
| Paramètre Caglioti U | 0.0029 |
| Paramètre Caglioti V | 0.0025 |
| Paramètre Caglioti W | 0.0022 |
| Paramètre Gaussien 1 | 0.91 |
| Paramètre Gaussien 2 | 0.012 |

Tableau 2.1: Paramètres instrumentaux issus de l'ajustement du spectre de calibration (Al_2O_3).

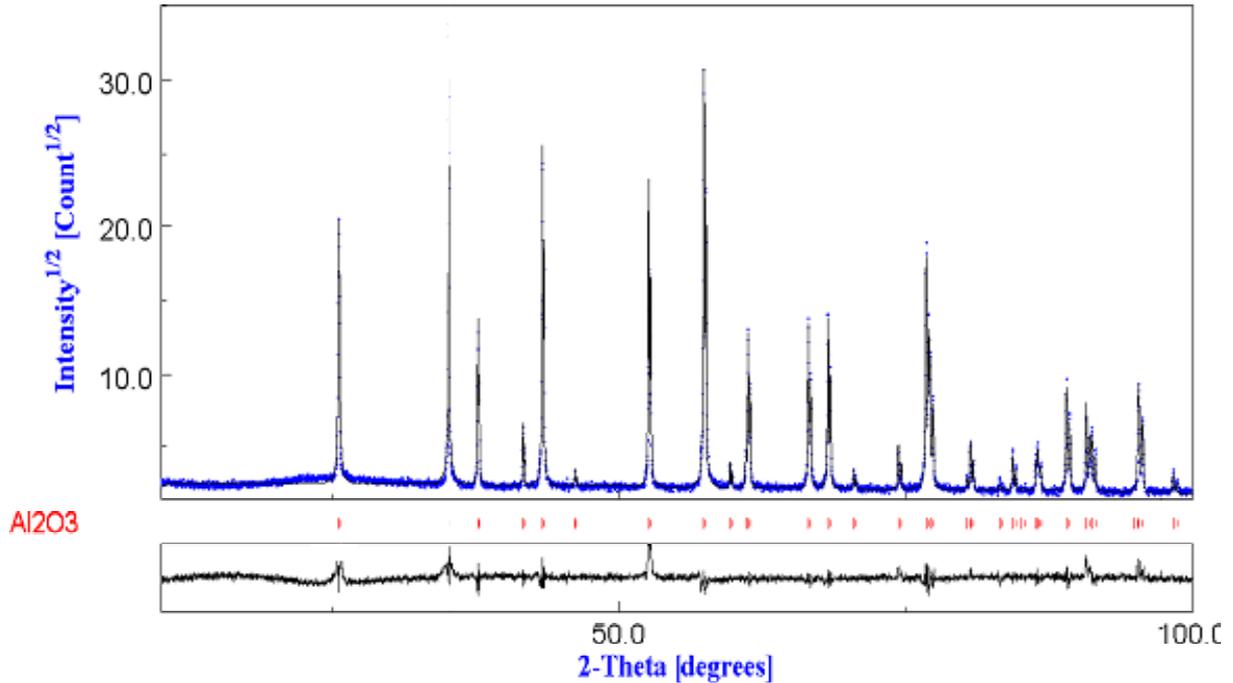


Figure 2.3 : Affinement Rietveld du spectre de calibration (Al_2O_3).

2.3.2 Profil de l'échantillon

La contribution de l'échantillon $S^E(2\theta)$ dépend des paramètres microstructuraux tels que la taille des cristallites $\langle L \rangle$, le taux de microdéformation $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et les trois types des défauts plans exprimés en terme de probabilité de fautes d'empilement. La composante de probabilité des défauts d'empilement SFP^3 est donnée par (Warren and Averbach 1950, Warren 1969) :

$$SFP = [1.5(\alpha' + \alpha'') + \beta] \quad (2.10)$$

où α' , α'' sont respectivement les fautes de déformation intrinsèque et extrinsèque, et β les défauts de macles. Les déformations et les macles induisent le déplacement des pics, l'élargissement et l'asymétrie des profils des pics de diffraction. La taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$, le taux de microdéformation $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, α' , α'' et β sont utilisés comme des paramètres à affiner lors de l'ajustement des spectres expérimentaux.

En supposant une fonction *pseudo-Voigt* des pics, la largeur intégrale gaussienne (β_G) et la composante lorentzienne (β_L) sont données par :

$$\beta_G = \frac{2\sqrt{2\pi\langle\sigma^2\rangle}}{\cot(\theta)} \quad (2.11)$$

³ Stacking Fault Probability

$$\beta_L = \frac{\lambda}{\langle L_{\text{eff}} \rangle \cos \theta} \quad (2.12)$$

L_{eff} est la taille effective des cristallites déduite de la taille des cristallites $\langle L \rangle$ et de la probabilité des fautes de déformations et de macles (Warren 1969) :

$$\frac{1}{L_{\text{eff}}} = \frac{1}{L} + \frac{1.5(\alpha' + \alpha'') + \beta}{ah_0(u+b)} \sum_b |L_0| \quad (2.12)$$

où a est le paramètre cristallin, h_0 la racine carrée de la somme carrée des indices de Miller ($h_0^2 = h^2 + k^2 + l^2$), b et u les nombres de réflexions élargies et non élargies par la présence de fautes d'empilement et L_0 la troisième coordonnée remplaçant les indices hkl (Warren 1969). Les réflexions affectées par les fautes d'empilement correspondent aux pics vérifiant les conditions :

- pour la structure cfc :

$$h + k + l \neq 3n \quad (2.13)$$

- pour la structure hcp :

$$h - k \neq 3n \quad (2.14)$$

- et pour la structure cc :

$$h = 3n \pm 1 \quad (2.15)$$

où n est un nombre entier.

L'asymétrie des pics, dérivée des probabilités des fautes de déformations et des fautes de macles, est donnée par :

$$y_2 - y_1 = \frac{2A(4.5\alpha'' + \beta)}{c_2 x_2 \sqrt{3\pi}(u+b)} \sum_b (\pm) \frac{L_0}{|L_0|} \quad (2.16)$$

avec :

$$c_2 = 1 + \left\{ \frac{\lambda}{4\pi D_{\text{eff}} [\sin(\theta_0 + x_2) - \sin \theta_0]} \right\}^2 \quad (2.17)$$

A est l'aire du pic et y_1 l'intensité du pic à l'angle de diffraction $2\theta_0 + x_2$ où $2\theta_0$ est le centre du pic totalement symétrique. Le déplacement des pics peut être écrit comme suit :

$$\Delta(2\theta) = \frac{90\sqrt{3}(\alpha' - \alpha'') \tan \theta}{\pi^2 h_0^2 (u+b)} \sum_b (\pm L_0) \quad (2.18)$$

Après l'ajustement des paramètres de l'instrument, les positions des pics sont corrigées par affinements successifs pour s'affranchir des erreurs systématiques en tenant compte des erreurs du décalage angulaire ($\Delta 2\theta$) et du déplacement de l'échantillon. Le bruit de fond est ajusté par un polynôme de degré deux à trois pour les premiers temps de broyage. En revanche, pour les longues durées de broyage, l'augmentation de l'intensité du bruit de fond provoquée par la présence d'une grande densité de lacunes exige l'utilisation de polynômes de degrés supérieurs. Ensuite, l'affinement des paramètres de la structure cristalline est réalisé, à savoir les paramètres cristallins, les positions atomiques, le facteur de Debye-Waller et le pourcentage des phases. Lors de la dernière étape, nous procédons à l'affinement de la taille des cristallites $\langle L \rangle$, le taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et la probabilité des trois types de défauts plans α' , α'' et β .

Le programme d'affinement minimise le facteur, R_{wp} défini par l'expression :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{ci})^2}{\sum_{i=1}^N y_i(2\theta_i)} \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

où y_i et y_{ci} sont respectivement l'intensité expérimentale et l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme.

La qualité de l'ajustement est contrôlée par le paramètre χ^2 , appelé *goodness of fit*, qui est égal à :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.20)$$

où

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_{i=1}^N y_i} \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

N et P sont, respectivement, le nombre de points de mesure et le nombre de paramètres affinés.

Pour un ajustement bien réussi, le paramètre χ^2 tend vers 1. Un examen de la courbe différence, c'est-à-dire du tracé $(y_i - y_{ci})$ en fonction de 2θ , constitue souvent l'un des moyens les plus efficaces pour détecter les erreurs systématiques.

Chapitre 3

Etude morphologique et structurale

Ce chapitre est consacré aux résultats de la caractérisation des poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X (DRX). Nous examinerons, d'abord, l'étude de l'effet de la composition et du temps de broyage sur la variation morphologique des poudres obtenues. Ensuite, nous étudierons de façon qualitative les spectres DRX tout en faisant ressortir l'effet de la composition et du temps de broyage.

3.1 Etude morphologique

La variation morphologique des poudres des mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ au cours du broyage est montrée sur les figures 3.1-3.3. Avant broyage, les particules de chrome, de taille variant de 20 à 150 μm , se caractérisent par des contours irréguliers, tandis que les particules de cobalt, de taille plus petite que celle des particules de chrome, sont entremêlées et de forme arrondie.

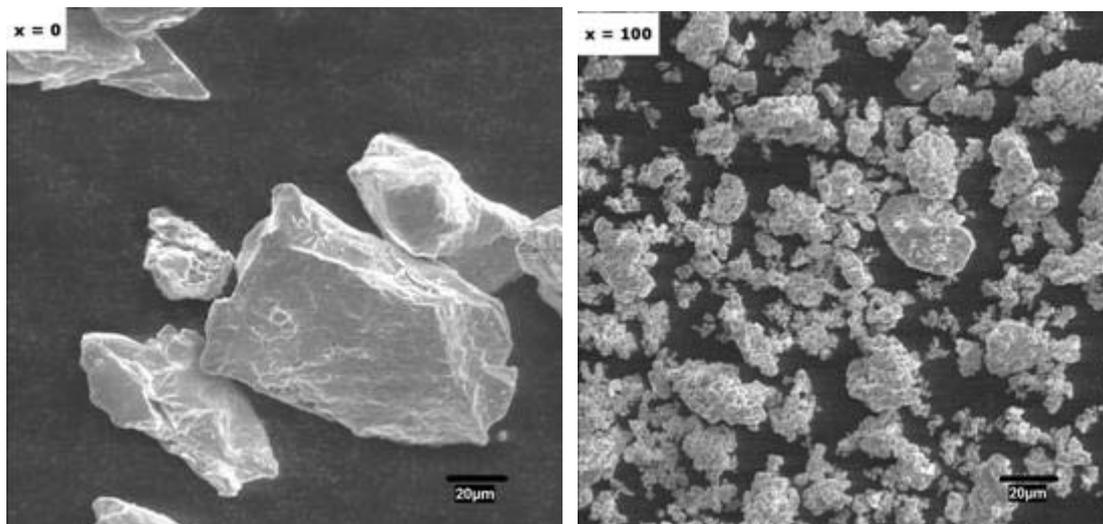


Figure 3.1 : Morphologie initiale des poudres pures de Cr ($x = 0$) et de Co ($x = 100$).

Après 3 h de broyage (Fig. 3.2), on remarque un affinement des particules des poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ riches en Cr ($x = 0, 10, 20$) accompagné d'une large distribution en taille. La diminution de la taille des particules à ce stade reflète la prédominance de l'effet de fracture. Pour les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ riches en Co ($x = 50, 80, 100$), on constate la formation de grosses particules à faciès angulés et parfois aplatis.

Généralement, le broyage de mélanges ductile-ductile mène à une morphologie lamellaire. Cette structure favorise le contact des surfaces et, ainsi, la diffusion interfaciale pendant les premiers temps de broyage. Au cours des broyages prolongés, les particules de poudres subissent de fortes déformations suite aux chocs répétés bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi-de-la-jarre induisant ainsi des séquences de fracture et soudage à froid. La taille des particules dépend de la compétition entre ces deux processus.

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la taille des particules diminue pour toutes les compositions. On note la présence de quelques agglomérats composés de petites particules dans le cas des poudres riches en chrome ($x = 10, 20$). L'agglomération des particules est caractéristique de la prédominance du phénomène de soudage entre particules qui sont très fines à ce stade. Dans le cas des mélanges riches en cobalt, en raison du durcissement des poudres sous l'effet des déformations plastiques, les particules sont fracturées, et par conséquent, elles sont relativement fines et homogènes en forme.

L'évolution de la morphologie des poudres en fonction de la composition en cobalt est liée à la différence entre les propriétés mécaniques du chrome et du cobalt. En effet, le chrome et le cobalt sont des métaux ductiles. Toutefois, le cobalt, caractérisé par un module de Young, un module de rigidité et une dureté Vickers inférieurs à ceux du chrome (tableau 3.1), possède une grande aptitude aux déformations plastiques. Ainsi, durant les premiers stades de broyage, suite aux chocs poudres-outils-de-broyage, le chrome a tendance à se fracturer alors que le cobalt, à caractère malléable, a plus de chance de se souder et de former de grosses particules. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la taille des particules est réduite pour l'ensemble des compositions. Cependant, l'affinement de la taille des particules est plus accentué pour les fortes concentrations en chrome.

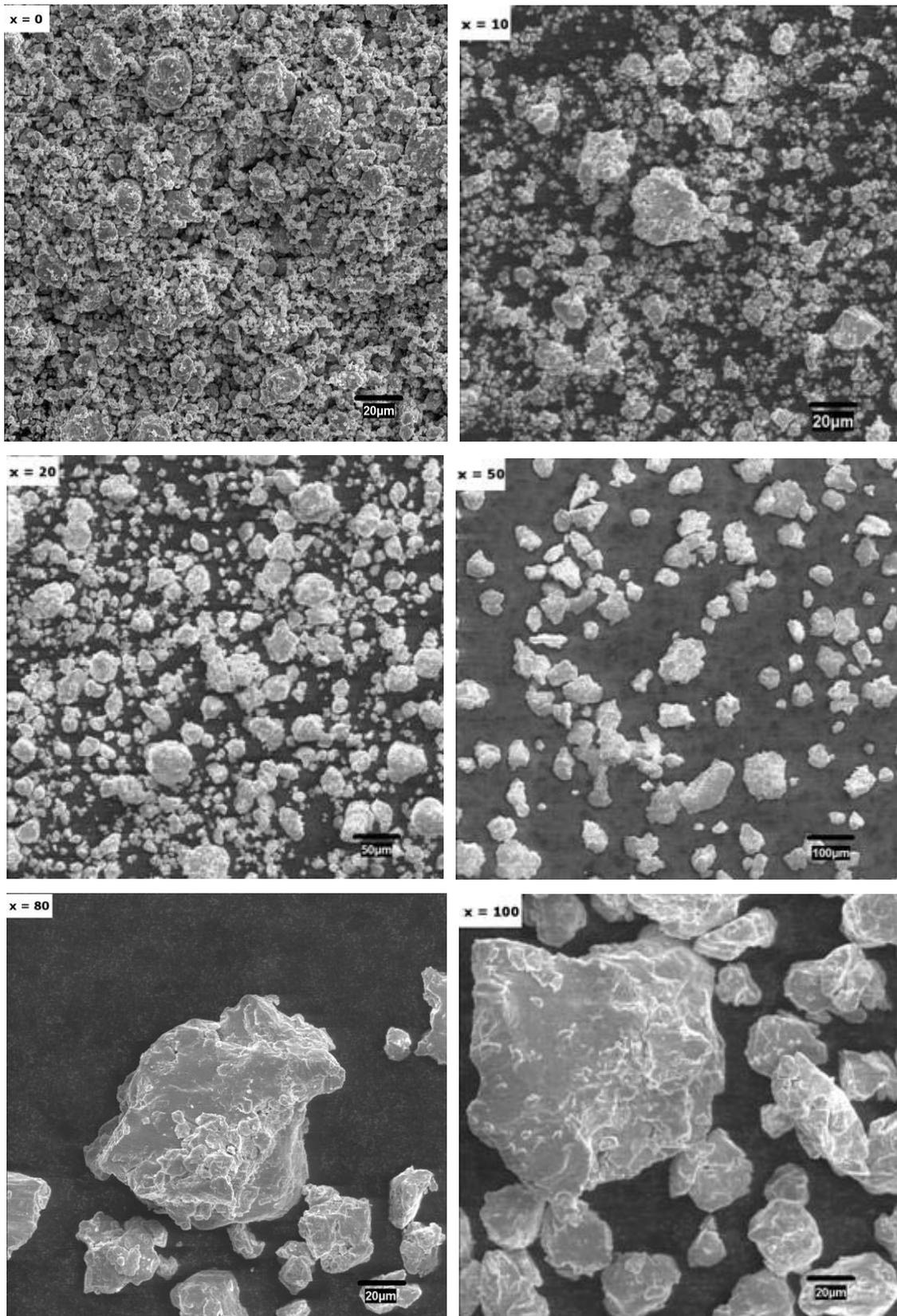


Figure 3.2 : Morphologie des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ après 3 h de broyage.

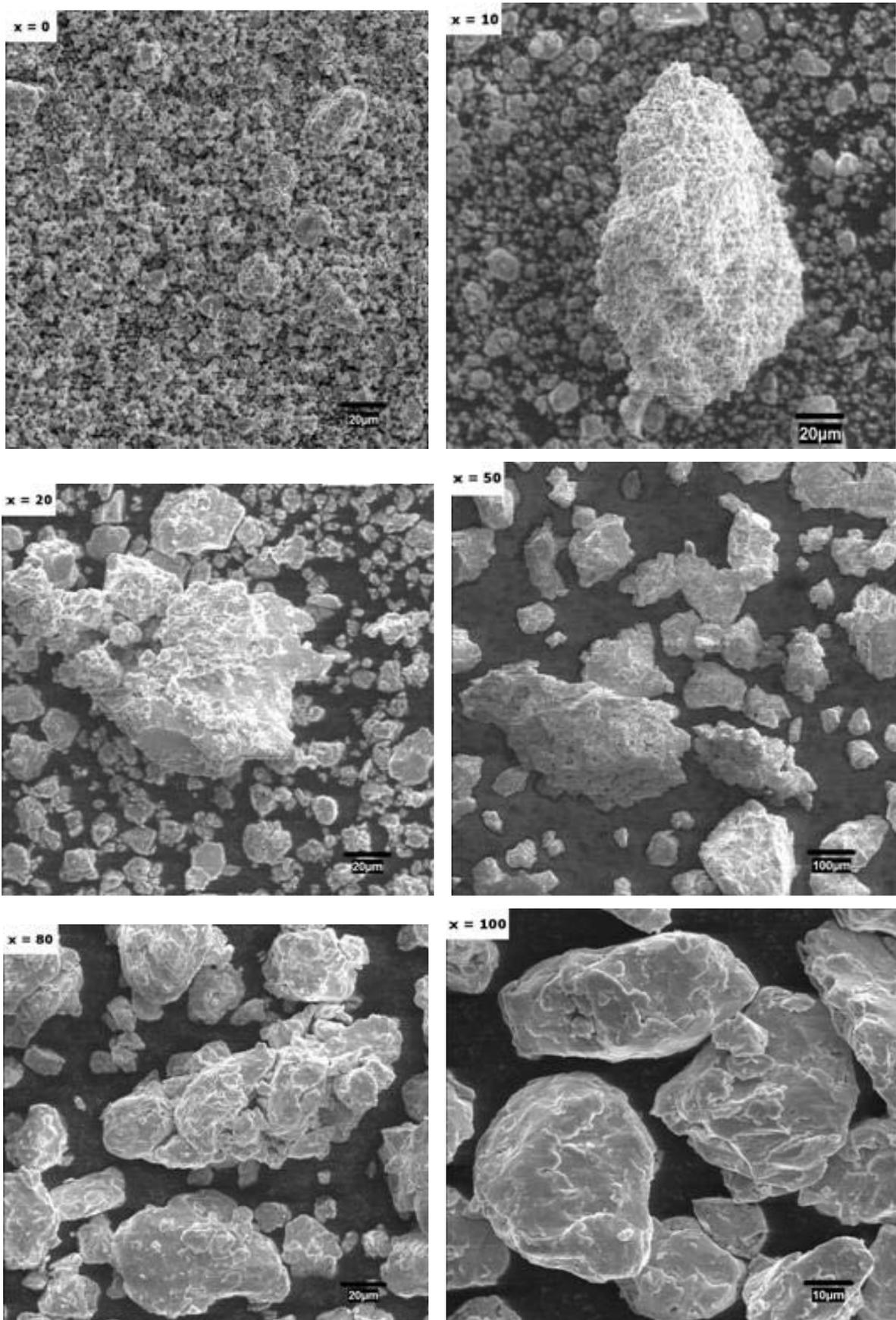


Figure 3.3 : Morphologie des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ après 12 h de broyage.

| | Chrome | Cobalt |
|--------------------------------------|--------|--------|
| Module de Young (GPa) | 279 | 209 |
| Module de rigidité (GPa) | 115 | 75 |
| Dureté Vickers (MN m ⁻²) | 1060 | 1043 |
| Module de cisaillement (GPa) | 115 | 75 |

Tableau 3.1 : Quelques propriétés mécaniques des éléments purs.

3.2 Etude par diffraction de rayons X

3.2.1 Poudres de chrome et de cobalt purs

L'évolution, en fonction du temps de broyage, des diffractogrammes des poudres de chrome et de cobalt purs est présentée sur les figures 3.4 et 3.5.

Le diagramme DRX du chrome pur avant broyage montre les pics de Bragg correspondant à la phase cc (Fig. 3.4). Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, le diffractogramme de RX montre un élargissement des pics de diffraction, un léger déplacement qui n'est pas le même pour tous les pics et temps de broyage, une diminution de l'intensité des pics et une augmentation de l'intensité du bruit de fond. L'élargissement des pics de diffraction indique une diminution de la taille effective des cristallites et une augmentation du taux de microdéformations. En revanche, la diminution de leur intensité et l'augmentation de l'intensité du bruit de fond sont principalement liées à l'augmentation de la concentration de lacunes. Quant au déplacement des pics de diffraction, il peut être dû à une augmentation du paramètre de maille et/ou à l'existence de défauts d'empilement.

Lors du broyage, les particules de poudre, soumises à des chocs avec les outils de broyage, subissent des déformations plastiques sévères produisant des défauts dans le réseau cristallin. Un affinement des cristallites accompagné par la création de champs de microcontraintes est alors produit. Ces défauts sont aussi susceptibles de distordre le réseau cristallin et d'entraîner alors une modification des distances inter-réticulaires d_{hkl} et, par conséquent, une variation du paramètre de maille. Ce comportement est caractéristique des poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie.

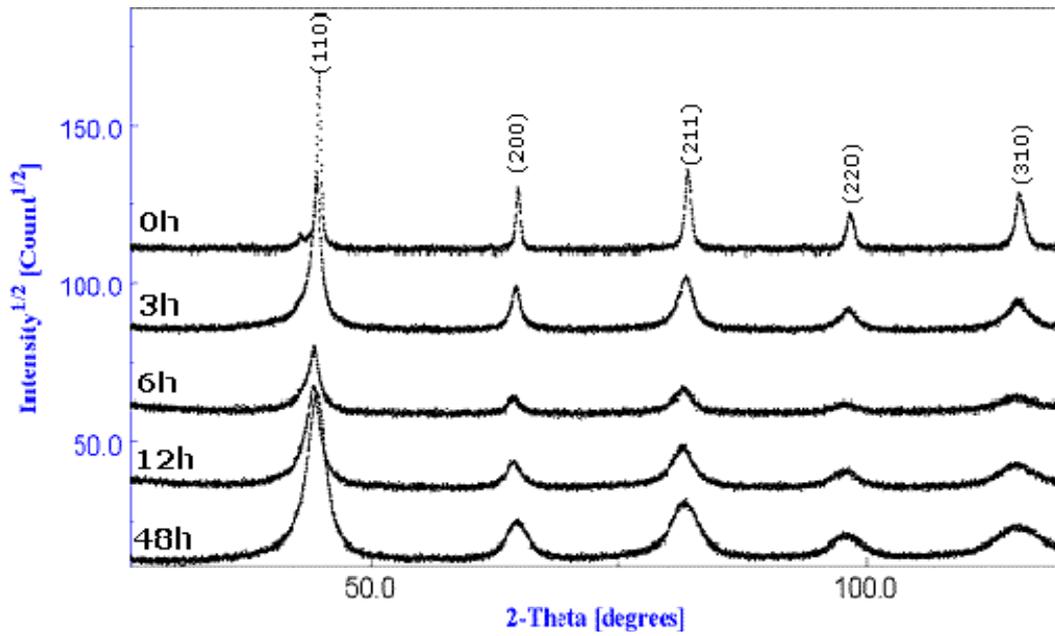


Figure 3.4 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du chrome pur en fonction du temps de broyage.

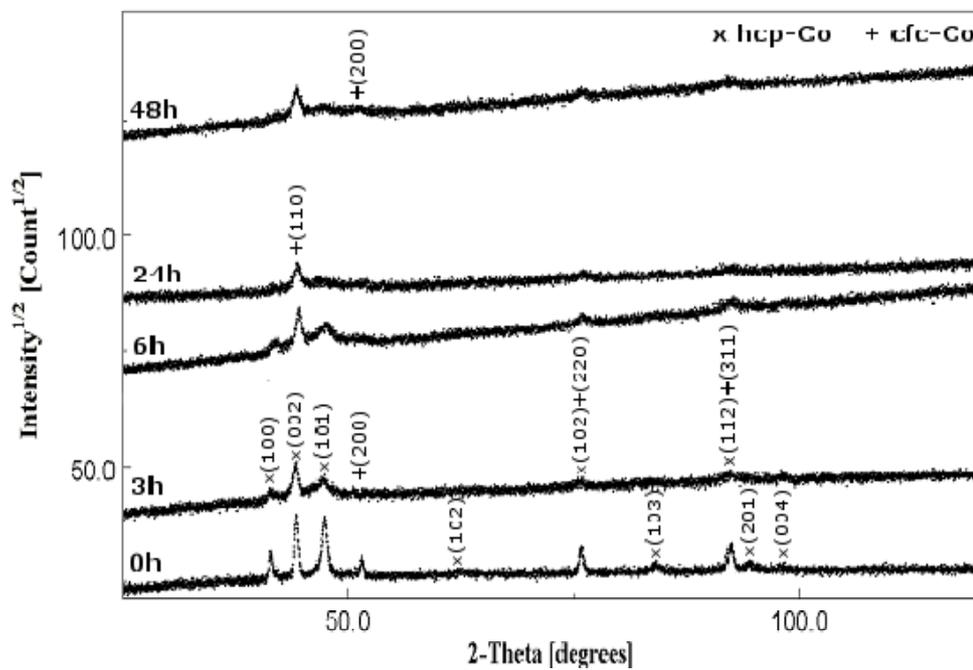


Figure 3.5 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du cobalt pur en fonction du temps de broyage.

Dans le cas de la poudre de cobalt pur (Fig. 3.5), le diffractogramme avant broyage montre les pics caractéristiques des phases hcp et cfc du cobalt. L'augmentation du temps de broyage est accompagnée par un élargissement considérable de l'ensemble des pics. On constate un changement, avec le temps de broyage, de la position des pics des phases cfc et hcp remplissant les conditions $h + k + l \neq 3n$ et $h - k \neq 3n$, respectivement. Seule la position des pics (002) et (112) de la phase hcp n'est pas affectée. Ce fait est lié à des variations des paramètres de maille des deux phases de cobalt et aussi à l'existence de fautes d'empilement dans les plans cristallographiques. Après 3 h de broyage, on remarque la disparition presque totale des pics caractéristiques de la phase cfc du cobalt indiquant la transformation allotropique cfc \rightarrow hcp.

La phase cfc du cobalt est stable à hautes température et pression. A température ambiante, elle est métastable et peut se transformer vers la phase hcp par déformation mécanique au cours du broyage (Louidi *et al.* 2010a, Alleg *et al.* 2008, Bentayeb *et al.* 2007, Moumeni *et al.* 2005, 2004, Sort *et al.* 2004, Cardellini *et al.* 1993, Huang *et al.* 1995, 1996). Lors du processus de broyage, l'accumulation de défauts cristallins augmente l'énergie emmagasinée dans la poudre, ce qui mène le système vers un état hors équilibre. Ainsi des transformations de phases métastables peuvent avoir lieu.

L'affinement Rietveld de la poudre broyée pendant 6 h est obtenu avec deux phases nanométriques : (i) une phase hcp, prédominante avec un pourcentage volumique de 80%, de paramètres cristallins $a = 0.2512 \pm 0.0003$ nm et $c = 0.4088 \pm 0.0002$ nm et de groupe d'espace P63/mmc ; (ii) une phase cfc de pourcentage volumique 20%, de paramètre cristallin $a = 0.3545 \pm 0.0002$ nm et de groupe d'espace Fm3m.

Après 24 h de broyage, on remarque la diminution de l'intensité des pics de la phase hcp (Fig. 3.5). L'affinement Rietveld est réalisé avec deux phases hcp et cfc avec une augmentation du pourcentage volumique de la phase cfc au détriment de celui de la phase hcp (Figs. 3.6 et 3.7). Ce résultat indique une transformation inverse hcp \rightarrow cfc du cobalt (Fig. 3.7).

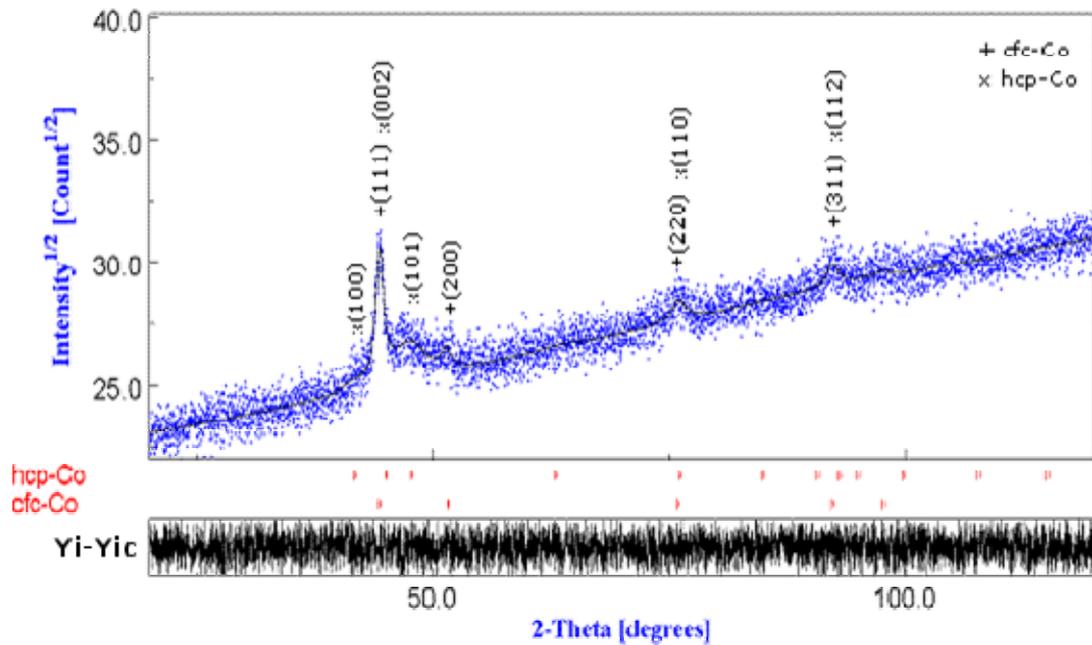


Figure 3.6 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du cobalt après 24 h de broyage (Point : diagramme expérimental ; Trait : profil calculé ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente le diagramme différence).

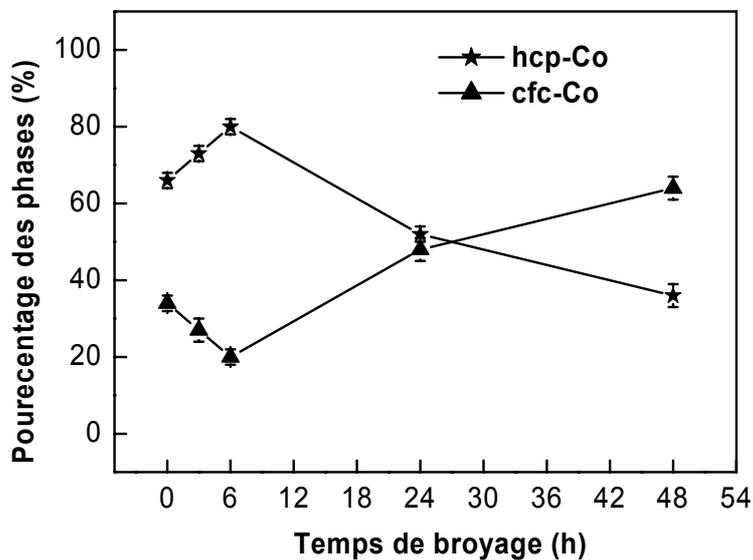


Figure 3.7 : Evolution, en fonction du temps de broyage, du pourcentage volumique des différentes phases dans la poudre de Co pur.

Huang et al. (1995) ont montré que les transformations allotropiques du cobalt broyé sont contrôlées par les conditions de broyage (rapport masse bille/masse poudre, RBP , et la fréquence de rotation des jarres, f). Les phases produites à la fin du broyage peuvent être

prédites en sélectionnant les conditions de broyage. En effet, pour un rapport $RBP = 10$ et une fréquence de rotation $f = 0.9$ Hz, le mélange Co-hcp + Co-cfc se transforme totalement en Co-hcp après 21 h de broyage. Pour des valeurs de RBP et de f élevées ($RBP = 20$, $f = 1.6$ Hz) et pour le même temps de broyage, la phase produite est Co-cfc. Ainsi, l'énergie stockée pendant le broyage, qui est de l'ordre de 1 à 7 kJ mol⁻¹ pour les métaux selon Fecht *et al.* (1990), dépasse l'énergie de la transformation allotropique hcp → cfc du cobalt qui est de 0.25 kJ mol⁻¹ (Houska *et al.* 1960).

Christian *et al.* (1965), lient la transformation hcp → cfc aux changements d'empilement des atomes de cobalt. Ils expliquent que, lors du processus de broyage, la taille des cristallites diminue jusqu'à des valeurs nanométriques (< 20 nm) et le taux de microdéformation augmente. En même temps, le nombre de faute d'empilement dans la structure hcp augmente et ses séquences d'empilement s'approchent de celles typiques de la phase cfc. Sort *et al.* (2003) ont étudié l'effet de l'énergie de broyage sur la transformation hcp → cfc du cobalt pur en utilisant des rapports massiques RBP : 2/1; 5/1; 10/1; 20/1. Au début du broyage, la transformation cfc → hcp du cobalt a été observée. Cependant, pour les longs temps de broyage, le Co-hcp se transforme partiellement en Co-cfc pour tous les rapports utilisés. Ils ont constaté que le pourcentage de la phase cfc et la probabilité de fautes d'empilement créées dans la phase hcp augmentent avec le temps et l'intensité de broyage. Ils ont conclu que la transformation hcp → cfc, pour les longs temps de broyage, est liée à l'augmentation de la probabilité des fautes d'empilement créées dans la phase hcp qui agissent comme des embryons pour la nucléation des cristallites cfc.

D'autre part, la diminution de la taille de grains à une échelle nanométrique durant le broyage stabilise la phase cfc. En effet, il est connu que la stabilité du cobalt dépend de la taille des grains entre la température ambiante et environ 450 °C. Pour les petits grains, la phase cfc est stable ; pour les gros grains, la phase hcp est stable et pour un mélange des deux les deux phases coexistent (Edward *et al.* 1941, Owen *et al.* 1954).

La transformation hcp → cfc durant le broyage haute énergie peut aussi être due à la contamination par le fer à partir des outils de broyage (Cardellini *et al.* 1993). D'après le diagramme de phase Fe-Co, le fer stabilise la phase cfc du cobalt, à température ambiante, pour des concentrations de l'ordre de 5 at.% Fe. L'analyse chimique EDX de nos échantillons a révélé la présence de fer provenant des jarres et des billes pour les longs temps de broyage (Fig. 3.8).

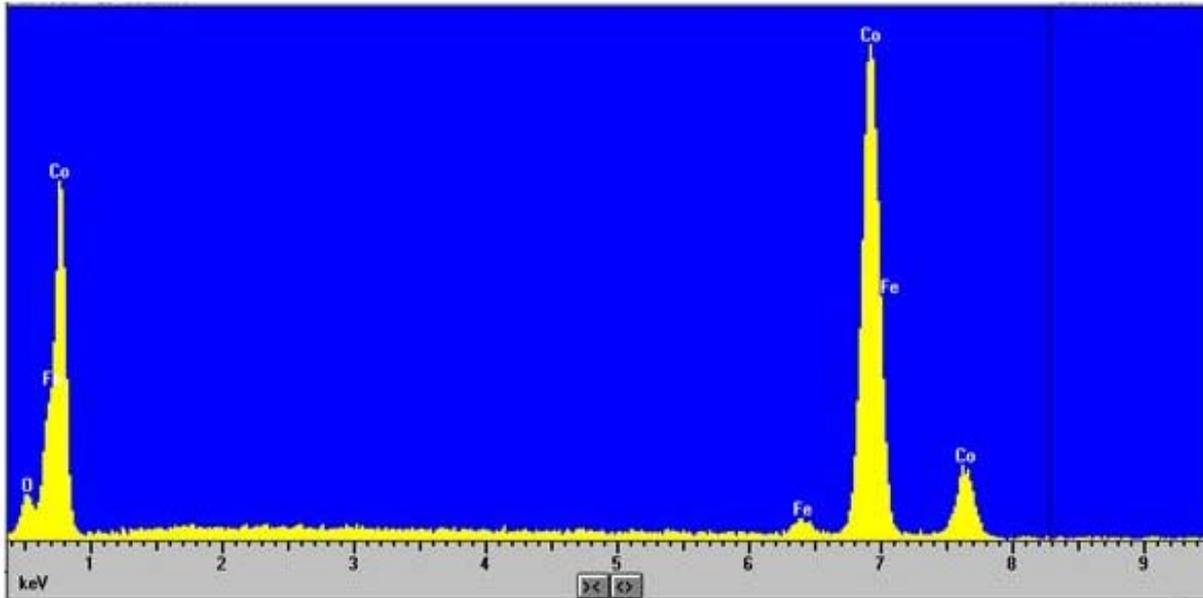


Figure 3.8 : Analyse chimique EDX de la poudre de cobalt pur broyée pendant 48 h.

L'occurrence de la transformation hcp \rightarrow cfc, à partir de 24 h de broyage, est probablement due à une combinaison de trois effets : (i) diminution de la taille des cristallites, (ii) accumulation importante de fautes d'empilement dans le réseau du Co-hcp et (iii) contamination par le fer.

Ainsi, le broyage mécanique de la poudre de chrome pur conduit seulement à la réduction de la taille des cristallites jusqu'à une échelle nanométrique et à l'accumulation de défauts cristallins. Par contre, dans le cas de la poudre de cobalt pur, en plus de l'affinement de la structure et l'augmentation du taux de microdéformations, le broyage mécanique induit les transformations allotropiques hcp \leftrightarrow cfc.

3.2.2 Mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$

La figure 3.9 montre l'évolution, avec le temps de broyage, des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$. Avant broyage, on distingue les pics du chrome cc et ceux du cobalt hcp et cfc. La disparition totale des pics du cobalt cfc après 3 h de broyage traduit la transformation allotropique cfc \rightarrow hcp du cobalt. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, en plus de l'élargissement et du déplacement des pics de diffraction, on observe la disparition progressive des pics du cobalt hcp qui deviennent invisibles à partir de 12 h. Ceci s'interprète par la dissolution progressive des atomes de cobalt dans la matrice de chrome. Les défauts emmagasinés dans le mélange constituent des chemins préférés pour la diffusion des atomes solutés et, par conséquent, accélèrent la diffusion même à température ambiante.

D'après la littérature, la température atteinte lors du broyage des métaux ne dépasse pas 350°C. Cette température n'est pas suffisante pour activer la diffusion. Ceci met en évidence le rôle important des défauts pour les transformations de phases produites durant le broyage mécanique. En effet, il a été montré expérimentalement et théoriquement que le broyage mécanique haute énergie augmente la diffusivité des éléments à travers la création de nombreux défauts cristallins (Lu *et al.* 1995, 1997). Ces derniers, caractérisés par une faible énergie d'activation pour la diffusion des éléments, sont considérés comme des court-circuits de diffusion.

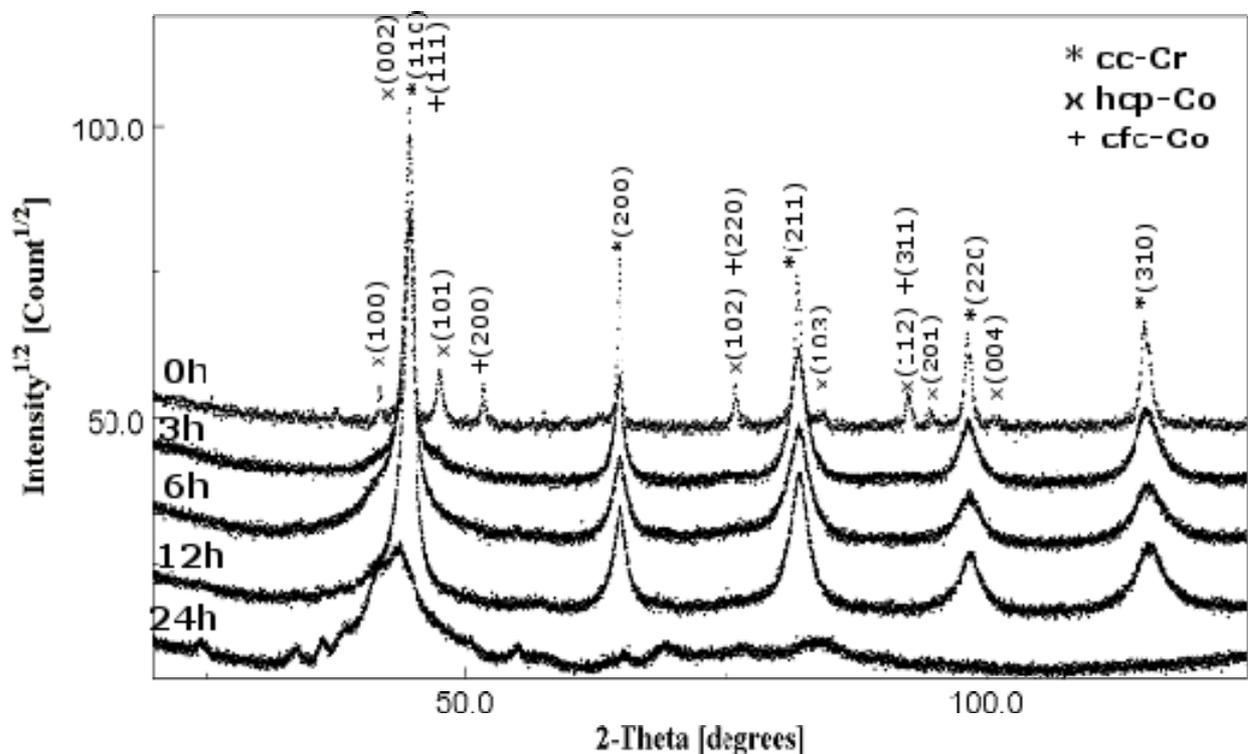


Figure 3.9 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $Cr_{90}Co_{10}$ en fonction du temps de broyage.

L'affinement Rietveld du diffractogramme du mélange broyé pendant 12 h (Fig. 3.10) est obtenu avec une phase de structure cc et de paramètre cristallin $a = 0.2892 \pm 0.0002$ nm proche de celui du chrome. Cette phase correspond à la solution solide Cr(Co) de structure cubique centrée.

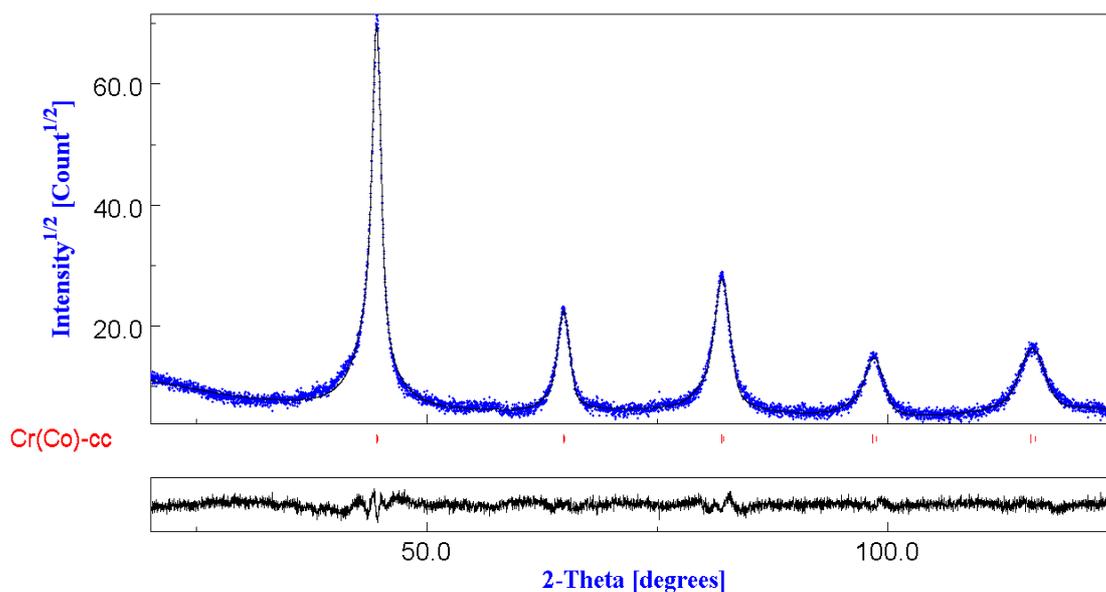


Figure 3.10 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $Cr_{90}Co_{10}$ après 12 h de broyage (Point: diagramme expérimental ; Trait : diagramme calculé ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente la différence), $GOF = 1.25$.

Après 24 h de broyage, en plus de l'augmentation importante de l'intensité du bruit de fond, on distingue sur le diffractogramme de rayons X (Fig. 3.9) la présence de deux larges bosses aux alentours de $2\theta \approx 45^\circ$ et 80° . Ces deux bosses sont typiques d'une structure fortement désordonnée ou de type amorphe. De plus, on note l'apparition de nouveaux pics de faible intensité. L'évolution du mélange vers une structure fortement désordonnée type-amorphe est probablement due à la contamination de la poudre durant le broyage. En effet, l'analyse EDX des poudres broyées pendant 24 h révèle la présence de $12.0 \pm 0.5\%$ de fer et de $13.0 \pm 0.7\%$ at. d'oxygène (Fig. 3.11).

La contamination par le fer provient des débris d'usure détachés des jarres et des billes lors des collisions. Quant à la présence d'oxygène, elle est probablement due à son adsorption lors des mesures. De plus, la multiplication des surfaces fraîches suite aux processus de cisaillement et à la fragmentation des particules mène à l'augmentation de la réactivité des surfaces des particules et facilite, par conséquent, l'adsorption de l'oxygène. Les éléments de contamination peuvent être mélangés avec les poudres broyées et altèrent ainsi la constitution et la stabilité des composés. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la contamination de la poudre devient importante et produit une structure fortement désordonnée ou de type amorphe. Plusieurs travaux ont montré que la présence de certains éléments légers, tels que l'oxygène et l'azote, favorise la formation de structures amorphes (Yoshikio *et al.* 1991, Fnidiki *et al.* 2005, Koyano *et al.* 1993). En effet, il a été montré que la contamination

par l'oxygène et par l'azote lors du broyage du chrome et du fer conduit à la formation de phases amorphes en dépit de la faible valeur de l'enthalpie de formation du système Fe-Cr ($\Delta H = -1 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Eckert *et al.* 1990). Cependant en l'absence de tels gaz, des phases intermétalliques ont été obtenues (Fnidiki *et al.* 2005, Koyano *et al.* 1993). Des résultats similaires ont été obtenus lors du broyage du binaire Ni-Nb (Lee and Koch 1987).

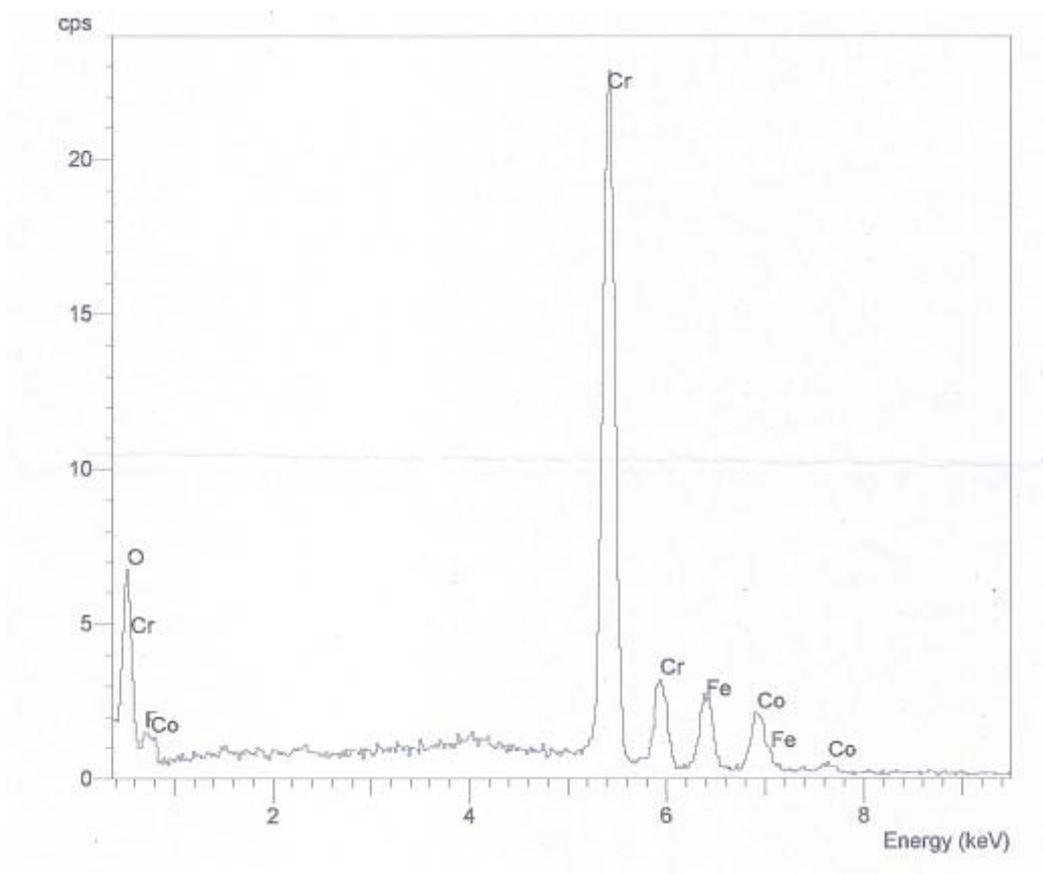


Figure 3.11 : Analyse EDX du mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$ broyé pendant 24 h.

Pour affiner le diagramme de la structure type-amorphe, nous avons adopté, durant l'affinement Rietveld, un modèle établi par Lutterotti *et al.* (1998b). Ce modèle a été utilisé pour quantifier la fraction de la phase amorphe dans les céramiques. Il a été aussi utilisé pour estimer la concentration des joints de grains dans des poudres de fluorures nanocristallines (Guérault *et al.* 2000). Dans ce modèle, la phase amorphe, caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance, est considérée comme une structure nanocristalline. La taille des cristallites est du même ordre de grandeur que le paramètre cristallin (quelques nanomètres) et les microdéformations sont fixées à zéro.

En plus des oxydes nanostructurés Cr_2O_3 , Co_3O_4 et Fe_3O_4 , l'affinement Rietveld (Fig. 3.12) est obtenu avec la phase Cr-cc de paramètre cristallin $a = 0.2894 \pm 0.0002$ nm et une phase Cr-hcp de rapport $c/a = 1.625 \pm 0.007$. Les caractéristiques structurales de cette phase sont données dans le tableau 3.2.

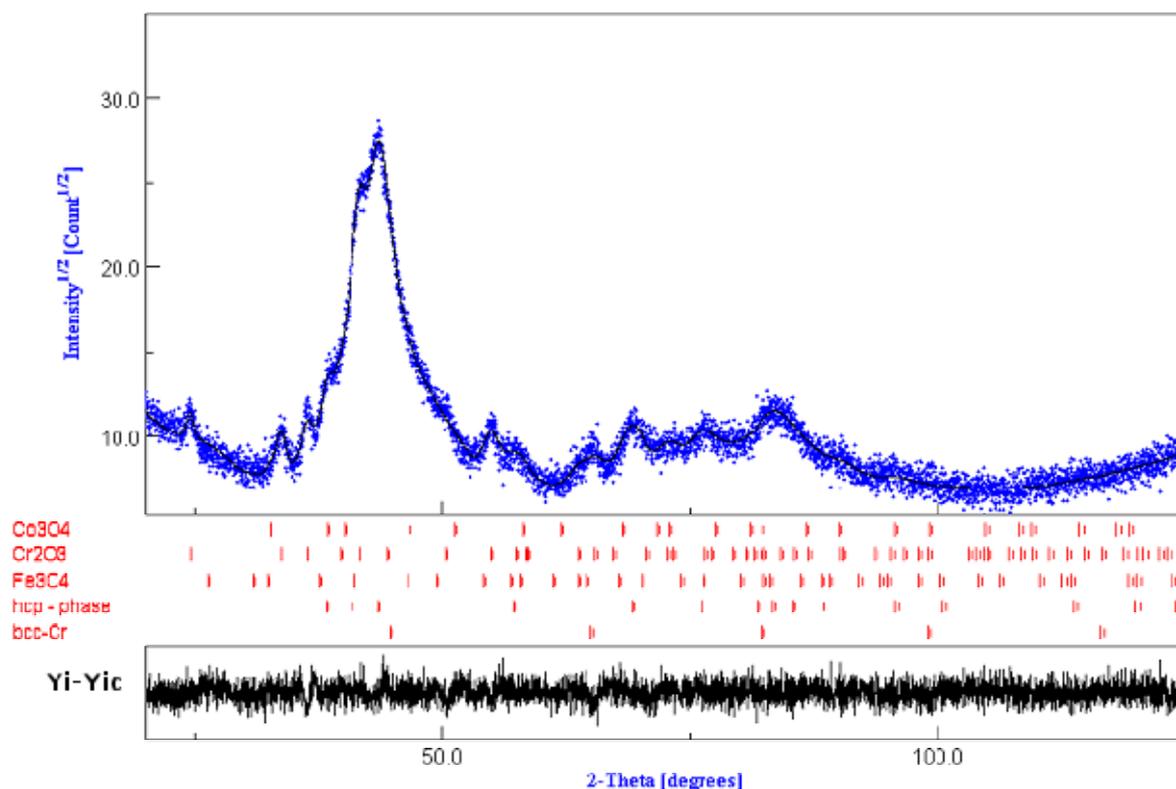


Figure 3.12 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$ après 24 h de broyage (Point : diagramme expérimental ; Trait : diagramme calculé ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente la différence), $GOF=1.09$.

| Symétrie | Groupe d'espace | Paramètres cristallins | | Positions d'atomes | | |
|----------|-----------------|------------------------|---------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | | a (nm) | c (nm) | x | y | z |
| hcp | P63/mmc | 0.2726 ± 0.0005 | 0.4426 ± 0.0010 | 0.33 ± 0.01 | 0.66 ± 0.01 | 0.25 ± 0.01 |

Tableau 3.2 : Données structurales de la phase hcp du chrome formée après 24 h de broyage.

La phase Cr-hcp n'est pas caractéristique du chrome massif et n'existe pas dans le diagramme d'équilibre du système Cr-Co. L'occurrence de cette phase métastable peut être attribuée à l'excès d'énergie emmagasinée dans la poudre broyée. Des travaux expérimentaux ont rapporté la formation de couches minces de Cr de structure hexagonale compacte lors de l'élaboration de multicouches épitaxiales de Co/Cr et Cr/Ru (Albercht *et al.* 2000, Varva *et al.*

1993). La phase Cr-hcp a été aussi obtenue dans des couches minces de Cr-N formées par bombardement, sous azote, de revêtements de Cr (Guglya *et al.* 2003). D'autre part, plusieurs études théoriques basées sur des modèles thermodynamiques ont expliqué que la phase Cr-hcp pourrait se former lorsque la taille des cristallites est réduite à une échelle nanométrique (Wang *et al.* 2000, Guo *et al.* 2000, Li *et al.* 2005).

La taille effective des cristallites est une autre propriété utilisée pour confirmer la formation d'une phase type-amorphe. En effet, la taille moyenne des cristallites des deux phases Cr-cc et Cr-hcp, après 24 h de broyage, est de l'ordre de 4 ± 1 nm. Des valeurs identiques ont été obtenues dans les mélanges Fe-W (Stawovy *et al.* 1998) et Ni-W (Aning *et al.* 1993) obtenus par broyage mécanique. Elles ont été assignées à la formation de phases amorphes Fe(W) et Ni(W).

3.2.3 Mélanges $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$

Les figures 3.13 et 3.14 montrent l'évolution, en fonction du temps de broyage, des diffractogrammes de rayons X des mélanges $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$. Le diffractogramme de RX avant broyage de la poudre $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ (Fig. 3.13) montre la présence de pics de Bragg relatifs au Cr-cc et au cobalt de structure hcp et cfc. Après 1 h de broyage, on observe la disparition totale des pics du Co-cfc suite à sa transformation allotropique vers la structure hcp. De plus, les pics du chrome subissent un élargissement et une diminution de leur intensité. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les pics du cobalt hcp disparaissent progressivement. La disparition totale des pics du cobalt après 24 h de broyage indique la dissolution complète des atomes de cobalt dans la matrice de chrome et la formation d'une solution solide Cr(Co) de structure cubique centrée.

Dans le cas du mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ (Fig. 3.14), le diffractogramme de la poudre broyée pendant 1 h montre une transformation allotropique partielle du cobalt cfc. La progression du processus de broyage s'accompagne par l'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leur intensité révélant le caractère nanométrique de la poudre. Les pics du Cr-cc disparaissent avec le temps de broyage indiquant ainsi la dissolution progressive des atomes de chrome dans la matrice de cobalt. Après 24 h de broyage, seuls les pics du cobalt hcp sont présents ; ceux du cobalt cfc sont à peine observables. Ainsi la diffusion du chrome dans la matrice de cobalt constituée d'un mélange de deux structures cfc et hcp entraîne la formation de deux solutions solides Co(Cr) de structures cfc et hcp. Après 48 h de broyage, on observe l'augmentation de l'intensité des pics de la phase cfc au détriment de celle de la phase hcp

(Fig. 3.15) révélant une transformation inverse de la solution solide Co(Cr) de la structure hcp vers la structure cfc.

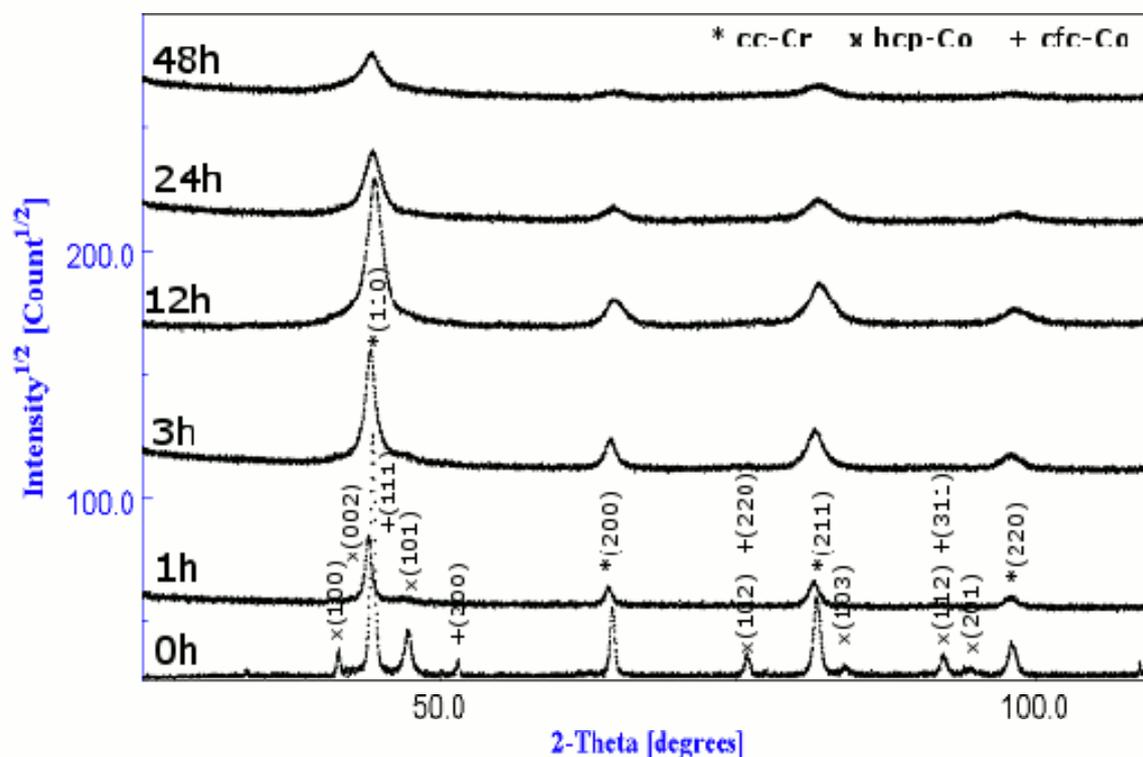


Figure 3.13 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $Cr_{80}Co_{20}$ en fonction du temps de broyage.

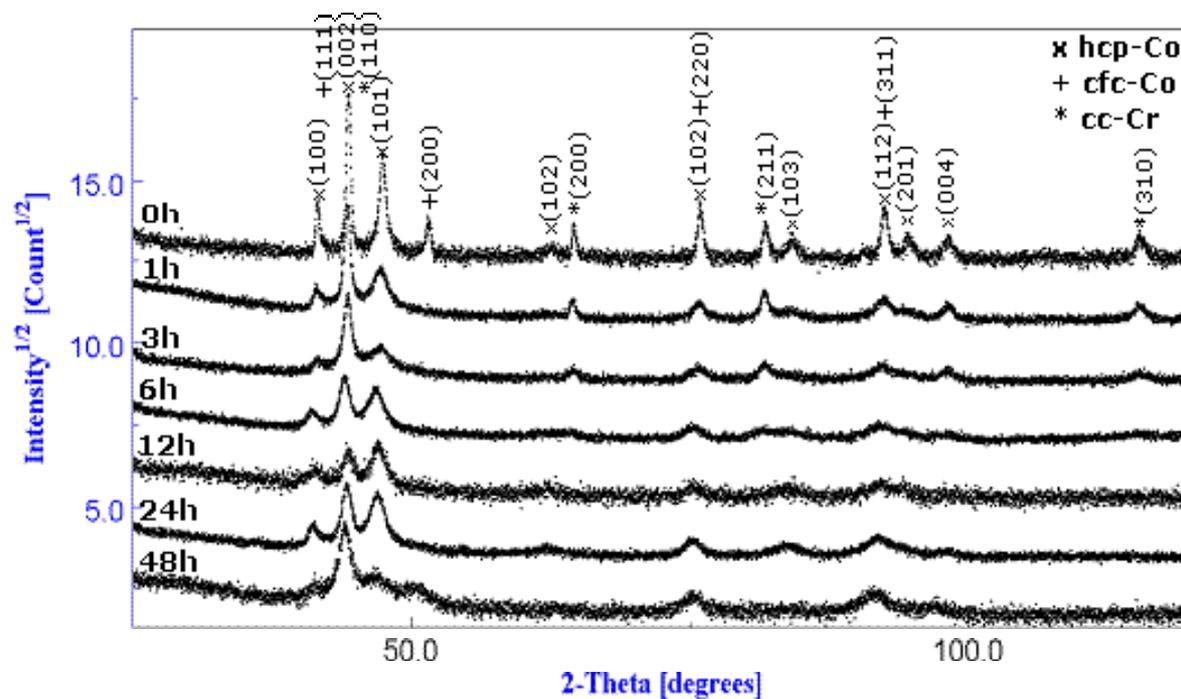


Figure 3.14 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $Cr_{20}Co_{80}$ en fonction du temps de broyage.

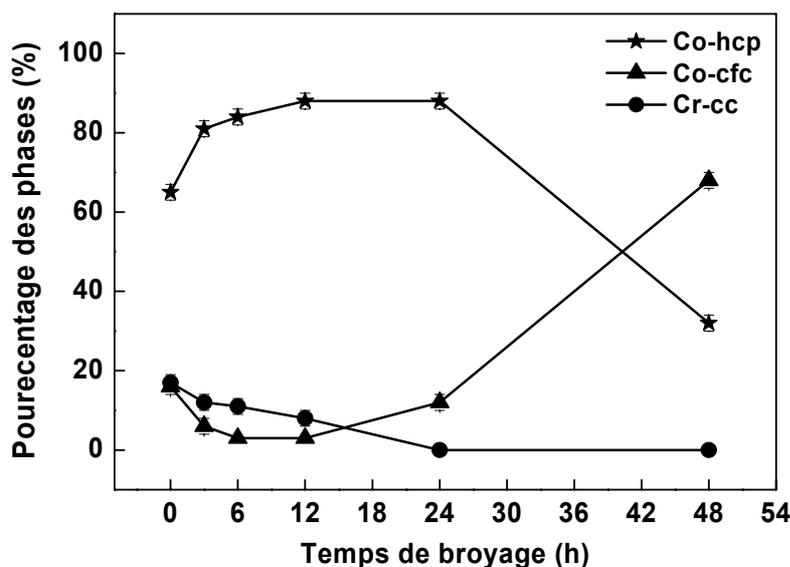


Figure 3.15 : Evolution, en fonction du temps de broyage, du pourcentage volumique des différentes phases dans la poudre $Cr_{20}Co_{80}$.

L'affinement Rietveld du diffractogramme de la poudre $Cr_{80}Co_{20}$ broyée pendant 24 h est réalisé avec une seule phase de structure cubique centrée et de paramètre cristallin $a = 0.28790 \pm 0.0002$ nm (Fig. 3.16) qu'on attribue à la solution solide Cr(Co)-cc. Pour la poudre $Cr_{20}Co_{80}$ broyée pendant 48 h (Fig. 3.17), le meilleur ajustement Rietveld est obtenu avec deux phases de structure cfc et hcp de paramètres cristallins respectifs $a_{cfc} = 0.3665 \pm 0.0002$ nm, $a_{hcp} = 0.2566 \pm 0.0003$ nm et $c_{hcp} = 0.4150 \pm 0.0003$ nm. Elles sont attribuables à deux solutions solides Co(Cr) de structures hcp et cfc.

A l'équilibre thermodynamique, la limite de solubilité du cobalt dans le chrome est de l'ordre de 9 at.%. Cette valeur est étendue à 40 at.% par broyage mécanique (Eckert *et al.* 1990). De même, la solubilité du chrome dans le cobalt peut atteindre 40 at.% par broyage mécanique bien qu'à l'équilibre thermodynamique cette solubilité est limitée à 15 at.% (Eckert *et al.* 1990). Dans notre cas, la solubilité du cobalt dans le chrome et celle du chrome dans le cobalt sont toutes les deux étendues à 20 at.%. La formation facile des solutions solides Co(Cr) et Cr(Co) par broyage mécanique est due à l'enthalpie négative de formation du mélange ($\Delta H_{Cr-Co} = -4$ kJ mol⁻¹) et à la valeur identique des rayons atomiques du cobalt et du chrome ($r = 0.125$ nm). D'autre part, la diffusivité des éléments solutés est intensifiée, au cours du broyage, par l'augmentation de la température locale et la multiplication des circuits de diffusion qui sont les défauts cristallins créés lors du broyage. Ainsi, l'extension de la limite de solubilité des éléments est parmi les avantages clés du procédé de broyage mécanique. En effet, l'énergie emmagasinée dans les systèmes soumis au broyage est très

importante et peut induire des transformations qui ne sont pas accessibles par d'autres procédés activés thermiquement.

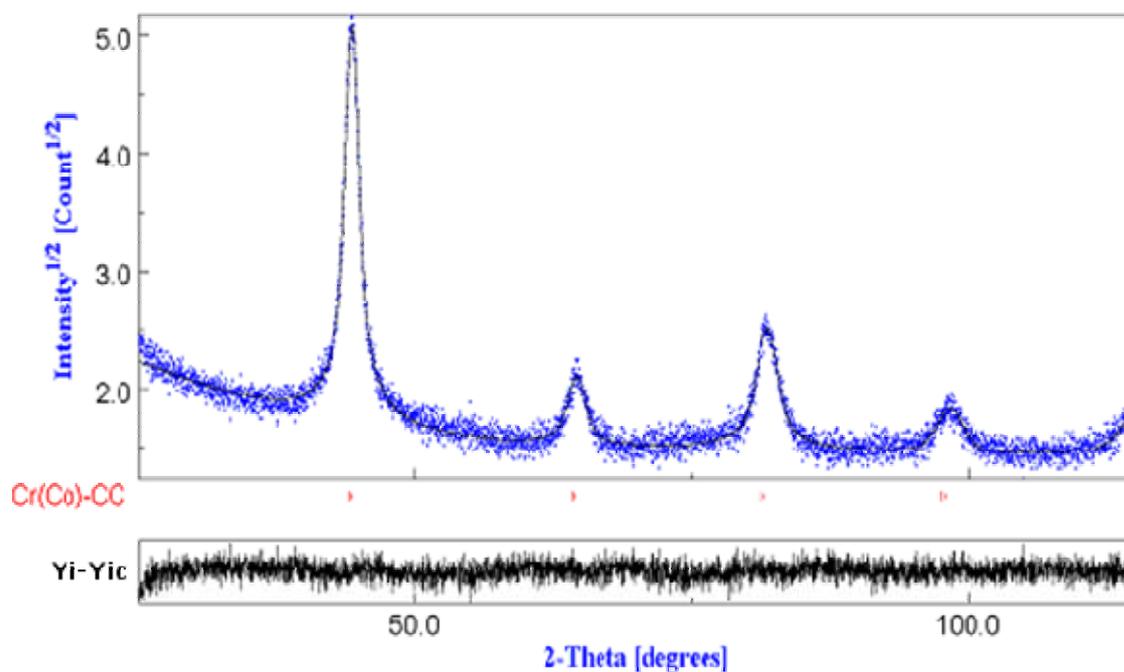


Figure 3.16 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $Cr_{80}Co_{20}$ après 24 h de broyage, (Point : diagramme expérimental ; Trait : profil calculé ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente le diagramme différence), $GOF = 1.1$.

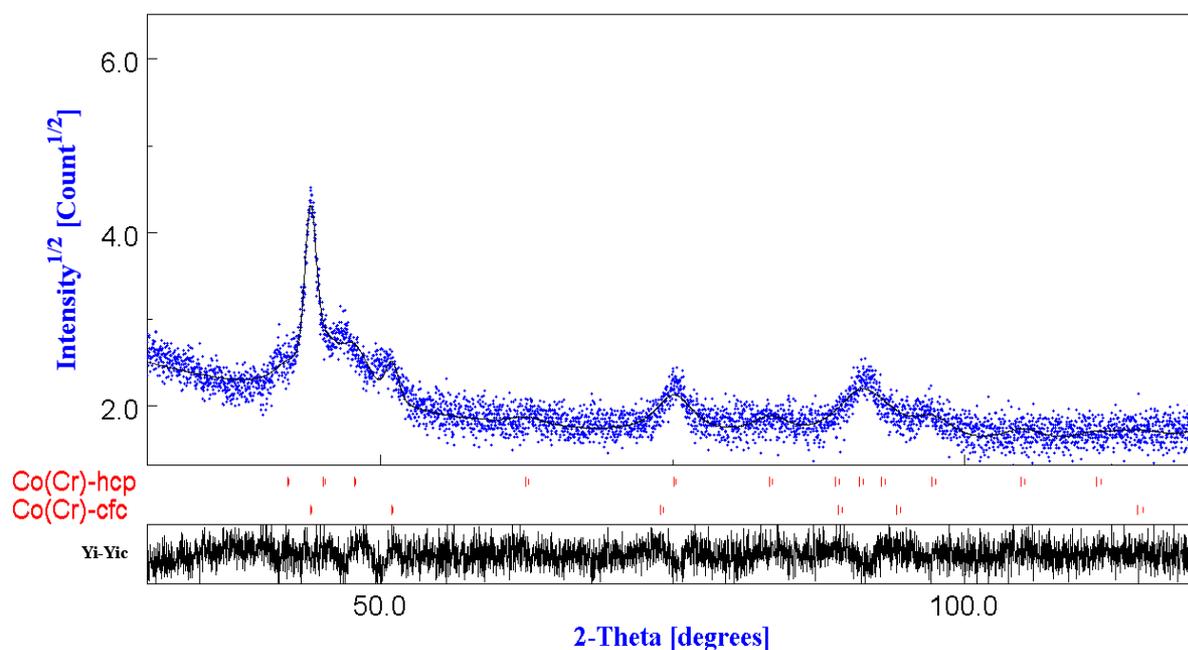


Figure 3.17 : Affinement Rietveld de diffractogramme de rayons X du mélange $Cr_{20}Co_{80}$ après 48 h de broyage (Point : diagramme expérimental ; Trait : profil calculé ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente le diagramme différence), $GOF=0.9$.

3.2.4 Mélange équiatomique $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$

L'évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$ en fonction du temps de broyage est présentée sur la figure 3.18. Avant broyage, on distingue les pics du Cr-cc de ceux relatifs aux Co-hcp et Co-cfc. Dès les premières heures de broyage, on observe un élargissement et une diminution de l'intensité des pics de diffraction qui ne sont pas les mêmes pour l'ensemble des pics de diffraction. De plus, il est observé un déplacement considérable des pics de diffraction dans le sens des faibles et grandes valeurs de 2θ . Ce comportement indique le caractère nanocristallin des poudres. Parallèlement, une transformation allotropique cfc \rightarrow hcp du cobalt se produit après 3 h de broyage suivie d'une transformation inverse hcp \rightarrow cfc au-delà de 6 h de broyage. Les pics relatifs au Co-hcp disparaissent totalement après 48 h de broyage. La figure 3.19 illustre l'évolution du pourcentage volumique des différentes phases en fonction du temps de broyage.

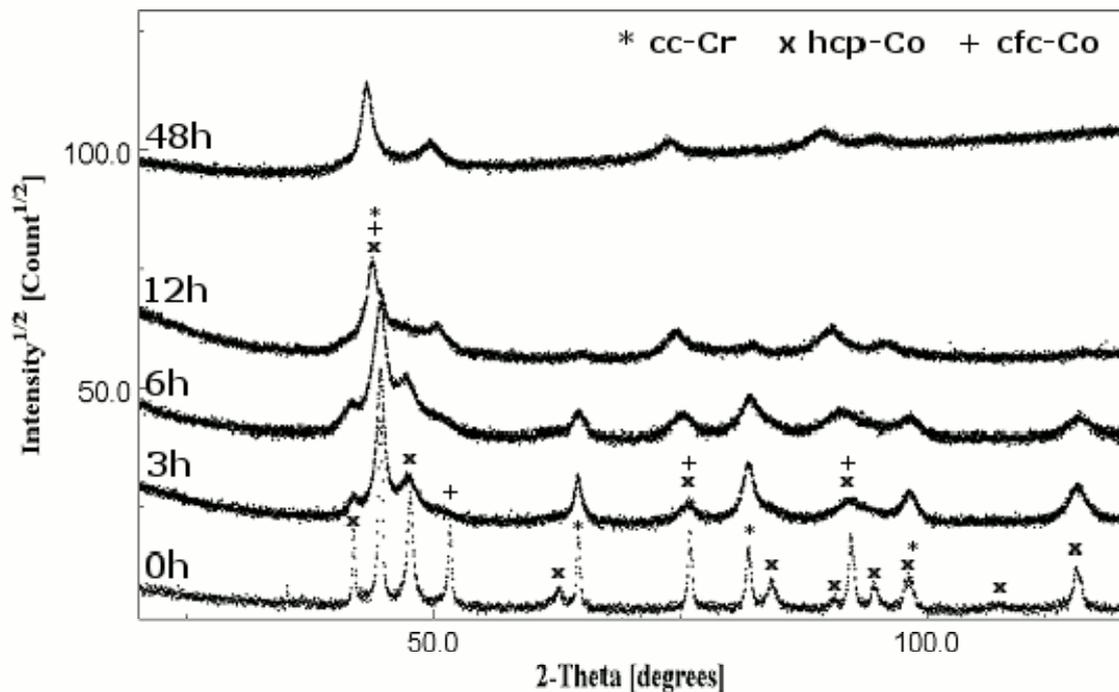


Figure 3.18 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$ en fonction du temps de broyage.

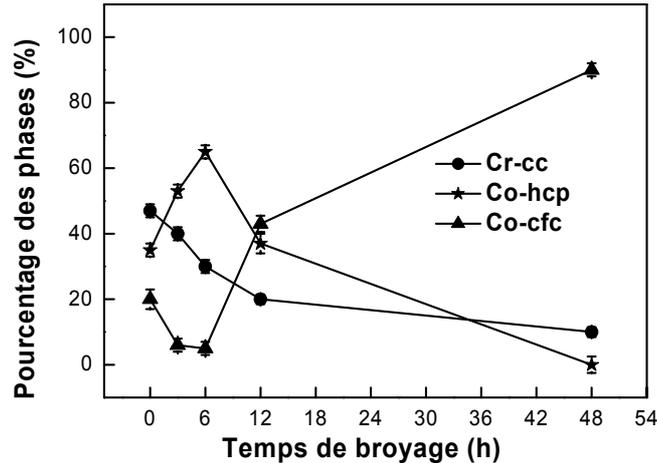


Figure 3.19 : Evolution, en fonction du temps de broyage, du pourcentage volumique des différentes phases dans la poudre $Cr_{50}Co_{50}$.

L'ajustement Rietveld du diffractogramme de la poudre broyée pendant 48 h (Fig. 3.20) est réalisé avec deux phases (i) une phase de structure cfc de paramètre cristallin $a_{cfc} = 0.3563 \pm 0.0004$ nm proche de celui du Co-cfc ($a_{Co-cfc} = 0.3545$ nm) et (ii) une phase de structure cc et de paramètre cristallin $a_{cc} = 0.2892 \pm 0.0002$ nm proche de celui du Cr-cc ($a_{Cr} = 0.2887$ nm). Ainsi, l'interdiffusion des atomes de chrome et de cobalt pendant les 48 h de broyage mène à la formation de deux solutions solides Co(Cr) et Cr(Co) de structures respectives cfc et cc. Un résultat contraire a été obtenu par Eckert *et al.* (1990) lors du broyage du mélange $Cr_{50}Co_{50}$, où deux solutions solides Co(Cr)-hcp et Cr(Co)-cc sont obtenues après 60 h de broyage.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution morphologique et structurale des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 0, 10, 20, 50, 80, 100$) obtenues par broyage mécanique. Les micrographies MEB montrent l'affinement progressif de la taille des particules des poudres et le mélange entre les éléments de chrome et de cobalt avec l'augmentation du temps de broyage. L'évolution de la morphologie des poudres riches en cobalt est différente de celle des poudres riches en chrome. En effet, l'aptitude à l'agglomération des poudres riches en chrome est plus forte que celle des poudres riches en cobalt, notamment au début du broyage. Cependant à la fin du broyage, l'ensemble des poudres évolue vers une morphologie fine et homogène.

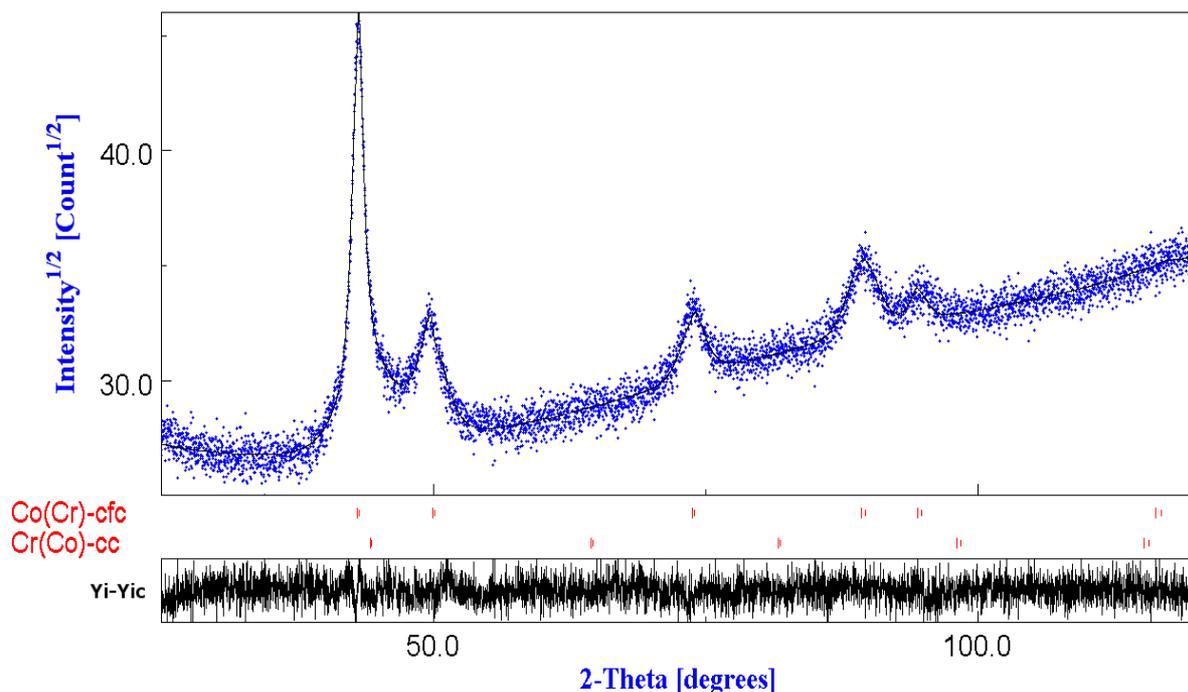


Figure 3.20 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$ après 48 h de broyage (Point : diagramme expérimental ; Trait : profil calculé par la méthode de Rietveld ; la ligne inférieure ($Y_i - Y_{ic}$) représente le diagramme différence), $GOF = 1.11$.

L'étude qualitative des spectres DRX en fonction du temps de broyage montre l'affinement progressif de la taille des cristallites, l'introduction de défauts dans le réseau cristallin et l'augmentation du taux de microdéformations. Ceci est mis en évidence, d'une part, par l'élargissement et la diminution de l'intensité des pics de diffraction et l'augmentation de l'intensité du bruit de fond et, d'autre part, par le déplacement des pics de diffraction. La nature du produit final dépend de la composition de départ. Pour le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$, une solution solide $\text{Cr}(\text{Co})$ de structure cc est formée. Pour le mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$, deux solutions solides $\text{Co}(\text{Cr})$ de structures cfc et hcp sont obtenues. Un mélange de deux solutions solides $\text{Cr}(\text{Co})\text{-cc}$ et $\text{Co}(\text{Cr})\text{-cfc}$ est formé pour l'alliage $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$. Les spectres DRX révèlent aussi les transformations allotropiques du cobalt $\text{cfc} \leftrightarrow \text{hcp}$ pour toutes les compositions riches en cobalt.

Pour le mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$, une solution solide $\text{Cr}(\text{Co})$ fortement désordonnée ou de type-amorphe est obtenue. La formation d'une telle structure est due à la contamination des poudres par l'oxygène et le fer provenant, respectivement, de l'atmosphère et des outils de broyage. Ainsi, la contamination durant le broyage s'avère un facteur déterminant quant aux changements structuraux et transformations de phases produits pendant le broyage.

Chapitre 4

Etude microstructurale

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés microstructurales des poudres obtenues à partir de l'ajustement Rietveld des spectres DRX. Les paramètres déterminés, tels que les paramètres de maille, la taille des cristallites, le taux de microdéformations, la densité de dislocation et les défauts d'empilement, sont étudiés en fonction du temps de broyage et de la composition.

4.1 Paramètre cristallin

La figure 4.1 montre l'évolution du paramètre cristallin a de la phase cc du chrome dans les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$). Durant les premières heures de broyage, le paramètre cristallin augmente avec le temps pour toutes les compositions, puis tend à se stabiliser pour les poudres $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$, $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$ mais diminue pour la poudre de chrome pur. La diminution du paramètre cristallin de la poudre de chrome pur, après 48 h de broyage, est probablement due aux contraintes de compression introduites sous l'effet continu des chocs mécaniques. Cet effet a été observé dans les mélanges Fe-31Cr-12Co (Bentayeb 2005) et Fe-4Cr-8P-11C (Bensebaa 2005) obtenus par broyage mécanique. Pour les autres compositions, la contraction de la maille provoquée par le processus de broyage est contrebalancée par la dilation causée par la dissolution d'atomes de cobalt et par leur insertion dans le réseau de chrome. Après 48 h de broyage, la valeur du paramètre de maille de l'alliage $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$ ($a = 0.2892 \pm 0.0002$ nm) est faible par rapport à celle obtenue pour le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ ($a = 0.2894 \pm 0.0002$ nm). Ceci montre que le pourcentage du cobalt dissous dans la matrice du chrome est proche ou inférieur à 20%. Rappelons que le broyage du mélange équiatomique donne lieu à la formation de deux solutions solides Co(Cr)-cfc et Cr(Co)-cc de pourcentages respectifs 80 et 20%. L'évolution du paramètre de maille de la structure cc du chrome en fonction du pourcentage du cobalt dissous est présentée sur la figure 4.2.

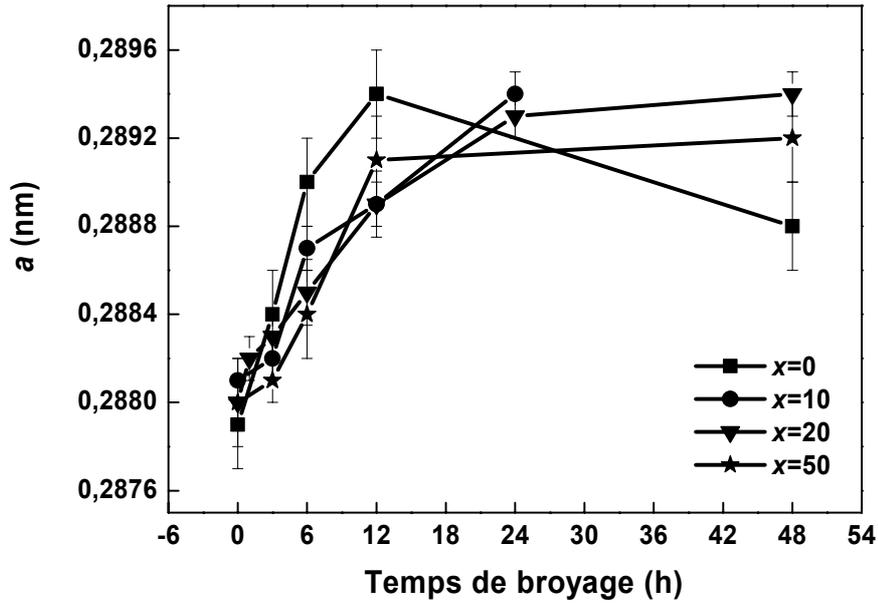


Figure 4.1 : Evolution, en fonction du temps de broyage, du paramètre cristallin a de la phase cc du chrome dans les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ riches en chrome.

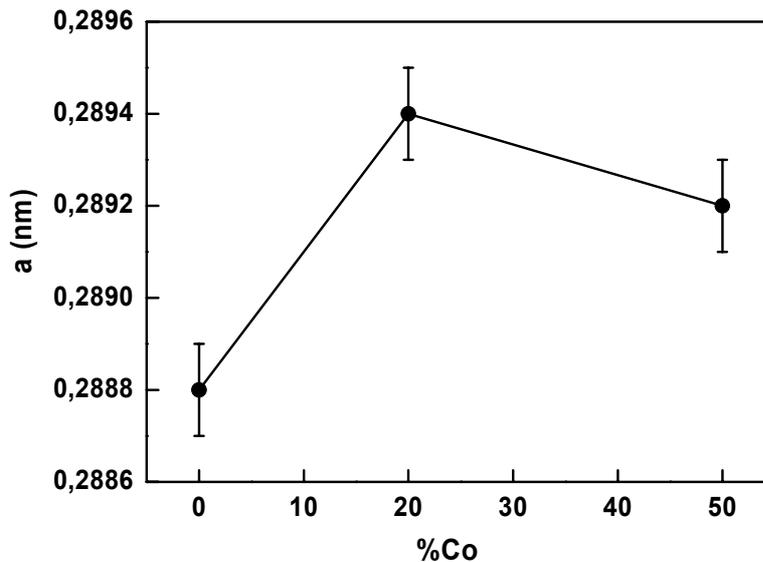


Figure 4.2 : Evolution, en fonction de la teneur en cobalt, du paramètre cristallin a de la phase cc du chrome (Temps de broyage = 48 h).

La figure 4.3 montre l'évolution du paramètre cristallin a de la phase cfc du cobalt pour les mélanges $Cr_{100-x}Co_x$ riches en cobalt. Dans le cas du mélange équiatomique $Cr_{50}Co_{50}$, on remarque une augmentation rapide du paramètre cristallin en fonction du temps durant les premiers stades du broyage, puis une évolution presque constante pour les stades avancés. La valeur obtenue après 48 h de broyage est égale à 0.3643 ± 0.0006 nm. Dans le cas du mélange $Cr_{20}Co_{80}$, a augmente faiblement durant les 12 premières heures de broyage puis tend vers une

valeur constante égale à 0.3567 ± 0.0004 nm. Pour la poudre de cobalt pur, par contre, le paramètre cristallin reste presque constant ($a = 0.3545 \pm 0.0004$ nm) pour tous les temps de broyage. L'augmentation du paramètre cristallin est principalement due à la dissolution d'atomes de chrome dans la matrice de cobalt. Cette augmentation est d'autant plus élevée que la teneur en chrome dissous est élevée, tel est le cas du mélange équiatomique où on remarque une augmentation relative de a de l'ordre de $\Delta a/a_0 = (2.6 \pm 0.0025)\%$ alors que, pour le mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$, $\Delta a/a_0 = (0.5 \pm 0.002)\%$.

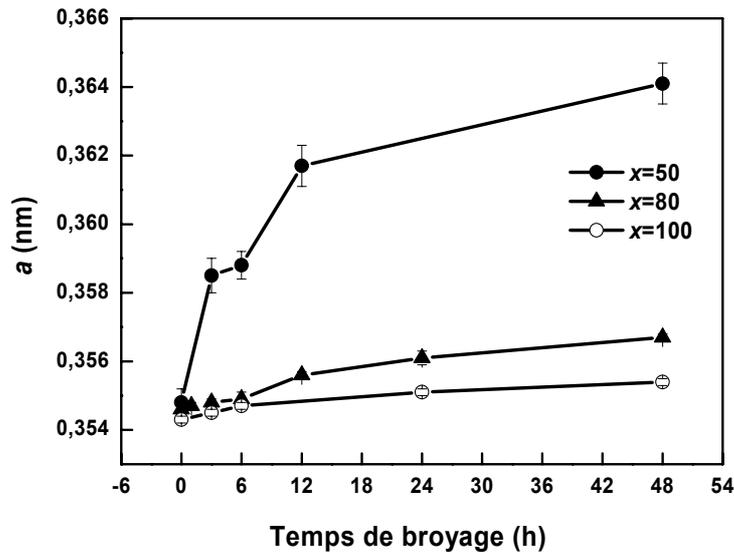


Figure 4.3 : Evolution, en fonction du temps de broyage, du paramètre cristallin a de la phase cfc dans les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ riches en cobalt.

Pour le cobalt de structure hcp, en revanche, les paramètres de maille a et c augmentent pour toutes les compositions ($x = 50, 80, 100$) durant les premières heures de broyage puis tendent vers une valeur constante au-delà de 24 h (Fig. 4.4). Les valeurs des paramètres de maille sont plus élevées pour l'alliage équiatomique que pour les poudres de cobalt pur et du mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$. Le rapport c/a garde une valeur constante de l'ordre de 1.624 pour toutes les compositions et pour tous les temps de broyage. Cette valeur est celle caractéristique de la structure hexagonale compacte.

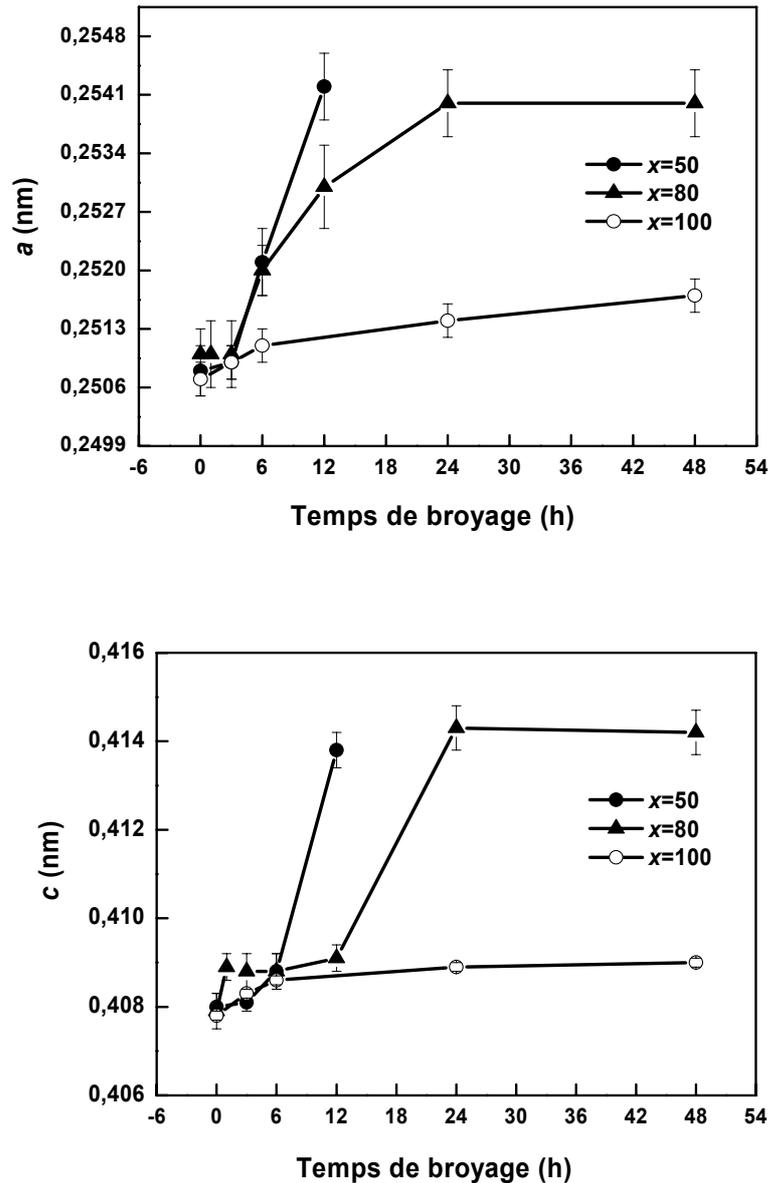


Figure 4.4 : Evolution, en fonction du temps de broyage, des paramètres cristallins a et c de la phase hcp dans les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ riches en cobalt.

En résumé, les paramètres de maille a et c de la solution solide Co(Cr) de structure hcp ainsi que le paramètre de maille a de la solution solide Co(Cr) de structure cfc augmentent avec le temps de broyage. Cette augmentation est d'autant plus importante que le nombre d'atomes de chrome mis en solution solide dans la matrice mère est élevé (Fig. 4.5).

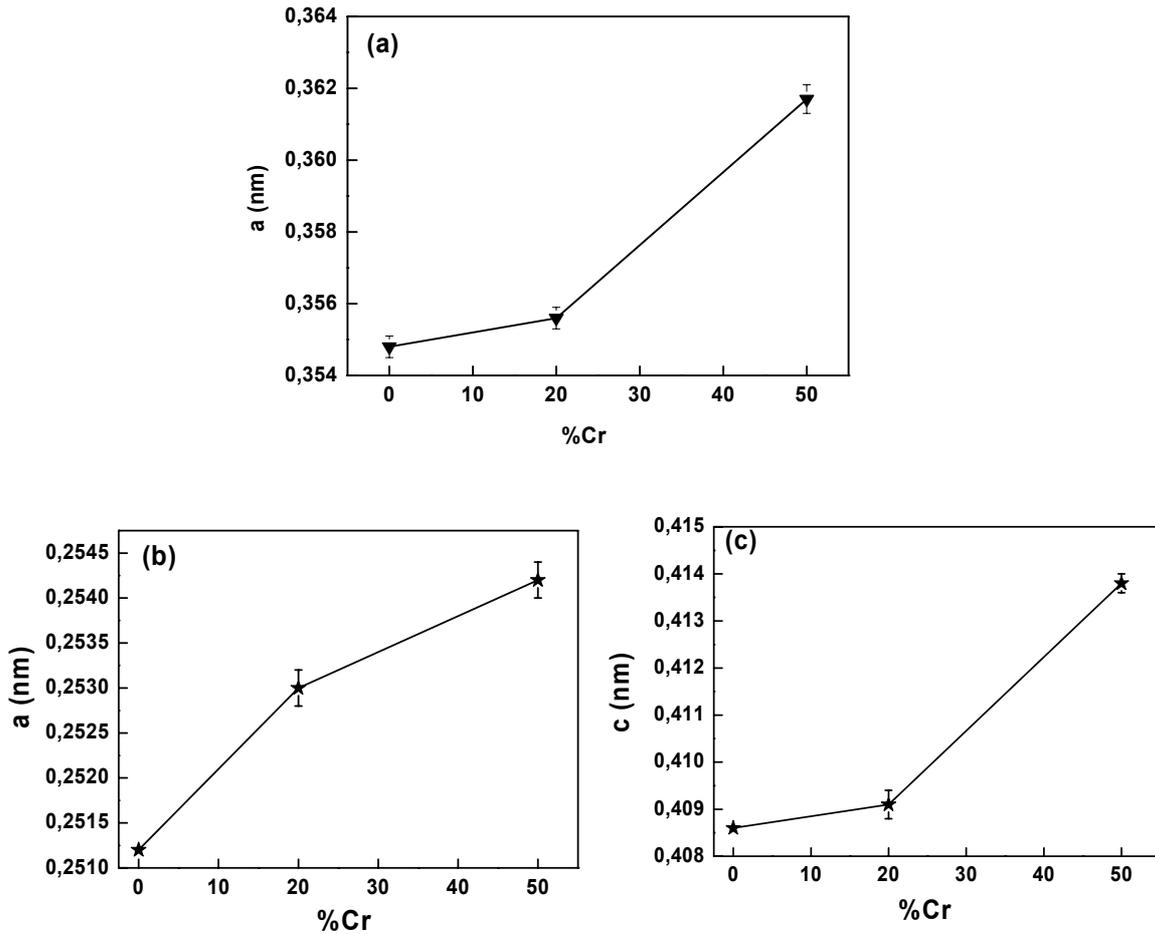


Figure 4.5: Variation des paramètres cristallins du cobalt, en fonction du pourcentage de chrome :
 (a) a_{Co-fcc} ; (b) a_{Co-hcp} et (c) c_{Co-hcp} (Temps de broyage = 12 h).

4.2 Taille des cristallites et taux de microdéformations

La variation, en fonction du temps de broyage, de la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ et du taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ de la phase cc du chrome est présentée sur la figure 4.6. L'évolution, en fonction du temps de broyage, de ces deux paramètres microstructuraux montrent que la répétition des deux processus de la fragmentation et du soudage à froid conduit à une importante réduction de la taille des cristallites et une augmentation considérable du taux de microdéformations durant le premier stade de broyage. Au delà de 6 h de broyage, la taille des cristallites et le taux de microdéformations sont moins dépendants du temps de broyage et des valeurs limites sont alors atteintes. La valeur limite de la taille moyenne des cristallites est $\langle L \rangle = 9 \pm 2$ nm ; elle est la même pour toutes les compositions. Cependant, la valeur limite du taux de microdéformations est variable selon la composition. Pour la poudre de chrome pur, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ est égale à $(0.75 \pm 0.01)\%$ après 48 h de broyage. Cette valeur est élevée par rapport à celle obtenue pour les deux alliages $Cr_{90}Co_{10}$ et

$\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$. Par contre, la valeur de $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ obtenue après 48 h de broyage pour la composition équiatomique, qui est de $(0.95\pm 0.03)\%$, est proche de celle obtenue pour les métaux nanocristallins obtenus par broyage mécanique (Fecht 1994).

L'apparition de deux stades dans l'évolution des paramètres microstructuraux $\langle L \rangle$ et $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ est caractéristique des matériaux élaborés par broyage mécanique haute énergie où on distingue toujours deux stades. Le premier stade correspond à un affinement important des cristallites et une augmentation du taux de microdéformations suite aux chocs répétés avec les outils de broyage. Ce stade est caractérisé par la création de dislocations et leur multiplication dans les zones de cisaillement. Le réarrangement des dislocations dans le matériau conduit à la création de nouvelles surfaces donnant ainsi naissance à de nouveaux sous grains. Ce phénomène est connu sous le nom de *polygonisation*. Le second stade correspond généralement à un état stationnaire pour la taille des cristallites et une augmentation moins rapide du taux de microdéformations. L'état stationnaire est atteint lorsque la contrainte de déformation des cristallites σ_p , donnée par la relation de Hall-Petch $\sigma_p = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ (Hall 1951, Petch 1953) où d est la taille moyenne des grains (σ_0 et k sont des constantes), devient supérieure à celle induite par le broyage. Cette valeur limite dépend de la nature du matériau broyé. Lorsque la taille limite des sous grains est atteinte, de nouvelles interfaces (sous-joints) ne peuvent plus se former. Pour les temps les plus longs, le broyage entraîne une désorientation des sous-grains les uns par rapport aux autres. Ainsi la déformation est localisée dans les joints de grains.

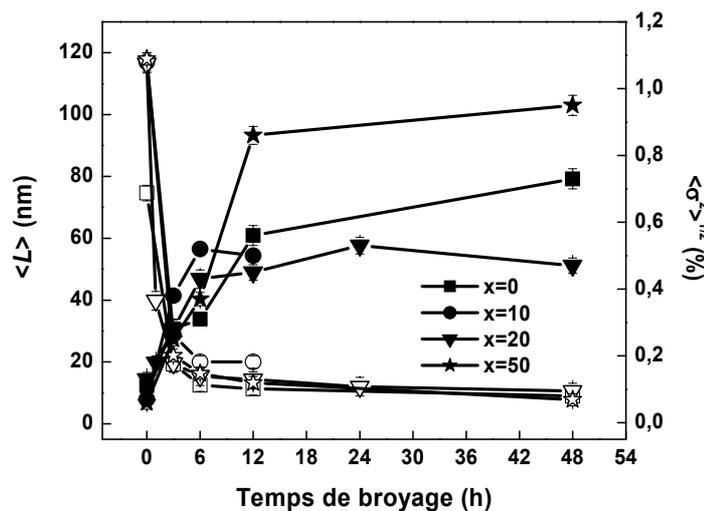


Figure 4.6 : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des cristallites (symboles ouverts) et du taux de microdéformations (symboles fermés) de la phase cc du chrome, pour les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$).

L'évolution de la taille moyenne des cristallites de la phase cfc du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ riches en cobalt (Fig. 4.7) est rapide pour les premiers temps de broyage puis stationnaire au-delà de 12 h. La valeur limite la plus faible de la taille moyenne des cristallites est obtenue pour le mélange équiatomique après 48 h de broyage ($\langle L \rangle = 10 \pm 1$ nm). Parallèlement, l'évolution du taux de microdéformations de la phase cfc du cobalt (Fig. 4.8) montre une augmentation monotone, avec le temps de broyage, pour les mélanges $Cr_{50}Co_{50}$ et $Cr_{20}Co_{80}$. Dans le cas de la poudre de cobalt pur ($x = 100$), $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ augmente rapidement après 3 h de broyage puis se stabilise autour de la valeur de $(0.6 \pm 0.03)\%$. Une valeur plus élevée, égale à $(1.2 \pm 0.04)\%$, est obtenue pour le mélange $Cr_{50}Co_{50}$ après 48 h de broyage.

Un comportement différent de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations est enregistré pour la phase hcp du cobalt (Figs. 4.9 et 4.10). En effet, $\langle L \rangle$ diminue rapidement durant les 6 premières heures de broyage puis tend vers une valeur constante égale à 5 ± 2 nm pour tous les alliages (Fig. 4.9). Cette valeur est inférieure à la valeur limite obtenue pour la phase cfc. Le taux de microdéformations augmente rapidement durant les premiers stades de broyage pour toutes les compositions puis se stabilise autour d'une valeur constante (Fig. 4.10). La valeur limite la plus élevée du taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = (1.2 \pm 0.03)\%$, est obtenue pour la poudre de cobalt pur ($x = 100$).

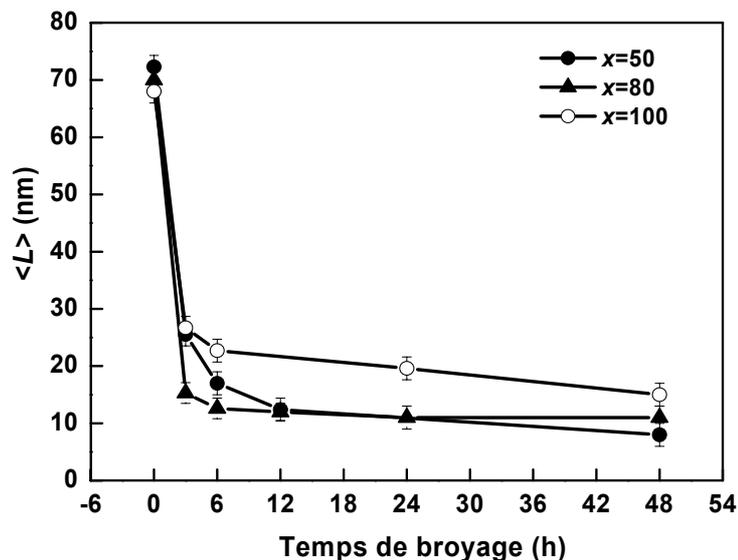


Figure 4.7 : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ de la phase cfc du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$).

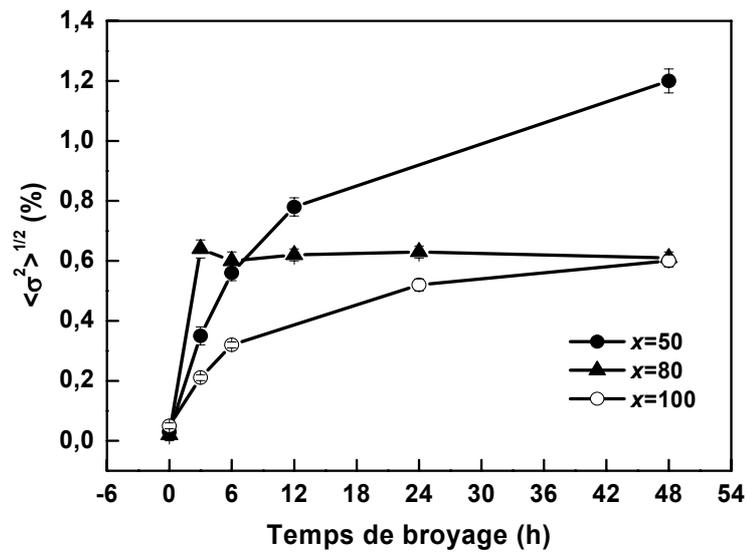


Figure 4.8 : Evolution, en fonction du temps de broyage, du taux de microdéformations de la phase hcp du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$).

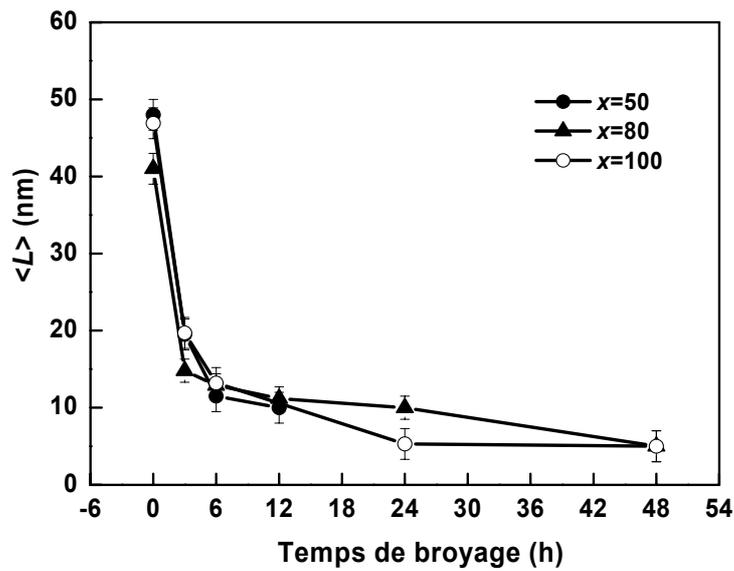


Figure 4.9 : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ de la phase hcp du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$).

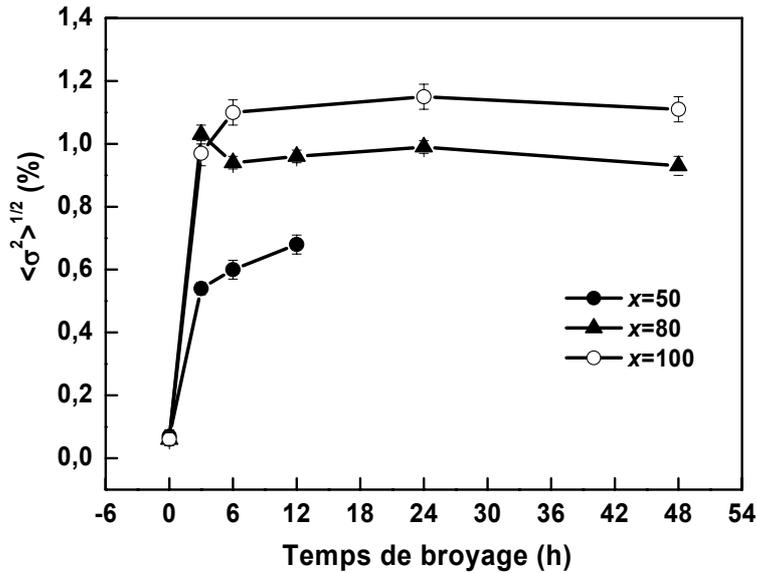


Figure 4.10 : Evolution, en fonction du temps de broyage, du taux de microdéformations de la phase hcp du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 90, 100$).

En comparant les paramètres microstructuraux des deux structures cfc et hcp obtenues pour une même composition, on remarque que la phase hcp est caractérisée par une taille moyenne des cristallites faible et un taux de microdéformations élevé par rapport à la phase cfc. Ainsi, dans le cas de la poudre de cobalt pur, $\langle L \rangle = 5 \pm 1$ nm et $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = (1.15 \pm 0.02)\%$ pour la phase hcp, alors que pour la phase cfc $\langle L \rangle = 15 \pm 1$ nm et $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = (0.60 \pm 0.02)\%$ pour le même temps de broyage (48 h). Cette différence est tout simplement liée à la valeur de la taille initiale des cristallites. En effet, la taille initiale des cristallites du cobalt hcp est inférieure à celle du cobalt cfc ($\langle L_0 \rangle_{hcp} = 50 \pm 1$ nm, $\langle L_0 \rangle_{cfc} = 70 \pm 1$ nm). Une taille des cristallites faible et un taux de microdéformations élevé indiquent une densité de défauts cristallins élevée.

Des résultats similaires ont été obtenus lors du broyage du mélange $Fe_{50}Co_{50}$ dans un broyeur planétaire en utilisant un rapport massique billes/poudre $RBP = 20/1$, une vitesse de rotation des jarres $\omega = 400$ tr/min et une granulométrie initiale de la poudre de cobalt égale à quelques mèches (Moumeni *et al.* 2005). En effet, après 12 h de broyage, une taille des cristallites de 5 nm et un taux de microdéformations de l'ordre de 1% sont obtenus pour la phase hcp du cobalt. Alors que la phase cfc est caractérisée par une taille des cristallites égale à 10 nm et un taux de microdéformation de 0.9%. Sort *et al.* (2002) ont obtenu, dans le cas d'une poudre de cobalt pur de granulométrie initiale de moins de 325 mèches, broyé pendant 45 h avec une vitesse de 500 tr/min et un rapport massique billes/poudre de 10/1, une taille des cristallites de 8.7 ± 0.3 nm et 3.2 ± 0.3 nm pour les phases hcp et cfc respectivement.

En moyenne, la poudre de cobalt pur est caractérisée par des paramètres microstructuraux relativement élevés par rapport à ceux de la poudre de chrome pur pour laquelle $\langle L \rangle = 9 \pm 1$ nm, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = (0.73 \pm 0.02)\%$ après 48 h de broyage, malgré la valeur élevée de la taille initiale des cristallites ($\langle L_0 \rangle = 120 \pm 2$ nm). Ceci est lié au comportement mécanique des deux poudres. En effet, le chrome possède une dureté plus élevée que celle du cobalt (Cf. Tableau 3.1). Les particules de poudre ont donc tendance à se fracturer. En revanche, les particules de cobalt, à caractère malléable, se déforment sans se fracturer. Ce résultat confirme les observations faites au MEB. Par ailleurs, il a été montré que la valeur limite de la taille des cristallites d'éléments broyés dépend de la température de fusion T_F (Koch 2003). En effet, la taille limite des cristallites est d'autant plus faible que la température de fusion T_F est élevée (Fig. 4.11). La température de fusion du chrome $T_F = 1857$ °C étant supérieure à celle du cobalt, pour lequel $T_F = 1495$ °C, explique bien la faible valeur de la taille limite des cristallites du chrome par rapport à celle du cobalt.

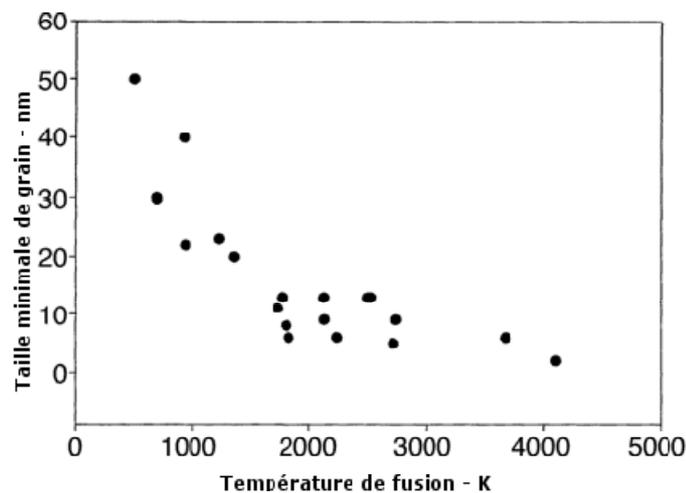


Figure 4.11 : Evolution de la valeur minimale de la taille des cristallites avec la température de fusion d'éléments nanocristallins obtenus par broyage mécanique (Koch 2003).

4.3 Densité de dislocations

Les dislocations, qui sont des défauts linéaires, ont une importance capitale pour les propriétés mécaniques et physiques des matériaux nanocristallins. Ce sont elles qui, en se déplaçant, propagent la déformation plastique. De plus, elles constituent les chemins préférés de la diffusion des atomes. Leur présence en grande quantité dans les matériaux nanocristallins obtenus par broyage mécanique facilite la formation d'alliages et de solutions solides sursaturées à basse température en accélérant la diffusivité des atomes. La densité de dislocations, ρ , peut être calculée à partir de la formule suivante (Zhao *et al.* 2001) :

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}}{\langle L \rangle b} \quad (4.1)$$

où b est le vecteur de Burgers dont la norme représente l'amplitude de la déformation transportée par une dislocation. Le vecteur de Burgers est suivant la direction la plus dense. Les directions de glissement, les plans de glissement et les valeurs du vecteur de Burgers pour les trois structures cristallines cc, cfc et hcp sont donnés dans le tableau 4.1.

| Structure cristalline | Direction de glissement | Plan de glissement | Vecteur de Burgers |
|-----------------------|------------------------------|--------------------|---------------------------|
| cc | $\langle 111 \rangle$ | (110) | $b = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ |
| cfc | $\langle 110 \rangle$ | (111) | $b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ |
| hcp | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ | (0001) | $b = \frac{a\sqrt{6}}{3}$ |

Tableau 4.1 : Directions de glissement, plans de glissement et vecteurs de Burgers correspondant aux structures cc, cfc et hcp.

La figure 4.12 montre l'évolution, en fonction du temps de broyage, de la densité de dislocations ρ de la phase cc du chrome pour les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$). La densité de dislocations augmente rapidement avec le temps de broyage pour toutes les compositions puis lentement au-delà de 12 h de broyage. La densité de dislocations est presque constante (dans les limites des barres d'erreur) pour les faibles concentrations en cobalt, mais elle est élevée pour la composition équiatomique (Fig. 4.13). Cette valeur élevée de la densité de dislocations de la structure cc du mélange équiatomique, corrélée à la valeur élevée du taux de microdéformations (Fig. 4.6), est probablement due à la formation simultanée des deux solutions solides Cr(Co) et Co(Cr).

La création de dislocations dans le mélange broyé s'accompagne par la création d'un champ de contraintes autour de ces dislocations et, par conséquent, le mélange est mené vers un état hors équilibre. Ces valeurs sont proches de celles rapportées pour les métaux massifs fortement déformés et ceux obtenus par broyage mécanique haute énergie (Fecht 1994, Zhao *et al.* 2001). La densité de dislocations dans les matériaux broyés dépend, d'une part, des conditions de broyage (intensité de broyage et rapport massique poudre/billes) et, d'autre part, de la nature du matériau étudié. Un matériau ductile contient plus de dislocations qu'un matériau fragile. Dans ce dernier, lors du broyage mécanique, les contraintes de déformations

provoquent la création et la propagation de fissures. Par contre pour un matériau ductile, les contraintes de déformations provoquent la création de dislocations.

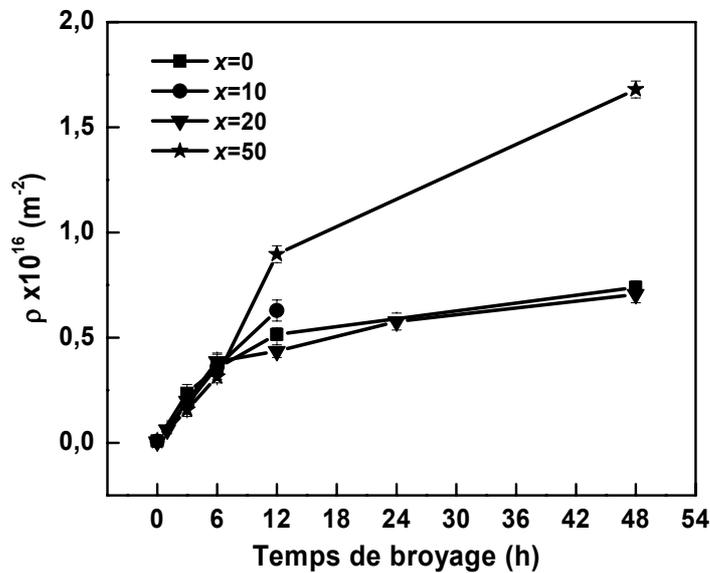


Figure 4.12 : Evolution, en fonction du temps broyage, de la densité de dislocations de la phase cc du chrome, cas des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$).

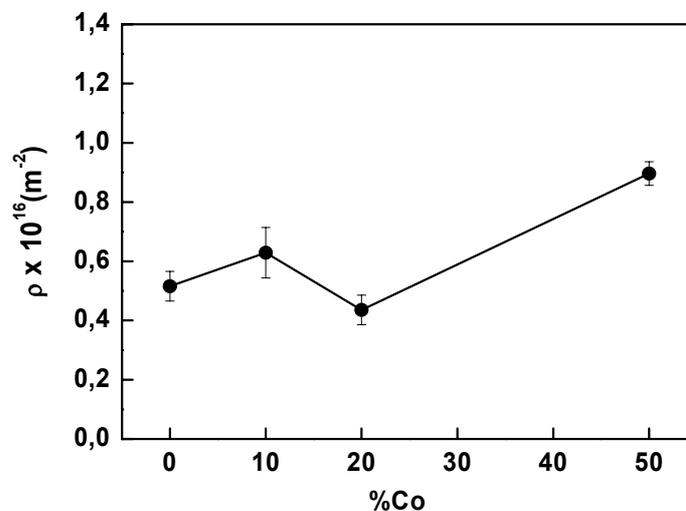


Figure 4.13 : Variation de la densité de dislocations du chrome cc, en fonction de la concentration de cobalt (Temps de broyage : 12 h).

La figure 4.14 montre la variation, avec le temps de broyage, de la densité des dislocations, ρ , des phases hcp et cfc du cobalt pour les mélanges $Cr_{100-x}Co_x$ riches en cobalt. La densité de dislocations augmente avec le temps de broyage pour toutes les compositions, avec des valeurs élevées pour la structure hcp. Les valeurs de la densité de dislocations les plus élevées sont obtenues pour la poudre de cobalt pur pour les deux structures cfc et hcp. Ces valeurs de ρ restent nettement supérieures à celle obtenues pour la phase cc du chrome.

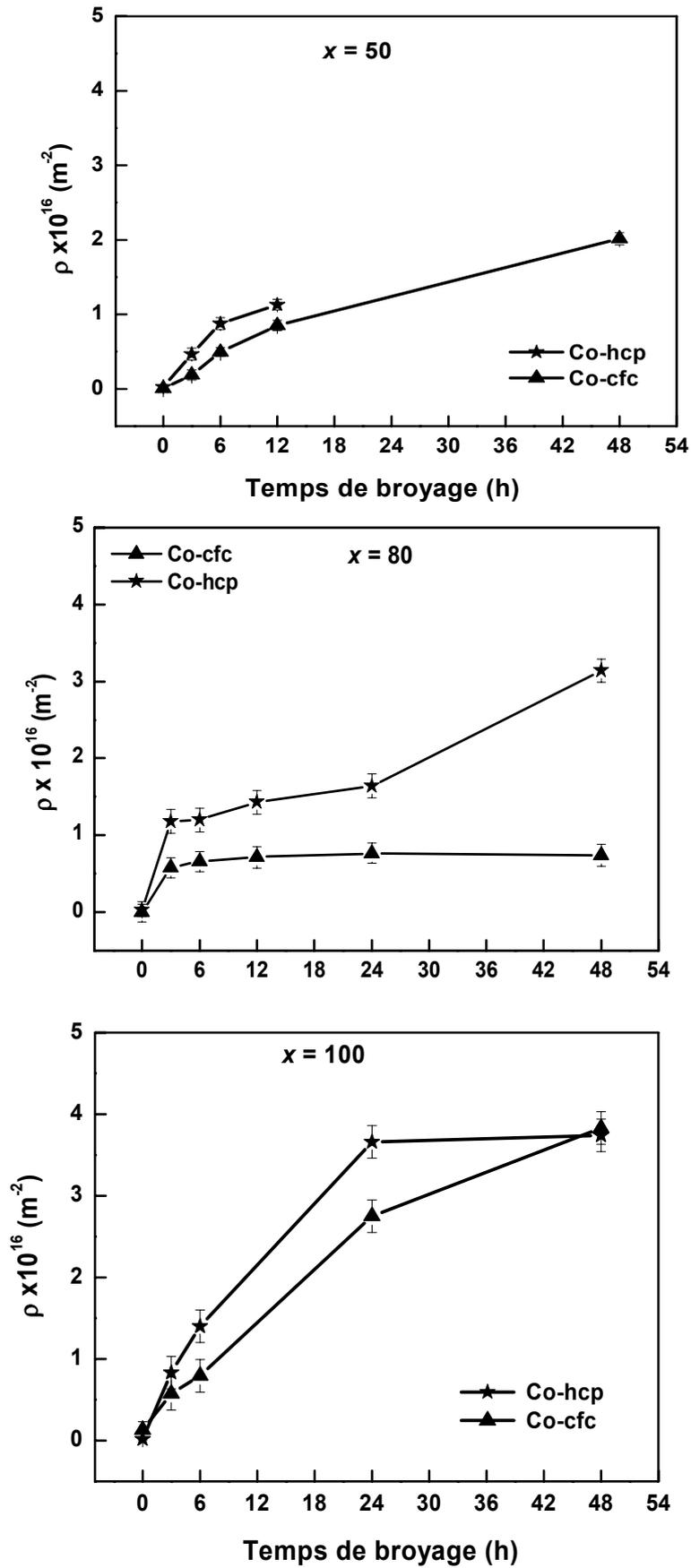


Figure 4.14 : Evolution, en fonction du temps broyage, de la densité de dislocations des structures hcp et cfc du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x= 50, 80, 100$).

4.4 Défauts d'empilement

Durant le processus de broyage, les poudres sont assujetties à des contraintes mécaniques sévères produisant un désordre dans les séquences d'empilement des plans cristallographiques. Différents types de défauts d'empilement sont alors produits : défauts d'empilement intrinsèques, α' , extrinsèques, α'' , et défauts de macles, β . L'évolution de la densité de l'ensemble des défauts dans la structure cc du chrome pour les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$) :

$$SFP = 1.5 (\alpha' + \alpha'') + \beta \quad (4.2)$$

montre une croissance avec le temps de broyage (Fig. 4.15). Cette croissance, qui est rapide durant les 12 premières heures de broyage et qui tend vers des valeurs asymptotiques pour les broyages prolongés, est d'autant plus élevée que la composition x en cobalt est élevée. La création de dislocations et leur dissociation sont parmi les facteurs qui sont à l'origine de création de ces défauts. L'augmentation de la densité de défauts d'empilement au cours du broyage est liée à la multiplication des dislocations durant les premiers temps de broyage (Fig. 4.12). Par conséquent, le nombre N de plans cristallographiques entre ces défauts diminue avec le temps de broyage (Fig. 4.16). N varie de presque 1000 plans cristallographiques avant broyage à 28 plans après 48 h de broyage pour les poudres $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$. Par contre pour la poudre de chrome pur, N n'est égal qu'à 154 plans. D'autre part, il est bien connu que le chrome possède une énergie de fautes d'empilement très élevée, de l'ordre de 300 mJ/m^2 (Panin *et al.* 1969). En conséquence, la substitution d'atomes de cobalt d'énergie d'empilement très faible, $SFE = 25 \text{ mJ/m}^2$ (Smallman and Bishop 1999), aux atomes de chrome facilite la formation de défauts d'empilement d'où l'augmentation de la probabilité d'existence de ces défauts dans la structure cc du chrome au fur et à mesure que la teneur en cobalt augmente (Fig. 4.17). De même, le nombre de plans N entre deux défauts d'empilement diminue dans le réseau cc avec la concentration de cobalt (Fig. 4.18).

En général, les métaux purs de structure cubique centrée possèdent une énergie de fautes d'empilement élevée (Smallmann and Bishop 1999) de sorte que la dissociation des dislocations est limitée. Les défauts d'empilement, qui ne peuvent être créés que par le mouvement des dislocations partielles sont négligeables, voire absents dans ces métaux. Le tableau 4.2 rassemble les valeurs de l'énergie SFE de quelques métaux purs cristallisant dans la structure cubique centrée.

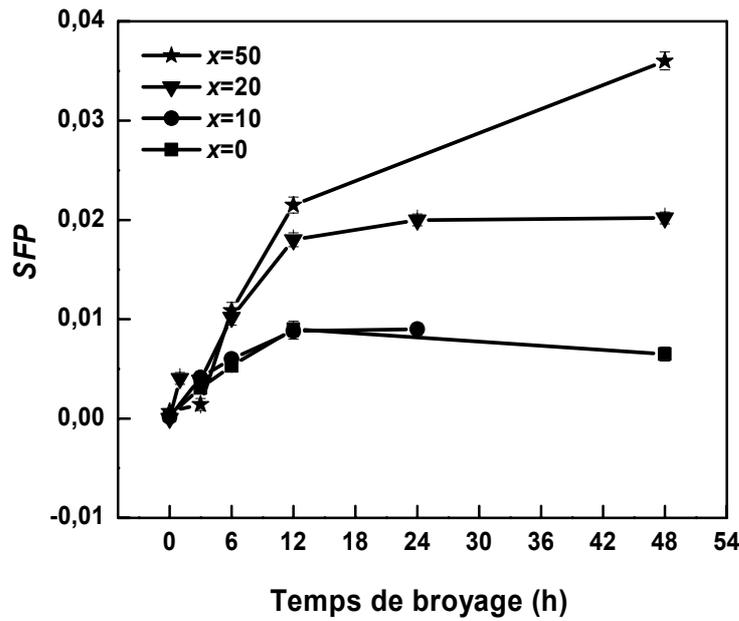


Figure 4.15 : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la densité des défauts d'empilement (SFP) dans la phase cc du chrome pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 0, 10, 20, 50$).

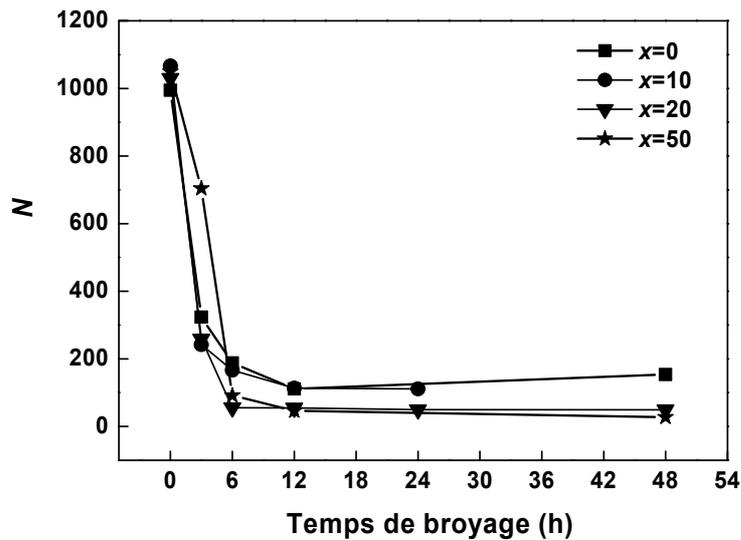


Figure 4.16 : Variation, avec le temps de broyage, du nombre de plans cristallographiques N entre deux défauts d'empilement dans la structure cc du chrome pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ (N est déduit de l'inverse SFP).

| Elément | SFE (mJ/m ²) |
|-----------|----------------------------|
| Molybdène | 300 |
| Tungstène | 300 |
| Fer | 150 |
| Vanadium | 100 |

Tableau 4.2 : Energie des défauts d'empilement de quelques métaux purs de structure cubique centrée (Panin et al. 1969).

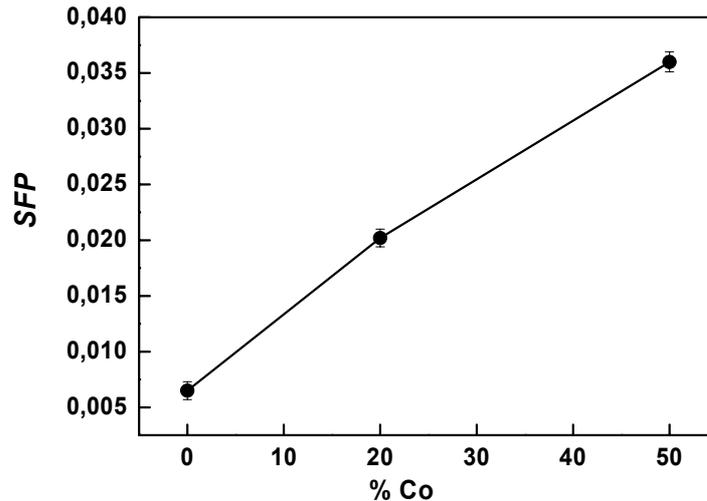


Figure 4.17: Variation de la densité des défauts d'empilement dans le chrome cc en fonction de la concentration de cobalt (temps de broyage = 48h).

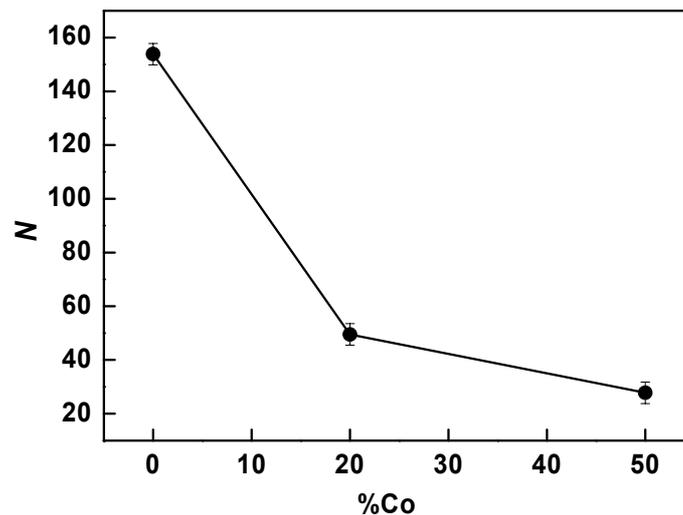


Figure 4.18 : Variation du nombre de plans cristallographiques N entre deux défauts d'empilement dans le chrome cc en fonction de la concentration du cobalt (Temps de broyage = 48h).

Il a été montré que la mise en solution solide, par broyage mécanique, du cobalt de structure hcp dans le cuivre d'énergie $SFE = 60 \text{ mJ/m}^2$ réduit l'énergie de fautes d'empilement et, par conséquent, augmente la densité des défauts d'empilement (Frank and Biancaniello 1995). Dans le cas d'alliages Ni-Co à grains ultrafins obtenus par torsion sous haute pression (HPT¹), SFE est estimée à environ 10 et 20 mJ/m^2 pour les deux alliages Ni-40Co et Ni-65Co, respectivement (Sun *et al.* 2009), le nickel pur possédant une énergie SFE élevée de l'ordre de 140 mJ/m^2 .

¹ High Pressure Torsion

Lors des déformations plastiques, la création de défauts d'empilement dans certains métaux et alliages possédant une énergie de fautes d'empilement SFE élevée est difficile, voire impossible. En revanche, l'addition à ces alliages, même en faible quantité, d'un élément possédant une énergie de fautes d'empilement faible augmente la densité des défauts d'empilement. Le maximum est atteint quand la structure cristalline de l'élément d'alliage est différente de celle de la matrice mère. Si la teneur de l'élément d'alliage est supérieure à la limite de solubilité, une précipitation d'une nouvelle phase possédant une structure différente peut avoir lieu. Ceci entraîne une distorsion du réseau induisant des fautes d'empilement. Ainsi, les essais mécaniques menés sur des alliages massifs de Cu-Zn montrent une diminution de l'énergie SFE du système avec le pourcentage de Zn, qui va de la valeur $SFE = 18 \text{ mJ/m}^2$ pour une teneur de 10% Zn à la valeur $SFE = 7 \text{ mJ/m}^2$ pour une teneur de 30% Zn (El-Danaf *et al.* 1999). Le cas contraire est observé pour les alliages massifs à base d'aluminium : Al-Zn, Al-Ge et Al-Cu (Karmakar *et al.* 2002) où la densité des défauts d'empilement reste faible quelque soit l'augmentation de la teneur des éléments d'alliage Zn, Ge et Cu. Ceci est dû à la valeur élevée de SFE de l'aluminium (200 mJ/m^2).

Dans le cas des poudres riches en cobalt ($\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ avec $x = 50, 80, 100$), l'évolution de SFP de la phase hcp du cobalt montre une augmentation avec le temps de broyage, contrairement à la structure cfc où on remarque une augmentation durant les 6 premières heures de broyage suivie d'une diminution puis une stabilisation vers les très faibles valeurs pour les longs temps de broyage (Fig. 4.19). Ces résultats expliquent la transformation inverse hcp \rightarrow cfc de la solution solide Co(Cr) enregistrée pour l'ensemble des poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 50, 80, 100$). Le nombre de plans cristallographiques entre les fautes d'empilement diminue avec le temps de broyage (Fig. 4.20). Pour la poudre de cobalt pur, le nombre N existant entre les défauts d'empilement après 48 h de broyage est de l'ordre de 44 et 7 plans pour les structures cfc et hcp respectivement. Des valeurs proches sont obtenues pour les deux autres compositions $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ et $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$, montrant ainsi la faible influence du chrome sur la création de fautes d'empilement. En moyenne, cette valeur est proche de celle obtenue pour le binaire nanocristallin Cu-90Co obtenu par broyage mécanique (Frank *et al.* 1995). Les valeurs de SFP des deux structures de cobalt dans les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ riches en cobalt restent élevées en comparaison avec celle de la structure cc du chrome dans les poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ riches en chrome.

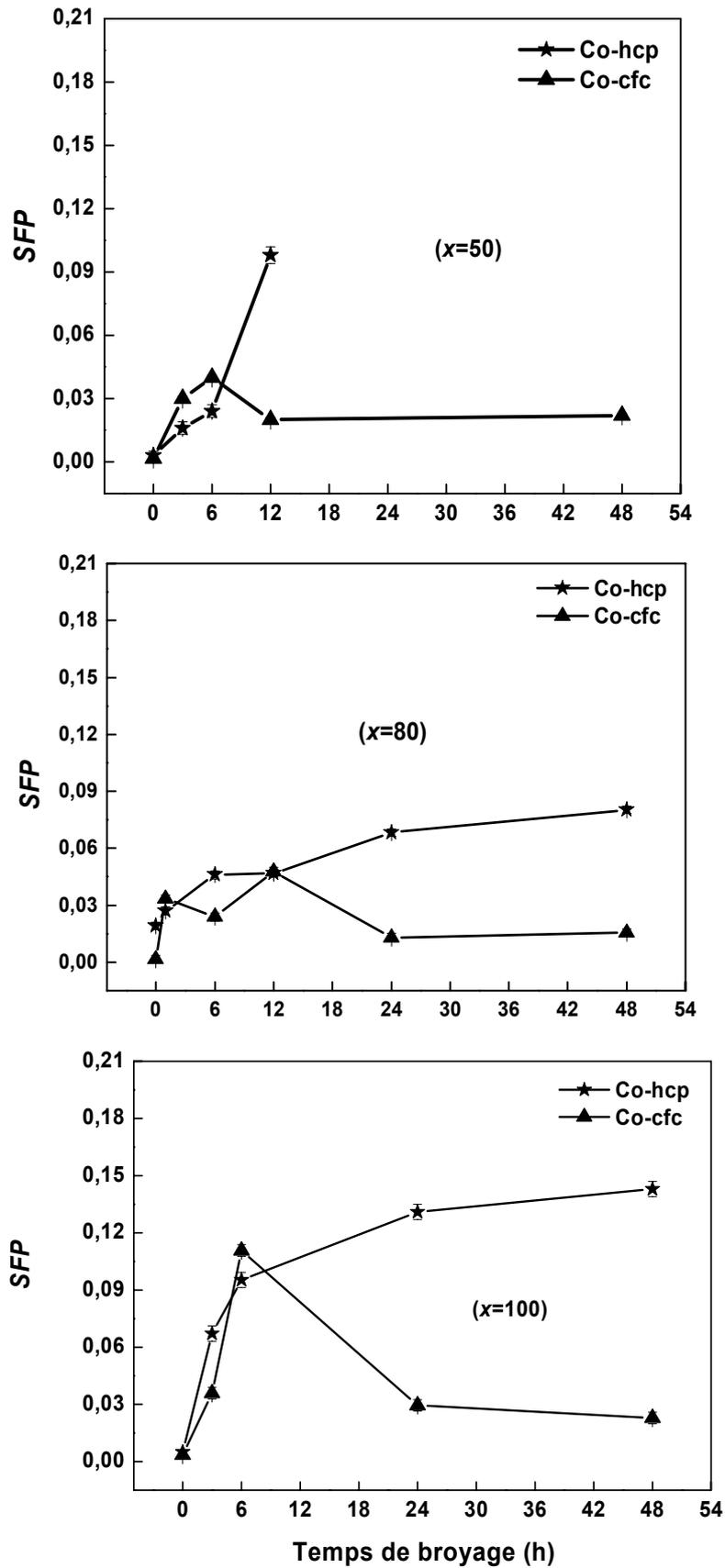


Figure 4.19 : Evolution, en fonction du temps de broyage de la densité des défauts d'empilement dans les phases hcp et cfc du cobalt, cas des poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$).

La plus grande valeur de SFP (0.143 ± 0.002) est obtenue après 48 h de broyage pour la poudre de cobalt pur, la taille des cristallites correspondante est $\langle L \rangle = 5 \pm 2$ nm. Malgré que l'intensité de broyage utilisée soit élevée ($\omega = 1000$ tr/min), la valeur de SFP est inférieure à celle reportée pour le cobalt pur nanocristallin obtenu par un broyage mécanique moins intensif ($\omega = 500$ tr/min) pour lequel la valeur SFP obtenue après 45 h de broyage, utilisant un rapport massique poudre/billes proche ($RPB = 1/10$), est de 0.20. La valeur de la taille des cristallites correspondante est de 10 nm (Sort *et al.* 2004, 2003). Cet effet est lié à la taille des cristallites. En effet, la création de défauts d'empilement dépend de beaucoup de facteurs, entre autres, la taille des cristallites (Rémy and Pineau 1978, El-Danaf *et al.* 1999, Meyers *et al.* 2001). D'après la loi de Hall-Petch, la production de défauts d'empilement dans des cristallites fines demande des déformations plastiques intenses. D'autre part, la création de ces défauts est intimement liée aux réactions de dislocations. Or, le mouvement de ces dernières est limité par la présence de barrières telles que les joints de grains qui deviennent prépondérants pour les longues durées de broyage. L'effet de la taille des grains sur la densité des défauts d'empilement a été observé dans les alliages massifs (Rémy and Pineau 1976, 1978, Meyers *et al.* 1995, 2001, El-Danaf *et al.* 1999). En effet, dans le cas de l'alliage 70Cu-30Zn de taille des grains de 250 μm , la valeur de SFP est élevée par rapport à celle obtenue pour une taille de 9 à 30 μm (El-Danaf *et al.* 1999). Dans le cas de l'alliage 35%Ni-35%Co-20%Cr-10%Mo, une absence de défauts d'empilement a été reportée pour une taille des grains de 1 μm (Rémy *et al.* 1976). Le même effet a été observé pour le cuivre compressé (Meyers *et al.* 2001).

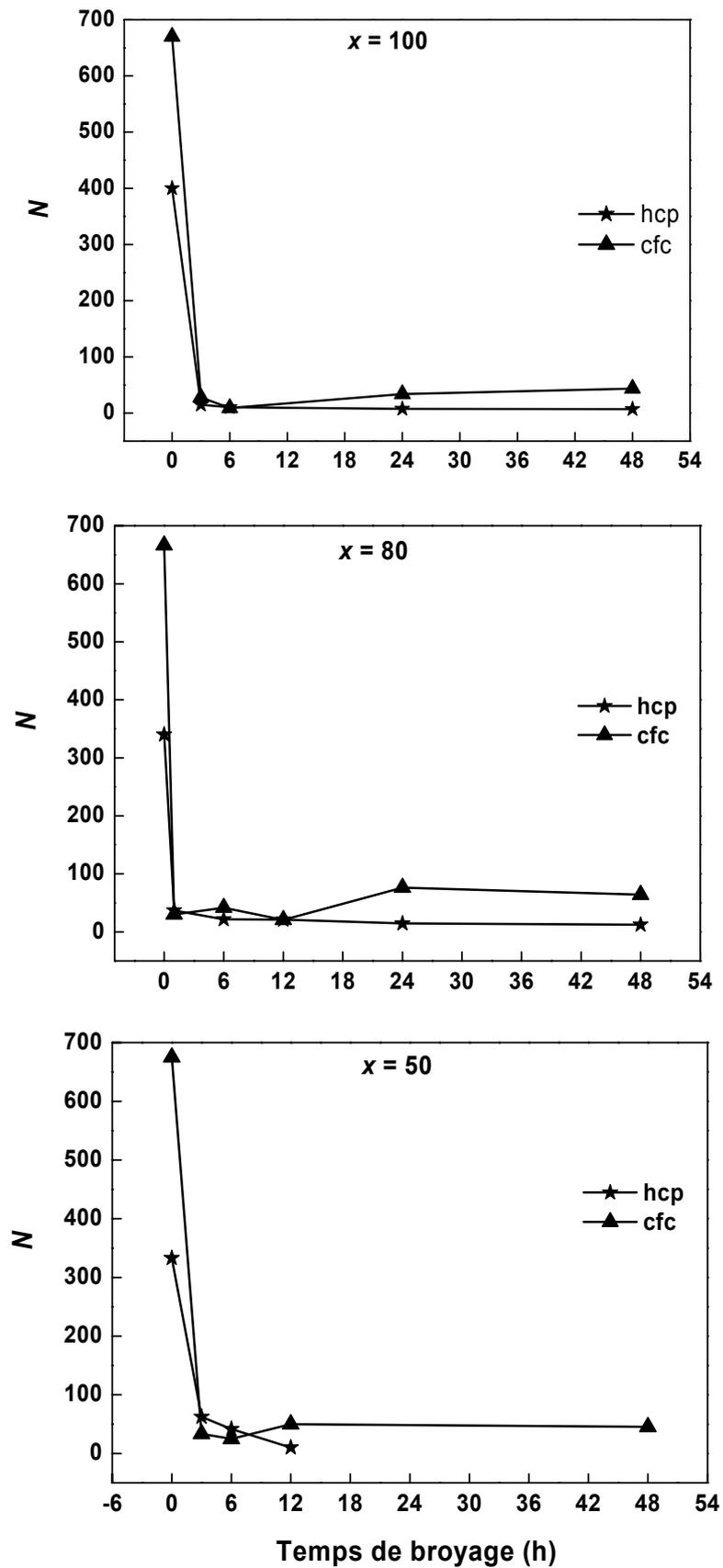


Figure 4.20 : Variation, avec le temps de broyage, du nombre de plans entre les défauts d'empilement dans les structures cfc et hcp du cobalt pour les poudres $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80, 100$).

Notons que pour tous les temps de broyage et pour tous les mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50, 80, 100$) obtenus, les défauts de macles β sont prédominants par rapport aux défauts de déformation (intrinsèques α' et extrinsèques α''). Le même comportement a été observé pour le cobalt nanocristallin obtenu par broyage mécanique (Cardellini *et al.* 1993, Sort *et al.* 2003). La prédominance des défauts de macles est probablement due, d'une part, au nombre limité de plans de glissement des structures cc, cfc et hcp et, d'autre part, à l'aspect aléatoire des contraintes subies lors des chocs. De plus, c'est par la formation de défauts de macle, en plus des bandes de cisaillement, que débute le processus d'affinement de la structure. Une description exhaustive de formations de macles dans les métaux de structure hcp a été reportée par Meyers (2001). Il a été montré théoriquement et expérimentalement que les contraintes produisant des défauts de déformations et de macles dépendent de la taille des cristallites. Quand la taille des cristallites est réduite, les contraintes nécessaires pour créer des défauts de macles augmentent rapidement par rapport aux contraintes responsables de la création des défauts de déformations (Meyers *et al.* 2001).

Toutefois, pour les essais mécaniques où la direction des contraintes appliquées est bien définie, l'effet contraire est observé. En effet, il a été montré dans le cas du Co-hcp massif, pour certaines valeurs de contraintes de cisaillement appliquées le long de l'axe c, qu'une annihilation partielle des défauts de macles est énergétiquement favorable (Minonishi *et al.* 1982), d'où une diminution de la densité des défauts de macles. De même, une présence négligeable de défauts de macles a été reportée dans le cas des alliages massifs Zr-Sn, Zr-Ti, Ti-Zr déformés à froid (Ghosh *et al.* 2006). Dans le cas du cobalt nanocristallin obtenue par broyage mécanique et subissant une torsion sous haute pression (HPT), la densité des défauts de déformations est supérieure à la densité des défauts de macles (Sort *et al.* 2003).

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution, en fonction du temps de broyage et de la composition chimique, des différents paramètres microstructuraux des poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50, 80, 100$), à savoir : les paramètres de maille, la taille moyenne des cristallites, le taux de microdéformations, la densité de dislocation et la densité des défauts d'empilement. L'augmentation, durant les premiers stades de broyage, des paramètres de maille est due aux effets conjugués des déformations induites par broyage et de la dissolution du soluté dans la matrice. La stabilisation des paramètres de maille pour les broyages prolongés est due à l'achèvement du mélange entre les deux éléments et à l'aboutissement à

un état de déformation stationnaire. D'autre part, le processus de broyage conduit à la diminution de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations et de la densité de dislocations. Les valeurs de ces dernières pour les alliages riches en cobalt sont supérieures à celles des alliages riches en chrome. Ceci est probablement dû à la grande aptitude du cobalt à la déformation. De même, la densité des défauts d'empilement augmente avec le temps de broyage avec des valeurs supérieures pour les mélanges riches en cobalt. Ceci est imputable à la faible énergie de formation des défauts d'empilement dans le cobalt (25 mJ/m^2) par rapport à celle du chrome (300 mJ/m^2). La dissolution du cobalt dans la matrice de chrome réduit l'énergie de formation des défauts d'empilement et augmente ainsi la densité de ces défauts. Toutefois, l'effet de la dissolution du chrome dans la matrice de cobalt sur la densité des défauts d'empilement est faible. En effet, la densité des défauts d'empilement pour les mélanges riches en cobalt augmente avec le temps de broyage. Par ailleurs, l'accumulation, avec le temps de broyage, des défauts d'empilement dans la structure hcp explique la transformation inverse hcp \rightarrow cfc de la solution solide Co(Cr) observée pour l'ensemble des poudres riches en cobalt.

Chapitre 5

Etude cinétique et stabilité thermique

Ce chapitre est consacré à l'étude cinétique des mélanges et à leur stabilité thermique. L'étude de la cinétique de dissolution de l'élément soluté dans la matrice nécessite l'évaluation du pourcentage des phases pour plusieurs temps de broyage. L'interdiffusion des deux éléments, chrome et cobalt, dans le mélange équiatomique a donné naissance à deux types de solutions solides, à savoir Cr(Co)-cc et Co(Cr)-cfc. Ceci rend difficile la distinction entre l'élément soluté et solvant. Cependant, pour le mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$, qui s'est amorphisé après 24h de broyage, nous n'avons pas assez de valeurs du pourcentage volumique du cobalt dissous dans le chrome. Pour cela, seule l'étude cinétique de formation des mélanges $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ est présentée.

5.1 Cinétique de formation des alliages $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$

La figure 5.1 montre l'évolution, en fonction du temps de broyage, de la fraction volumique transformée, f , du cobalt dans le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et du chrome dans le mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$. Dans le cas du premier mélange, l'évolution de la fraction transformée du cobalt est rapide durant les premières heures de broyage où elle atteint environ 80% vers 6 h de broyage, temps au delà duquel l'évolution de f est moins rapide. Après 24 h de broyage, f atteint 100%, indiquant l'achèvement de la réaction entre le chrome et le cobalt et la formation de la solution solide Cr(Co)-cc. Par contre, dans le cas de l'alliage $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$, la fraction transformée du Cr augmente de façon monotone mais moins rapide par rapport celle du Co dans l'alliage $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$. La fraction transformée après 6 h de broyage est de l'ordre de 40%. La dissolution complète du Cr dans le Co est réalisée au bout de 24 h de broyage.

D'après l'évolution des fractions transformées en fonction du temps de broyage, la cinétique de dissolution du Co dans le Cr est plus rapide par rapport à la dissolution du Cr dans le Co bien que le coefficient de diffusion du Co et du Cr dans le cas des alliages

conventionnels soient identiques (Mehrer *et al.* 1990). La différence de cinétique de formation des deux alliages doit être liée à la nature structurale des deux mélanges. La différence de cinétique de formation des mélanges est confirmée par l'évolution des vitesses de réaction en fonction du temps de broyage (Fig. 5.2). En effet, pour le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$, la vitesse de dissolution augmente rapidement au début du broyage et atteint un maximum $df/dt = 15.79\%/h$ après 1 h de broyage. Ensuite, elle diminue rapidement jusqu'à l'annulation après 24 h de broyage, temps d'achèvement de la dissolution du cobalt dans la matrice de chrome et la formation, par conséquent, de la solution solide $\text{Cr}(\text{Co})\text{-cc}$. En revanche, dans le cas du mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$, l'évolution de la vitesse de réaction est moins rapide. Elle atteint un maximum $df/dt = 6\%/h$ après 3 h de broyage, qui reste stationnaire jusqu'à 6 h de broyage, temps au-delà duquel elle diminue progressivement et s'annule après 24 h de broyage, temps de l'achèvement de la formation des solutions solides $\text{Co}(\text{Cr})$ de structures *cfc* et *hcp*.

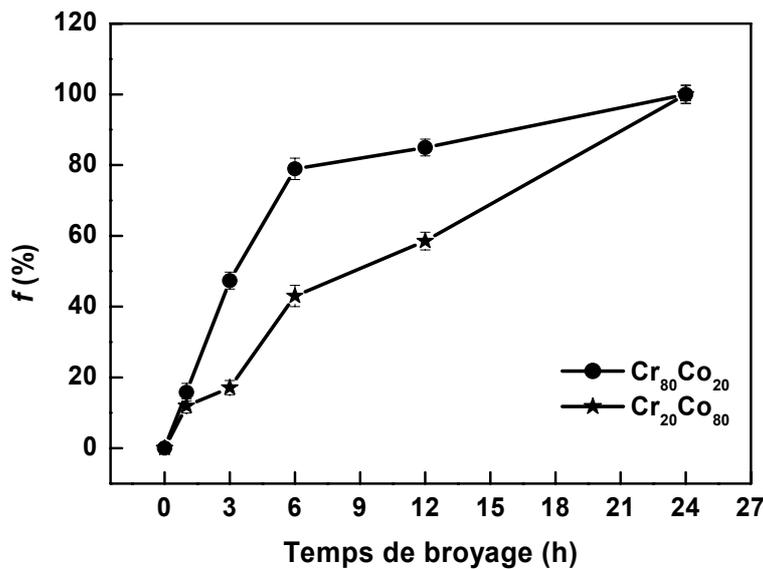


Figure 5.1 : Variation de la fraction volumique transformée, f , du cobalt dans le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et du chrome dans le mélange $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ en fonction du temps de broyage.

Les mécanismes gouvernant la cinétique de dissolution des atomes solutés dans la matrice peuvent être déterminés par l'ajustement de la courbe de l'évolution de la fraction volumique des atomes dissous avec le temps de broyage en utilisant le formalisme Johnson-Mehl (Johnson and Mehl 1939) et Avrami (Avrami 1939, 1940, 1941) (JMA) donné par l'expression :

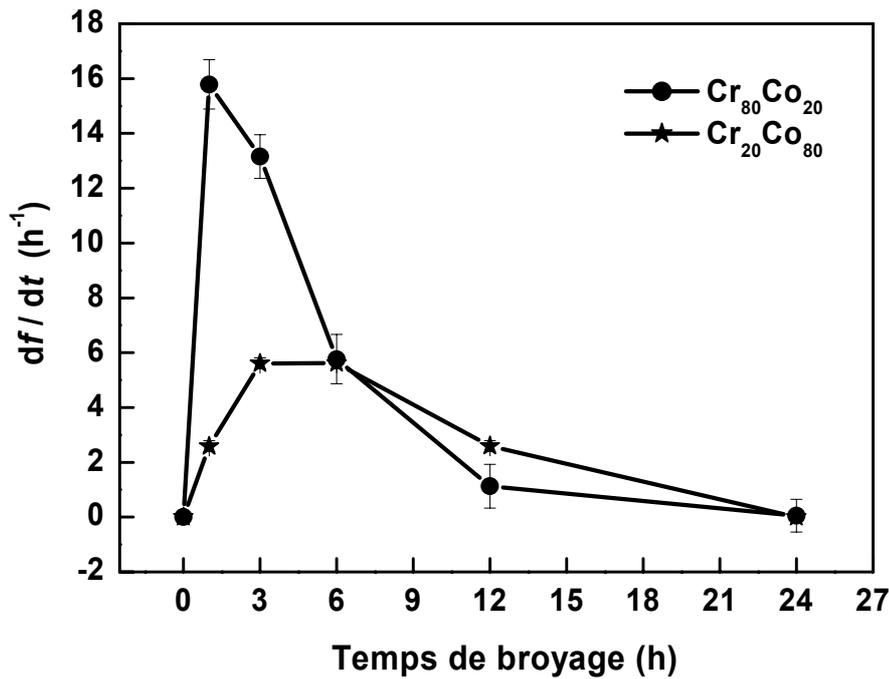


Figure 5.2 : Variation de la vitesse de transformation, df/dt , du cobalt dans le mélange $Cr_{80}Co_{20}$ et du chrome dans le mélange $Cr_{20}Co_{80}$ en fonction du temps de broyage.

$$f(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (5.1)$$

où f est la fraction des atomes dissous à l'instant t ; n est le coefficient d'Avrami décrivant la cinétique du processus de mélange, il dépend du mécanisme qui gouverne la transformation de phase ; k est la constante de vitesse de réaction. L'équation (5.1) peut se mettre aussi sous la forme :

$$\ln\{\ln[1/(1-f)]\} = \ln k + n \ln t \quad (5.2)$$

Les paramètres d'ordre de la cinétique (n et k) peuvent être obtenus par le tracé de $\ln\{\ln[1/(1-f)]\}$ en fonction de $\ln t$, où n est la pente de cette courbe et $\ln k$ est son intercepte. L'ajustement JMA de l'évolution de la fraction du chrome dissous dans la matrice de Co dans le cas du mélange $Cr_{20}Co_{80}$ donne des valeurs $n = 0.82 \pm 0.03$ et $k = 0.11 \pm 0.02$. Dans le cas du mélange $Cr_{80}Co_{20}$, l'ajustement JMA de la fraction transformée de Co donne des valeurs proches : $n = 1.02 \pm 0.01$ et $k = 0.19 \pm 0.02$ (Fig. 5.3).

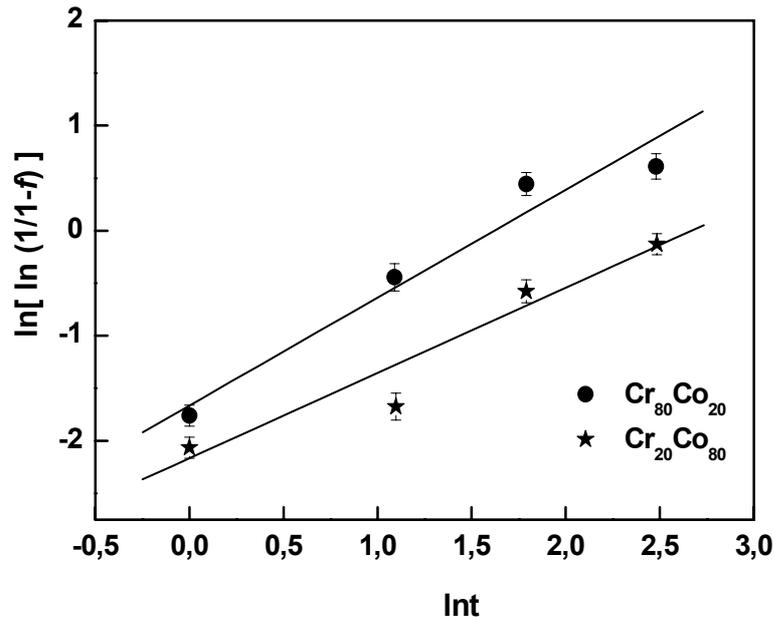


Figure 5.3 : Tracé de $\ln\{\ln[1/(1-f)]\}$ en fonction de $\ln t$ pour la dissolution du cobalt dans le mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$.

Les valeurs de n obtenues sont caractéristiques d'une transformation de phase régie par la diffusion aux interfaces. Elles sont inférieures à celles relatives aux processus de diffusion tridimensionnelle ($n > 2$) qui sont généralement activés thermiquement. En effet, durant le broyage mécanique les grains du mélange sont mis en contact à travers la création de nouvelles surfaces et interfaces suite à l'affinement de la taille des cristallites et l'introduction et la multiplication de défauts cristallins. Ainsi, les transformations de phase et leurs vitesses sont gouvernées par la quantité de défauts et par l'aire des interfaces introduites durant le broyage. Une valeur proche ($n = 0.7$) a été obtenue pour le mélange $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ nanocristallin obtenu par broyage mécanique. Elle a été attribuée à la ségrégation des atomes solutés dans les dislocations et les joints de grains (Lu et al 1994). Des valeurs similaires ont été aussi rapportées dans le système binaire Fe-Mo (Moumeni *et al.* 2006) et ternaire Fe-Co-Mo (Moumeni 2005) obtenus par broyage mécanique ; elles ont été attribuées à la diffusion interfaciale et à la ségrégation dans les dislocations.

5.2 Stabilité thermique

5.2.1 Stabilité thermique des poudres de Cr et de Co purs

La figure 5.4 montre l'évolution, en fonction du temps de broyage, des courbes DSC des poudres de chrome et de cobalt purs. Pour les deux poudres, les thermogrammes montrent

la présence de réactions exothermiques qui apparaissent sous forme de pics étalés. Ces réactions exothermiques varient pour chaque temps de broyage et présentent des amplitudes différentes. Pour le chrome pur, on distingue des réactions à basse température (vers 150°C) et des réactions à haute température (entre 400 et 600°C). Après 48 h de broyage, le thermogramme présente un large pic qui s'étale d'environ 250°C jusqu'à 600°C. Sur les thermogrammes de la poudre broyée de cobalt, on observe les mêmes types de réactions caractérisées par un ensemble de pics exothermiques qui s'étalent de 300 jusqu'à 600°C.

Ces pics exothermiques reflètent l'état désordonné des poudres induit par les déformations plastiques sévères et l'introduction de différents types de défauts. Les réactions exothermiques observées à basses températures correspondent à la relaxation de la structure par élimination des champs de contraintes provoqués par la présence de défauts cristallins. En effet, le traitement thermique des poudres fortement déformées facilite le mouvement et l'annihilation des défauts. Ainsi le matériau tend à minimiser son énergie interne par l'élimination des lacunes et des dislocations dans les joints de grains. La migration des lacunes nécessite moins d'énergie d'activation par rapport au mouvement de dislocations. De ce fait, les lacunes sont relaxées à des températures plus petites que celles de la relaxation des dislocations.

La relaxation structurale au niveau des joints grains est une autre contribution aux réactions exothermiques. En effet, lors du traitement thermique une relaxation structurale peut avoir lieu dans les joints de grains où les liaisons atomiques distordues sont restaurées en premier lieu. Ensuite, avec l'augmentation de la température de chauffage, un grossissement des grains prend place résultant en un arrangement énergiquement plus stable (Stern *et al.* 1995). Ainsi, la présence de plus d'un pic exothermique aux températures inférieures à 400°C peut être due à la relaxation de la structure. Quant aux pics étalés observés aux températures supérieures à 400°C, ils pourraient être dus au grossissement des grains nanométriques.

Ces réactions exothermiques caractérisées par la présence de multiples pics étalés sont généralement observées dans le cas de poudres nanocristallines obtenues par broyage mécanique, où la restauration de la microstructure se produit lors du traitement thermique par relaxation des champs de microcontraintes et par grossissement des grains. Le grossissement des grains se produit généralement à des températures supérieures à celles de la relaxation des microdéformations (Stern *et al.* 1995).

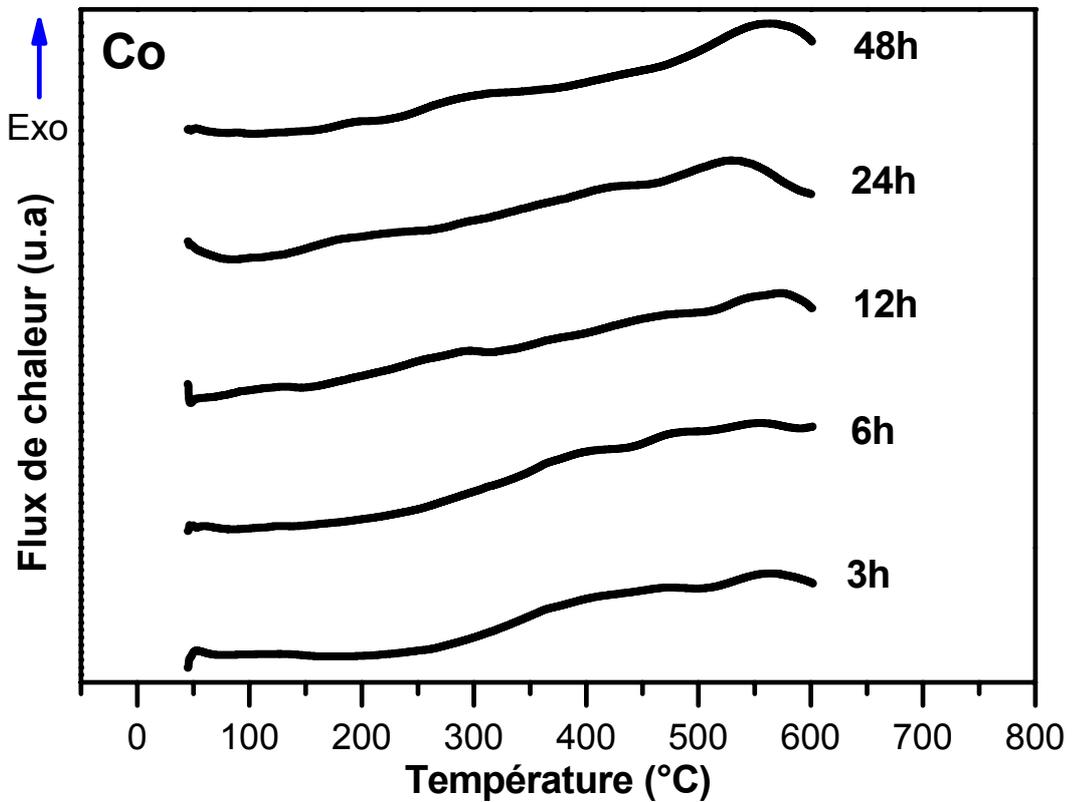
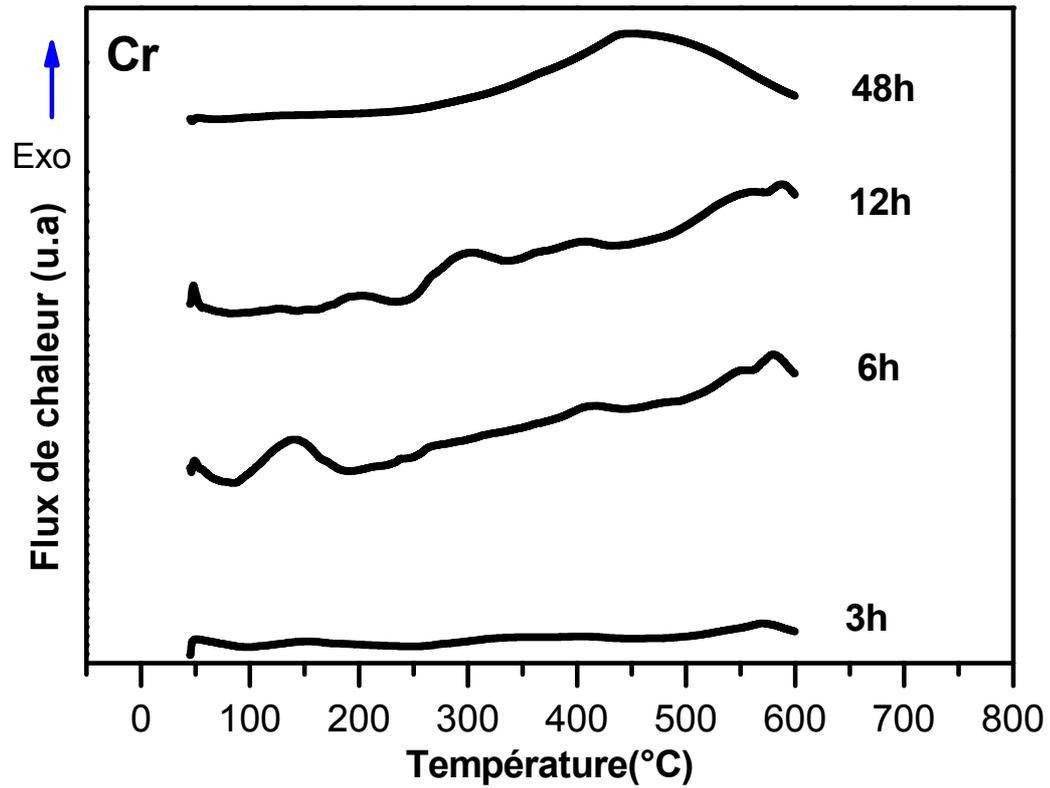


Figure 5.4 : Thermogrammes DSC des poudres de chrome et de cobalt purs broyés pour différents temps.

5.2.2 Stabilité thermique des mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 10, 20, 50, 80$)

Les figures 5.5 et 5.6 montrent l'évolution, en fonction du temps de broyage, des thermogrammes DSC des mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 10, 20, 50, 80$). Les courbes DSC des différents mélanges ont une allure similaire. On note la présence de pics exothermiques relatifs à la relaxation des microdéformations à des températures allant de 200 à 500°C en plus d'un pic étalé situé vers les températures supérieures (500°C) correspondant au grossissement des grains. Pour les longs temps de broyage, on constate la présence d'un fin pic superposé au pic relatif au grossissement des grains et ceci pour l'ensemble des poudres. Ce pic est typique de la cristallisation d'une phase amorphe. Il pourrait correspondre à la cristallisation des zones fortement désordonnées types amorphes. En effet, les résultats de la DRX révèlent le caractère désordonné des poudres broyées longtemps, notamment pour la poudre $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$ qui s'est amorphisée après 24h de broyage (Cf. Chapitre 3).

Notons enfin, la présence d'un pic exothermique aux alentours de 250°C qui pourrait correspondre à la formation de l'oxyde de cobalt spinelle Co_3O_4 lors du traitement thermique. Xie *et al.* (1999) ont rapporté la formation de cet oxyde à la température 260°C avec une enthalpie exothermique de 100.08 kJ/mol dans le cobalt amorphe chauffé sous air libre. En effet, l'analyse chimique EDX des poudres broyées montre la présence d'atomes d'oxygène. Le tableau 5.1 montre le pourcentage des éléments de chrome et de cobalt ainsi que le pourcentage des éléments de contamination à la fin du broyage pour l'ensemble des poudres.

| x | Cr | Co | Fe | O |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0 (48 h) | 86 ± 0.1 | - | 3 ± 0.2 | 8 ± 0.1 |
| 100 (48 h) | - | 95 ± 0.2 | 2 ± 0.1 | 3 ± 0.3 |
| 10 (24h) | 65 ± 0.6 | 10 ± 0.4 | 12 ± 0.7 | 13 ± 0.5 |
| 20 (48h) | 68 ± 0.8 | 14 ± 0.5 | 12 ± 0.5 | 6 ± 0.3 |
| 50 (48h) | 50 ± 0.2 | 41 ± 0.6 | 3 ± 0.1 | 6 ± 0.3 |
| 80 (48h) | 19 ± 0.3 | 75 ± 0.8 | 2 ± 0.3 | 4 ± 0.1 |

Tableau 5.1 : Résultats de l'analyse chimique des poudres $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ pour les longues durées de broyages.

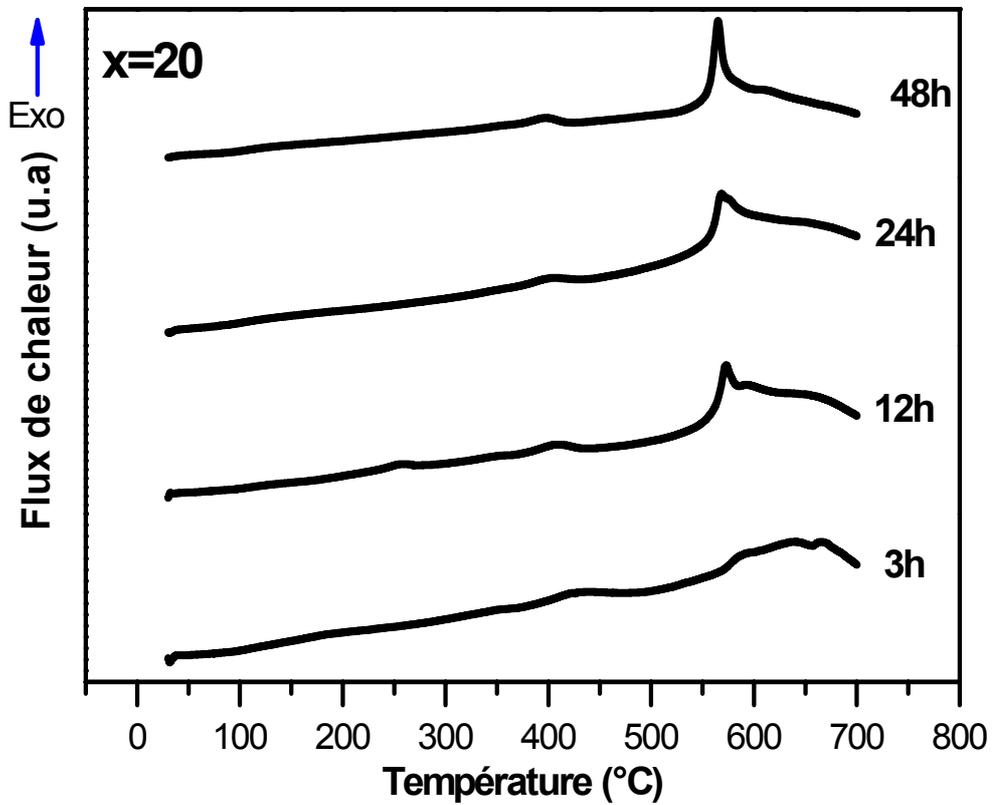
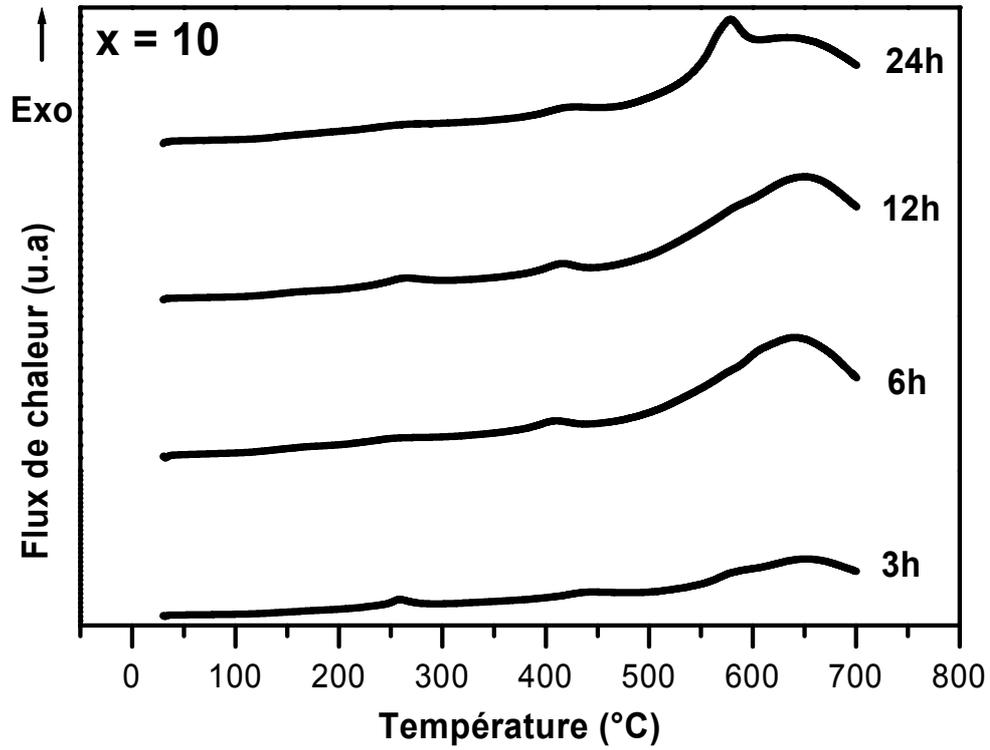


Figure 5.5 : Thermogrammes DSC des mélanges $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 10, 20$) broyés pour différents temps.

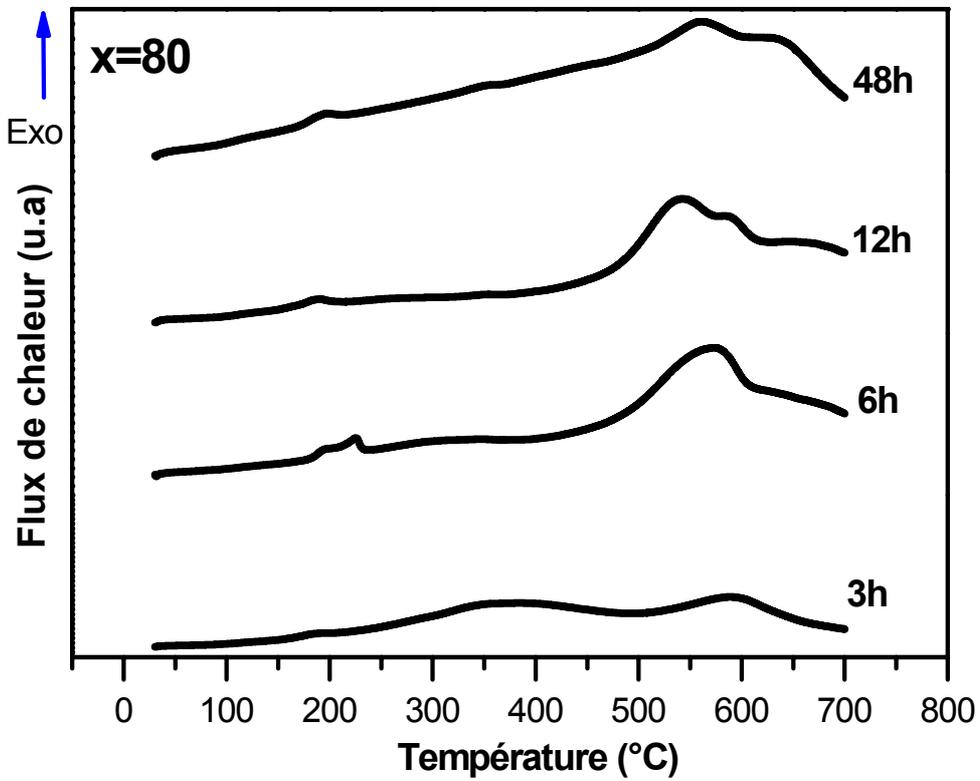
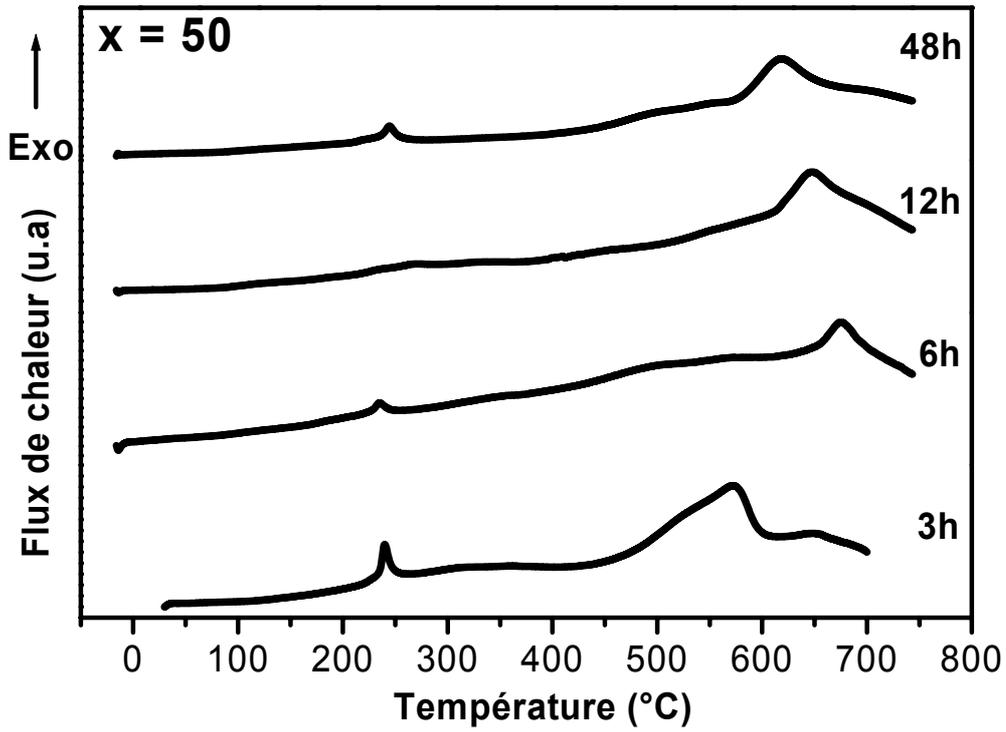


Figure 5.6 : Thermogrammes DSC des mélanges $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80$) broyés pour différents temps.

La présence d'atomes d'oxygène dans le mélange peut provenir de la poudre de départ (oxygène résiduel), de la contamination par l'atmosphère durant le broyage ou de l'adsorption d'oxygène lors de la manipulation de la poudre pour sa caractérisation. En effet, l'affinité des éléments nanocristallins avec l'oxygène est importante à cause de l'augmentation de l'aire des surfaces...

Le traitement thermique augmente la diffusivité d'atomes d'oxygène et, par conséquent, facilite la réaction d'oxygène avec les éléments de mélange et la formation d'oxydes. La formation des oxydes de cobalt dans un mélange Cr-Co lors d'un traitement thermique est plus probable que celle des oxydes de chrome en raison de la grande affinité du cobalt avec l'oxygène. Ceci est bien expliqué par la différence des énergies de formation des oxydes de chrome et des oxydes de cobalt. En effet, l'énergie libre de formation de l'oxyde spinelle Co_3O_4 est égale à $\Delta G = -49.68$ kCal et celle de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 $\Delta G = -156.743$ kCal (Escobedo Bocardo *et al.* 2006).

Pour vérifier l'état ultérieur des poudres broyées vis-à-vis d'un autre traitement thermique, les mélanges de poudres ont subi un deuxième chauffage dans le four DSC. Les figures 5.7 et 5.8 présentent les courbes DSC du premier et du deuxième chauffage des mélanges $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 10, 20, 50, 80$). Sur l'ensemble des thermogrammes, on remarque l'absence des réactions thermiques durant le deuxième chauffage des poudres broyées. Ceci suggère la stabilité thermique des poudres après le premier traitement thermique et que la relaxation des microdéformations et la minimisation de l'énergie interne ont eu lieu durant le premier chauffage.

Les résultats de l'analyse par DSC obtenus par Révész et Lendvai (1998) sur les métaux purs Fe, Cr et Co broyés dans un broyeur planétaire P7 ont montré une relaxation totale des microcontraintes et un grossissement partiel des grains durant le premier chauffage. Toutefois, des pics exothermiques moins prononcés correspondants au grossissement supplémentaire des grains ont été observés après le deuxième et le troisième chauffage.

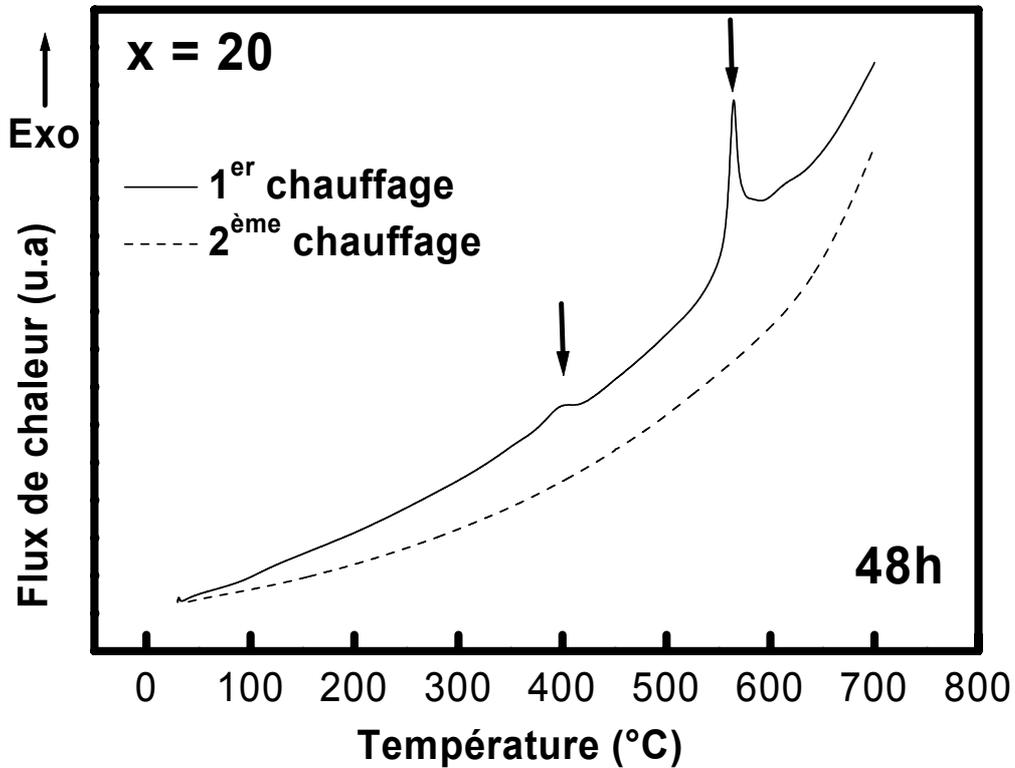
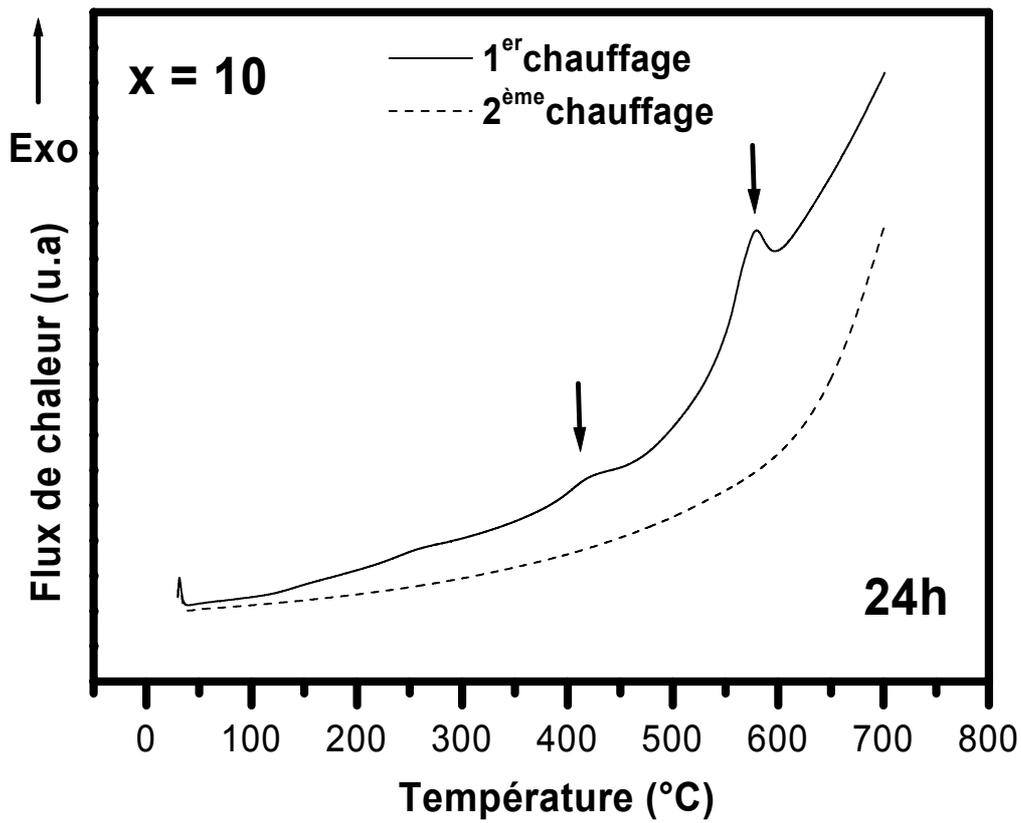


Figure 5.7 : Thermogrammes DSC du 1^{er} et 2^{ème} chauffage des mélanges $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 10, 20$).

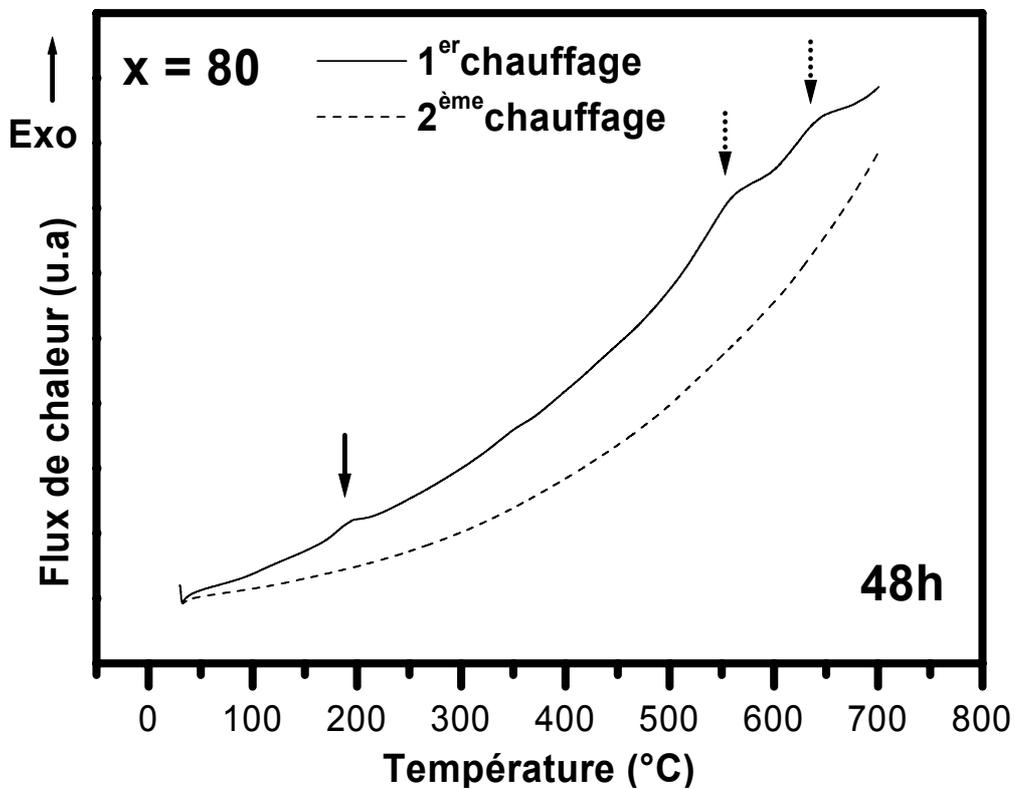
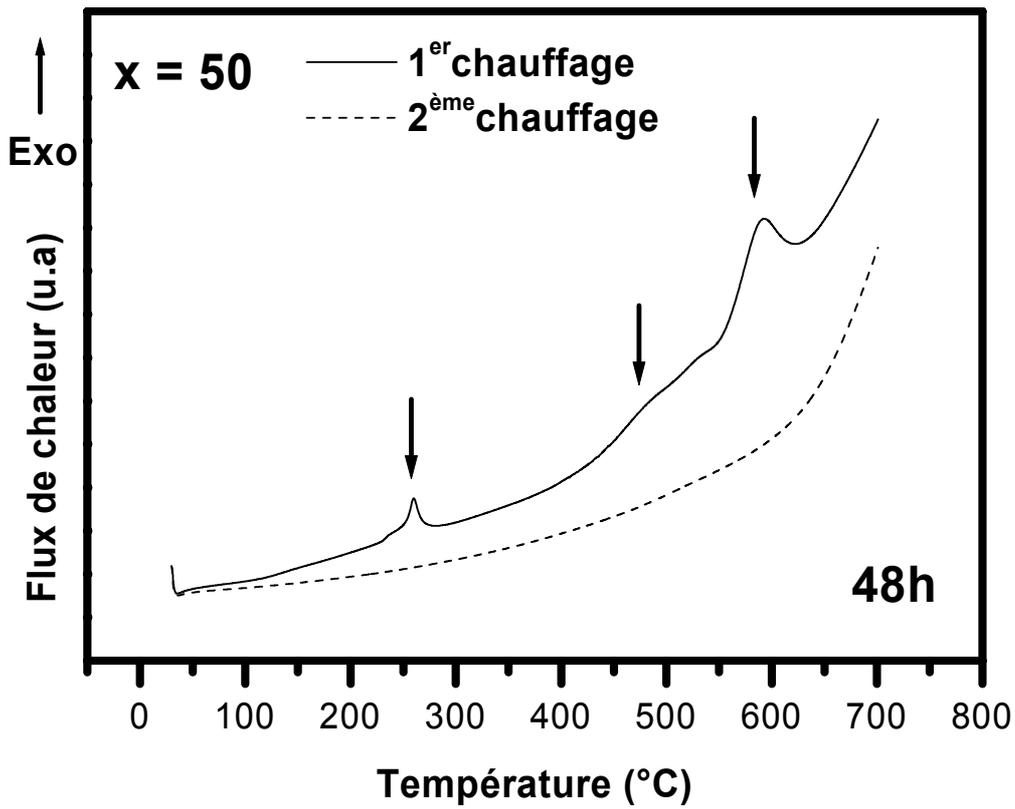


Figure 5.8 : Thermogrammes DSC du 1^{er} et 2^{ème} chauffage des mélanges $Cr_{100-x}Co_x$ ($x = 50, 80$).

Afin de vérifier le changement de la microstructure des poudres broyées après la caractérisation par DSC, nous avons réalisé des mesures DRX sur la poudre $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$ broyée pendant 24 h et traitée thermiquement sous atmosphère d'argon à la température 600°C , c'est-à-dire juste au dessus du 2^{ème} pic exothermique (Fig.5.9). Le diffractogramme RX montre des pics caractéristiques d'une structure cristalline moins déformée qui résulte de la relaxation de microdéformations et de la cristallisation de la structure type-amorphe. L'identification des pics de diffraction montre la coexistence de la phase Cr-cc, de l'oxyde Fe_3O_4 et de la phase tétragonale $\sigma\text{-CrCo}$. La phase $\sigma\text{-CrCo}$ tétragonale est une phase stable qui apparaît en général pour les compositions de Cr entre 50.5 et 63 mass % (Ishida and Nishizawa 1990). Cette phase a été observée dans les biomatériaux $\text{Co}_{61}\text{Cr}_{35}\text{Ti}_4$ traités à la température 400°C pendant 10 h et trempés dans l'eau (Matkovic *et al.* 2006). La même phase σ coexiste avec les phases Co-hcp et Co-cfc dans les alliages dentaires $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ produits par solidification directe (Karaali *et al.* 2005).

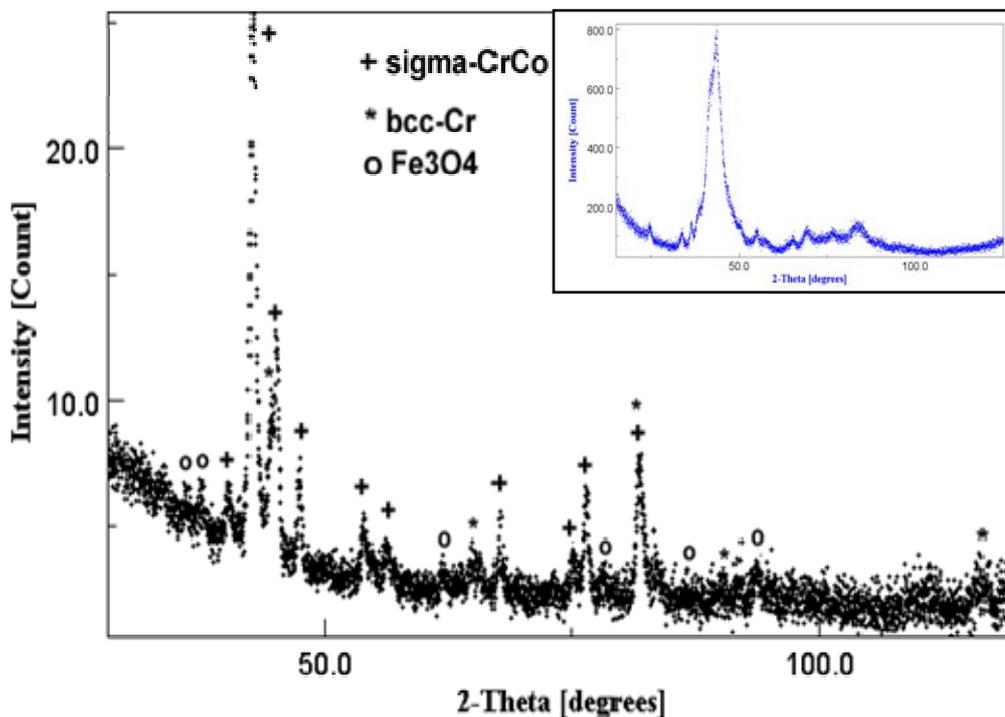


Figure 5.9 : Diffractogramme de rayons X de la poudre du mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$ broyé pendant 24 h et traitée thermiquement à la température 600°C (inset: spectre DRX de la poudre $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$ broyé pendant 24h).

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cinétique de formation des mélanges $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$ ainsi que la stabilité thermique de toutes les poudres broyées. L'étude de la fraction volumique du soluté et de la vitesse de dissolution en fonction du temps de broyage montre une réaction rapide du Co dans le Cr par rapport à celle du Cr dans le Co. Les paramètres cinétiques (n et k) obtenus de l'ajustement de la fraction volumique transformée par le formalisme JMA correspondent à des mécanismes de diffusion dans les défauts cristallins.

Les mesures DSC des poudres broyées ont montré la présence de différentes réactions exothermiques qui correspondent à la relaxation des microcontraintes, au grossissement des grains et à la cristallisation des parties désordonnées. Des réactions d'oxydation ont été aussi observées pour certaines poudres ($\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80}$). Les traitements DSC ultérieurs ont montré la stabilité thermique des poudres.

Conclusion générale

Le but de cette thèse est l'élaboration par broyage mécanique d'alliages nanostructurés $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 10, 20, 50, 80, 100$) et l'étude de leurs propriétés microstructurales en fonction des conditions de broyage et de la composition chimique. La caractérisation des poudres obtenues a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), par diffraction de rayons X (DRX) et par analyse calorimétrique différentielle (DSC). L'affinement Rietveld des spectres DRX nous a permis de déterminer les différents paramètres de maille des phases formées au cours du broyage ainsi que leurs pourcentages volumiques, la taille des cristallites, le taux des microdéformations et la densité des défauts cristallins (dislocations et défauts d'empilement).

L'étude de la variation morphologique des poudres, par MEB, au cours du broyage a révélé une tendance différente pour les poudres riches en cobalt et les poudres riches en chrome. Pour les mélanges riches en cobalt, l'effet de soudure est dominant tandis que, pour les mélanges riches en chrome, la tendance à la fracture l'emporte. Ceci est bien évidemment lié au comportement mécanique des poudres de cobalt et de chrome.

L'analyse par DRX montre le caractère nanocristallin et désordonné de la structure de l'ensemble des poudres broyées. Pour la poudre de chrome pur, aucune transformation de phase n'a été révélée. Par contre, l'analyse DRX de la poudre de cobalt pur montre une transformation allotropique $\text{cfc} \rightarrow \text{hcp}$ au début du broyage suivie d'une transformation inverse $\text{hcp} \rightarrow \text{cfc}$ pour les broyages prolongés. Cette transformation inverse a été aussi observée pour les alliages riches en cobalt. L'accumulation de défauts d'empilement dans la structure hcp en est la principale cause. L'affinement Rietveld des spectres de DRX des mélanges montre la formation de différentes solutions solides selon le mélange de départ :

- Une solution solide Cr(Co)-cc est formée après 12 h de broyage du mélange $\text{Cr}_{90}\text{Co}_{10}$. Cependant, une structure fortement désordonnée de type-amorphe est obtenue après 24 h de broyage. Cette amorphisation est due à la contamination de la poudre par l'atmosphère et les outils de broyage.
- Une solution solide Cr(Co)-cc est obtenue après 24 h de broyage du mélange $\text{Cr}_{80}\text{Co}_{20}$.
- Pour le mélange équiatomique $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{50}$ broyé pendant 48 h, deux solutions solides Co(Cr)-cfc et Cr(Co)-cc sont formées.

- Deux solutions solides de Co(Cr) de structures cfc et hcp sont formées après 24 h de broyage du mélange Cr₂₀Co₈₀.

La détermination des paramètres microstructuraux montre que les compositions riches en cobalt sont caractérisées par un taux de microdéformations et une densité de défauts élevés par rapport aux compositions riches en chrome. L'évolution de la densité des défauts d'empilement *SFP* avec le temps de broyage montre que la mise en solution solide du cobalt dans la matrice de chrome favorise la formation de défauts d'empilement dans la structure mais leur densité reste inférieure à celles du cobalt et ses alliages. Ceci est dû à la faible valeur de l'énergie de formation des défauts d'empilement *SFE* du cobalt. Par ailleurs, dans le cas des compositions riches en cobalt, les défauts d'empilement dans la structure hcp deviennent importants avec le temps de broyage par comparaison avec la structure cfc ce qui favorise la transformation inverse hcp → cfc.

L'évolution de la fraction transformée du soluté dans la matrice et de la vitesse de formation des mélanges Cr₈₀Co₂₀ et Cr₂₀Co₈₀ montre une cinétique rapide de dissolution du cobalt dans le chrome en comparaison avec celle du chrome dans le cobalt. Les faibles valeurs des paramètres cinétiques *n* et *k* obtenues pour les deux alliages sont attribuables à des transformations de phases régies par la diffusion à travers les interfaces et par la ségrégation aux dislocations.

L'état désordonné des poudres est aussi révélé par les mesures DSC qui montrent la présence de différents pics exothermiques. Des pics étalés, relatifs à la relaxation de la structure et au grossissement des grains, sont observés à des températures variant entre 200°C et 700°C. Pour des broyages prolongés, la cristallisation des parties désordonnées est montrée. Cependant, après une deuxième mesure DSC, les poudres broyées sont devenues stables et aucune réaction thermique n'a été détectée. Notons, enfin, que des réactions d'oxydation ont eu lieu au cours du broyage et pendant la caractérisation des poudres.

Dans le but d'approfondir cette étude, nous envisageons d'utiliser une technique de sonde locale, telle que la résonance magnétique nucléaire du cobalt (RMN), pour caractériser l'environnement local du cobalt et suivre la formation des mélanges à l'échelle atomique. En outre, l'étude des propriétés mécaniques des alliages Cr-Co nanostructurés obtenus par broyage mécanique sera certainement utile pour expliquer le comportement mécanique des poudres au cours du broyage et l'effet de la composition sur la création des différents types de défauts.

Références

A

Albrecht M, Maret M, Köhler J, Gilles B, Poinsot R, Hazemann J L, Tonnerre J M, Teodorescu C, and Bucher E, *Ferromagnetic hcp chromium in Cr/Ru(0001) superlattices*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 5344.

Alleg S, Bentayeb F-Z, Bensalem R, Djebbari C, Bessais L, and Grenèche J M, *Effect of the milling conditions on the formation of nanostructured Fe-Co powders*, Phys. Status Solidi A **205** (2008) 1641.

Aning A O, Wang Z, and Courtney T H, *Tungsten solution kinetics and amorphization of nickel in mechanically alloyed Ni-W alloys*, Acta. Metall. Mater. **41** (1993) 165.

Avrami M, *Kinetics of phase change. I. General theory*, J. Chem. Phys. **7** (1939) 1103.

Avrami M, *Kinetics of phase change. II. Transformation time relations for random distribution of nuclei*, J. Chem. Phys. **8** (1940) 212.

Avrami M, *Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure*, J. Chem. Phys. **9** (1941) 177.

B

Bakker H, Zhou G F, and Yang H, *Prediction of Phase Transformations in Intermetallic Compounds Induced by Milling*, Mat. Sci. For. **47** (1994) 179.

Bakker H, Di L M, and Lo Cascio D M R, *Mechanical Attrition of Intermetallic Compounds*, Solid State Phenom. **23-24** (1992) 253.

Benjamin J S, *Powder metallurgical products*, British Patent I (1972) 298.

Bensebaa N, Thèse de doctorat, Université de Annaba (2005) Algérie.

Bensebaa N, Alleg S, and Grenèche J M, *Phase transformations of mechanically alloyed Fe-Cr-P-C powder*, J. Alloy. Comps. **393** (2005) 194.

Bentayeb F Z, Thèse de doctorat, Université de Annaba (2005) Algérie.

Bentayeb F Z, Alleg S, and Grenèche J M, *Structural and microstructural study of Fe-31Cr-12Co mixture prepared by ball milling*, J. Alloys Comp. **434** (2007) 477.

Bentayeb F Z, Alleg S, Bouzabata B, and Grenèche J M, *Study of alloying mechanisms of ball milled Fe-Cr and Fe-Cr-Co powders*, J. Magn. Magn. Mater. **288** (2005) 282.

C

Caglioti G, Paoletti A, and Ricci F P, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*, Nucl. Inst. **3** (1958) 223.

Cardellini F, and Mazzone G, *Thermal and structural study of the hcp-to-fcc transformation in cobalt*, Philosophical Magazine **A 67** (1993) 1289.

Cho Y S, and Koch C C, *Mechanical milling of ordered intermetallic compounds : the role of defects in amorphization*, J. Alloy. Comp. **194** (1993) 287.

Christian J W, *The theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon (2002).

Christian J W and Swann PR, *Alloying behaviour and effects in concentrated solid solutions*, ed. Massalski, New York (1965) 105.

Cui B Z, Sun X K, Xiong L Y, Liu W, Geng D Y, Yang Z Q, and Zhang Z D, *Relation between structure and magnetic properties of $Nd_2(Fe, Co, Mo)_{14}B/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets*, J. Alloy. Comp. **340** (2002) 242.

D

Di L M, Bakker H, and de Boer F R, *Atomic disorder induced by mechanical milling in the intermetallic compound CoAl*, Physica B. **182** (1992) 91.

Di L M, Bakker H, Tamminga Y, and Boer F R, *Mechanical attrition and magnetic properties of CsCl-structure Co-Ga*, Phys. Rev. **B 44** (1991)2444.

Djebbari C, Alleg S, and Grenèche J M, *Effect of aluminium addition on the structural properties of nanostructured $Fe_{50}Co_{50}$ alloy*, Nucl. Instr. **B 268** (2010) 306.

E

Eckert J, Holzer J C, Krill III CE, and Johnson W L, *Mechanically driving alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe-Cu powder*, J. App. Phys. **73** (1993) 2794.

Eckert J, Shulz L, and Urban K, *Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys*, J. Less-common Metals **166** (1990) 293.

Edward O S, Lipson H, and Wilson AJC, *The structure of cobalt*, Nature **148** (1941) 165.

El-Danaf E, Kalidindi S R, and Doherty R D, *Influence of grain size and stacking-fault energy on deformation twinning in FCC metals*, Metall. Mater. Trans. A **30** (1999) 1223.

Escobedo Bocardo J C, Ortiz Cuellar J C, Almanza Robles J M, Cortes hernandes D A, and Escobedo Bocardo M A, *Interacciones Molde-Hidroxiapatita durante el vaciado de una aliacion base cobalto biocompatible*, Revista Mexicana de energia quimica **5** (2006)11.

F

Fadeeva V I, Leonov A V, Szewczak E, and Matyja H, *Structural defect and thermal stability of Ti(Al) solid solution obtained by mechanical alloying*, Mater. Sci. Eng. A **242** (1998) 230.

Fecht H J, *Nanophase materials*, eds. Hadjipanayis G.C. and Siegel R. W., Kluwer Academic Publishers, (1994) 125.

Fecht H J, Hellstern E, Fu Z, and Johnson, *Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling* Metall. Trans. **21A** (1990) 2333.

Fenineche N E, El Kedim O, and Gaffet E, *Magnetic Properties Study Of Nanocrystalline Cobalt and Cobalt-Based Alloys*, J. Met. Nano. Mat. **7** (2000) 41.

Fnidiki A, Lemoine C, and Teillet J, *Properties of mechanically alloyed Fe_{100-x}Cr_x powder mixtures: Mössbauer study*, Physica B **357** (2005) 319.

Frank W G, and Biancaniello F S, *Stacking faults and crystallite size in mechanically alloyed Cu-Co*, Nano. Struc. Mater. **6** (1995) 429.

G

Gente C, Oehring M, and Borman R, *Formation of thermodynamique unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying*, Phys. Rev. **B 48** (1993) 13244.

Ghosh G, Chatopadhyay S K, Meikap A K, and Chatterjee S K, *Microstructural study on variation of defect parameters in Zr-Sn alloys and their transition with interchange of solvent and solute in Zr-Ti and Ti-Zr alloy systems by modified Rietveld method and Warren-Averbach method*, Bull. Mater. Sci. **29** (2006) 385.

Gleiter H, *Nanostructured Materials : State of the art and perspectives*, Nano. Struct. Mater. **6** (1995) 3.

Gleiter H, *Nanocrystalline materials*, Prog. Mater. **33** (1989) 223.

Guérault H, and Grenèche J M, *Microstructural modelling of nanostructured fluoride powders prepared by mechanical milling*, J. Phys. Condens. Matter. **12** (2000) 4791.

Guglya A G, Marchenko I G, Malykhin D G, and Neklyudov I M, *Production of Cr-N films by ion beam-assisted deposition technology: experiment and computer simulation*, Surf. Coat. Technol. **163-164** (2003) 286.

Guo G Y, and Wang H H, *Calculated elastic constants and electronic and magnetic properties of bcc, fcc and hcp crystals and thin films*, Phys. Rev. B **62** (2000) 5136.

H

Hahn H, Logas J, and Averbach R S, *Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂*, J. Mater. Res. **5** (1990) 609.

Hall E O, *The deformation and ageing of mild steel: II characteristics of the Lüders deformation*, Proc. phys. Soc. London Sect. **B64** (1951) 747

He J, Chung H, Liao X, Zhu Y T, and Lavernia E J, *Mechanical milling-induced deformation twinning in fcc materials with high stacking fault energy*, Metal & Mater. Trans. **A 34** (2003) 712.

Hellstern E, Fecht H J, Fu Z, and Johnson W L, *Stability of CsCl-type intermetallic compounds under ball milling*, J. Mater. Res. **4** (1989) 1292.

Horvath J, *Diffusion in nanocrystalline materials*, Defect and Diffusion Forum, **66-69** (1990) 207.

Houska C R, Averbach B L and Cohen M, *The cobalt transformation*, Acta Metall. **8** (1960) 81.

Huang J Y, Wu Y K, and Ye H Q, *Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling*, Acta. Mat. **44** (1996) 1201.

Huang J Y, Wu Y K, Ye H Q, and Lu K, *Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling*, NanoStruct. Mater. **6** (1995) 723.

Hume-Rothery W, and Raynor G.V, *The structure of metals and alloys*, Institute of Metals. Monograph and report series I (1962) Oxford.

I, J

Ishida K, and Nishizawa T, *The Co-Cr (Cobalt-Chromium) system*, Bull. Alloy Phase Diagrams **11** (1990) 357.

Johnson W A, and Mehl R F, *Reaction kinetics in process of nucleation and growth*, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. **135** (1939) 135.

Jouffrey B, Daniel A, and Escaig B, *Intersection de défauts d'empilement*. J. Phys. **C3** (1966) 114.

K

Kapoor K, Lahiri D, Batra I S, Rao S V R, and Sanyal T, *X-ray diffraction line profile analysis for defect study in Cu-1 wt. % Cr-0.1 wt. % Zr alloy*, Mater. Caract **54** (2005) 131.

Karaali A, Mirouh K, Hamamda S, and Guiraldenq P, *Microstructural study of tungsten influence on Co-Cr alloys*, Mater. Sci. Eng. **A 390** (2005) 255.

Karch I, Birringer R, and Gleiter H, *Ceramics ductile at low temperature*, Nature. **330** (1987) 556.

Karmakar G, Sen R, Chatopadhyay S K, Meikap A K, and Chatterjee S K, *Effect of alloying with zinc on SFE of aluminum by study of lattice imperfection in cold worked Al-Zn alloys*, Bull. Mater. Sci. **25** (2002) 315.

Koch C C, *Top down-synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods*, Rev. Adv. Mater. Sci. **5** (2003) 91.

Koch C C, *Material Science and technology. A comprehensive Treatment*, Vol **15** (édité par R.W. Cahn), VCH, Weinheim, Germany (1991)193.

Koch C C, Cauvin O B, MacKamey G, and Scrabrough J O, *Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying*, App. Phys. Lett. **43** (1983) 1017.

Koyano T, Takizawa T, Fukunaga T, and Mizutani U, *Mechanical alloying process of Fe-Cr powders studied by magnetic measurements*, J. Appl. Phys. **73** (1993) 429.

Krill C E, Merzoug F, Krauss W, and Birringer R, *Magnetic properties of nanocrystalline Gd and W/Gd*, Nano. Struct. Mater. **9** (1997) 455.

Kuhr C, *Magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-TM-C powder (TM = Ta, Hf, W, Mo, Nb, Zr, and Ti)*, J. Magn. Magn. Mater. 157-158 (1996) 235.

L

- Lee P Y, and Koch C C, *The formation and thermal stability of amorphous Ni-Nb alloy powder synthesized by mechanical alloying*, Non-Cryst. Sol. **94** (1987) 88.
- Lemoine C, Fnidiki A, Lemarchand D, Teillet J, *Mössbauer and TEM study of Fe-Cr powders elaborated by mechanical alloying*, J. Mag. Mag. Mat., **203** (1999) 184.
- Li J C, Liu W, and Jiang Q, *Bi-phase transition diagrams of metallic thin multilayers*, Acta Mater. **53** (2005) 1067.
- Liu X D, Lu K, Ding B Z, and Hu Z Q, *Investigation of the lattice structure of nanophases in Fe-Cu-Si-B alloys*, Nano. Struct. Mater. **2** (1993) 581.
- Liu X D, Zhang H Y, Lu K, and Hu Z Q, J. Phys. **C6** (1994).
- Liu P, Gao Z M, Wang Y M, and Lei J, *X-ray structure analysis on the particle of metal ultra-fine powder nickel*, Materials and Design. **19** (1998) 169.
- Louidi S, Bentayeb F Z, Suñol J J, and Escoda L, *Formation study of the ball-milled Cr₂₀Co₈₀ alloy*, J. Alloys Comp. **493** (2010a) 110.
- Louidi S, Bentayeb F Z, Tebib W, Suñol J J, Mercier A M, and Grenèche J M, *Amorphisation of Cr-10Co mixture by mechanical alloying*, J. Non-Crystalline Solids. **356** (2010b) 1052.
- Lu F, and Wei S L, J. Chinese Ceramic Soc. **19** (1991) 19.
- Lu K, Luck R, and Perdel B, *The temperature vs time transformation (T-T-T) diagram for a transition from the amorphous to the nanocrystalline state*, Acta Metall. Mater. **42** (1994) 2303.
- Lu L, and Lai M O, *Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying*, Materials & Design. **16** (1995) 33.
- Lu L, Lai M O, and Zhang S, *Diffusion in mechanical alloying*, J. Materials Process Techno. **67** (1997) 100.
- Lutterotti L, *Maud: a Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration*, Acta Cryst. **A56** (Supplement) (2000a) 54.
- Lutterotti L, Campostrini R, Di Maggio R, and Gialanella S, *Microstructural characterisation of amorphous and nanocrystalline structures through diffraction methods*, J. Met. Nano. Mater. **8** (2000b) 657.
- Lutterotti L, *Instrumental Broadening Determination*, MAUD Tutorial (2006).

Lutterotti L, and Gialanella S, *X-ray diffraction characterization of heavily deformed metallic specimens*, Acta. Metal. **46** (1998a) 101.

Lutterotti L, Ceccato R, Dal Mashio, and Pagani R E, *Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by Rietveld method*, Mater. Sci. Forum. **278-281** (1998b) 87.

M

Matkovic T, Slokar L, and Matkovic P, *Structure and properties of biomedical Co-Cr-Ti alloys*, J. Alloys Comp. **407** (2006) 294.

Makinson J D, Lee J S, Magner S H, De Angelis R J, Weins W N, and Hieronymus A S, *X-ray diffraction signatures of defects in nanocrystalline materials*, JCPDS-International Centre for Diffraction Data. **42** (2000) 407.

Mehrer H, *Diffusion in solid metals and alloys*, Springer-Verlag (1990).

Meyers M A, Andrade U R, and Chokski. A. H, *The effect of grain size on the high-strain, high-strain-rate behavior of copper* Metall. Mater. Trans. A. **26** (1995) 2881.

Meyers M A, Vöhringer O, and Lubarda V A, *The onset of twinning in metals: a constitutive description*, Acta. Mater. **49** (2001) 4025.

Minonishi Y, Ishioka S, Koiwa M, Morozumi S, and Yamaguchi M, *The core structures of a $\frac{1}{3}\langle 1123 \rangle\{1122\}$ edge dislocation under applied shear stresses in an h.c.p. model crystal*, Philos. Mag A **45** (1982) 835.

Mitchel Brain S, *An introduction to materials engineering and science for mechanical and materials engineers*, Wiley- Interscience (2004).

Moffatt WG, *the handbook of binary phase diagrams*, Genium, New York (1987).

Morris M A and Morris D G, *Nanocrystalline twinned structures of the intermetallic Al_3Fe produced by ball milling and hot deformation*, Mater. Sci. Eng. A **136** (1991) 59.

Moumeni H, Thèse de doctorat, Université de Annaba (2005) Algérie.

Moumeni H, Alleg S, and Grenèche J M, *Formation of ball-milled Fe-Mo nanostructured powder*, J. M, J. Alloys Compd. **419** (2006) 140.

Moumeni H, Alleg S, and Grenèche J M, *Structural properties of $Fe_{50}Co_{50}$ nanostructured powder prepared by mechanical alloying*, J. Alloys Comp. **386** (2005) 12.

Moumeni H, Alleg S, Djebbari C, Bentayeb F Z, and Grenèche J M, *Synthesis and characterization of nanostructured FeCo alloys*, J. Mater. Sci. **39** (2004) 5441.

O, P

Owen E A, and Madoc Jones D, *Effect of Grain Size on the Crystal Structure of Cobalt*, Proc. Phys. Soc. **B 67** (1954) 456.

Panin V E, and Fadin V P, *Relation between stacking fault energy and the electronic structure of a metal or alloy*, Izvestiya. Vysshikh. Uchebnykh. Zavedeni. Fizika. **9** (1969) 129.

Petch N J, *The cleavage strength of polycrystals*, J. Iron Steel Int. **174** (1953) 25.

R

Rémy L, and Pineau A, *Temperature dependence of stacking fault energy in close-packed metals and alloys*, Mat. Sci. Eng. **36** (1978) 47.

Rémy L, and Pineau A, *Twinning and strain-induced f.c.c. → h.c.p. transformation on the mechanical properties of Co-Ni-Cr-Mo alloys*, Mater. Sci. Eng. **26** (1976) 123.

Révèse A, and Lendvai J, *Thermal properties of ball-milled nanocrystalline Fe, Co and Cr*, Nano. Struct. Mater. **10** (1998) 13.

Rietveld H M, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Crystallogr. **2** (1969) 65.

Romankov S, Sha W, Kalshkin S D, and Kaevister K, *Fabrication of Ti-Al coating by mechanical alloying method*, Surf. Coat. Tech. **201** (2006) 3235.

S

Schumacher S, Birringer R, Strauss R, and Gleiter H, *Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K*, Acta. Metal. **37** (1989) 2485.

Schwarz R B, and Koch C C, *Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics*, Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 146.

Schwarz R B, Petrich R R, and Saw C K, *The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying*, J. Non-Cryst. Sol. **76** (1985) 281.

Smallman R E, and Bishop R J, *Modern physical metallurgy and materials engineering*, Sixth edition (1999).

Sort J, Noguès J, Suriñach S, Muñoz J S, and Barò M D, *Correlation between stacking fault formation, allotropic phase transformations and magnetic properties of ball-milled cobalt*, Mater. Sci. Eng. A **375-377** (2004) 869.

Sort J, Zhilyaev A, Zielinska M, Nogues J, Suriñach S, Thibault J, and Baro M D, *Microstructural effects and large microhardness in cobalt processed by high pressure torsion consolidation of ball milled powder*, Acta Materialia. **51** (2003) 6385.

Sort J, Mateescu N M, Nogues J, Suriñach S, and Baro M D, *Effect of the milling energy on the milling-induced hcp-fcc cobalt allotropic transformation*, J. Metast. Nanocr. Materials. **12** (2002)126.

Stawovy M T, and Aning A O, *Processing of amorphous Fe-W reinforced Fe matrix composites*, Mater. Sc. Eng. A **256** (1998) 138.

Stern E A, Siegel R W, Newville A, Sanders P G, and Haskel D, *Are nanophase grain boundaries anomalous?*, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 3874.

Sui M L, and Lu K, *Variation in lattice parameters with grain size of a nanophase Ni₃P compound*, Mater. Sci. Eng. A **179** (1994) 541.

Sun H Q, Shi Y N, Zhang M X, and Lu K, *Plastic strain-induced grain refinement in the nanometer scale in a Mg alloy*, Acta. Materialia. **55** (2007) 975.

Sun P L, Zhao Y H, Cooley J C, Kassner M E, Horita Z, Langdon T G, Lavernia E J, and Zhu Y T, *Effect of stacking fault energy on strength and ductility of nanostructured alloys: An evaluation with minimum solution hardening*, Mater. Sci. Eng. A **525** (2009) 83.

Suryanarayana C, and Koch C C, *Nanocrystalline materials – Current research and future directions*, Hyperfine Interaction **130** (2000) 5.

Suryanarayana C and Korth G E, *Consolidation of Nanocrystalline Powders*. Metals and Materials. 5 (1999) 121.

Suryanarayana C, *Nanocrystalline materials*, Inter. Mat. Rev. **40** (1995) 41.

T

Tong H Y, Wang J T, Ding B Z, Jiang H G, and Lu K, *The structure and properties of nanocrystalline Fe₇₈B₁₃Si₉ alloy* J. Non-Crys. Solids. **150** (1992) 444.

Treacy M M J, Newsam J M, and Deem M W, *A general recursion method for calculating diffracted intensity from crystals containing planar faults*, Proc. Roy. Soc. London A. **433** (1991) 499.

Tria S, *Thèse de Magister*, Université de Annaba (2002) Algérie.

U, V

Ungar T, *Determination of Planar Defects together with Dislocations and Size-Distribution from Broadened X-ray Line Profiles*, XX Conference on applied crystallography 11-14 september 11-14 September 2006, Wisła, Poland.

Ungar T, Ott S, Sanders P G, Borbealy A, and Weertman J R, *Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis*, Acta. Mater. **46** (1998) 3693.

Vavra W, Barlett D, Egaloz S, Uher C, and Clarke R, *Structural transition in epitaxial Co-Cr superlattices*, Phys. Rev. **B 47** (1993) 5500.

W

Wang H H, and Guo G Y, *Gradient-corrected density functional calculation of structural and magnetic properties of BCC, FCC and HCP Cr*, J. Magn. Magn. Mat. **209** (2000) 98.

Wang W H, Xiao K Q, Dong Y D, He Y Z, and Wang G M, *A study on mechanically alloyed amorphous Al₈₀Fe₂₀ powder by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy*, J. Non-Cryst. Sol. **124** (1990) 82.

Warren B E, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley (1969) 275.

Warren B E, and Averbach B L, *The Effect of Cold- Work Distortion on X-Ray Patterns*, J. Appl. Phys. **21** (1950) 595.

Weeber A W, and Bakker H, *Amorphization by ball milling*, Physica B. **153** (1988) 93.

X, Y, Z

Xie C, Hu H, Wu R, and Xia H, *Structure transition comparison between the amorphous nanosize particles and coarsgrained polycrystalline of cobalt*, NanoStructured Materials. **8** (1999)1061.

Yamada K, and Koch C C, *The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition*, J. Mater. Res. **8** (1993)1317.

Yoshikiyo O, Shinichiro M, and Tohru Y, *Influence of milling atmosphere on amorphisation of chromium and Cr-Cu powders by ball milling*, J. Less Common Metals. **168** (1991) 221.

Young A, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford. (1996).

Yuan H, *Thesis*, Institute of Metal Research, Academia Sinica (1994).

Zhang H Y, Hy Z Q, and Lu K, *Hall-Petch relationship in the nanocrystalline selenium prepared by crystallization from the amorphous state*, J. Appl. Phys. **77** (1995) 2811.

Zhao Y H, Sheng H W, and Lu K, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*, Acta Mater. **49** (2001)365.

Zhou G F, and Bakker H, *Atomic disorder and phase transformation in $L1_2$ -structure Ni_3Si by ball milling*, Acta Mat. **42** (1994) 3009.