

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2018

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Étude des propriétés microstructurales d'un Composite à Matrice
Métallique (CMM) Al/ α -Fe₂O₃**

Option : Physique des matériaux

Présentée par :

Aziza BOUTOUTA

Directeur de thèse : **DEBILI Mohamed Yacine**

Prof. Université Badji-Mokhtar - Annaba

Devant le jury

Président: **Mokhtar GHERS**

Prof. Université Badji-Mokhtar- Annaba

Examineur : **Badis BENDJEMIL**

Prof. Université 8 Mai 45 Guelma

Examineur : **Abdesselam BOUGUERRA**

MCA Université Med Cherif Messaadia Souk-Ahras

Dédicace

✱ *Je dédie cette thèse à ...*

A la mémoire de mes très... très chers regrettés parents

Affables, honorables, aimables : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi ;

Votre prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études ;

Vous avez tout fait pour qu'on suive le bon chemin dans notre vie et nos études ;

Je vous dédie ce travail en témoignage de votre profond amour ;

Mais Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte ;

Ce travail est le fruit de tous vos sacrifices ;

Puisse le Haut Bon ALLAH yarhamkum et vous offre le Paradis "du Haut Firdaous" au voisinage de notre bon Prophète Mohamed

(Que la prière et la paix d'ALLAH soient sur lui et Alou et tous ses compagnons)

Également j'exprime ma sincère gratitude à l'âme de mon ex-encadreur Mr. M. Draïssia

Ainsi qu'à l'âme de Mr. Ben Alafia qui m'a élaboré le matériau composite au niveau de laboratoire LEREC

ALLAH yarham tous El-moumnines et tous les musulmans et les accueille en son vaste Paradis.

<< Si tu peux, sois savant ; si tu ne peux pas, sois lettré ; si tu ne peux pas, aime-les ; et si tu ne peux pas, ne les méprise pas. >> Omar Ibn Abdulaziz, 5^{ème} Calife, 682-720.

Remerciements

Au nom d'Allah le tout Miséricordieux et que la prière et la paix soient sur notre prophète Mohammed. Au début, je commence par remercier Allah le tout puissant d'avoir me donner la puissance, la patience et le courage pour réaliser cette thèse.

Je vous remercie Allah de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à sa façon, et ceux à différentes étapes de mon cheminement, contribués, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse, monsieur le professeur DEBILI Mohamed Yassine, d'avoir assuré la direction de cette thèse. Je lui suis toujours reconnaissante de m'avoir assuré un encadrement rigoureux et d'avoir été très patient, je tiens à lui mentionner mon profond respect et mes plus vifs remerciements pour son aide et ses divers conseils fructueux.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance aux membres de Jury qui ont accepté de siéger sur le jury de cette thèse,

A monsieur Mokhtar Ghers Professeur à l'université Badji-Mokhtar Annaba pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Je remercie Monsieur le Professeur Badis Bendjemil de l'université 8 Mai 45 de Guelma d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie également Monsieur Abedesslem BOUGUERRA Maître de conférences à l'université Med Cherif Messaadia de Souk-Ahras d'avoir accepté d'examiner ma thèse.

Mes remerciements vont particulièrement à ma chère et unique sœur et à ses chers enfants qui m'ont constamment encouragé et soutenu tout au long de mon parcours doctoral. Les mots me manquent pour les remercier.

Je ne saurais terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes amies et collègues pour leurs apports scientifiques et sociaux trop marquants dans la réalisation de cette thèse. Je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu durant mon parcours doctoral.

Merci à toutes et à tous et bonne lecture à ceux qui auront le courage d'aller plus loin...

Aziza BOUTOUTA

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة الخصائص الميكانيكية للصلابة الصغرى فيكرز والخصائص الهيكلية للمواد المركبة المعدنية (CMM). تتميز هذه المواد بتحليل حيود الأشعة السينية (XRD) و DSC و VSM. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أنه بعد التليد في الطور السائل ، تكون للمواد التي يتم الحصول عليها مسامية منخفضة جدًا مرتبطة بصلابة دقيقة والتي تتغير كدالة لمحتوى الهيماتيت (Fe_2O_3). جميع هذه النتائج تجعل من الممكن تسليط الضوء على الدور الذي لعبته التعزيز (الهيماتيت) على عدة خصائص مثل الميكانيكية والحرارية الكهربائية والمغناطيسية.

الكلمات الرئيسية:

CMA مادة الألومنيوم ، Fe_2O_3 -hematite α ، المرحلة السائلة ، والخصائص الهيكلية والميكانيكية.

Abstract

The aim of this study is to study the mechanical characteristics by the Vickers micro-hardness and the structural properties of the metal matrix composite material (CMM). This material is characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), DSC and VSM. The results obtained show that, after sintering in the liquid phase, the materials obtained have a very low porosity associated with a micro-hardness which changes as a function of hematite content (Fe_2O_3). All these results make it possible to highlight the role played by the reinforcement (hematite) on several properties such as mechanical, thermal electric and magnetic

Key words: *Aluminum Matrix Composites AMCs, hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, liquid phase, sintering, structural and mechanics properties.*

Résumé

Cette étude a pour objectif d'étudier les caractéristiques mécaniques par la micro dureté Vickers et structurales du matériau composite à matrice métallique (CMM). Ce matériau est caractérisé par analyse de diffraction des rayons X (DRX), DSC et VSM. Les résultats obtenus montrent qu'après le frittage en phase liquide, les matériaux obtenus présentent une très faible porosité associée à une micro-dureté qui évolue en fonction de teneur en hématite (Fe_2O_3). L'ensemble de ces résultats permet de mettre en exergue le rôle joué par le renfort (hématite) sur plusieurs propriétés telles que mécanique, thermiques électriques et magnétiques.

Mots clés : *Matériau composite à matrice d'aluminium CMA, hématite $\alpha-Fe_2O_3$, Frittage en phase liquide, Propriétés structurales et mécaniques.*

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DE MATIERE.....	VII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XII
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX	XVI
INTRODUCTION GENERALE.....	XVII
CHAPITRE I : GENERALITES	
I-1. Définition générale de la métallurgie des poudres(MDP).....	2
I-1.1. Mélange de poudre et densité.....	3
I-1.2. Mise en forme.....	3
I-1.2.a. Compaction isostatique	4
I-1.3. Le frittage	4
I-1.3. Contexte et définition.....	4
I-1.3.1. Conditionnement de l'opération de frittage.....	7
I-1.3.2. Les types de Frittage.....	7
I-1.3.2.1. Frittage en phase solide.....	7
I-1.3.2.2. Frittage en phase liquide.....	8
I-1.3.3. Les stades du frittage	10
I-1.3.4. Mécanismes de transport de masse	11
I-1.3.5. Frittage de mélanges.....	12
I-1.3.6. Les techniques de frittage	13
a) Le frittage par chauffage conventionnel	13
b) Le frittage sous charge	13
I-2. Matériaux composites.....	14
I-2. Définition	14
I-2.1. Classification suivant la forme des constituants	14
I-2.1.a. Composites à fibres	14
I-2.1.b. Composites à particules	14
I-2.2. Classification suivant la nature de la matrice	14
I-2.2.a. Composites à matrice organique (CMO)	14
I-2.2.b. Composites à matrice métallique (CMM)	14
I-2.2.c. Composites à matrice minérale (céramique) (CMC)	14
I-2.3. But d'utilisation des matériaux composites	15
I-2.4. Les inconvénients des Matériaux Composites.....	15
I-2.5. Applications des matériaux composites	16
I-2.5.1. Industrie aérospatiale	17
I-2.5.2. Industrie des articles de sport et de loisir	17
I-2.5.3. Industrie des transports terrestres et maritimes	17
I-3. Propriétés d'oxyde de fer et ses applications.....	17
I-3.1. Les phases de l'oxyde de fer.....	19
I-3.1.1. L'hématite (α -Fe ₂ O ₃)	20
I-3.2. Propriétés électriques.....	20
I-3.3. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible.....	21
I-3.4. Propriétés magnétiques des oxydes de fer.....	21
I-3.5. Les différentes phases de l'oxyde α -Fe ₂ O ₃	22
I-4. Nanoparticules d'oxyde de fer	23
I-5. Généralités sur la poudre d'aluminium.....	24

I-5. Introduction	25
I-5.1. Production des poudres d'aluminium	25
I-5.1.1. Principe	25
I-5.1.2. Constitution des poudres d'aluminium	25
I-5.1.3. Forme et taille des particules des poudres d'aluminium	26
I-5.1.4. Propriétés physiques et chimiques des poudres d'aluminium.....	27
I-6. Historique et définition de la thermite : Al/ α -Fe ₂ O ₃	30

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction	31
II.2. Mode d'élaboration du CMA (Al/ α -Fe ₂ O ₃).....	31
II.2.1. Matériaux utilisés	31
II.2.1. Pesée des poudres	31
II.2.2. Broyage des poudres	31
II.2.3. La mise en forme	32
II.2.4. Le frittage en phase liquide	33
II.2.4.1. Les conditions de frittage	33
II.3. Techniques de caractérisation	33
II.3.1. Analyse métallographique	34
II.3.1.1. Microscope Optique	34
II.3.1.1. Préparation des pastilles massives et Observation optique	34
II.3.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	35
II.3.1.2.1. Théorie et appareil	35
II.3.1.2.2. Taille des grains et distances inter-réticulaires.....	38
II.3.1.2.3. Quantification par la méthode Rietveld	38
II.3.1.3. La micro-dureté Vickers Hv.....	38
II.3.1.3.1. Théorie et appareil.....	38
II.3.1.4. Densimétrie et porosimétrie	38
II.3.1.4. Théorie et principe	40
II.3.1.4.1. Relations de calcul : densité et porosité	40
a) Méthode des volumes	41
b) Méthode d'Archimède.....	41
c) Méthode d'Arthur.....	43
II.3.1.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	43
II.3.1.5.1. Théorie et appareil	44
II.3.1.5.2. La courbe.....	44
II.3.1.5.3. La cinétique de réaction et la courbe	45
II.3.1.6. Characterization électrochimique	45
II.3.1.6.1. Les facteurs de la corrosion	46
II.3.1.7. Propriétés magnétiques VSM	47
II.3.1.8. Propriétés électriques	48

II.3.1.8.1. Appareil de Mesure de la résistivité par la méthode des quatre points	49
---	----

CHAPITRE III: REULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction.....	50
III.1. Elaboration du matériau composite étudié.....	50
III.1.1. Le frittage en phase liquide	50
III.2. Analyse métallographique.	50
III.2.1. Microscope Optique	50
III.2.2. Résultats des observations optiques	51
III.2.3. Interprétation des résultats de microscope optique	56
III.3. Identification microstructurale par DRX des CMA (Al/ α -Fe ₂ O ₃)	56
III.3. Indexation des spectres diffractogrammes DRX	57
III.3.1. Cartes JCPDS	57
III.3.2. L'étude des pastilles bruts	57
III.3.2.1. Discussion des résultats de diffraction des rayons X	61
III.3.2.2. Investigations de microstructure des composites CMA Al-X wt.% α -Fe ₂ O ₃	63
III.3.2.2. Identification des phases	63
III.3.2.2.1. Analyse et discussion	68
III.3.2.3. Etude à partir d'affinement Rietveld de CMA Al-40wt.% α -Fe ₂ O ₃ à l'état brut	71
III.3.2.3.1. Analyse et discussion	73
III.3.3. L'étude des pastilles traitées	73
III.3.3.1. Discussion des résultats de diffraction DRX des CMA traités.....	80
III.3.3.2. Investigations de microstructure des composites traités CMA Al-X. wt.% α -Fe ₂ O ₃ ...	80
III.3.3.2.1. Analyse et discussion	80
III.3.3.2.2. Etude à partir de l'affinement Rietveld CMA (Al-40wt.% α Fe ₂ O ₃) à l'état traité...	82
III.3.3.2.2.1. Analyse et discussion	84
III.3.3.3. Paramètres cristallins de l'aluminium	85
III.3.3.3.1. Analyse et discussion	85
III.3.4. Conclusion	86
III.4. Calcul de la porosité	87
III.4.1. La mesure de densité relative et de la porosité.....	88
III.4.1.a. Les échantillons à l'état brut	89
III.4.1.b. Les échantillons à l'état traité	89
III.4.2. comparaison des valeurs de porosité en fonction de CMA Al-X.m% α -Fe ₂ O ₃	90
III.4.2.1. Discussion et Conclusion	91
III.5. Propriétés électriques	92
III.5.1 La résistivité de la ferrite α -Fe ₂ O ₃	92
III.5.1.1. Analyse et conclusion	93
III.6 Etude des propriétés mécaniques par la micro dureté Vickers Hv.....	93
III.6.1. Profil de la micro-dureté Hv à l'état brut	93
III.6.1.1. Analyse et conclusion	96
III.7. Analyse DSC.....	96
III.7.1. Analyse et conclusion	96
III.8. Etude des propriétés magnétiques VSM	99
III.8.1. Analyse et discussion.....	99
III.8.1.1. Conclusion.....	103

III.9. Propriétés électrochimiques	103
III.9. Courbes Taffel	105
III.9.1. Analyse et discussion	106
Conclusion générale et perspectives.....	107
Références bibliographiques	111

ABREVIATIONS UTILISEES

CMM	: composites à matrice métalliques
MC	: matériaux composites
AMCs	: Aluminium Matrix Composites
CMA	: Composite à Matrice d'Aluminium
PRMMC	: CMM à Renfort Particulaires
MDP	: Métallurgie Des Poudres
MIC	: Metastable Intermolecular Composites
DRX	: Diffraction des Rayons X
Hv	: Dureté Vickers
DSC	: Differential Scanning Calorimetry, (analyse calorimétrique différentielle)
VSM	: Vibrating Sample Magnetometer (Magnétisme à Echantillon Vibrant)
m.%	: Pourcentage massique
ρ	: Résistivité électrique
σ	: Conductivité électrique
A.S.T.M	: American Society for Testing Materials
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ICDD	: International Center for Diffraction Data

LISTE DES FIGURES

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Fig.I-1	Les principales étapes de la technique de métallurgie des poudres	2
Fig.I-2	Cycle de compaction de poudres	3
Fig.I-3	Possibilités de minimisation d'énergie d'une poudre pendant un traitement thermique	5
Fig.I-4	Les différents chemins de diffusion pendant le frittage	6
Fig.I-5	Évolution schématique du frittage de deux sphères	8
Fig.I-6	Influence de la mouillabilité d'un solide sur la répartition d'un liquide entre deux particules	9
Fig.I-7	Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres	10
Fig. I-8	Evolution de la densité relative au cours des différentes étapes de frittage	10
Fig. I-9	Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des trois stades defrittage	11
Fig.I-10	Trajectoires du transport de masse selon le mécanisme, EC évaporation condensation, DS diffusion superficielle, EV écoulement visqueux, JG joint de grain et DV diffusion en volume	12
Fig. I-11	Schématisation des renforts noyés dans une matrice	14
Fig. I-12	répartition des composites sur le Boeing 787 Dreamliner	17
Fig. I-13	Diagramme de phases du Fer et de ses oxydes	18
Fig. I-14	Schéma de différentes disciplines scientifiques concernant les oxydes du fer Reproduit avec autorisation de référence [37]. Copyright 2003 John Wiley et ses Fils	19
Fig.I-15	Structure cristallographique de l'hématite	20
Fig.I-16	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques	24
Fig.I-17	Forme irrégulière des particules	26
Fig.II-1	l'appareil de broyage : FRITSCH Pulverisette	30
Fig.II-2	Schéma du dispositif de compression unie axiale	32
Fig.II-3	Four de traitement de frittage sous vide	33
Fig.II-4	Le microscope optique Nikon ECLIPSE LV10OND	34
Fig.II-5	Principe de diffraction des RX en condition de Bragg	35
Fig.II-6	Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre	36

Fig.II-7	Machine d'indentation ZWICK	38
Fig.II-8	Indenteur et empreinte provoquée	39
Fig.II-9	Micro-duremètre Vickers de 402MVD Z	40
Fig.II-10	Schéma d'un dispositif de mesure DSC	45
Fig.II-11	Exemple de diagramme obtenu par DSC	45
Fig.II-12	Dispositif électrochimique de corrosion	47
Fig.II-13	Schéma de la mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes	50
Fig.III-1	Cycle chauffage-temps du frittage du composite CMA (Al/ α -Fe ₂ O ₃)	50
Fig.III-2	Micrographie optique de CMA Al-2wt.% Fe ₂ O ₃ à l'état brut	51
Fig.III-3	Micrographie optique de CMA Al-4wt.% Fe ₂ O ₃ à l'état brut	51
Fig.III-4	Micrographie optique de CMA Al-16wt.% Fe ₂ O ₃ à l'état brut	52
Fig.III-5	Micrographie optique de CMA Al-40wt.% Fe ₂ O ₃ à l'état brut	52
Fig.III-6	Micrographies optiques de composite CMA Al-16wt.% (α -Fe ₂ O ₃) avec différents grossissements successifs : (a)Gx50, (b) Gx100, (c) Gx500 et (d) Gx1000	53
Fig.III-7	Micrographies optiques de composite CMA (Al-4wt.% α -Fe ₂ O ₃) à différents grossissements : (a)GX10, (b) G X50 et (c) G X100	54
Fig.III-8	Micrographies optiques G50X des composites CMA Al-Xwt.% (α -Fe ₂ O ₃), (a) : X=2%, (b) : X=4%, (c) : X=16% et (d) : X=40%	55
Fig.III-9	Spectres DRX : (a) CMA (Al-2wt.% α -Fe ₂ O ₃) Brut, (b) l'aluminium pur HF	58
Fig.III-10	Spectre DRX de l'hématite pur α -Fe ₂ O ₃ obtenue par frittage en phase liquide à l'état brut	59
Fig.III-11	Spectres DRX indexés des CMA Al-Xm.% α -Fe ₂ O ₃ (a, b et c) à l'état brut a) CMA Al-4wt.% α -Fe ₂ O ₃ , b) CMA Al-40wt.% α -Fe ₂ O ₃ , c) CMA Al-40wt.% α -Fe ₂ O ₃	61
Fig.III-12	Spectres DRX à l'état brut des composites à matrice d'aluminium. CMA Al-X wt.% (α -Fe ₂ O ₃) de frittage en phase liquide X = 2, 4, 16, 40wt% (α -Fe ₂ O ₃)	62
Fig.III-13	Spectres DRX à l'état brut des composites à matrice d'aluminium CMA Al-X wt (α -Fe ₂ O ₃) de frittage en phase liquide X = 4, 16, 40wt% (α -Fe ₂ O ₃)	67
Fig.III-14	Zoom des pics bas et larges des CMA Al-16 et 40% α -Fe ₂ O ₃ (a et b successivement)	71
Fig.III-15	Affinement Rietveld des spectres DRX du CMA Al-40 m.% α -Fe ₂ O ₃ à l'état brut	72
Fig.III-16	Spectres DRX : (a) CMA traité Al-2wt.% α -Fe ₂ O ₃ , (b) l'aluminium pur (HF)	74
Fig.III-17	comparaison microstructurale entre CMA Al-2wt.% α -Fe ₂ O ₃ traité et brut	75
Fig.III-18	Spectre DRX indexé de CMA traité Al-4wt.% Fe ₂ O ₃	76
Fig.III-19	Spectre DRX indexé de CMA traité Al-16wt.% Fe ₂ O ₃	77
Fig.III-20	Spectre DRX indexé de CMA traité Al-40wt.% Fe ₂ O ₃	79
Fig.III-21.	Spectres DRX indexés de CMA traités Al-2à 100% mt. α -% Fe ₂ O ₃	79

Fig.III-22	Affinement Rietveld des spectres DRX CMA Al-40 m.% α -Fe ₂ O ₃ à l'état traité	83
Fig.III-23	Evolution du paramètre cristallin a_{Al} dans les composites CMA Al-X wt. % α -Fe ₂ O ₃ (X = 2, 4, 16, 40): (a): l'état brut, (b): l'état traité, (c): comparaison d' a_{Al} entre les états brut et traité	86
Fig.III-24	La porosité dans l'échantillon brut fritté CMA Al-2% α -Fe ₂ O ₃	88
Fig.III-25	La variation de densité relative d_r en fonction du % α -Fe ₂ O ₃ à l'état brut (b) à l'état traité	90
Fig.III-26	La variation de la porosité φ en fonction de % α -Fe ₂ O ₃ (a): à l'état brut (b) à l'état traité	91
Fig.III-27	variation de la résistivité de α -Fe ₂ O ₃ en fonction du %Al	93
Fig.III-28	variation de la conductivité de la matrice d'Al en fonction de % α -Fe ₂ O ₃	94
Fig.III-29	Empreinte Vickers H _{0,2} du CMA Al-16wt. % α -Fe ₂ O ₃	95
Fig.III-30	Variation de Hv en fonction de % α -Fe ₂ O ₃ (a) : à l'état brut, (b) à l'état traité, (c) comparaison entre Hv	99
Fig.III-31	Courbes DSC des CMA Al-Xwt. % α - Fe ₂ O ₃ (X=2 à100.% α - Fe ₂ O ₃) à V=10°C/min au hauffage (flèche rouge) et au refroidissement (flèche bleu).	100
Fig.III-32	Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de CMA Al-X wt.% α -Fe ₂ O ₃	101
Fig.III-33	Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de CMA Al-16, 40 et 100 wt.% α -Fe ₂ O ₃	103
Fig.III-34	a) Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de Al-40% α -Fe ₂ O ₃ . b) Zoom sur la zone centrale	104
Fig.III-35	Domaine de prédominance des produits de corrosion du fer, le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H ₂ O à T = 25 °C	105
Fig.III-36	Courbes Taffel $E_c = f(I_c)$ des CMA Al-Xm. % α -Fe ₂ O ₃ , X=2, 16 et 40%	106
Fig.III-37	Evolution de courant (a) et de potentiel de corrosion (b) en fonction de % α -Fe ₂ O ₃ des CMA bruts	107

LISTE DES TABLEAUX

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tab.II-1	Les différents mécanismes de diffusion pendant le frittage	6
Tab.II-2	Récapitulatif des propriétés magnétiques des oxydes de fer	22
Tab.I-3:	Quelques propriétés des oxydes de fer	23
Tab.I-4:	Avantages et inconvénients de deux sortes des poudres d'aluminium	26
Tab.I-5	Caractérisation des poudres	27
Tab.1-6	Nombre de particules dans un gramme de poudre d'aluminium (Al), du fer (Fe) et du tungstène (W)	27
Tab.1-7	Propriétés physiques des poudres d'aluminium	28
Tab.II-1	Masses et compositions des composites CMA Al-X. m % α -Fe ₂ O ₃ étudiés	36
Tab.II-2	Les facteurs de la corrosion	47
Tab.III-1	Données cristallographiques de DRX mesurés et calculés pour le CMA Al-2wt. % (α -Fe ₂ O ₃) à l'état brut.	63
Tab.III-2	Données cristallographiques de DRX mesurés et calculés pour le CMA Al-4m.% α -Fe ₂ O ₃ à l'état brut	64
Tab.III-3	Données cristallographiques de DRX mesurés et calculés pour le CMA Al-16wt. % (α -Fe ₂ O ₃)	65
Tab.III-4	Données de lignes de pic et indexation du composite CMA Al-40 m.% α -Fe ₂ O ₃ à l'état brut	66
Tab.III.5.	Principales microstructures cristallographiques des CMA Al-2 à 100wt. % (α -Fe ₂ O ₃) et l'hématite α -Fe ₂ O ₃ en état brut de frittage en phase liquide.	68
Tab.III-6	Paramètres cristallographiques caractéristiques des phases révélées dans le CMA étudié Al-40m.% α -Fe ₂ O ₃ à l'état brut.	73
Tab.III-7	Données de lignes de pic et indexation du composites CMA à l'état traité : (a), (b), (c) et (d).	81
Tab.III-8	Paramètres cristallographiques caractéristiques des phases révélées dans le CMA Al-40m.% α -Fe ₂ O ₃ à l'état traité	84
Tab.III-9	Comparaison de paramètres cristallins de FeAl et des oxydes d'hématites et d'alumine entre l'état brut et traité	84
Tab.III.10	Les valeurs mesurées, calculées de la densité théorique, expérimental relatives et de la porosité à l'état brut en fonction du % α -Fe ₂ O ₃	89
Tab.III.11	Les valeurs mesurées, calculées de la densité théorique, expérimentales, relatives et de la porosité à l'état traité en fonction du % α -Fe ₂ O ₃	89
Tab.III-12	Les variations de porosité et de densité en fonction du % α -Fe ₂ O ₃	90
Tab.III-13	Variation de la résistivité de α -Fe ₂ O ₃ en fonction du % Al	92

Tab.III-14	Valeurs mesurées de profil Hv à l'état brut	94
Tab.III-15	Valeurs de Hv profil à l'état traité	94
Tab.III-16	Propriétés magnétiques des différentes phases en fonction de la teneur en Fe ₂ O ₃ .	102
Tab.III-17	les valeurs de Ec et Ic de corrosion des CMA Al-Xm. % α-Fe ₂ O ₃ , (X=2, 16et 40%)	105

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites envahissent actuellement l'aéronautique au détriment de l'aluminium, tandis que ce dernier colonise l'automobile en substitution de l'acier. Les matériaux composites combinent solidité et légèreté, et apportent une vraie révolution par rapport aux autres matériaux. Ils comprennent une matrice (métallique, céramique, résine polymère) dans laquelle sont incorporées des fibres de renforcement (verre, kevlar, carbone...). Les fibres peuvent être dispersées, assemblées, tréfilées ou orientées. Les métaux participent également à cette révolution pour former le groupe des composites à matrices métalliques (CMM).

L'Aluminium et ses alliages ont beaucoup attiré l'attention comme métal de base dans les CMM. En raison de leurs propriétés spécifiques élevées, par rapports aux alliages légers, les CMM représentent des matériaux d'intérêt pour des applications de haute technologie dans des domaines divers comme, l'automobile (thermoélectriques), l'électronique et la microélectronique (condensateurs, substrats), l'aéronautique (carrosserie, fuselage), le nucléaire (combustibles et gaines de protection) et le médical (différentes prothèses orthopédiques et dentaires). Les CMM les plus couramment utilisés sont à renfort particulaires (PRMMC), et à matrice d'Aluminium notés AMCs (Aluminium Matrix Composites) ou les CMA en raison de leurs propriétés souhaitées, tels que le poids léger, la force spécifique élevée et l'excellente résistance à l'usure, ils ont reçu un grand intérêt dans les dernières années comparés aux alliages ferreux, aussi l'influence de ces renforts aux alliages d'aluminium a fait l'objet d'une importante quantité de travail de recherche.

Cette thèse porte sur la mise au point d'un matériau CMA à renfort particulaire qui est l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par une voie de synthèse classique nommé le frittage en phase liquide avec l'ajout d'un additif qui était l'eau dans notre cas pour accélérer la densification et freiner la croissance des grains.

Le but essentiel de cette présente étude est d'augmenter la résistance mécanique de la matrice d'aluminium à l'aide d'incorporation d'une céramique d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de voir son influence sur la résistance à la corrosion qui est un facteur très important influençant la dureté ainsi voir le changement de différentes propriétés physiques et chimiques qui aura lieu sur la matrice d'Al.

Ce manuscrit s'articule en trois parties :

Le premier chapitre définira les notions importantes concernant cette étude comme la métallurgie des poudres et le frittage, ainsi que les aspects généraux des matériaux composites surtout les composites massifs métal-oxyde et les matériaux utilisés expérimentalement qui sont l'aluminium et l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, leurs applications dans la vie courante, les méthodes et les difficultés liées à leur réalisation.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation des techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation physique et physico-chimique de notre CMA.

Le chapitre trois met en exergue les évolutions microstructurales des CMA à l'état brut et après traitement thermique à 500°C. La micro-dureté, les paramètres cristallins, le potentiel de corrosion, la résistivité électrique ainsi que les paramètres magnétiques étaient étudiés.

On termine par une conclusion générale et des perspectives pour l'avenir.

Chapitre I

GENERALITES

Introduction

Dans ce chapitre, notre premier objectif est de définir les notions importantes concernant cette étude. Pour commencer, nous présenterons un état de l'art concernant la métallurgie des poudres, le frittage et les matériaux composites. Ensuite, une partie relative aux matériaux utilisés abordera leurs aspects, leurs propriétés générales.

I-1. Définition générale de la métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres (MDP) est une technique utilisée pour la fabrication de pièces en partant de poudres. Le processus classique comprend trois étapes principales qui sont présentées sur la figure I-1 [1-2-3].

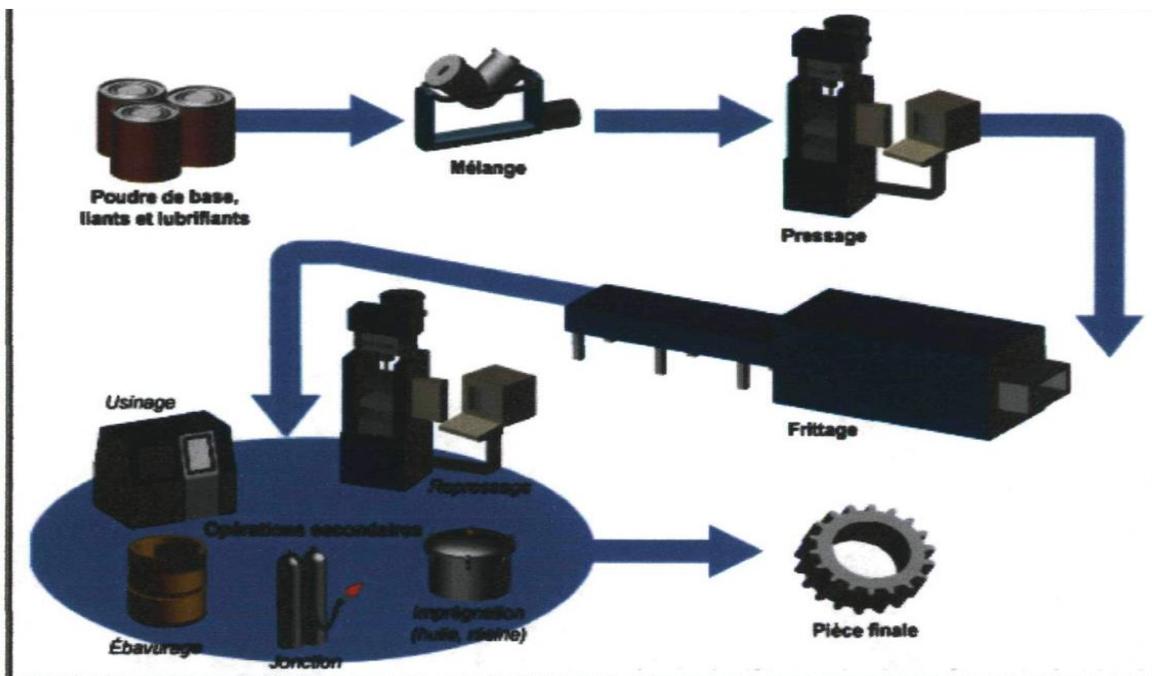


Figure I-1 : Les principales étapes de la technique de métallurgie des poudres [1-2-3]

La première étape consiste à mélanger les poudres métalliques aux liants (lubrifiant, élément d'alliage, etc.), qui amélioreront son comportement lors des étapes suivantes où les propriétés finales du matériau seront obtenues et servant aussi principalement à réduire l'usure des outils de pressage. La deuxième étape consiste à comprimer la poudre dans un outillage formé d'un ensemble matrice-poinçons. On utilise pour le compactage des presses mécaniques ou hydrauliques dont la capacité varie habituellement de 100 à 5000 KN. Le produit résultant du compactage s'appelle « un comprimé à vert ». On cherche lors du compactage, à consolider la poudre en lui donnant la forme désirée, à augmenter la masse volumique et à déformer plastiquement les particules afin d'obtenir une recristallisation lors de la troisième étape

nommée frittage qui est un traitement thermique à une température en dessous du point de fusion du composant principal du matériau c'est l'étape finale de consolidation du matériau [1-2-3].

I-1.1. Mélange des poudres et densité

Dans l'élaboration des matériaux composites par la métallurgie des poudres, la distribution d'une phase par rapport à l'autre, est très importante pour assurer l'homogénéité de l'échantillon. Une poudre qui a été mieux mélangé offrira un nombre plus élevé de points de contact entre les composants et donc une meilleure configuration initiale pour le frittage. Le mélange de poudres est spécialement important pour les systèmes frittés en présence d'une phase liquide, la vibration des poudres fait augmenter la densité apparente pour leur permettre un meilleur remplissage de la matrice. L'arrangement aléatoire est le plus convenable dans la plupart des cas. Néanmoins les autres arrangements peuvent être intéressants pour obtenir des caractéristiques spécifiques. Le mélange de poudres doit être réalisé sous conditions contrôlées pour éviter la détérioration de la poudre soit à sec ou dans un milieu liquide (eau ou solutions chimiques) [4-5].

I-1.2. Mise en forme

Le procédé de compaction est constitué de plusieurs étapes : remplissage, fermeture de l'outil, application de la force, décharge et finalement l'éjection de l'échantillon comme montré dans la figure I-2. Le but visé de la mise en forme des poudres est de créer un compact de résistance suffisante pour qu'il soit manipulable, de forme proche de la forme finale et avec une porosité réduite par rapport à l'empilement de particules (permettant une diminution de temps de frittage pour arriver à une densité proche de la densité théorique) [6].

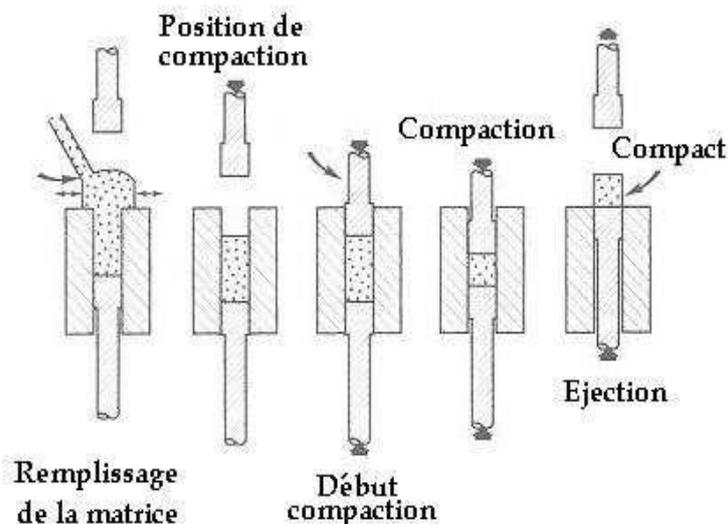


Figure I-2 : Cycle de compaction de poudres [6]

La densification durant le compactage est produite par différents phénomènes. A basse contrainte, le réarrangement de particules est responsable de la densification. Les particules bougent, ce qui réduit les plus grosses porosités. Une distribution de taille de particules large et une forme sphérique permettent d'avoir un meilleur réarrangement. Lorsque les contraintes appliquées deviennent suffisamment importantes, les particules qui sont bloquées les unes par les autres commencent à subir des déformations plastiques si elles sont ductiles, ou se fragmentent si elles sont fragiles. La déformation plastique permet le rapprochement entre les particules, l'augmentation du nombre de contacts, des surfaces de contact et donc le remplissage des porosités inter-particulaires.

I-1.2.a. Compaction isostatique

Généralement, la compaction sèche des poudres est suivie par une pression isostatique des poudres versées dans un moule en acier, l'aptitude d'une poudre au pressage se caractérise par la variation de la densité relative [7]. Les principaux désavantages de la compaction en matrice fermée sont la distribution non-uniforme de densité et l'anisotropie des comprimés. La compression isostatique permet de pallier ces inconvénients, le résultat est une résistance plus élevée et une densité plus homogène et plus élevée en comparaison avec celle obtenue par compaction en matrice.

I-1.3. Le frittage

I-1.3. Contexte et définition :

La dernière étape décisive dans la production des matériaux par la métallurgie des poudres est la consolidation par frittage, au cours de laquelle la pièce acquiert la résistance et les dimensions du composant final. Il est un traitement thermique effectué à une température au-dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion thermique des éléments entre les grains. L'élimination des interfaces solide-vapeur, autrement dit la réduction des pores, conduit à la formation d'interface solide-solide (création des joints de grains) [8]. Par ailleurs il se définit comme la consolidation par action de chaleur d'agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants [9].

La fabrication de composants solide par frittage de poudres comprend trois processus distincts [10] :

- **Frittage par écoulement visqueux.**

Ce procédé semble être difficile à exploiter pour des produits exigeant une conception et un contrôle microstructural précis.

- **Frittage en phase liquide :**

Il s'agit de la méthode la plus communément utilisée pour densifier des produits destinés à des applications technologiques plus exigeantes. L'efficacité de ce dernier est expliquée par le fait que la présence de film liquide dans les joints favorise la diffusion des atomes plus rapidement des joints aux pores adjacents que dans un réseau solide, c'était le type d'élaboration qu'on a choisi à la réalisation de nos pastilles en CMA.

- **Frittage en phase solide :**

Dans ce type de frittage le mécanisme de densification se traduit par un mouvement d'atomes depuis les joints de grains vers les pores voisins.

Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une faible densification (réduction de volume de la pièce). Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration, surtout dans les matériaux céramiques. Le palier isotherme permet la croissance des liaisons inter-particulaires et la densification du matériau et entraîne parfois un grossissement de grains. La force motrice du frittage est la diminution de l'énergie de surface de l'ensemble des grains, et cette réduction d'énergie peut se faire selon deux modes [8] représentés sur la Figure I-3:

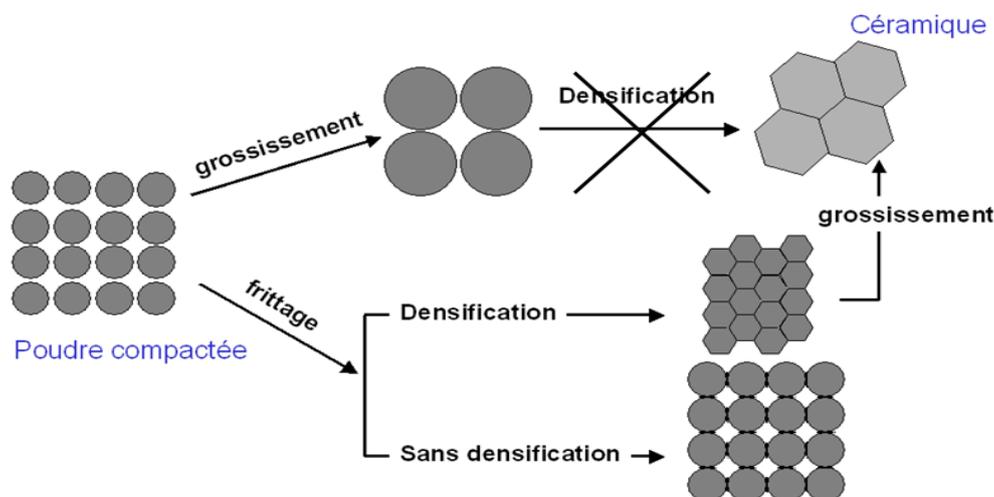


Figure I-3: Possibilités de minimisation d'énergie d'une poudre pendant un traitement thermique [8]

Le premier mode : éliminant les interfaces solide-gaz, mène à un grossissement granulaire exagéré, ainsi qu'à une réduction du nombre de grains [11].

Le second mode : favorise les interfaces solide-solide et mène à la coalescence des grains [12]. Cette voie peut conduire à des matériaux poreux ou denses.

D'un point de vue microscopique, le frittage a lieu par la diffusion de matière entre les grains. La formation d'un cou a lieu lors de cette étape et peut s'accompagner d'une densification du matériau. Les principaux chemins de diffusion responsables du frittage sont représentés sur la figure I-4:

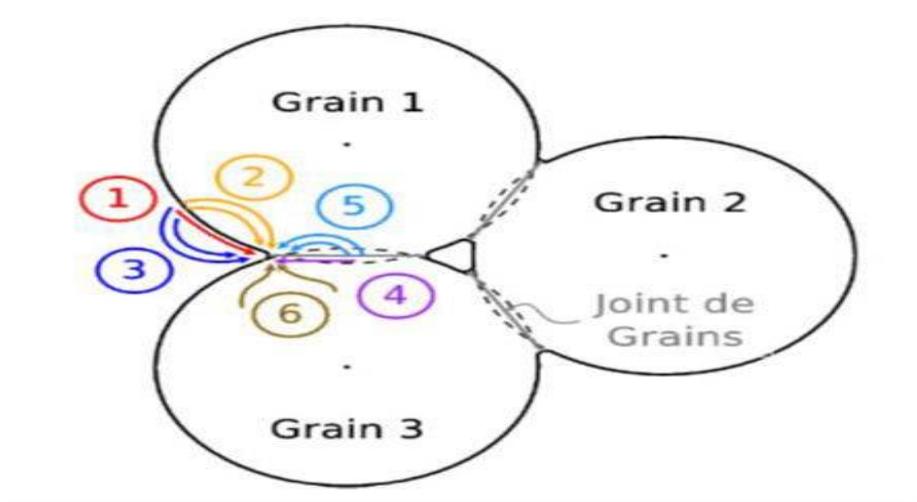


Figure I-4: Les différents chemins de diffusion pendant le frittage

Ces chemins de diffusion sont détaillés dans le Tableau I-1. Cependant, il faut noter que seulement les diffusions volumiques et aux joints de grains ainsi que les glissements de dislocation mènent à la densification [13].

Tableau I-1 : Les différents mécanismes de diffusion pendant le frittage

N	Chemin de diffusion	Source de diffusion	Matière déposée
1	Diffusion surfacique	Surface	Cou
2	Diffusion volumique	Surface	Cou
3	Evaporation-condensation	Surface	Cou
4	Diffusion aux joints de grains	Joints de grains	Cou
5	Diffusion volumique	Joints de grains	Cou
6	Diffusion volumique	dislocations	Cou

I-1.3.1. Conditionnement de l'opération de frittage

Le four utilisé en métallurgie des poudres doit donc créer les conditions convenables à la diffusion atomique (températures des zones, homogénéité de température et d'atmosphère dans chaque zone, durée...) et aux réactions chimiques nécessaires. L'atmosphère dans le four est formée soit par des mélanges de gaz, par exemple, l'hydrogène et l'azote à différentes proportions [2], soit sous vide, pour éviter l'oxydation, elle change selon les particularités métallurgiques recherchées. Il est également possible d'utiliser un faisceau à haute énergie (laser) pour fritter localement une petite quantité des poudres, par exemple en prototypage rapide [3]. Certaines atmosphères aident à prévenir, premièrement, l'oxydation du métal en cours de frittage (comme dans le cas des poudres d'aluminium). Deuxièmement, elles peuvent permettre de réduire les oxydes présents au sein des poudres et de maintenir le niveau de carbone désiré dans les aciers. Enfin, elles peuvent permettre de contrôler la porosité.

Les pièces frittées peuvent ensuite être soumises à un certain nombre d'opérations optionnelles visant à accroître la densité, mais en augmentant le coût de production. Par exemple, le calibrage/pressage, le nouveau frittage, le forgeage superficiel et l'infiltration métallique. D'autres opérations visent à finir la pièce et à améliorer ses propriétés, comme l'usinage, le traitement thermique ou de diffusion, le traitement à la vapeur, l'imprégnation à l'huile pour les filtres où pour les paliers autolubrifiants, le revêtement, le polissage et le grenailage de précontrainte [3].

I-1.3.2. Les types de Frittage de point de vue physico-chimique :

On distingue essentiellement deux types [16] : Le frittage en phase solide qui peut être monophasé ou polyphasé et le frittage en phase liquide qui est également polyphasé.

I-1.3.2.1. Frittage en phase solide

La poudre est chauffée à haute température mais aucun des constituants ne fond, ils frittent indépendamment l'un de l'autre, sans interactions au niveau de l'interface, où sa qualité ne dépend que des phénomènes d'accroche physique. La rugosité de l'interface sera un paramètre important. Les liaisons entre les particules (figure I-5) se font principalement par déplacement d'atomes, on parle de diffusion de matière à l'état solide. La force motrice de ce processus spontané, activé par la température, est la réduction de la grande énergie de surface présente dans le matériau au début du frittage. Cette réduction est opérée par différents mécanismes de transfert de matière, selon le système en question.

On parle de frittage actif lorsque l'atmosphère du frittage interagit avec le matériau. L'atmosphère peut être neutre (vide, argon), réductrice (hydrogène, azote) ou oxydante.

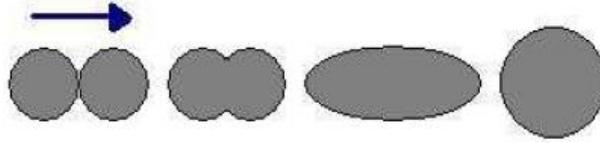
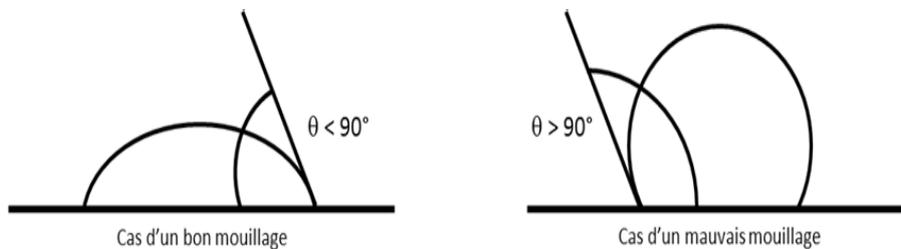


Figure I-5 : Évolution schématique du frittage de deux sphères

I-1.3.2.2. Frittage en phase liquide

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide [8], il est surtout utilisé pour la fabrication de composites de matrice métallique ou céramique. Si la mouillabilité des particules par le liquide est suffisante, il sera réparti uniformément dans le matériau et permet le réarrangement des particules. La compacité de l'ensemble est ainsi augmentée. Cette étape sera d'autant plus rapide que la viscosité de la phase secondaire est faible et que sa mouillabilité est importante. Par la présence de la phase liquide, une adhésion mécanique donnera la cohésion du compact et se produira par la migration du liquide dans la porosité [17], deux phénomènes vont aider cette migration, la gravité et la capillarité.

La présence de liquide pendant le traitement thermique va donc favoriser la densification du matériau. Le paramètre important qui régira la bonne diffusion de la phase liquide est la mouillabilité, qui dépend des énergies de surface. Il y a une bonne mouillabilité, c'est-à-dire étalement du liquide aura lieu lorsque l'angle de mouillage θ ou angle de raccordement est inférieur à 90° (Figure I-6). Ce paramètre aura un rôle important dans les procédés d'infiltration [18].



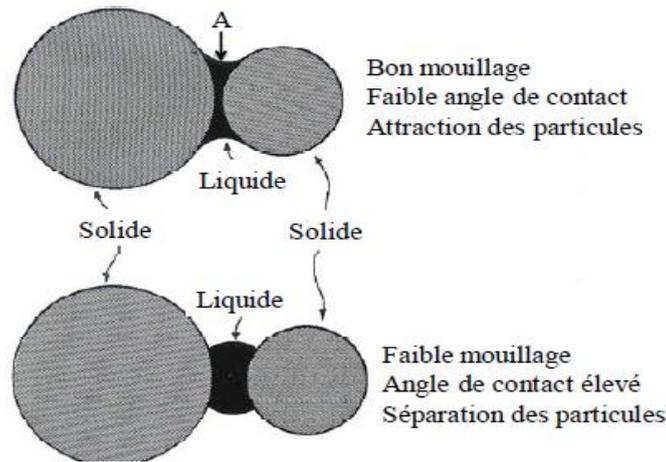


Figure I-6: Influence de la mouillabilité d'un solide sur la répartition d'un liquide entre deux particules [18]

La mauvaise mouillabilité des céramiques par les métaux est reliée au caractère ionique de la liaison métal-oxygène qui réduit les mouvements électroniques [19]. Par des phénomènes de capillarités, la phase liquide de la première couche pourrait venir « accrocher » la surface en contact à l'interface de la deuxième couche. Et le liquide pourrait même se pénétrer dans les pores ouverts de cette dernière. Ce qui augmenterait l'accrochage mécanique entre les deux matériaux. Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice.

La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en trois étapes : réarrangement, dissolution-reprécipitation et grossissement de grains [20] comme on peut l'observer sur la figure I-7. Pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire pendant le chauffage. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement.

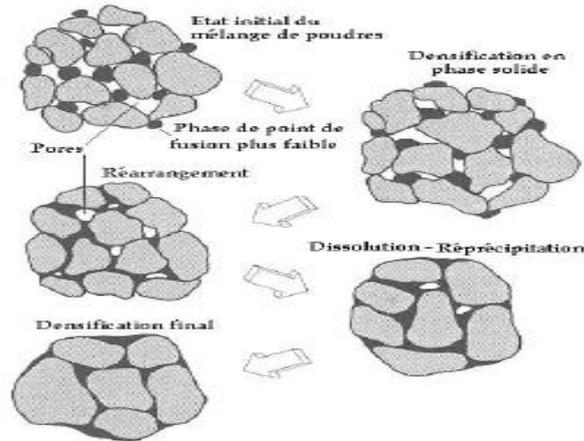


Figure I-7 : Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres [20]

Suite à ce phénomène, un mécanisme de transport par dissolution-précipitation peut avoir lieu : une partie du solide se dissout dans la phase liquide et précipite préférentiellement au niveau des interfaces. Les applications industrielles de cette technique de frittage sont les alliages lourds (W-Ni, W-Ni-Cu), les carbures cémentés (WC-Co, notamment), les alliages Fe-Cu et Cu-Sn, les amalgames dentaires Ag-Sn-Hg, et de nombreuses céramiques [21].

I-1.3.3. Les stades du frittage

D'un point de vue **macroscopique**, le frittage se caractérise par une réduction volumique de l'échantillon induite par les mécanismes précédemment cités dans le tableau I.1. On distingue généralement trois stades au cours du frittage décrits sur la Figure I-8:

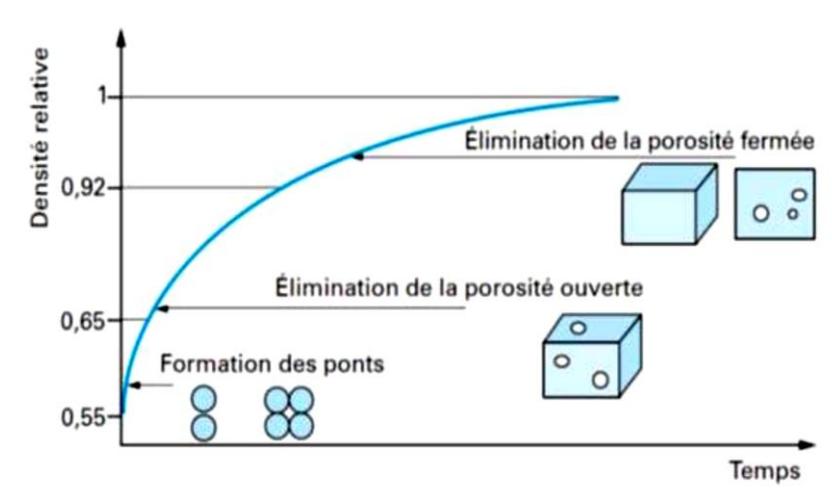


Figure I-8: Evolution de la densité relative au cours des différentes étapes de frittage [8]

- le stade initial : les cous se forment entre les grains ;
- le stade intermédiaire : les grains prennent une forme polyédrique, la porosité ouverte s'organise sous forme de canaux cylindriques ;

- le stade final : la porosité se ferme, le grossissement granulaire devient important.

La réduction de l'énergie inter-faciale durant le frittage est liée à la croissance de cous inter-particulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne une évolution microstructurale.

Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades par Coble [22] et Ashby [23]. Lorsque la poudre a subi une compaction avant le frittage, tous les stades de frittage n'apparaissent pas forcément et qui sont montrés sur la figure I-9.

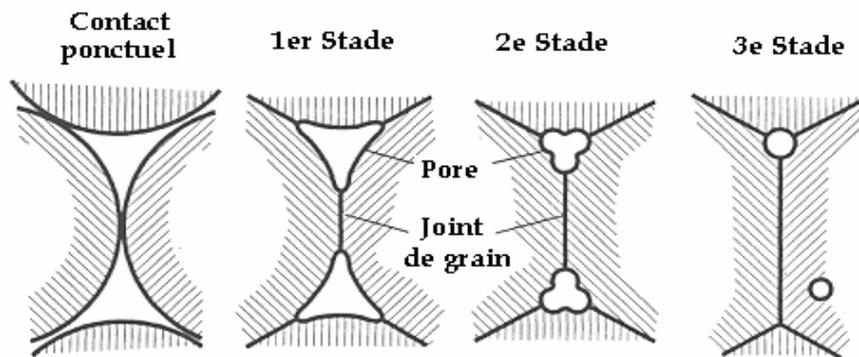


Figure I-9 : Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des trois stades de frittage [20]

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés.

I-1.3.4. Mécanismes de transport de masse

Par transport de matière vers les contacts, où se forment les cous inter-particulaires la réduction d'énergie interfaciale se provoquera. Les mécanismes de transport sont généralement classés en deux catégories, ceux qui entraînent un rapprochement relatif des centres de particules, donc une densification de l'empilement de particules et ceux qui ne créent pas de densification.

Dans le 1^{er} cas, on trouve la diffusion aux joints de grains, la diffusion en volume et l'écoulement visqueux. Dans le second, la diffusion en surface et le mécanisme d'évaporation–condensation. Les trajectoires correspondantes sont montrées sur la figure I-10 pour deux particules en contact pendant le 1^{er} stade de frittage [20].

Avec la diffusion en volume la matière transférée au contact entre deux particules provient du centre du point de grain (figure I-10b) donc les particules se rapprochent. Tandis que la diffusion en surface transfère de la matière le long de la surface de particules sans rapprochement des particules (figure I-10a). Les vitesses de diffusion dans ces mécanismes dépendent de la composition (notamment des impuretés), de la température et de la courbure de la surface libre des particules. Les différents mécanismes peuvent être actifs en même temps durant le frittage, mais dans la plupart des systèmes, il y a un mécanisme prédominant à une température et à une étape de frittage donnée [20] .

Les paramètres intervenants dans les différents mécanismes de frittage ont été mis en évidence en utilisant des modèles avec deux sphères durant les premières études réalisées sur le frittage en phase solide [24], ils ont obtenu des équations analytiques pour décrire la croissance du col entre deux particules.

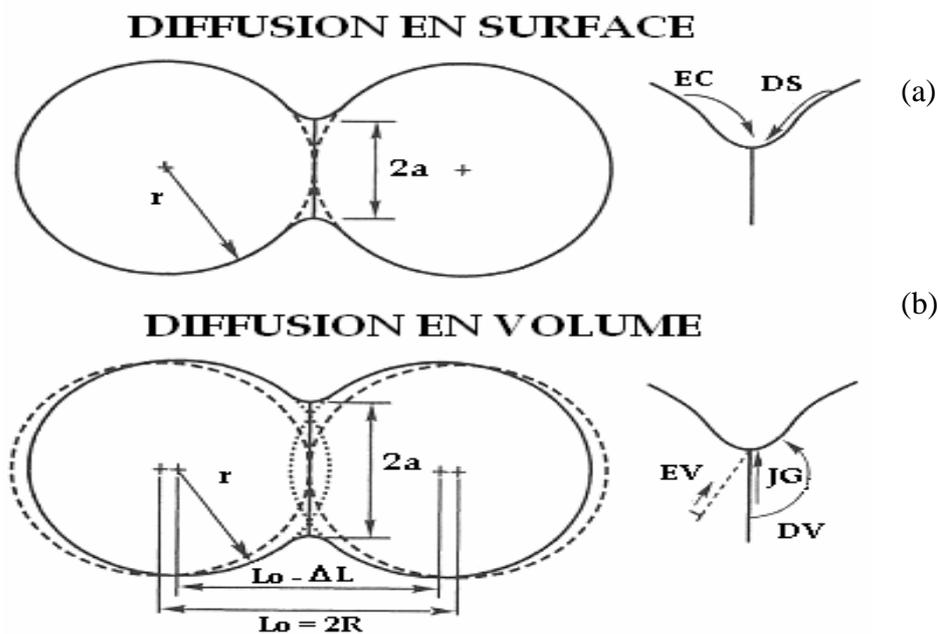


Figure I-10 : Trajectoires du transport de masse selon le mécanisme, EC évaporation condensation, DS diffusion superficielle, EV écoulement visqueux, JG joint de grain et DV diffusion en volume [20]

I-1.3.5. Frittage de mélanges

Pour fabriquer des matériaux composites (MC), on utilise le frittage classique par mélanges de poudres et pour accélérer la densification ou pour freiner la croissance de grains on ajoute

des additifs. La densité d'un composite peut être estimée par la loi de mélanges si on connaît les densités théoriques et les fractions volumiques de chaque phase incluse dans le matériau :

$$\rho = (f_i * \rho_i) + (f_j * \rho_j) \quad (\text{I-1})$$

Où :

ρ_c , ρ_i et ρ_j représentent les densités théoriques du composite, et celles des phases i et j respectivement et f est la fraction volumique de la phase correspondante.

Des travaux expérimentaux sur la densification de mélanges de poudre en frittage libre ont été présentés par de nombreux auteurs [25, 24, 26]. dans la plupart des cas étaient les matériaux composites à matrice céramique renforcées par des dispersoïdes en céramiques. Ces études ont montré que même une faible fraction d'inclusions (typiquement 3% en volume) pouvait affecter de façon significative la densification. Cet effet a été attribué à différents phénomènes comme le développement de contraintes induites par les inclusions [24, 27], l'hétérogénéité du système et la formation d'un réseau d'inclusions [28].

I-1.3.6. Les techniques de frittage

A l'échelle du laboratoire existe de multiples techniques de frittage pour densifier un échantillon :

- **Le frittage par chauffage conventionnel** (la technique la plus connue) : utilise des résistances chauffantes en carbure de silicium, en chromite de lanthane ou en graphite placées dans un four pour chauffer l'échantillon par radiations infra-rouges.
- **Le frittage sous charge** : (le frittage à chaud, la compaction isostatique à chaud, le pressage sous pression de gaz) est utilisé pour faciliter le frittage de certaines céramiques.

L'application d'une contrainte mécanique permet d'accélérer les cinétiques de frittage, de limiter la croissance granulaire, et autorise le frittage de céramiques trop réfractaires ne densifiant pas en frittage conventionnel [29]. Les méthodes de frittage sous charges ont été développées dans le but d'accélérer les cinétiques de frittage.

Avec les exigences toujours plus grandes que nous impose l'industrie, les poudres nanostructurées prennent de plus en plus de place dans le milieu de la recherche. Pour conserver cette nanostructure après frittage, il est devenu essentiel d'augmenter encore les cinétiques de frittage, une technique de frittage dite « rapide » peut répondre à ces exigences : le frittage par chauffage micro-ondes.

I-2. Matériaux composites

I-2. Définition

L'association d'une ou de plusieurs phases discontinues réparties dans une même phase continue ayant une forte capacité d'adhésion est définie comme "matériaux composites" qui auront des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. La matrice constitue la phase continue à l'intérieur du composite, alors que le renfort et l'agent de remplissage désignent la phase discontinue, dispersée d'une manière aléatoire (figure I-11). Le renfort forme le squelette, ou encore l'armature du composite, il a pour fonction d'endosser l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite, tandis qu'un agent de remplissage donne seulement lieu à une réduction de coûts de matière première.[31, 32, 33] Les combinaisons donnant naissance aux meilleures propriétés (rigidité, résistance mécanique, légèreté, résistance à la corrosion, etc.), sont celles qui retiennent l'attention.

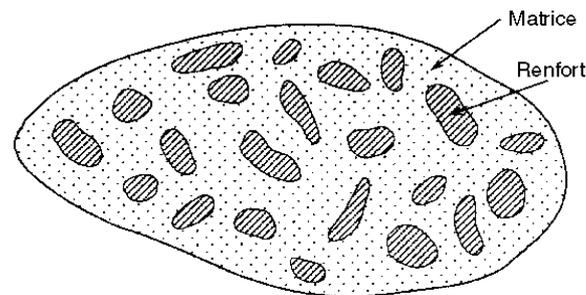


Figure I-11: Schématisation des renforts noyés dans une matrice

I-2.1. Classification suivant la forme des constituants :

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes :

I-2.1.a. Composites à fibres :

On appelle composite à fibre, si le renfort se trouve sous forme de fibre (soit fibres continues, soit fibres discontinues, coupées ou courtes)

I-2.1.b. Composites à particules :

On appelle composite à particule, lorsque le renfort se trouve sous forme de particule. Au contraire à une fibre, la particule n'a pas de dimension privilégiée, les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion...etc. mais dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du

matériau, sans en diminuer les caractéristiques. Ce type de composite recouvre un domaine étendu dont le développement s'accroît sans cesse. [30]

I-2.2. Classification suivant la nature de la matrice : Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés:

I-2.2.a. Composites à matrice organique (CMO) : (résine, charges) peuvent être utilisés dans le domaine des températures ne dépassant pas **300°C**.

I-2.2.b. Composites à matrice métallique (CMM) : (alliages légers et ultra légers d'aluminium, de magnésium, de titane) : domaine des températures jusqu'à **600°C**.

I-2.2.c. Composites à matrice minérale (céramique) (CMC) : sont des matériaux composés d'une architecture fibreuse entourée d'une interphase, le tout enrobée par une matrice céramique [31].

I-2.3. But d'utilisation des matériaux composites :

Le développement des matériaux composites est lié à leurs caractéristiques :

- a. **Facilité de mise en forme :** le matériau durcit et prend un aspect de surface définitif alors qu'il est positionné sur le moule.
- b. **Légèreté :** pour des propriétés mécaniques équivalentes, l'utilisation de matériau composite à la place de métaux permet un gain de poids de près de 50 %. Cette propriété est notamment mise à profit dans le secteur automobile.
- c. **Résistance à la corrosion ou à l'oxydation :** à cause de leur composition chimique à base de résine organique, les composites sont peu sensibles à la corrosion et sont très résistants aux attaques chimiques.
- d. **Isolation électrique et thermique :** le bon niveau d'isolation que procurent les matériaux composites pourrait conduire à une utilisation plus importante dans le bâtiment. Beaucoup de travaux ont été menés au cours de ces dernières années pour étudier l'adhérence interfaciale, la résistance à l'absorption d'humidité des matériaux et les charges spatiales dans un polymère, par des méthodes diélectriques. Les phénomènes de relaxation dans les diélectriques ont été étudiés par I.G. Matiss en 1988 [32]. Ces phénomènes décrivent la réponse d'un matériau suite à l'application d'un champ électrique.

I-2.4. Les inconvénients des Matériaux Composites [33]

Les composites présentent également quelques inconvénients qui limitent leurs applications.

- la tenue en température et au feu est limitée.
- les résines dégagent des vapeurs de solvant notamment en phase de fabrication, les résines courantes sont fabriquées à partir de dérivés du pétrole et consomment donc une matière non renouvelable.
- les composites sont difficilement usinables avec précision
- **Coût** : Les matériaux composites hautes performances ont été développés principalement pour répondre aux besoins de la communauté aérospatiale où le coût élevé peut être toléré en échange de matériaux plus performants.
- **Conception et analyse** : Les matériaux composites sont souvent à la fois hétérogènes et anisotropes. Elles nécessitent de nouvelles approches, généralement plus compliquées, pour la conception et l'analyse des structures. L'hétérogénéité impose l'analyse selon au moins deux points de vue. La micromécanique examine l'interaction des constituants à l'échelle microscopique. La macro-mécanique suppose que le composite est homogène et s'intéresse aux propriétés apparentes du matériau. Les matériaux anisotropes nécessitent plus de propriétés mécaniques que les matériaux isotropes pour établir les relations contrainte-déformation (les lois de comportement).
- **Assemblage** : Les matériaux composites sont généralement plus fragiles que les matériaux métalliques conventionnels. Par conséquent, la redistribution des contraintes autour des sites de concentration telle que le trou est moins efficace. Le trou est donc souvent renforcé par des inserts métalliques ou par l'augmentation de l'épaisseur du stratifié dans la partie trouée. De tels renforcements entraînent du poids supplémentaire pour la structure. Le problème d'assemblage est donc critique pour le succès de l'emploi des matériaux composites.
- **Tolérance aux dommages** : Un des points faibles les plus importants des matériaux composites est la tolérance aux dommages de diverses natures peuvent se produire dans la vie d'une structure, par exemple l'impact, soit en service ou pendant la maintenance, est inévitable. Le caractère fragile des matériaux composites ne permet pas de subir l'impact sans avoir d'endommagement qui est souvent des fissurations internes de la matrice, indétectables sur la surface de la structure. Ce type de dommages diminue considérablement la résistance en compression de la pièce endommagée.

I-2.5. Applications des matériaux composites

I-2.5.1. Industrie aérospatiale [34] :

Une nouvelle classe de composites appelée les composites de hautes performances (Advanced composites), basée sur les fibres de bore et subséquemment les fibres de carbone, a été en

développement intensif tandis que les fibres de verre sont également très résistantes, leur rigidité n'est pas suffisamment élevée pour l'usage des structures primaires d'avions. Dans la génération actuelle des avions civils, l'Airbus (A380) contient des matériaux composites jusqu'à 22% de la masse structurale. L'illustration la plus marquante concerne la comparaison entre le Boeing 777 et le 787. En pourcentage de la masse structurale, le 777 contient 12% de composites et 50% d'aluminium tandis que le 787 contiennent 50% de composites et 20% d'aluminium.

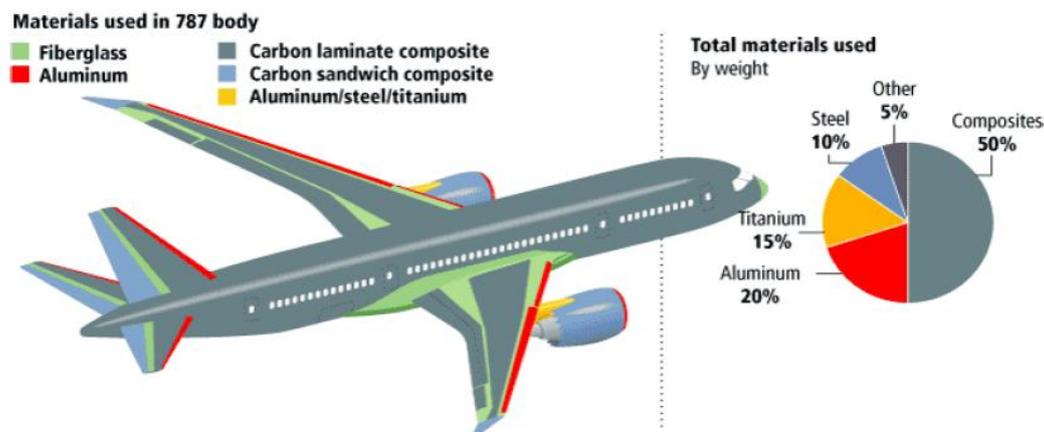


Figure I-12: répartition des composites sur le Boeing 787 Dreamliner (source : Boeing)

I-2.5.2. Industrie des articles de sport et de loisir [35] :

Les composites sont des matériaux idéaux pour la fabrication et la conception de très nombreux d'articles de sport et de loisirs tels que les cannes à pêche et de hockey, les skis et les bâtons, les planches à voiles et leurs mâts, les raquettes de tennis, les cadres de vélos, des instruments de musique, ... au lieu du bois ou l'aluminium qui ne correspondaient plus aux critères modernes de performance et d'endurance.

I-2.5.3. Industrie des transports terrestres et maritimes [36] :

Les applications sont très nombreuses dans le domaine des transports, même ferroviaires, avec la fabrication de nombreux éléments de carrosserie et des boucliers amortisseurs de choc placés à l'avant des motrices des T.G.V. La société LOHEAC de transports routiers a pu réduire substantiellement sa consommation de carburant grâce à l'économie de poids obtenue en remplaçant les cabines conventionnelles de ses tracteurs par de nouveaux éléments moulés en une seule pièce (réduire le poids de la cabine de 875 Kg. équipée en acier, à 455 Kg) seulement et de présenter une plus grande solidité et une meilleure résistance aux dégâts.

L'adoption des matériaux composites dans la construction des coques des bateaux a permis de procurer à la structure une haute résistance à l'usure et aux chocs répétés dans les vagues et aux collisions encaissées avec les corps flottants.

I-3. Propriétés d'oxyde de fer et ses applications

Les principales formes du fer pur sont : α -Fe et γ -Fe, les phases du système binaire Fe–O sont : la wüstite $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$, les ferrites spinelles dont la magnétite Fe_3O_4 , et l'hématite α - Fe_2O_3 . Dans des conditions standards de pression et de température ($p = 1,013$ bar et $T = 300$ K), seules les phases α -Fe, Fe_3O_4 et α - Fe_2O_3 sont stables, la formation de α - Fe_2O_3 est favorisée par la pression partielle d'oxygène atmosphérique [37].

Les domaines de stabilité de ces phases, présentées sur le diagramme (Figure I-12), sont valables pour le matériau massif à l'équilibre thermodynamique. Ce type de diagramme doit donc être considéré avec précaution dans le cas des couches minces et les nanomatériaux.

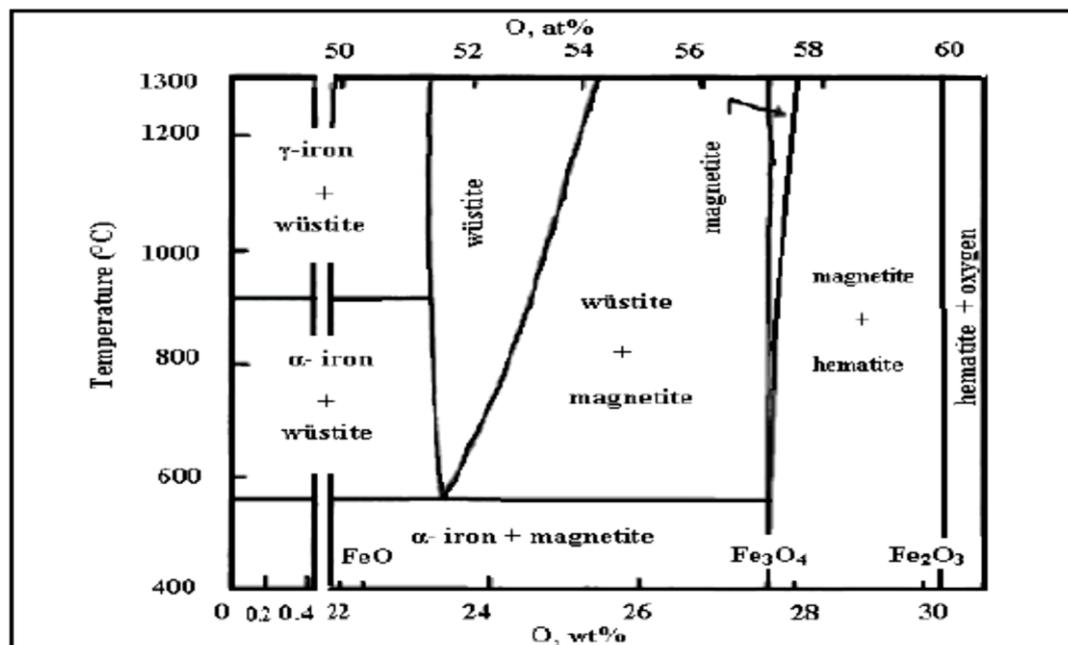


Figure I-13 : Diagramme de phases du Fer et de ses oxydes [37].

- L'oxyde de fer (II) (FeO), également appelé oxyde ferreux, sa forme minérale est une poudre noire inflammable utilisée parfois dans la conception des explosifs.
- L'oxyde de fer (II, III) (Fe_3O_4 ou FeO , Fe_2O_3), également appelé oxyde magnétique en raison de ses propriétés magnétiques très importantes, est une poudre de couleur noire.
- L'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3) également appelé oxyde ferrique ou l'hématite.

Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte terrestre (roche, minéral), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes). Ils ont été utilisés dans l'industrie, ainsi d'autres applications, non décoratives, telles que la photo-électrolyse de l'eau dans le visible ou la réalisation de capteurs thermiques (assombrissement réversible observé à haute température) sont en cours d'investigation. La diversité en structure chimique et propriétés physiques des phases d'oxyde de Fer fournit différentes applications au niveau de recherche et industriel comme montré sur la figure I-13 [37].

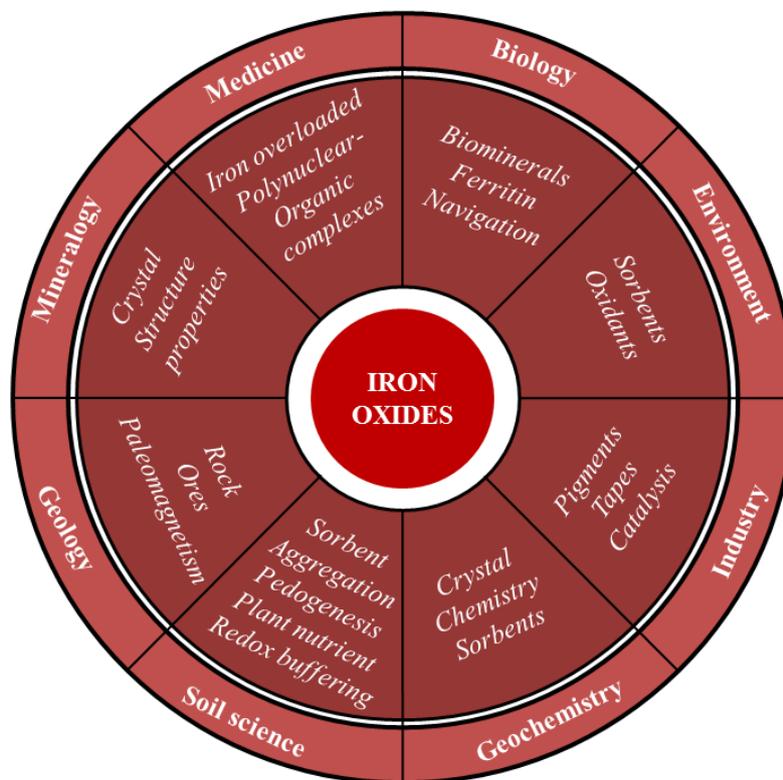


Figure I-14: Schéma de différentes disciplines scientifiques concernant les oxydes du fer. Reproduit avec autorisation de référence [37]. Copyright 2003 John Wiley et Fils [38].

I-3.1. Les phases de l'oxyde de fer :

Les ions de fer se présentent sous deux valences : Les ions ferreux (Fe^{2+}) et les ions ferriques (Fe^{3+}). Ces ions s'hydrolysent en fonction du pH et/ou de la température pour former, par des mécanismes d'olation-oxolation, différentes phases suivant les conditions de réaction (Figure I-13) [37].

I-3.1.1. L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [39]

L'oxyde de fer (III) se présente sous quatre phases :

- 1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou hématite ayant la structure rhomboédrique du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, de couleur grise lorsqu'elle est cristallisée, mais rouge à l'état amorphe, elle est la couleur caractéristique de la rouille ainsi que de la planète Mars. L'hématite est la plus stable phase des oxydes de fer du point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et de pression. Elle est souvent le résultat de la transformation des autres oxydes de fer.
- 2) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure cubique à faces centrées. Cette phase est métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au-dessus de 500 °C.
- 3) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la maghémite a une structure cubique, sa structure se caractérise par l'existence de lacunes dans les sites octaédriques. Cette phase est également métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à haute température. Elle peut être obtenue par des traitements thermiques des autres types d'oxydes de fer.
- 4) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure rhomboédrique. Les propriétés de cette phase sont intermédiaires entre celles des phases α et γ . Un matériau à taux élevé de phase ε peut cependant être obtenu par traitement thermique d'une phase γ . La phase ε est métastable, redonnant de la phase α au-dessus de 500°C à 750°C.

I-3.1.1.1. Structure cristalline de l'hématite [40]

L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est la forme la plus stable des oxydes de fer (car la plus oxydée). Elle est de la structure corindon (L'alumine- α) qui se cristallise dans une structure rhomboédrique, représentée dans un repère hexagonal compact. Ses paramètres de maille sont $a = b = 5,038 \text{ \AA}$ et $c = 13,776 \text{ \AA}$. La structure est composée d'un empilement compact d'anions d'oxygène O^{2-} où les cations Fe^{3+} occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} (Figure I-14).

L'hématite est également formée par le grossissement de grains d'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lors de traitements thermiques : Elle ne possède pas de propriétés paramagnétiques.

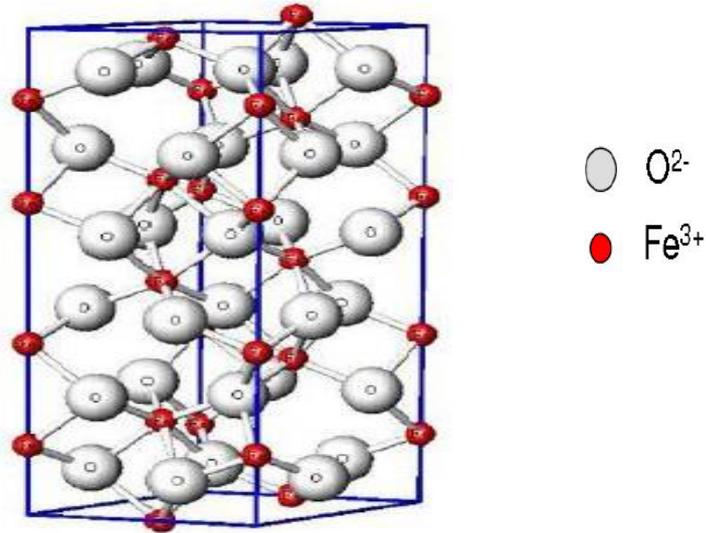


Figure I-15: Structure cristallographique de l'hématite [41].

I-3.2. Propriétés électriques

La répartition énergétique d'électrons sur les différentes orbitales des deux états d'oxydation Fe^{2+} et Fe^{3+} est $[\text{Ar}] 3d^6$ et $[\text{Ar}] 3d^5$. La structure électronique du ligand O^{2-} est $[\text{He}] 2s^2 2p^6$.

Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d de Fe^{3+} . Au sein des oxydes à bases de fer, les orbitales de plus haute énergie qui sont les 5 orbitales 3d ont un rôle dans les mécanismes de conduction électronique et dans les propriétés magnétiques. L'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site (cation ou anion) conduit à des modifications locales des positions d'équilibre des ions. Cette interaction entre le réseau et la charge abaisse l'énergie de la charge qui se trouve dès lors dans un puits de potentiel. Si l'interaction est suffisamment forte, la charge est liée au réseau de sorte que son déplacement nécessite le déplacement des atomes voisins. On parle alors de charge « auto-piégée ». Plus l'interaction entre la charge et le réseau est forte, plus le polaron est localisé.

Lorsque le nombre d'électrons du niveau **d** est grand, l'attraction du noyau sur ces électrons est forte et les orbitales **d** sont alors contractés. Le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est réduit, le comportement électrique est alors décrit par le modèle des électrons localisés. Au contraire, lorsque le nombre d'électrons présents sur le niveau **d** est faible, le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est plus important. Chaque électron se répartit alors identiquement entre tous les noyaux de même nature.

Les ferrites de type spinelle possèdent du fer sous deux états de valence, Fe^{2+} et Fe^{3+} , qui se répartissent sur les sites interstitiels de type octaédrique (Oh), la teneur en Fe^{2+} variant entre 1/3 des Fe pour Fe_3O_4 et 0 pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Au sein des spinelles, d'après Verwey [42], la conduction se fait par saut de petits polarons entre sites équivalents et voisins. Comme les distances entre les sites tétraédriques (Td) occupés sont trop grandes, les sauts de charges se font entre les sites (Oh) occupés suffisamment proches. Il apparaît donc que la forme spinelle inverse de la magnétite Fe_3O_4 maximise la probabilité de saut de charges, le même nombre de Fe^{2+} et de Fe^{3+} occupant les sites (Oh). La résistivité des ferrites spinelles est comprise entre $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ pour la magnétite semi conductrice et $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ pour la maghémite isolante.

I-3.3. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible

La compréhension des propriétés optiques d'absorption de l'hématite passe par celle de sa structure électronique. La connaissance des niveaux d'énergie permet alors de déterminer la valeur de la bande interdite en fonction de la taille des nano cristaux. La structure électronique des cations Fe^{3+} composant l'hématite est $[\text{Ar}] 3d^5$.

I-3.4. Propriétés magnétiques des oxydes de fer

L'étude du magnétisme des oxydes de fer est fondamentale, au vu des nombreux domaines d'application concernés telles que l'enregistrement magnétique, la ferro-fluidité, la biomédicale, aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement de cancer [43, 44]. Les propriétés magnétiques sont récapitulées dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Récapitulatif des propriétés magnétiques des oxydes de fer [43, 44]

Phase	Magnétisme	Temperature de transition	Animation à saturation à 98K
$\alpha\text{-Fe}$	Ferromagnétique	$T_{\text{Curie}} = 104 \text{ K}$	1710 u.e.m/cm^3
$\gamma\text{-Fe}$	Antiferromagnétique	$T_{\text{Neel}} = 67 \text{ K}$	–
FeO	Antiferromagnétique	$T_{\text{Neel}} = 198 \text{ K}$	–
Fe_3O_4	Ferromagnétique	$T_{\text{Curie}} = 850 \text{ K}$	480 u.e.m/cm^3
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferromagnétique	$T_{\text{Curie}} = 875 \text{ K}$	440 u.e.m/cm^3
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Antiferromagnétique	$T_{\text{Morin}} = 260 \text{ K}$ $T_{\text{Neel}} = 955 \text{ K}$	3 u.e.m/cm^3

I-3.5. Les différentes phases de l'oxyde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

L'oxyde ferrique Fe_2O_3 a des propriétés semi-conductrices et de nombreuses applications, il a nombreux avantages [45] :

- une bande interdite petite de l'ordre de 2 eV absorption de près de 40% de l'énergie solaire.
- stabilité chimique dans une large bande de pH,
- bande de valence adaptée pour une bonne évolution de l'oxygène

Toutefois, l'oxyde ferrique est un mauvais semi-conducteur [46] et pour y remédier, il faut le doper avec des impuretés comme l'étain (Sn) [47, 48]. A l'issue du dopage l'oxyde ferrique devient un semi-conducteur de type **n** et sa photo activité augmente vis-à-vis de l'oxydation. Le Tableau I-3 présente l'essentiel des propriétés d'oxydes de fer.

Tableau I-3: Quelques propriétés des oxydes de fer [49]

Nom	Formule Chimique	Structure cristallographique	Propriétés électroniques	Température critiques	Structure magnétique
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal (rhomboédrique) R3c (corindon) (Fe^{3+}) en sites octaédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.2 Ev	TN = 956K Transition de Morin 260 K	canted AF AF
Magnétite	Fe_3O_4	Cubique Fd 3m (spinelle inverse) Sites tétraédriques (Fe^{3+}) et octaédriques (Fe^{2+} Fe^{3+})	Semi-conducteur (n ou p) Gap = 0.1eV (demi- métal)	TC=850 K Transition de Verwey =120K	Ferrimagnétique
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cubique ou tetragonal Fd3m (Fe^{3+}) en sites octaédriques et tétraédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.01 eV	TC=820-986 K	Ferrimagnétique
Wüstite	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$	Cubique Fm 3m	Semi-conducteur (p) Gap = 2.3eV	TN=203-211 K	AF

I-4. Nanoparticules d'oxyde de fer

Une nanoparticule est un assemblage de milliers d'atomes, formant un objet d'une dimension comprise entre 1 et 100 nm, elle possède des propriétés chimiques et physiques originales entre le matériau massif et la molécule, qui résultent des effets quantiques de taille et/ou de surface. Les nanoparticules d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ antiferromagnétiques ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications potentielles dans beaucoup de secteurs, tels que les systèmes d'optique non linéaire, la résistance à la corrosion, en outre le coût bas les rendent appropriées à servir de photo-électrodes dans la conversion de l'énergie solaire.

A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure I-15) [50].

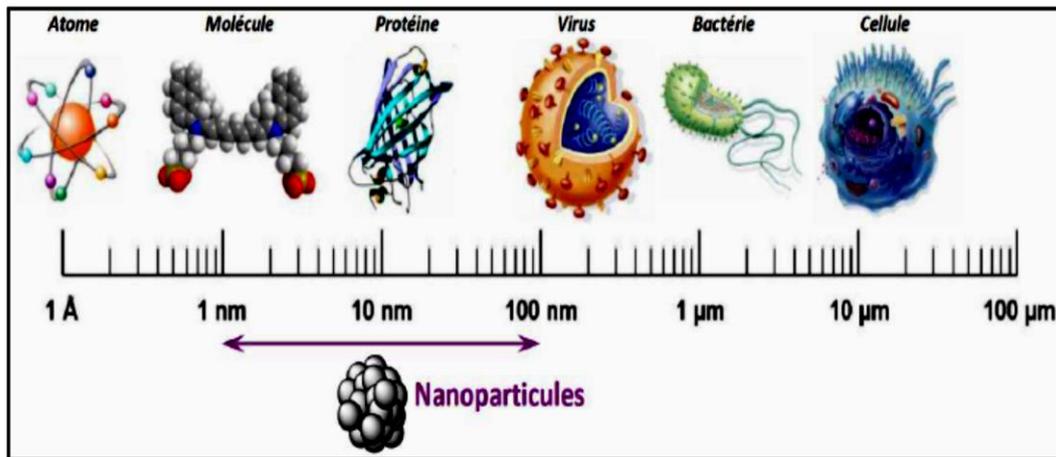


Figure I-16. Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [50].

Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimiques particulières) [51], cela est dû en partie au nombre d'atomes en surface qui n'est pas négligeable par rapport à celui présent dans le cœur de la particule. Le fonctionnement de ces nano vecteurs biomédicaux à base de nanoparticules d'oxyde de fer super paramagnétique consiste à délivrer, sous l'effet d'un champ magnétique, le médicament externe vers la cible désirée où il sera libéré localement [52-53]. Ceci permet de réduire la dose du médicament et donc de se prémunir d'éventuels effets nocifs secondaires [53-55].

Les trois formes d'oxydes de fer magnétiques sont souvent utilisées dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramique et de porcelaine [55]. Elles présentent selon leur phase cristalline une variété de couleur allant du rouge pour l'hématite, au marron pour la maghémite et au noir pour la magnétite [55]. Lorsque la taille des particules devient inférieure à une centaines de nanomètres, les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules deviennent différentes de celles du matériau massif correspondant. Ce phénomène résulte de la modification de la structure électronique du matériau. Ainsi, lorsque la taille décroît, il y a passage de la structure de bandes du métal massif à une structure comprenant des niveaux électroniques discrets.

I-5. GENERALITES SUR LA POUDRE D'ALUMINIUM

I-5. Introduction

Au début du 20^{ème} siècle, les États-Unis a employé les poudres d'aluminium pour fabriquer des flocons par le processus d'emboutissage à sec de Bessemer [56, 57]. Actuellement, ces poudres atomisées représentent plus de 60 % du poids de toutes les poudres métalliques produites. Ce succès est dû à la grande productivité des techniques d'atomisation qui est un passage obligatoire pour la fabrication des poudres pré-alliées. Les capacités mondiales en termes d'atomisation de poudres métalliques sont évaluées à un million de tonnes par an [56, 58].

I-5.1. Production des poudres d'aluminium

I-5.1.1. Principe

L'atomisation est la principale méthode de fabrication de poudres d'aluminium, ainsi que d'autres poudres métalliques pures ou alliées (alliages de fer, titane, l'acier faiblement alliés, aciers inoxydables, acier à outils, superalliages...). Elle consiste à la fracturation de l'aluminium fondu en fines gouttelettes. La solidification de ces gouttelettes donne naissance aux particules de poudre. L'atomisation est effectuée sous vide ou par gaz soluble dans lequel l'aluminium liquide est sursaturé [56, 59]. La plupart des méthodes de fabrication de la poudre d'aluminium utilisent l'air comprimé comme milieu de pulvérisation. Les gaz inertes ne sont utilisés que pour des applications spécifiques qui exigent des formes particulières des particules [56, 57].

I-5.1.2. Constitution des poudres d'aluminium :

La poudre d'aluminium a trois types :

1. Poudre alliée: c'est un alliage d'aluminium élaboré en fonderie, atomisé à l'état liquide.
2. Premix : C'est le mélange des poudres d'aluminium principalement avec d'autres poudres métalliques (Cu, Mg,...) et avec des additifs de lubrification pour un compactage ultérieur.
3. Poudre composite: C'est de la poudre alliée ou le premix mélangé avec des poudres non métalliques (carbure, nitrure,...). Les avantages et les inconvénients de la poudre alliée et du premix sont illustrés dans le tableau I-4.

Tableau I-4: Avantages et inconvénients de deux sortes des poudres d'aluminium

[56, 59]

Poudre	Avantages	Inconvénients
Poudres alliées	Composition chimique homogène	En fonderie -Limite de solubilité des éléments d'addition. -Enchainements d'alliages lourds sur four et convoyeurs de poudres.
Premix	-Abstraction des opérations coûteuses de fonderie d'alliage(mise au titre, transition)en particulier en cas de moindre tonnage (<20 T/campagne). -S'affranchir des seuils de solubilité des éléments d'addition. -Addition simultanée des lubrifiants de compactage.	-Risque d'hétérogénéité de composition chimique ou granulométrique en cas de non-maitrise de l'opération de mélange. -Type de mélangeur, granulométrie et densité relative des constituants. -Moyens de caractérisation analytique et granulométrique.

I-5.1.3. Forme et taille des particules des poudres d'aluminium

La forme et la taille des particules des poudres d'aluminium varient selon les gaz utilisés lors de l'atomisation. La pulvérisation de l'aluminium par jet d'air conventionnel donne une forme irrégulière aux particules (figure I-16) [57].

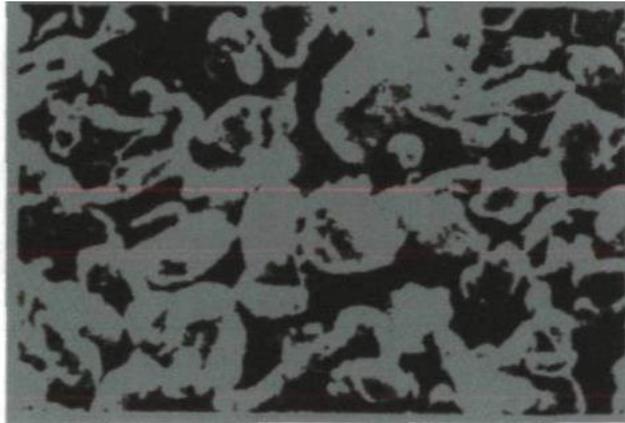


Figure I-17 : Forme irrégulière des particules [57].

Les procédés de fabrication ainsi que l'usage des particules des poudres d'aluminium sont énumérés dans le tableau I.5 selon leurs formes [60].

Tableau I-5: Caractérisation des poudres [61]

Forme	Procédé	Usage
Dendritique (ramifiée)	Amortisseur à l'air (Tuyère vitesse supersonique des gaz)	-Chimie, aluminothermie, réfractaire, explosif. -Métallurgie des poudres : Les additions dépassent 0,2%Mg et permettent la transformation en spinelle Mg(X)-Al(Y)-O(Z) perméable et friable/frittage
Sphérique	Atomisée sous gaz neutre (azote, argon, hélium)	-Propulsion (missile, fusée spatiale : Ariane) -Métallurgie des poudres des années 90 : les nitrures d'Al pouvant s'avérer plus néfaste que les sous oxydes ou spinelles de surface).

Les particules des poudres d'aluminium sont très cohésives à cause de leurs grands nombres et de leurs petites tailles [61]. Elles sont très fines et offrent une grande surface de contact, ce qui permet de diminuer les distances de transfert par diffusion de surface lors du frittage [60]. Par contre, l'écoulement de cette poudre lors du remplissage est plus difficile que les autres poudres métalliques, ce qui résulte en des variations de densités (tableau I-6).

Tableau 1-6: Nombre de particules dans un gramme de poudre d'aluminium (Al), du fer (Fe) et du tungstène (W) [61]

Diamètre de particules μm	Matériaux (densité théorique g/cm^3)		
	Al (2.8)	Fe (7.86)	W (19.3)
0.01	7.10^{17}	$2.4.10^{17}$	$9.9.10^{16}$
1	7.10^{17}	$2.4.10^{11}$	$9.9.10^{10}$
1000	7.10^2	$2.4.10^2$	$9.9.10^1$

I-5.1.4. Propriétés physiques et chimiques des poudres d'aluminium

Les propriétés physiques des poudres d'aluminium atomisées sont illustrées dans le tableau I-7.

Tableau 1-7 : Propriétés physiques des poudres d'aluminium [62]

Température de fusion	660°C
Température d'ébullition	2430°C
Densité apparente	0.8-1.3 g/cm^3 à 20°C
Densité	2.8g/cm^3 à 20°C

Ces propriétés physiques peuvent être améliorées par l'addition d'éléments d'alliage principaux tels que le cuivre (Cu), le magnésium (Mg), le zinc (Zn) et le silicium (Si). La résistance et la dureté mécaniques sont principalement influencées par l'effet durcissant des éléments d'alliages comme le Cu, le Mg et le Zn, tandis que la résistance à l'usure est influencée par le Si. Mais la ductilité et la forgeabilité sont réduites en présence d'un pourcentage élevé d'éléments d'alliages (>20 wt %) [62].

Les pièces fabriquées par métallurgie des poudres d'aluminium ont beaucoup de propriétés uniques. Les avantages peuvent être cités comme suit [63].

Les poudres atomisées diffèrent fortement des poudres produites par d'autres méthodes (électrolyse, réduction, précipitation...) en ce qui a trait à leur forme et de leur densité.

- ✓ Elles possèdent une bonne compressibilité et présentent des densités apparentes élevées ainsi que des surfaces spécifiques faibles par rapport aux autres types de poudres.
- ✓ Les poudres d'aluminium atomisées possèdent généralement de bonnes caractéristiques de coulabilité et des besoins de frittage plus faibles que les autres poudres [58].

- ✓ La légèreté de l'aluminium et de ses alliages est un facteur important dans des domaines particuliers d'utilisation où le poids a une grande importance, par exemple des pièces d'automobiles ou des pièces constituant les missiles.
- ✓ Les pièces en aluminium nécessitent des presses de moindre capacité ce qui augmente la productivité et réduit les investissements et les coûts de maintenance.
- ✓ Elles possèdent aussi une excellente résistance à la corrosion qui les rend concurrentielles avec les pièces faites en acier.
- ✓ Les pièces en aluminium ont d'excellentes propriétés mécaniques pour de basses et de hautes densités.
- ✓ L'aluminium possède une excellente conductivité électrique ($2,65 \Omega \cdot \text{cm}$) et une excellente conductibilité thermique ($237 \text{ w} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- ✓ Les comprimés à vert peuvent être frittés avec succès, ceci dépend essentiellement de la taille et de la disposition des grains dans la pièce.
- ✓ Le frittage s'effectue à basse température ($\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$) donc on a besoin d'une faible puissance de chauffage, ce qui réduit les dépenses énergétiques, les investissements et les coûts de maintenance des fours.
- ✓ La faible taille des grains de poudre d'aluminium produits par atomisation permet des vitesses de refroidissement supérieures de plusieurs ordres de grandeur comparativement à celles obtenues par fonderie, ceci est connu sous le nom de solidification rapide.
- ✓ Un excellent compactage de la poudre d'aluminium peut être obtenu à de basses pressions. Ce compactage tient compte de la durée d'usage de l'outillage et de l'état de surface de contact matrice-poinçons. Par exemple, pour obtenir les 80 % de la densité théorique des roulements, il suffit de faire le pressage de la poudre d'aluminium à 5 tonnes/po alors que le bronze et l'acier nécessitent un pressage entre 15 et 30 tonnes/po.
- ✓ La poudre d'aluminium a une excellente compressibilité à des pressions de compactage plus faible que celle appliquée pour l'acier. Apelian D. & Saha D. [56, 63] ont fait une comparaison entre les pressions de compactage de la poudre d'aluminium et celles de la poudre du fer (voir Tableau I-6).

I-6. Historique et définition de la thermité : $\text{Al}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Le mot « **Thermité** » terme a été proposé en 1908 par Goldschmidt, désigne des matériaux inorganiques qui sont constitués d'un agent réducteur appelé le **combustible** (généralement

l'Al) et d'un agent oxydant appelé également le **comburant** (oxyde métallique ou non métallique). Elle est appelée parfois *les composés aluminothermiques*.

Les réactifs constituant la thermite font partie des composés **intermoléculaires métastables MIC (Metastable Intermolecular Composites)** qui présentent de mélanges intimes de plusieurs réactifs, dont au moins deux peuvent réagir fortement de façon exothermique, la réaction entre ces deux réactifs est **une réaction d'oxydo-réduction fortement exothermique** avec dégagement de gaz possible.



M : Métal, (OM et OA) : oxydes correspondants, ΔH : chaleur de réaction

Le mélange **Al/ α -Fe₂O₃** est un système thermite classique qui n'est pas un explosif au sens limité d'une réaction explosive, il agit en exposant une petite partie d'un métal à de très hautes températures, permettant ainsi des usages comme la découpe de métal, ou bien la soudure des rails de chemin de fer.

Le thermite est un mélange d'aluminium et d'oxyde d'un autre métal, généralement l'oxyde de fer où on arrive à extraire les métaux en réduisant leurs oxydes avec de l'aluminium [64,65], utilisée depuis 1895 pour le soudage des voies ferrées et perforer les matériaux, aussi pris comme source de chaleur à haute température pouvant atteindre 2 204,4 °C et comme additif aux propulseurs et aux explosifs, le thermite génère une chaleur intense utilisée le plus souvent pour faire fondre de l'acier [66]. Après, il a été étudié dans des procédés de protection de l'environnement [67], le recyclage des déchets hydro métallurgiques de zinc [68-69], le traitement des sous-produits de l'industrie sidérurgique [70], de composites à matrice métallique renforcée de céramique [71-72] qui conforme à notre cas, de films granulaires magnétiques [73], d'aluminures de fer [74-75] et plus récemment dans les nano-composites énergétiques [76-77].

La synthèse et la caractérisation des CMA ont trouvé un grand succès dans le domaine de la science des matériaux et de l'ingénierie où il y a eu un très grand nombre de publications [78-79], aussi son domaine d'utilisation s'est élargi aux installations sportives et récréation [79-80].

L'objectif pour la plupart des pays en développement en choix des AMC est la réduction des coûts très élevé d'achat des renforts par l'utilisation des déchets industriels et agricoles comme des matériaux de renforcement [81].

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Introduction :

Ce chapitre concerne la description du protocole expérimental choisi pour l'élaboration du composite à matrice d'aluminium CMA renforcé par la céramique d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour la bonne compréhension des phénomènes de changement des propriétés structurales et mécaniques dues aux conditions d'élaboration.

II-2 Mode d'élaboration du CMA Al-X. m. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

II-2.1. Matériaux utilisés

II-2.1. Pesée des poudres

La masse de chaque échantillon du composite CMA Al-X. m. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été prise pour 5 g de mélange homogène de poudres d'aluminium et de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les masses des poudres fines entre 1 et 4 g d'Al et de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ selon la composition chimique choisie des alliages étudiés Al-X m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec $2 \leq X \leq 40$ (Tableau II-1) ont été pesées à l'aide d'une balance électronique très sensible et à grande précision (10^{-3}) (KERN EW/EG-N).

Tableau II-1 : Masses et compositions des composites CMA Al-X. m % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ étudiés

N° d'échantillon CMA Al-X. m % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Al-X. m % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	2
2	4
3	16
4	40

II-2.2. Broyage des poudres

Notre mélange était à différentes compositions nominales de pourcentages massiques $X = 2, 4, 16$ et 40% m. de poudres pures d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et d'Al. Le broyage peut être effectué à sec ou bien en milieu humide. La présence d'eau diminue l'efficacité du broyage mais évacue facilement la chaleur dégagée par les frottements entre la poudre et les billes. Le mélange des poudres est mis en rotation à l'aide de vitesse allant à quelques dizaines de tours par minute dans l'appareil FRITSCH Pulverisette (**Figure II-1**) durant 20min.



Figure II-1 : l'appareil de broyage FRITSCH Pulverisette

II-2.3. La mise en forme :

Au cours de cette étape, le mélange des poudres broyé sera comprimé dans une matrice préfigurant la forme définitive de la pièce frittée. Le compact obtenu sera nommé "Comprimé cru " ou "pièce à vert". La compression de poudre fait mettre en contact les particules, diminue la porosité, donne la bonne tenue mécanique au produit avant frittage et conditionne les caractéristiques du produit final. Il utilise la technique du pressage isostatique ou uni-axiale, l'aptitude d'une poudre au pressage se caractérise par la variation de la densité relative d'un échantillon en fonction de la pression appliquée. Dans notre cas, on l'a effectué au moyen d'une seule méthode de pressage, par compactage uni-axial à 276 MPa (**voir Figure. II-2**), et on a obtenu des pastilles cylindriques de 10 mm de diamètre et une épaisseur de 10 à 20mm.

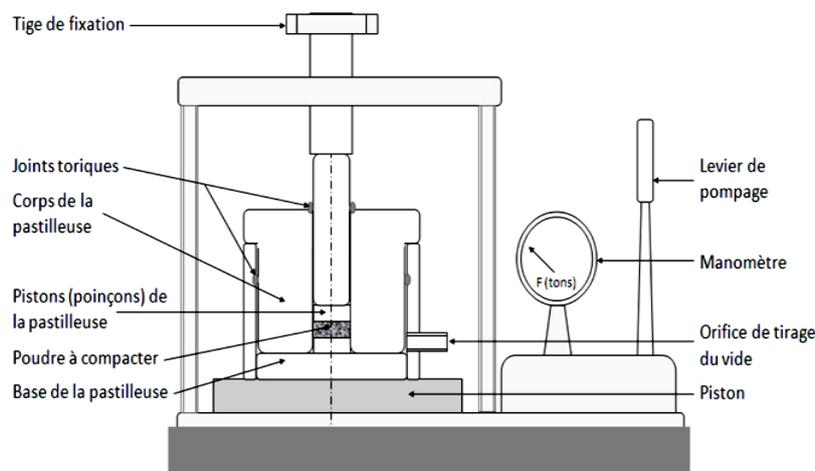


Figure II-2 : Schéma du dispositif de compression uni-axiale.

II-2.4. Le frittage en phase liquide

L'élaboration se termine par le traitement thermique de frittage qui permet la densification des poudres compactés par les phénomènes de soudage des grains dans le but de diminuer la taille de porosité, le frittage atteindra souvent une densité de 90%.

Dans notre cas, le frittage était celui en phase liquide dans un four sous vide pour éviter l'oxydation de CMA, la marque de ce four porte le nom VECSTAR model VCTF5 (**Figure. II-3**).

II-2.4.1. Les conditions de frittage : étaient les suivantes :

- **Température de chauffe :** $T^{\circ} = 700^{\circ}\text{C}$ nécessaire pour la fusion d'Aluminium ($T_{f\text{Al}} = 660^{\circ}\text{C}$, $T_{f\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 1565^{\circ}\text{C}$) sans atteindre son évaporation.
- **Vitesse de chauffage :** était à $1\text{ C}^{\circ}/\text{min}$.
- Un maintien d'**1h** puis le refroidissement au four jusqu'à la température ambiante.

Figure II-3. Four de traitement de frittage sous vide.



II-3. Techniques de caractérisation

Les différentes techniques utilisées pour déterminer les propriétés structurales, physiques, mécaniques et chimiques de nos matériaux composites CMA sont brièvement décrites dans cette partie.

L'état de surface ainsi que la microstructure des CMA ont été observés par un microscope optique (MO) de marque Nikon ECLIPSE LV 100ND. de grand grossissement atteint 1000 fois aussi le calcul de la densité et on a déduit la porosité de notre composite CMA.

Leur structure cristalline a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) à l'université de Biskra par le diffractomètre de type PAN alytical X' Pert PRO équipé du logitel Heigtscore.

Les propriétés thermiques par la DSC au niveau de notre laboratoire physique **LM2S** à l'université d'Annaba.

Les propriétés mécaniques par la micro dureté Vickers au niveau de l'école des Mines et Métallurgie à l'université d'Annaba.

Mesure de potentiel et résistance à la corrosion par l'essai électrochimique au niveau de département G.P à l'université d'Annaba.

Les propriétés électriques par la mesure de la résistivité et de la conductivité électriques par l'appareil de résistivimétrie au niveau de laboratoire de physique **LM2S**.

Les propriétés magnétiques par la mesure de différents paramètres magnétiques par l'installation VSM au niveau de laboratoire de physique **LM2S**.

II-3.1. Analyse métallographique

II-3.1.1 Microscope Optique

II-3.1.1.1 Préparation des pastilles massives et Observation optique

Après l'élaboration du CMA, les échantillons frittés ont été découpés précieusement en deux à trois parties tout dépend de leur taille par une tronçonneuse électrique pour éviter la rupture avec un disque diamanté refroidit à l'eau.

L'étude de de la morphologie structurale est faite par observation microscopique des pastilles massives, polies mécaniquement jusqu'au dernier papier abrasif à granulométrie 1200 puis une finition par tissu feutré avec l'addition du lubrifiant et de la patte diamantée.

Enfin avant l'observation microscopique, les pastilles étaient nettoyées à l'eau distillée, séchées et attaquées chimiquement par la solution de Nital : (90% H₂O + 5% NaCl + 5% HF).

La microscopie optique apporte de précieux renseignements sur la microstructure des matériaux massifs, elle permet d'évaluer le taux de porosité du matériau par un fort grossissement et un éclairage bien adapté. L'analyse micrographique a été obtenue sur le microscope optique « Nikon ECLIPSE LV100ND » de grossissements allant de 50X et 1000X fois, équipé d'une caméra vidéo de type Nikon DS. Fi2 et piloté par l'ordinateur au laboratoire de l'école des Mine et Métallurgie (Figure II-4).



Figure II-4. Le microscope optique Nikon ECLIPSE LV100ND.

I-3.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés ou poudres. Vu qu'elle est très familière et assez connue par les chercheurs le choix était de donner une théorie sur elle que détailler son principe très connu schématisé ci-dessous dans la (Figure. II-5) qui montre qu'à partir des positions des pics DRX dans la loi de Bragg « $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ » permet de déduire les distances inter réticulaire et de révéler la structure cristalline.

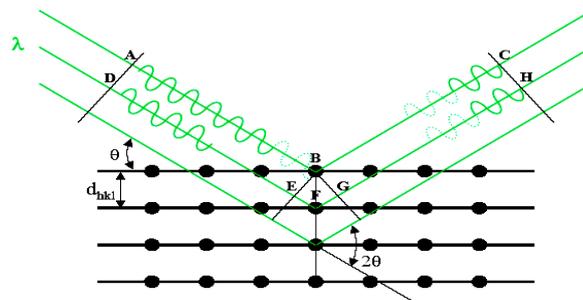


Figure II.5 : Principe de diffraction des RX en condition de Bragg [1]

II-3.1.2.1. Théorie et appareil [2]

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, créées par la collision d'électrons sur des atomes de matière. Depuis la découverte du principe et la dérivation de la relation de Bragg qui permet d'en tirer la géométrie de diffraction, plusieurs implémentations de la diffraction X en technique expérimentale se sont apparues, par exemple celle de Debye-Scherrer et autre de Von Laue. La caractéristique fondamentale de la DRX est qu'elle donne une information

numérique sur l'intensité de diffraction, contrairement à la technique de Debye–Scherrer, qui donnera des anneaux de diffraction, ou à celle de Laue, qui donnera des tâches de diffraction, la DRX donne des pics qui simplifieront le travail quantitatif et la rendent la technique la plus préférée quoique l'information présentée par son spectre est moins parlante qu'un film Debye–Scherrer. [2]

La relation de base dans tout travail de diffraction X est la relation de Bragg (Eq.II-1), où l'angle de diffraction θ permet de déterminer en principe, la structure ainsi qu'en déduire la variation de l'intensité diffractée en fonction de sa valeur, et la longueur d'onde λ du rayonnement X incident :

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda \quad (\text{II-1})$$

Tous les diagrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUCKER ADVANCE D8 à haute résolution, avec un intervalle angulaire s'étendant de 10° à 120° sur l'échelle 2θ , une coupe transversale de diffractomètre est présentée sur la figure II-6.

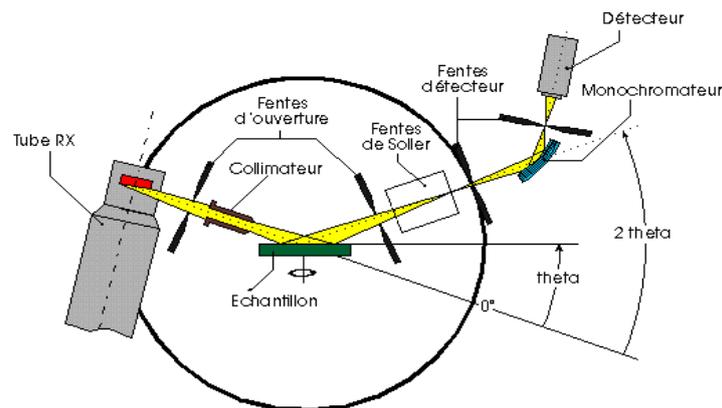


Figure II-6 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre [1]

Le balayage de l'intervalle se fait pas à pas et la longueur du pas étant 0.03° . La source de rayonnement X utilisée a une cible en cuivre $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu}) = 1.5402 \text{ \AA}$). La tension et l'intensité de courant sous lesquelles est opérée la source sont réglables. L'appareil est piloté par un ordinateur qui donnera accès à toutes ses fonctions. Le logiciel l'accompagnant nommé Height Score donnera toutes les analyses sur les diffractogrammes enregistrés que nous ne l'avons pas utilisé dans notre calcul.

II.3.1.2.2. Taille des grains et distances inter-réticulaires

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir de la raie

la plus intense du spectre de diffraction. Par la méthode de sherrer [3,4], on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic $\Delta\theta$ la plus connue est ci-dessous :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta\theta \cos\theta} \quad (\text{II.2})$$

Où D: la taille des grains du pic considéré en nm, la longueur d'onde λ en (\AA), l'angle de diffraction $\Delta\theta$ et la longueur à mi-hauteur en radian.

- **Détermination des distances inter-réticulaires (d) et des paramètres de maille :**

Le paramètre structural de la maille a été déterminé à partir de la distance entre les plans réticulaires d_{hkl} . On utilise la relation pour une maille cubique :

$$d = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.3})$$

Où d représente la distance réticulaire déterminée à partir de la relation de Wulff-Bragg. [5]

Comme notre phase d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristallise dans le système hexagonal compact on calculera les valeurs de ses paramètres de maille a et c expérimentales en utilisant la relation connue de Scherrer ci-dessous (Eqs. II.2, II.4), puis les faire comparer avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de donnée ASTM.

$$d_{hkl} = \frac{2a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2} \frac{a^2}{c^2}} \quad (\text{II.4})$$

I-3.1.2.3. Quantification par la méthode Rietveld [6] (Programme MAUD).

C'est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X qui permet la quantification des phases présentes. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique des différentes phases de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré par la méthode des moindres carrés. Pour chaque phase en présence, connaissant le groupe de symétrie, le taux d'occupation du site, les paramètres de maille, les positions et la nature des atomes, il est possible de modéliser le diagramme de DRX. La démarche est la suivante :

- Enregistrement du diagramme de DRX de l'échantillon.
- Identification des phases en présence.
- Détermination des paramètres cristallographiques des différentes phases

- Affinement des paramètres de modélisation.

L'acquisition des données a été réalisée sur une gamme angulaire de 20 à 120 ° en 2θ , par pas de 0.03°.

II-3.1.3. La micro-dureté Vickers Hv : [17]

II-3.1.3.1. Théorie et appareil

En 1920, les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre ont connu la dureté Vickers. Le principe de l'essai est de charger un matériau à l'aide d'un micro duromètre (figure. II-7). Elle est caractérisée par l'empreinte de forme pyramidale à base carrée (figure. II-8) créé par un identeur pointu d'angle au sommet 136°, sous une charge donnée. Cette méthode permet de déterminer à la fois la dureté et la ténacité des matériaux fragiles à l'aide de l'empreinte et des fissures qui apparaissent à la surface.



Figure II-7 : Machine d'indentation ZWICK

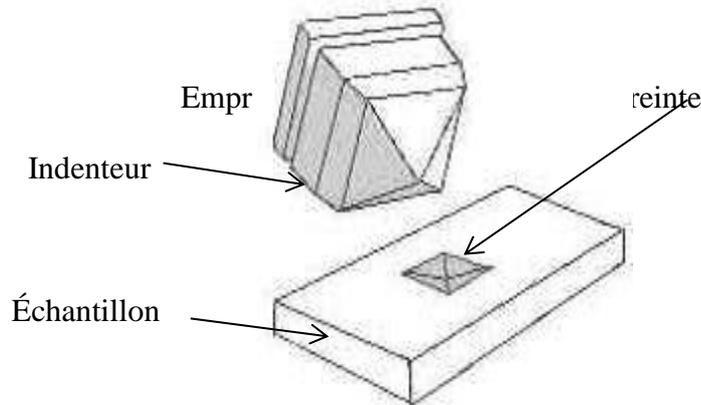


Figure. II-8 : Indenteur et empreinte provoquée

La dureté Vickers (H_v) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$H_v = 0.102 * \frac{F}{S} = 0.102 * 2F * \frac{\sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} = 1.1891 * \frac{P}{d^2} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

S : surface imprimée sur l'échantillon.

P : charge d'indentation (N).

d : diagonale de l'empreinte (mm).

En général la dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la déformation, sa mesure est basée sur la détermination des dimensions d'empreintes produites dans le matériau par enfoncement d'un pénétrateur, sous l'action d'une charge appliquée. Le rapport de la force appliquée F à la surface en cours S de l'empreinte donne la dureté.

Nous avons utilisé un micro-durmètre Vickers récent de type 402MVD équipé d'un oculaire pour permettre de positionner l'empreinte, qui est nécessaire pour déterminer H_v à partir d'un double clic sur le bouton de H_v de l'appareil (Figure. II-9), où bien à l'aide de la formule suivante :

$$H_v = 1854.4 p/d^2 \quad (\text{II.6})$$

p : charge appliquée.

d : longueur moyenne des diagonales de l'empreinte (μm).

Les mesures de dureté ont été effectuées sous une charge de 200 g, suivant un profil de micro-dureté.

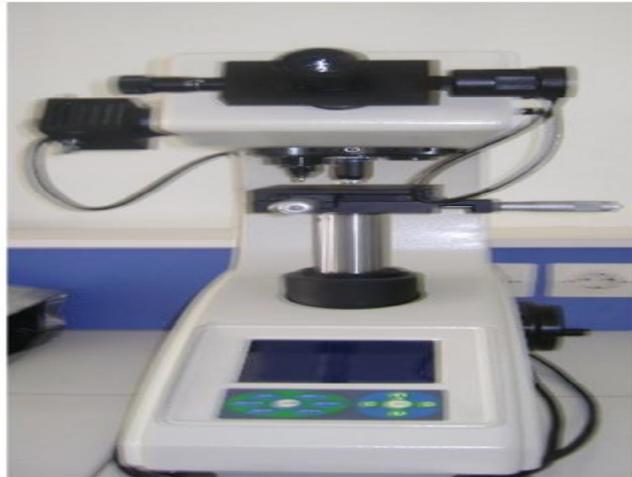


Figure II-9: Micro-duremètre Vickers de 402MVD Z

II-3.1.4. Densimétrie et porosimétrie

II-3.1.4. Théorie et principe

Les vides dans la structure cristalline des matériaux sont classés suivant leur coefficient de forme, rapport de la plus petite dimension sur la plus grande. On parle ainsi de pores ou de fissures selon leur cas [8]. Les pores sont des vides de forme convexe, situés à l'intersection de quatre grains tandis que les fissures sont des vides à très faible coefficient de forme et d'épaisseur négligeable, représentées par des discontinuités planes au niveau des joints de grains.

II-3.1.4.1. Relations de calcul : densité et porosité [9, 10]

La densité et la porosité sont des grandeurs physiques importantes, elles permettent de caractériser un produit fritté. Pour la détermination de la densité des pastilles frittées, trois méthodes généralement utilisées présentées ci-dessous: méthode d'Archimède, méthode des volumes et méthode d'Arthur.

a) Méthode des volumes:

C'est une technique très simple, elle est donnée par le rapport de la masse de l'échantillon dans l'air par son volume:

$$\rho = \frac{m_{air}}{V} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

m_{air} : Masse de l'échantillon.

V : Volume de l'échantillon.

b) Méthode d'Archimède:

Son principe est de peser l'échantillon dans l'air ensuite dans l'eau distillée, la densité ρ est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \rho_{eau} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

m_{eau} : La masse de l'échantillon dans l'eau distillée.

ρ_{eau} : La densité de l'eau à 18°C est de 0.9986 g/cm³.

m_{air} : La masse de l'échantillon

c) Méthode d'Arthur:

En plus de la densité apparente, la méthode d'Arthur détermine la porosité ouverte, fermée et totale des pièces frittées. Après avoir pesé les échantillons dans l'air, ces derniers sont placés dans un dessiccateur contenant du xylène qui est équipé d'une pompe à vide permettant l'aspiration d'air contenu dans les pores des pastilles, puis seront plongées dans le xylène et y faire agiter le dessiccateur, les pores vides se remplissent de xylène. Après un temps de maintien, les échantillons sont retirés puis essuyés de façon à ne pas extraire le xylène des pores. Les relations suivantes donnent la densité, la porosité ouverte, la porosité totale et la porosité fermée :

$$\rho = \frac{m_a}{(m_{ia} - m_{ie})} * d_{eau} \quad (\text{II.9})$$

$$P. O (\%) = \left[\frac{m_{ia} - m_a}{(m_{ia} - m_{ie})} * \frac{d_{eau}}{d_{xylène}} \right] * 100 \quad (\text{II.10})$$

$$P.T = \left[\left(1 - \frac{m_{ia} - m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \right) * \frac{d_{eau}}{d_{xylène}} \right] * 100 \quad (II.11)$$

$$P.F\% = P.T\% - P.O\% \quad (II.12)$$

Avec :

m_a : masse de l'échantillon dans l'air.

m_{ia} : masse de l'échantillon imprégné de xylène dans l'air.

m_{ie} : masse de l'échantillon imprégné de xylène dans l'eau.

d_{eau} : densité de l'eau (0,997 g/cm³ à 25°C).

$d_{xylène}$: densité de xylène (0,880 g/cm³).

$d_{théorique}$: densité théorique de l'échantillon.

P.O, P.F et P.T. sont respectivement les pourcentages des porosités ouverte, fermée et totale.

Remarque: Dans le cas d'un composite, la densité théorique est donnée par la loi des mélanges comme suit :

$$\frac{1}{\rho_{th}} = \frac{a}{\rho_{th}(a)} + \frac{b}{\rho_{th}(b)} \quad (II.13)$$

Avec :

- ρ_{th} : Densité théorique du composé.
- $\rho_{th}(a)$: Densité théorique de la phase (a).
- $\rho_{th}(b)$: Densité théorique de la phase (b).
- a : Pourcentage massique de la phase (a).
- b : Pourcentage massique de la phase (b).

On a utilisé la formule de densité relative d_r pour calculer la porosité P dont les relations [11] sont les suivantes.

$$\% P = 100 - \% d_r \quad (II.14)$$

$$d_r = \frac{d_{exp}}{d_{th}} * 100 \quad (II.15)$$

$$d_{th} = \frac{d_A * d_B}{X d_A + (100 - X) d_B} * 100 \quad (II.16)$$

$$d_{exp} = \frac{m}{v} \quad (II.17)$$

Tel que :

d_r : la densité relative

d_{exp} : la densité expérimentale calculée

d_{th} : la densité théorique

d_A , d_B : les densitésdes éléments A et B du composite.

X est le % de l'élément considéré.

m et V: la masse et le volume de la pastille

- Détermination de la porosité

La porosité P d'un échantillon est la fraction du volume total qui n'est pas occupée par une phase solide. Par mesures physiques, il est possible d'obtenir une évaluation de la porosité. On détermine le volume V d'un échantillon par mesures directes de ses dimensions (soit pour un échantillon cylindrique à base circulaire :

$$V = \pi R^2 L \quad (\text{II.18})$$

Où : R est le rayon et L la longueur du cylindre à partir des valeurs de densités relatives et de volume de pastille cylindrique on calcule la porosité suivant la formule (II.19) :

$$P = 100 - d_r \quad (\text{II.19})$$

II.3.1.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

II.3.1.5.1. Théorie et appareil

Lorsqu'un matériau est soumis à un programme thermique, il subit des transformations absorbant ou libérant une énergie liée à la variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. L'analyse thermique différentielle DSC (Differential Scanning Calorimetry) suit l'évolution des matériaux, dans des conditions thermiques prédéfinis et sous atmosphère contrôlée. En pratique, la chaleur absolue dégagée ou absorbée par un échantillon soumis à un programme thermique est difficile à mesurer vu que le four qui applique un programme thermique contribuera de son côté à un dégagement ou une absorption de chaleur. Cette difficulté a trouvé comme solution d'accomplir à une analyse différentielle c-à-d comparer la chaleur dégagée par l'échantillon objet de l'étude à celle dégagée par un échantillon

thermiquement inerte ne dégage ni n'absorbe de chaleur. Donc, dans le domaine de températures considéré, c'est la mesure calorimétrique différentielle qui est un flux de chaleur en fonction de la température T (programme en chauffage et/ou refroidissement continu) ou du temps t (programmes isothermes). Plus exactement, on mesure une 'puissance', le dégagement de chaleur par unité de temps dQ/dt [12].

Le calorimètre différentiel est l'appareil permettant d'effectuer une mesure de la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Il doit mesurer trois grandeurs simultanément : le temps, la température et le flux de chaleur (le taux de dégagement de chaleur dQ/dt), comme il doit appliquer un programme thermique choisi à l'échantillon, et ce qu'il soit en chauffage continu ou isotherme.

De façon schématique, l'appareil comprend un cylindre aux parois métalliques qui entoure un bloc en céramique dans lequel sont aménagées deux loges cylindriques destinées à recevoir l'échantillon et la référence. Ces derniers sont mis dans des portes-échantillon identiques en aluminium, la mesure se fait par un thermocouple différentiel qui transforme la différence de température entre l'échantillon et la référence en (différence de) flux de chaleur et le tout est recouvert par une cloche en verre qui permet de minimiser les pertes thermiques de l'ensemble [13] (Figure II-10). L'appareil travaille sous atmosphère contrôlée.

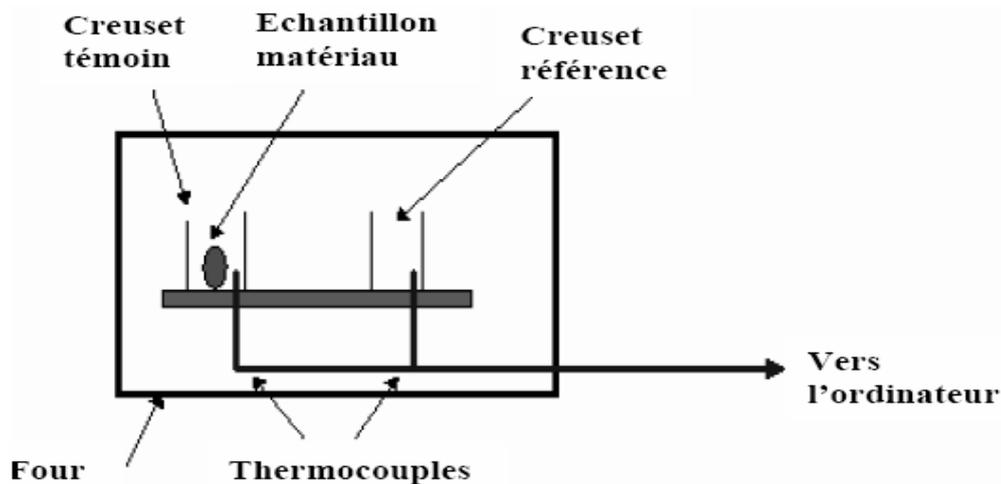


Figure II-10 : Schéma d'un dispositif de mesure DSC.

II-3.1.5.2. La courbe

La courbe calorimétrique consiste en un 'fond' lisse sur lequel se 'superposent' des pics correspondant à un dégagement de chaleur "anormal" de l'échantillon. Ces pics sont donc dits 'anomalies' [14] et ces anomalies sont soit 'exothermiques', c-à-d, un dégagement de chaleur, ou 'endothermiques', c-à-d, une absorption de chaleur par l'échantillon (Figure II-11). Les anomalies sont la manifestation de transformations qui ont lieu dans l'échantillon, peuvent être d'une grande variété (évaporation, fusion, cristallisation, recristallisation, etc.).

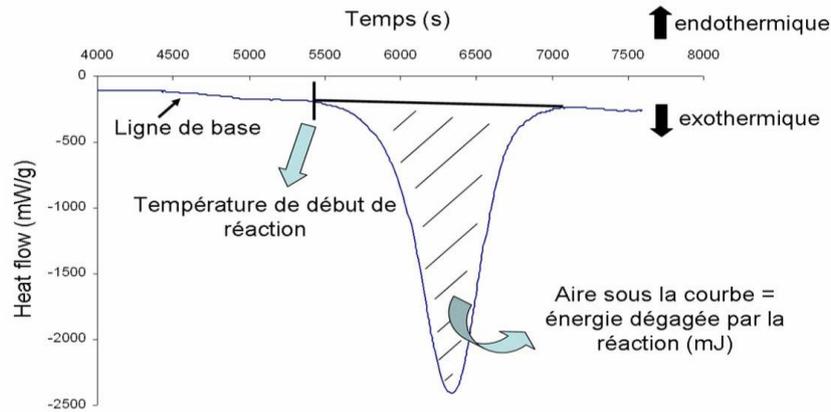


Figure II-11 : Exemple de diagramme obtenu par DSC

II-3.1.5.3. La cinétique de réaction et la courbe

Le signal enregistré par le calorimètre est une variation mesurée temporelle de la chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon. Il dévie de la ligne de base, passe par un extremum, puis revient vers la ligne de base. L'extremum correspond à un taux d'extraction ou de dégagement de chaleur maximal correspondant à la vitesse de réaction, donc la courbe calorimétrique contient des informations non seulement sur la thermodynamique de la réaction (dégagement/absorption de la chaleur), mais aussi sur sa cinétique (vitesse de réaction). L'argument de base était qu'une étude isotherme, se faisant par définition en l'absence de gradients thermiques, était essentiellement supérieure à une analyse anisotherme [15].

Dans notre travail, les mesures de DSC étaient sous atmosphère d'argon en utilisant l'appareil DSC type SETARAM dans un domaine de températures 25-700°C avec une vitesse de montée fixe de 10°C/min.

II-3.1.6. Caractérisation électrochimique

La corrosion est définie par Evans [16] comme étant la destruction d'un métal ou d'un alliage due à des modifications chimiques ou électrochimiques. Il précise que cela exclut tous les processus mécaniques et en particulier les phénomènes d'érosion.

En solution aqueuse, la majeure partie des phénomènes de corrosion est due à des processus électrochimiques. L'interface matériau - solution est le lieu où s'équilibrent les réactions d'oxydo-réduction entre le métal et les espèces contenues dans le milieu. Cet équilibre est caractérisé par une égalité des courants anodiques et cathodiques et est obtenu pour un potentiel électrochimique appelé potentiel de corrosion. Au potentiel de corrosion, deux cas de figure sont envisageables pour une condition expérimentale donnée : soit le métal se consomme, soit il ne se consomme pas. [17]

Un métal idéalement pur n'existe pas, généralement il comprend souvent des hétérogénéités ainsi que le réactif présentant tous deux une dissymétrie de composition qui va créer une pile où le courant électrique circulera entre les anodes (corrodés) et les cathodes. C'est d'un phénomène de corrosion électrochimique avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales.

II-3.1.6.1. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux dans le tableau II-3

Tableau II-3 : Les facteurs de la corrosion

<i>Facteurs de mode d'attaque</i>	<i>Facteurs Métallurgiques</i>	<i>Facteurs de conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs de temps</i>
<ul style="list-style-type: none"> -Concentration du réactif -teneur en oxygène -pH du milieu -température -pression 	<ul style="list-style-type: none"> -composition de l'alliage. -procédé d'élaboration. -T. Thermique - Impuretés 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface -forme des pièces -solicitations mécaniques -emploi d'inhibiteur -procédé d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> -vieillessement -Tensions mécanique -modification des revêtements protecteurs

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\log(I)$ [A/cm^2], en fonction du potentiel appliqué E [V/SCE].

Dans notre cas, nous avons effectué un balayage en potentiel de -300mV à $+1200\text{ mV}$ par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de $0,166\text{ mV/s}$. La pile électrochimique utilisée réalisée au niveau du département GP à l'université d'Annaba présentée sur la figure II-12 ci-dessous.



Figure II-12 : Dispositif électrochimique de corrosion

Un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon, nous a permis de mesurer la résistance de polarisation R_p , le potentiel de corrosion E_c et de calculer le courant et la vitesse de corrosion.

II-3.1.7. Propriétés magnétiques VSM : [18, 19]

Lorsqu'un matériau est placé dans un champ magnétique extérieur H , celui-ci, tend à organiser ses mini-circuits magnétiques de façon à ce qu'ils s'orientent dans une direction privilégiée d'où apparaît à l'intérieur du matériau un autre champ magnétique appelé l'aimantation M . Les deux champs sont reliés par la susceptibilité magnétique χ_m voir les équations (II-10 et II-11).

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (\text{II-10})$$

Où :

- χ_m : la susceptibilité magnétique est donnée par:

$$\chi_m = \mu - 1 \quad (\text{II-11})$$

μ : est la perméabilité du matériau

Suivant le signe de χ_m et la valeur de l'aimantation permanente on distingue différents milieux magnétiques:

A) **Milieux diamagnétiques:** $\chi_m < 0$ et $\mu_r < 1$

Les deux champs M et H sont de sens inverses à l'intérieur du matériau. Le diamagnétisme a pour origine l'apparition de courants circulaires dans les atomes induits par le champ H, et qui s'opposent à celui-ci, le champ magnétique induit résultant est donc réduit c-à-d ses lignes de champ sont moins denses à l'intérieur du matériau qu'à l'extérieur. Exemples: bismuth Bi, H₂O, N₂, Cu, Au, aAg, H₂

B) **milieux paramagnétiques:** $\chi_m > 0$ et $\mu_r > 1$

Les deux champs M et H sont de même sens et le champ induit est plus intense à l'intérieur du matériau c-à-d, ses lignes de champ sont plus denses qu'à l'extérieur. Lorsque les niveaux électroniques des atomes du matériau sont incomplètement remplis ou il y a un nombre impair d'électrons dans les atomes, la contribution de l'ensemble des moments magnétiques des électrons (spin et moments orbitaux) n'est pas nulle d'où les moments magnétiques des électrons ne sont pas compensés mais distribués de manière aléatoire au début, ils s'orientent dans le même sens du champ magnétique dès qu'il est appliqué. Exemples: Al, W, Pt, Sn et O₂... Pour de faibles champs extérieurs et/ou des températures élevées, la susceptibilité magnétique suit la loi de Pierre Curie:

$$\chi_m = C/T \quad \text{(II-12)}$$

Où : la constante C dépend du matériau.

C) **milieux ferromagnétiques:** $\chi_m \gg 0$ et $\mu_r \gg 1$

Contrairement au paramagnétisme, la susceptibilité magnétique dépend du champ extérieur appliqué, par conséquent la courbe de magnétisation des matériaux $M = f(H)$ n'est pas linéaire mais elle est un cycle d'hystérésis, donc les substances ferromagnétiques conservent une aimantation rémanente après leur aimantation initiale.

L'aimantation maximale ou de saturation M_s est atteinte lorsque tous les domaines de Weiss ont même orientation. Lorsque le champ magnétique extérieur est annulé il subsiste une aimantation rémanente [18, 19].

Dans notre étude l'ensemble des cycles d'hystérésis de tous les échantillons du composite, obtenus par un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) à T°C ambiante. (Appareil VSM Lakeshore).

II-3.1.8. Propriétés électriques

II-3.1.8.1. Appareil de Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

C'est une méthode non destructive. Le courant et la tension sont mesurés par quatre pointes, généralement alignées, à égales distances e les unes des autres comme le montre le schéma ci-dessous (Figure II-13).

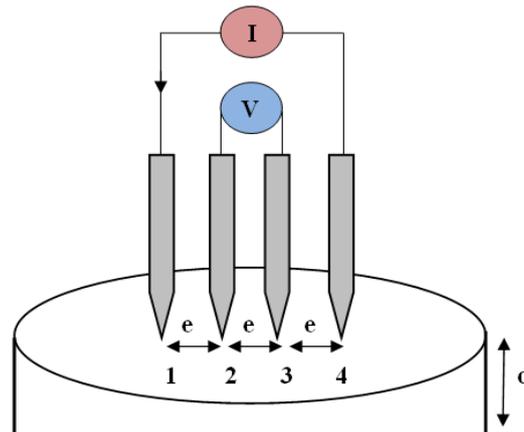


Figure III-13 : Schéma de la mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.

Nous avons utilisé cette méthode des quatre points pour mesurer la résistivité électrique, deux des quatre contacts permettent l'arrivée d'un courant continu constant de 0.9mA, tandis que les deux autres servent à mesurer la différence de potentiel correspondante.

Les échantillons pour les mesures ont été préparés mécaniquement sous forme de plan de 10 mm de diamètre. La résistance du matériau (R_x) dopé est donnée par la relation suivante [20] :

$$R_x = \rho \left(\frac{\phi}{S} \right) \quad \text{(II-13)}$$

Avec :

R_x : résistance du matériau (Ohm). ; ρ : résistivité du matériau (Ohm.cm).

ϕ : diamètre de l'échantillon (cm) ; S : surface de l'échantillon (cm²).

CHAPITRE III

RESULTATS

III. Introduction

Les résultats sont présentés dans différentes parties. La première détaille d'abord la méthode d'élaboration du matériau composite, sa morphologie et sa caractérisation par une analyse des profils de raies de la diffraction des RX ainsi qu'un affinement par la méthode de Rietveld pour quelques CMA de nos échantillons, la seconde expose le calcul de la densité relative et d'enduire les valeurs de la porosité, les mesures de la micro dureté Vickers seront également citées, la troisième section englobe l'étude des propriétés thermiques, magnétiques et électriques, enfin la corrosion électrochimique et ses paramètres tels que potentiel et courant de corrosion ont été également abordés.

III.1. Elaboration du matériau composite étudié

Premièrement on a mélangé différents poids de compositions nominales Al-X m.% α -Fe₂O₃ (X = 2, 4, 16 et 40) de poudres pures d'hématite (α -Fe₂O₃) formant le renfort de la matrice d'Al pur qui de notre matériau composite à matrice métallique d'aluminium CMA, ensuite on les a broyés pendant 20min.

III.1.1. Le frittage en phase liquide :

L'élaboration après la mise en forme s'est terminée par un frittage en phase liquide qui est un traitement thermique à une température 700°C et qui est nécessaire pour la fusion de l'aluminium ($T_f = 660^\circ\text{C}$, $T_f(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 1570^\circ\text{C}$) sans atteindre son évaporation et un maintien d'une heure de temps puis le refroidissement au four sous vide. [1] (Figure III-1).

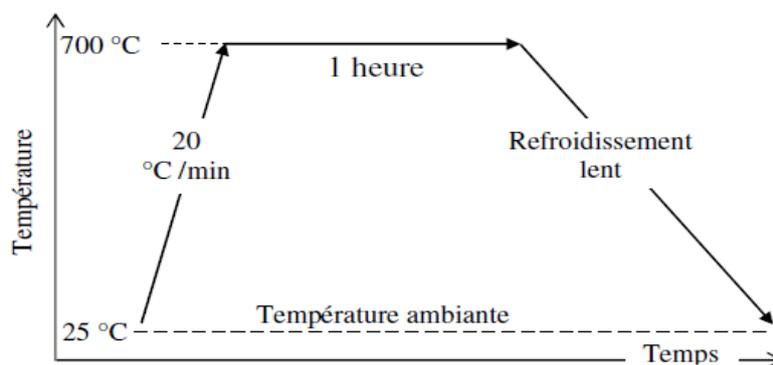


Figure III-1: Cycle chauffage-temps du frittage du composite CMA (Al/ α -Fe₂O₃) [1]

III.2. Analyse métallographique

III.2.1. Microscope Optique

Après l'élaboration de nos échantillons CMA sous forme cylindriques de dimensions $\Phi \approx 10\text{mm}$ x $h \approx 20\text{mm}$) une découpe était effectuée en pastilles de différents poids nominal Al-X m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($X = 2, 4, 16$ et 40%) de hauteur ($h \approx 5\text{mm}$) était faite.

Une observation microscopique des pastilles montre que les microstructures se présentent comme étant biphasées avec de faible quantité des phases intermétalliques, ce qui signifie qu'il y a eu diffusion acceptable entre le renfort et la matrice, toutefois une prédominance de la phase matrice Al (CFC) apparaît clairement dans la micrographie optique du matériau composite à matrice d'aluminium CMA de toutes les pastilles Al-Xm.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($X = 2, 4, 16$ t 40) présentées sur les figures (III-2, III-3, III-4, III-5).

III.2.2. Résultats des observations optiques

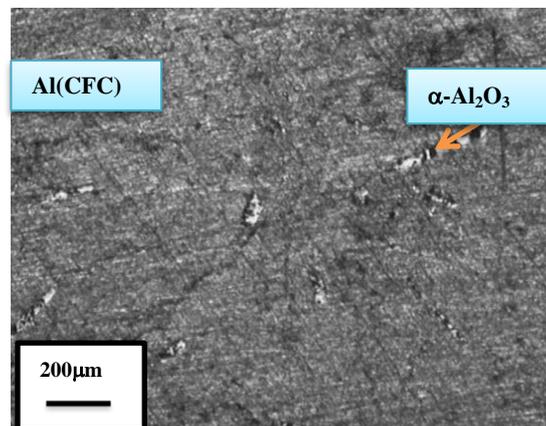


Figure III-2. Micrographie optique de CMA Al-2wt.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à l'état brut

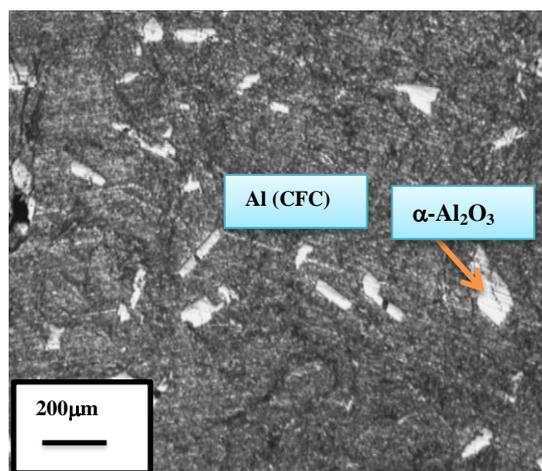


Figure III-3. Micrographie optique de CMA Al-4wt.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à l'état brut

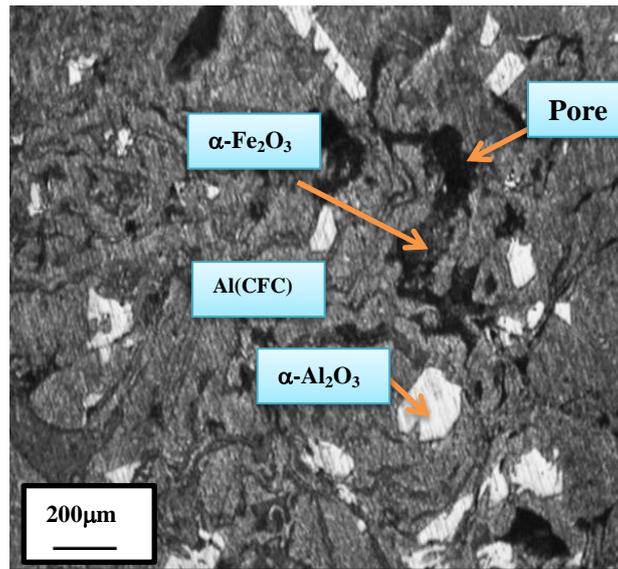


Figure III-4. Micrographie optique de CMA Al-16wt.% α -Fe₂O₃ à l'état brut

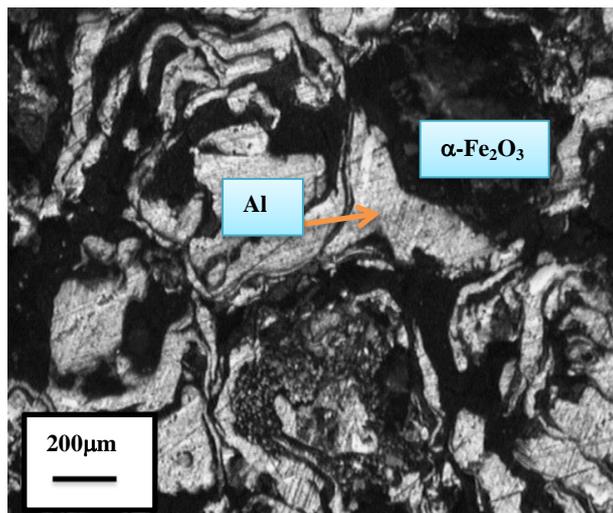


Figure III-5. Micrographie optique de CMA Al-40wt.% α -Fe₂O₃ à l'état brut

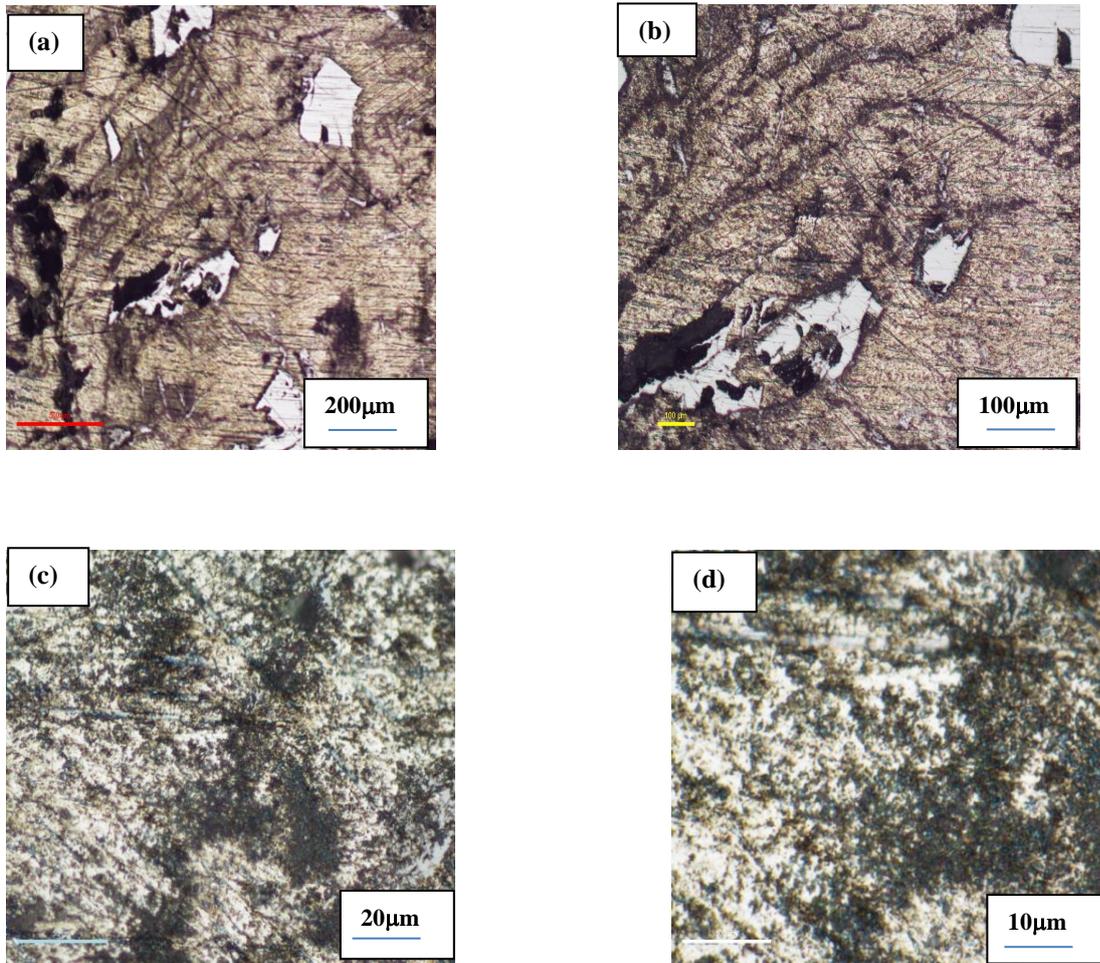


Figure III-6. Micrographies optiques de composite CMA Al-16wt.% (α -Fe₂O₃) avec différents grossissements successifs : (a)Gx50, (b) Gx100, (c) Gx500 et (d) Gx1000.

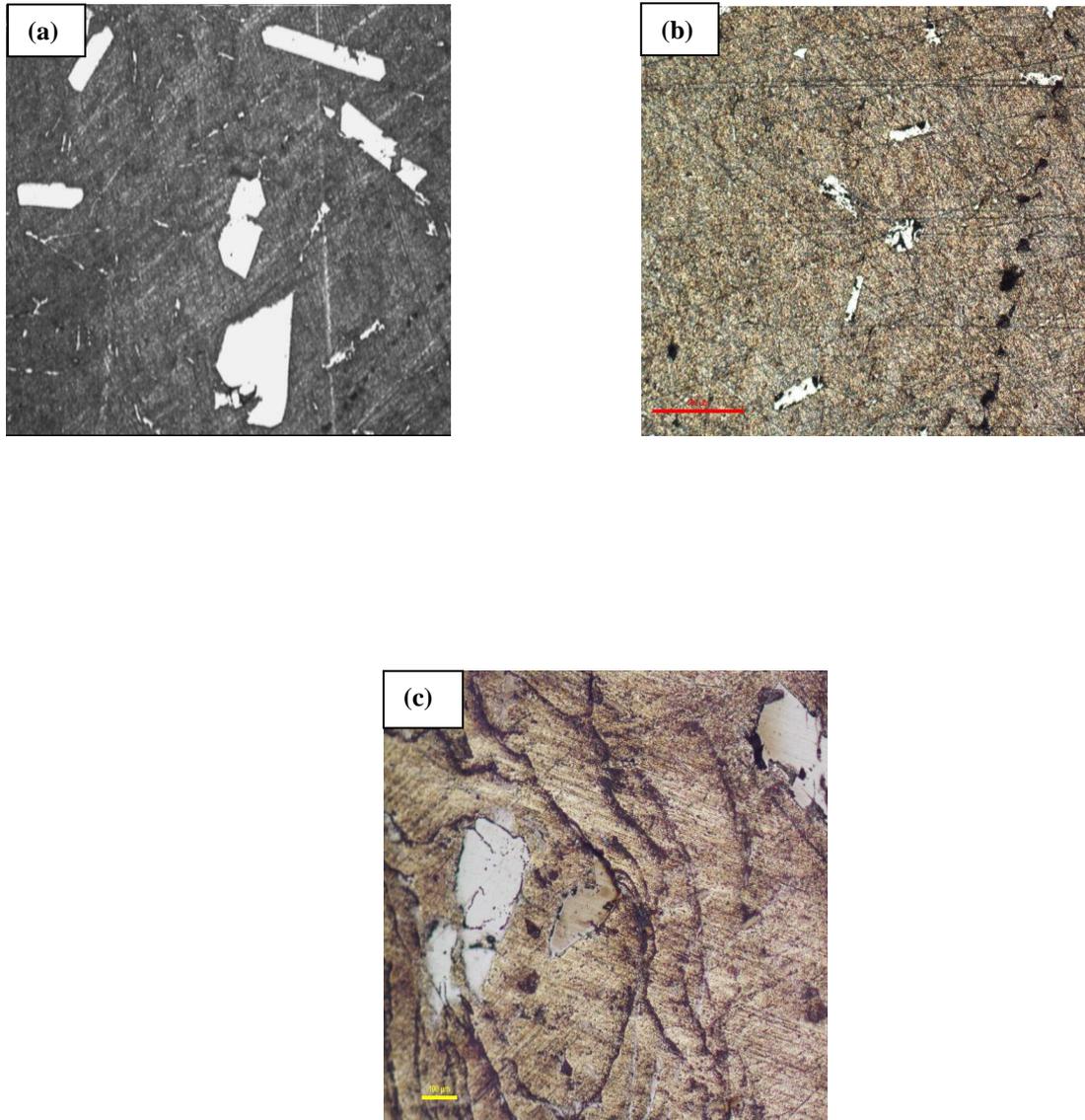


Figure III-7. Micrographies optiques de composite CMA (Al-4wt. % α -Fe₂O₃) à différents grossissements : (a)GX10, (b) G X50 et (c) G X100.

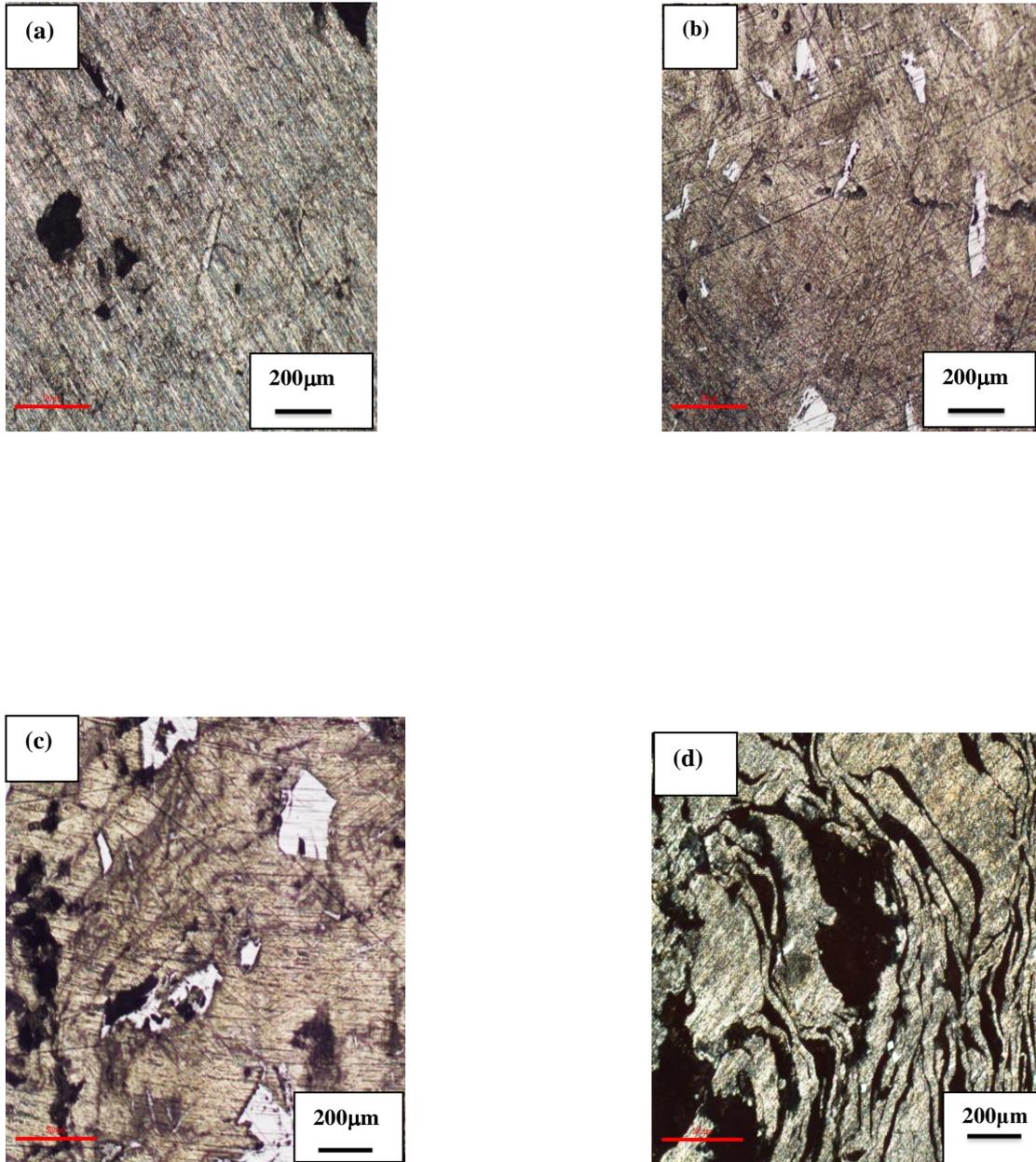


Figure III-8. Micrographies optiques G50X des composites CMA Al-Xwt. % (α -Fe₂O₃), (a) : X=2%, (b) : X=4%, (c) : X=16% et (d) : X=40%.

III.2.3. Interprétation des résultats de microscope optique

La surface à observer d'un échantillon à caractériser doit remplir certaines conditions telle que la planéité pour que l'objectif en donne, avec un grossissement bien choisi, une image entière

et nette. Nous avons tenté de relier l'évolution microstructurale des composites CMA Al-X m. % α -Fe₂O₃ à la morphologie de surface observée au microscope optique.

L'observation optique des CMA Al-2 et 4m.% α -Fe₂O₃ à l'état brut (Fig. III-2 et III-3 respectivement) se présente comme une microstructure composée de la phase solution solide CFC Al (couleur grise foncée) et la phase Rhomboédrique d'alumine α -Al₂O₃ (couleur blanche claire). Les pores en taches de couleur noir foncée dans les joints de grains ne représentent que des proportions négligeables par rapport à la densité de grains représentant la solution solide CFC Al.

La micrographie optique de la figure (III-4) représente la microstructure de composite CMA Al-16wt.% (α -Fe₂O₃) à l'état brut, la microstructure de ce CMA est triphasée, constituée par la phase d'hématite Rhomboédrique α -Fe₂O₃ et celle d'alumine α -Al₂O₃ dans une matrice d'aluminium qui est la phase en solution solide CFC Al. Les pores sont en taches de couleur noir dans les joints de grains.

Pour la métallographie du CMA Al-40m.% α -Fe₂O₃, la figure III-5 représente une microstructure biphasée composée de la phase solution solide CFC Al (couleur grise claire), et la phase Rhomboédrique d'hématite α -Fe₂O₃ (couleur grise foncée). Les pores de couleur noir dans les joints de grains, qu'on ne peut pas différencier de la phase d'hématite α -Fe₂O₃ mais qui ne représentent que des proportions négligeables par rapport à la densité de grains représentant la solution solide CFC Al.

III.3. Identification microstructurale par DRX des CMA (Al/ α -Fe₂O₃)

III.3. Indexation des spectres diffractogrammes DRX

En se basant sur la loi dérivée de celle de Bragg (III-1) et en ajoutant les relations entre les indices de Miller (h, k, l) et les paramètres cristallins (a, b, c) du réseau et les paramètres cristallins (a*, b*, c*) du réseau réciproque (III-2) on obtient des formules de d_{hkl} indiquées en (III-4) et (III-5).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2(hka^*b^*\cos\gamma^* + hla^*c^*\cos\beta^* + klb^*c^*\cos\alpha^*) \quad \text{III-2}$$

$$(a^* \text{ ou } b^* \text{ ou } c^*) = 2\pi \frac{(b \text{ ou } c \text{ ou } a) \times (c \text{ ou } a \text{ ou } b)}{a \cdot (b \times c)} \quad \text{III-3}$$

Pour la phase CFC Al de structure cubique on utilisera l'équation suivante (III-4) [2] :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad \text{III-4}$$

Pour la phase α -Fe₂O₃, de structure Hexagonal on utilisera l'équation (III-5) [3]:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+k^2+hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{III-5}$$

III.3.1. Cartes JCPDS

Les diffractogrammes étalons des espèces cristallines connues sont classés dans les fiches de cartes constitué par l'A.S.T.M (American Society for Testing Materials), les distances réticulaires de toutes les raies observées sont rangées en ordre décroissant et l'intensité de chaque raie est indiquée par le rapport ($I = I_1$) avec l'intensité la plus intense prise comme unité, en posant $I_1=100$ arbitrairement.

La carte JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data) [4] fournit une liste de valeurs mesurées d_{hkl} (ou θ_{hkl}) associées à des intensités relatives I . La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2004) est la Powder Diffraction File (2004) est la Powder diffraction file (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS, ex-comité E4 de l'ASTM), avec plus de 150000 cartes.

III-3.2. L'étude de pastilles brutes

La figure III-9 (a et b) montre les spectres diffractogrammes DRX de CMA (Al-2m.% α -Fe₂O₃) à l'état brut obtenu par frittage en phase liquide et de l'aluminium pur solidifié sous induction HF respectivement. L'indexation des pics de diffraction des échantillons CMA (Al-Xm.% α -Fe₂O₃ (X = 2,4, 16 et 40) a été faite à l'aide de la fiche ASTM (JCPDS-ICDD 1997) de l'aluminium [5] et celle de l'hématite [6].

Le diffractogramme DRX de CMA (Al-2m% α -Fe₂O₃) de l'état brut (figure III-9a) portant les indexations des lignes de pic (hkl) Al avec les positions angulaires $2\theta_{hkl}$ sera utilisé comme 1^{er} spectre standard pour l'indexation des spectres DRX des composites frittés Al-Xm.% α -Fe₂O₃ aussi à cause de son élaboration par frittage en phase liquide comme tous nos échantillons CMA (Al-Xm.% α -Fe₂O₃) étudiés et pour éviter toute ambiguïté dans nos résultats.

Le diffractogramme DRX d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fritté en phase liquide (figure III-10) qui porte les indexations des lignes de pic (hkl) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec les positions angulaires $2\theta_{\text{hkl}}$ sera utilisé comme 2^{ème} spectre standard pour l'indexation des spectres DRX des composites frittés Al-Xm.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (X = 2, 4, 16 et 40).

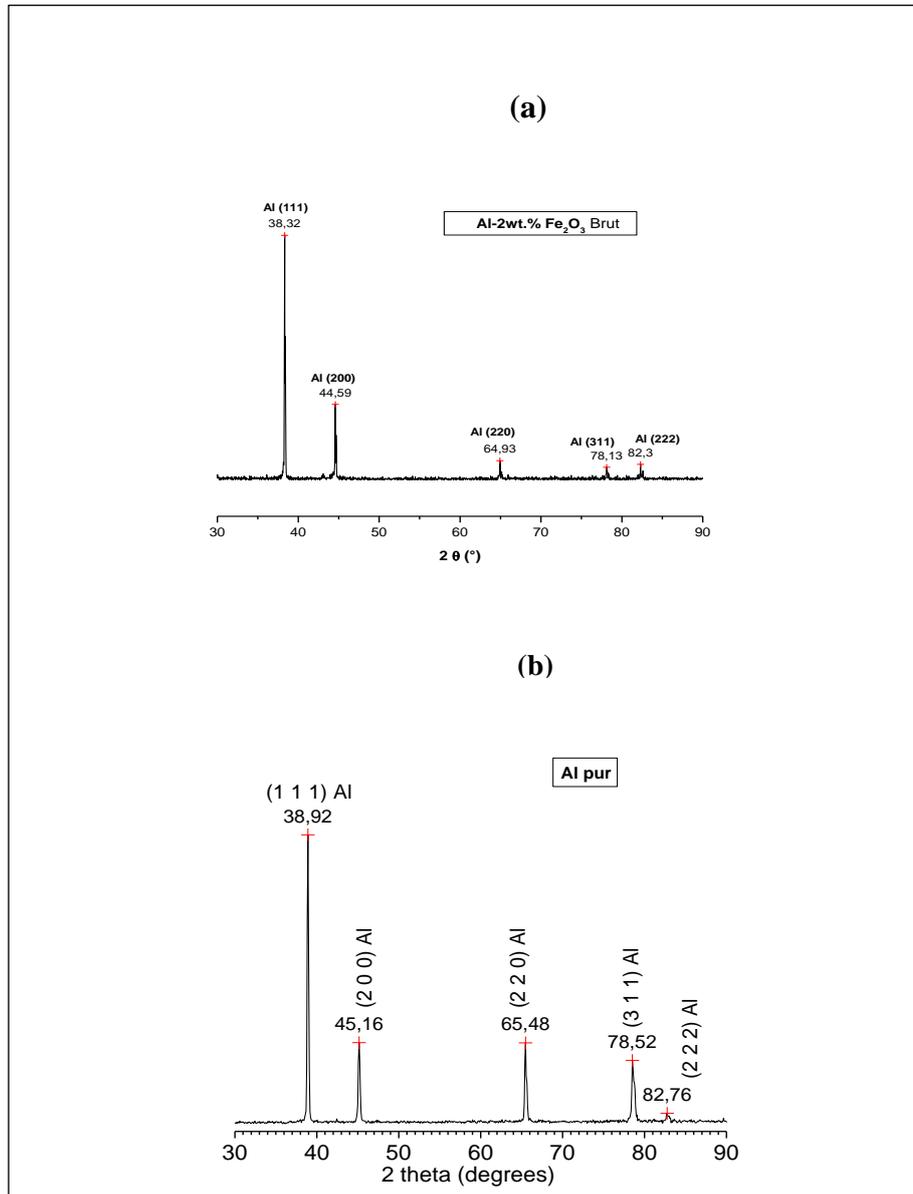


Figure III-9: Spectres DRX : (a) CMA (Al-2wt.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Brut, (b) l'aluminium pur HF.

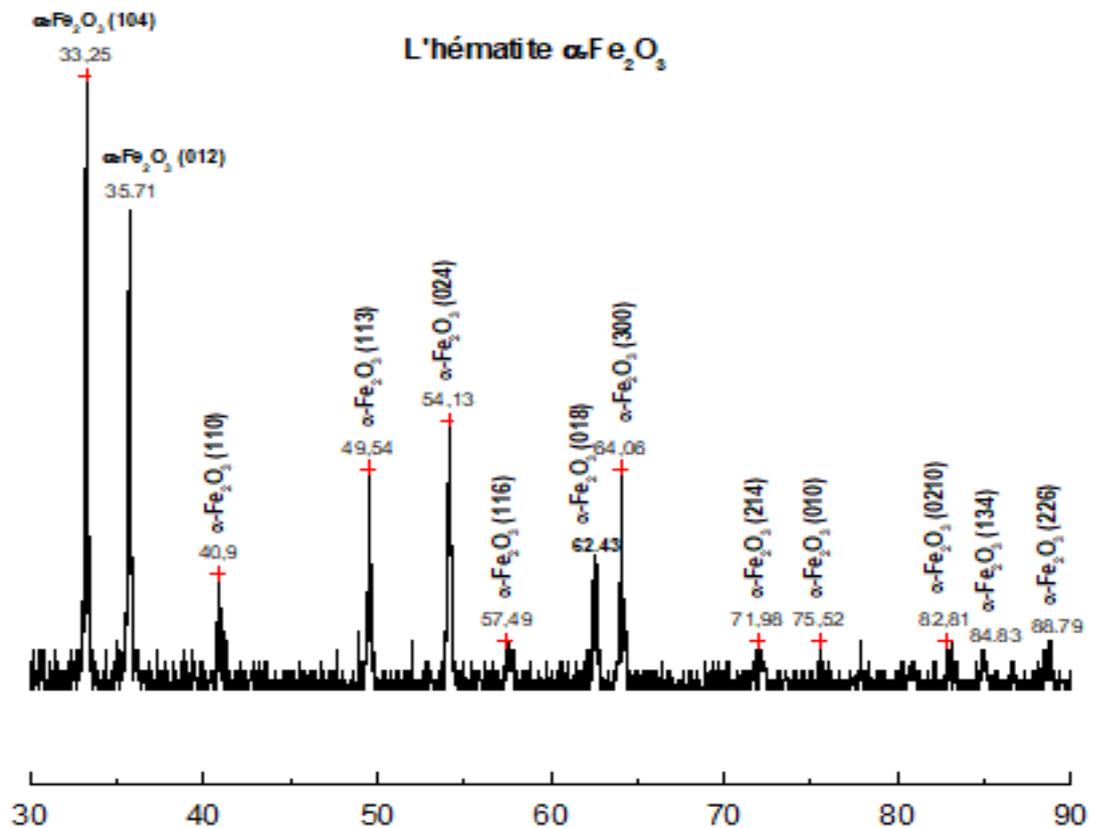
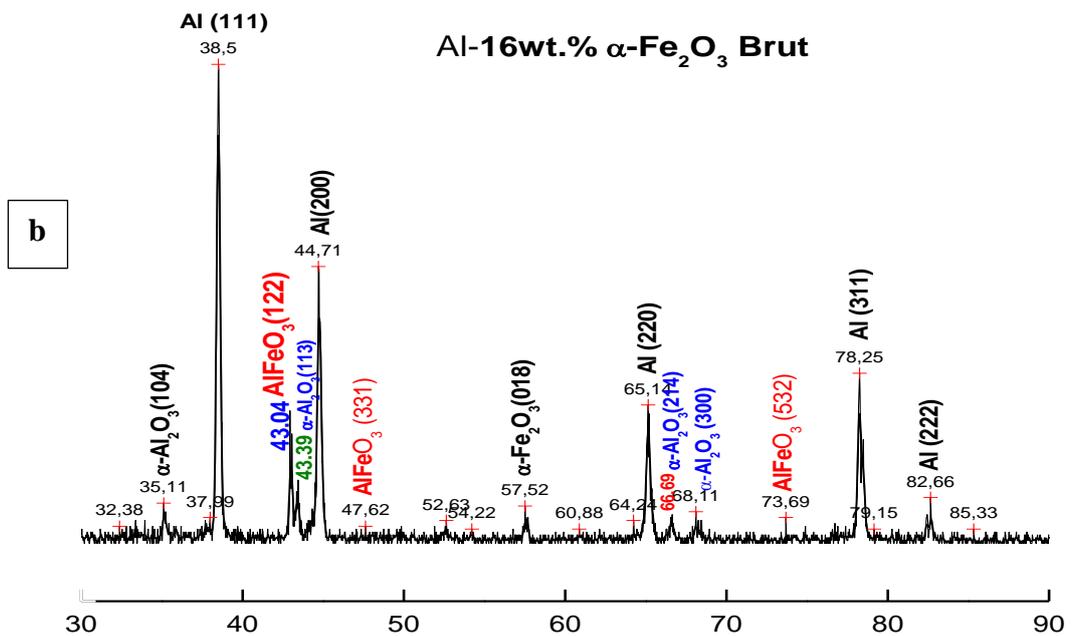
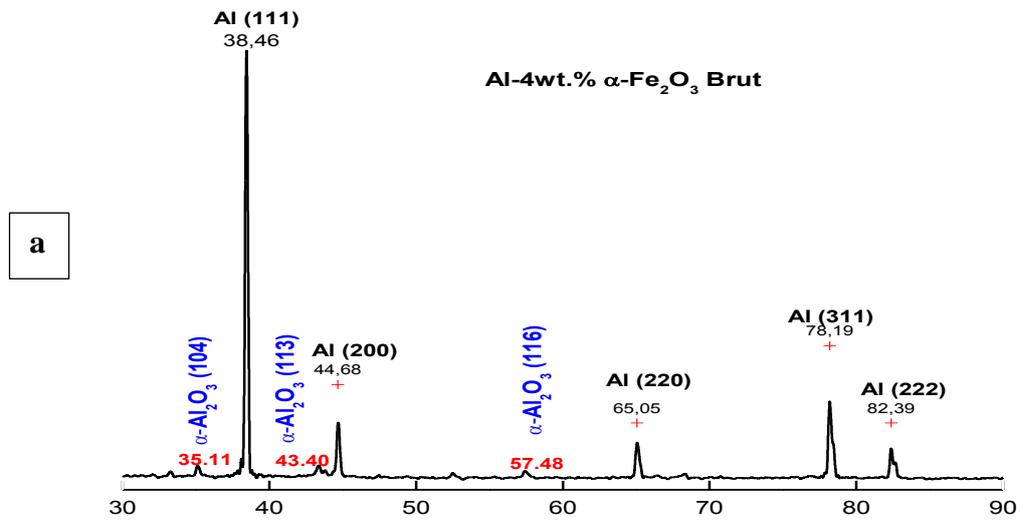


Figure III-10: Spectre DRX de l'hématite pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenue par frittage en phase liquide à l'état brut.

La figure III-11 (a, b et c) montre les spectres de diffraction des rayons X avec indexations des pics de diffraction à partir des caractéristiques cristallographiques de toutes les phases apparentes pour les compositions du reste des CMA Al-Xm% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tel que X (4, 16 et 40) à l'état brut repérés avec les deux spectres standards.



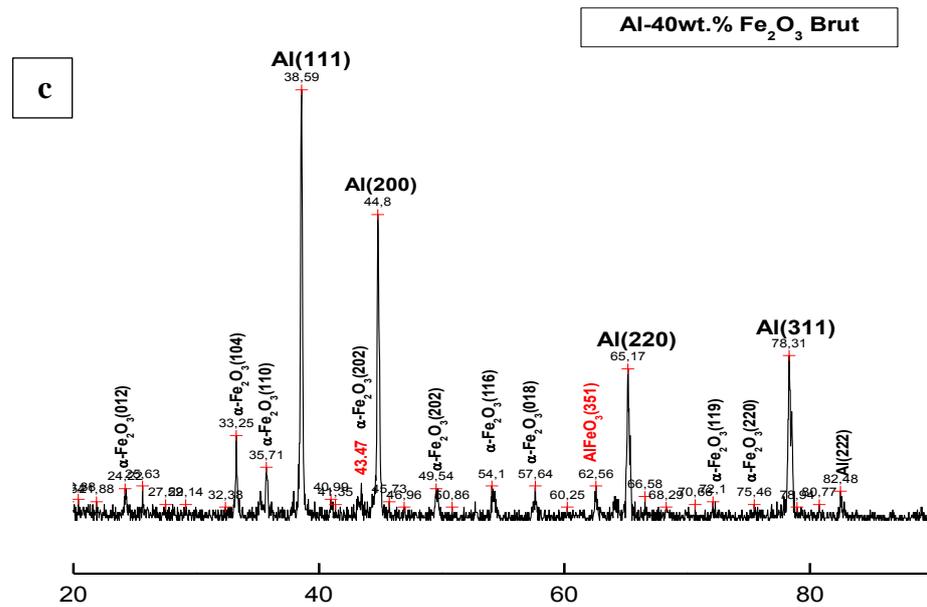


Figure III-11: Spectres DRX indexés des CMA Al-Xm. % α -Fe₂O₃ (a, b et c) à l'état brut
a) CMA Al-4wt.% α -Fe₂O₃, b) CMA Al-16wt.% α -Fe₂O₃, c) CMA Al-40wt.% α -Fe₂O₃

III.3.2.1. Discussion des résultats de diffraction des rayons X

La figure III-12 rassemble les spectres, diffractogrammes DRX à l'état brut, des composites à matrice d'aluminium CMA Al-X. m.% (α -Fe₂O₃) où les compositions choisies sont X = 100, 40, 16, 4 et 2 respectivement. L'indexation des lignes (hkl) des pics de diffraction DRX a été faite à partir des caractéristiques cristallographiques de l'aluminium [5] et l'hématite α -Fe₂O₃ [6]. Les spectres DRX de CMA Al-2wt.% α -Fe₂O₃ et celle de l'hématite pure 100m% α -Fe₂O₃ élaborés par frittage en phase liquide représentent des spectres standards d'indexation pour les composites à étudier. Tous les diffractogrammes DRX ont été enregistrés sur le même diffractomètre dans les mêmes conditions de caractérisation DRX.

Le diffractogramme de CMA Al-2m.% α -Fe₂O₃ qui est représenté comme spectre de référence (Fig. III-9a) montre que les lignes de pics des raies apparentes (hkl) Al sont bien diffractées en les comparant avec le diffractogramme de Al pur. L'indexation a été faite au moyen des données cristallographiques sur les fiches ASTM [4]. Le pic diffracté le plus intense est (111) Al, situé à la position angulaire $2\theta = 38.32^\circ$ correspondant aux données standards $2\theta = 38.472^\circ$. Le diffractogramme de l'hématite frittée α -Fe₂O₃ pure qui est

représenté comme 2^{ème} spectre de référence (Fig. III-10) montre que les lignes de pics des raies apparentes (hkl) α -Fe₂O₃ sont bien diffractées. L'indexation a été faite au moyen des données cristallographiques sur les fiches ASTM de l'hématite [6]. Le pic diffracté le plus intense est (104) α -Fe₂O₃, situé à la position angulaire $2\theta = 33.25^\circ$ correspondant aux données standards $2\theta = 33.153^\circ$.

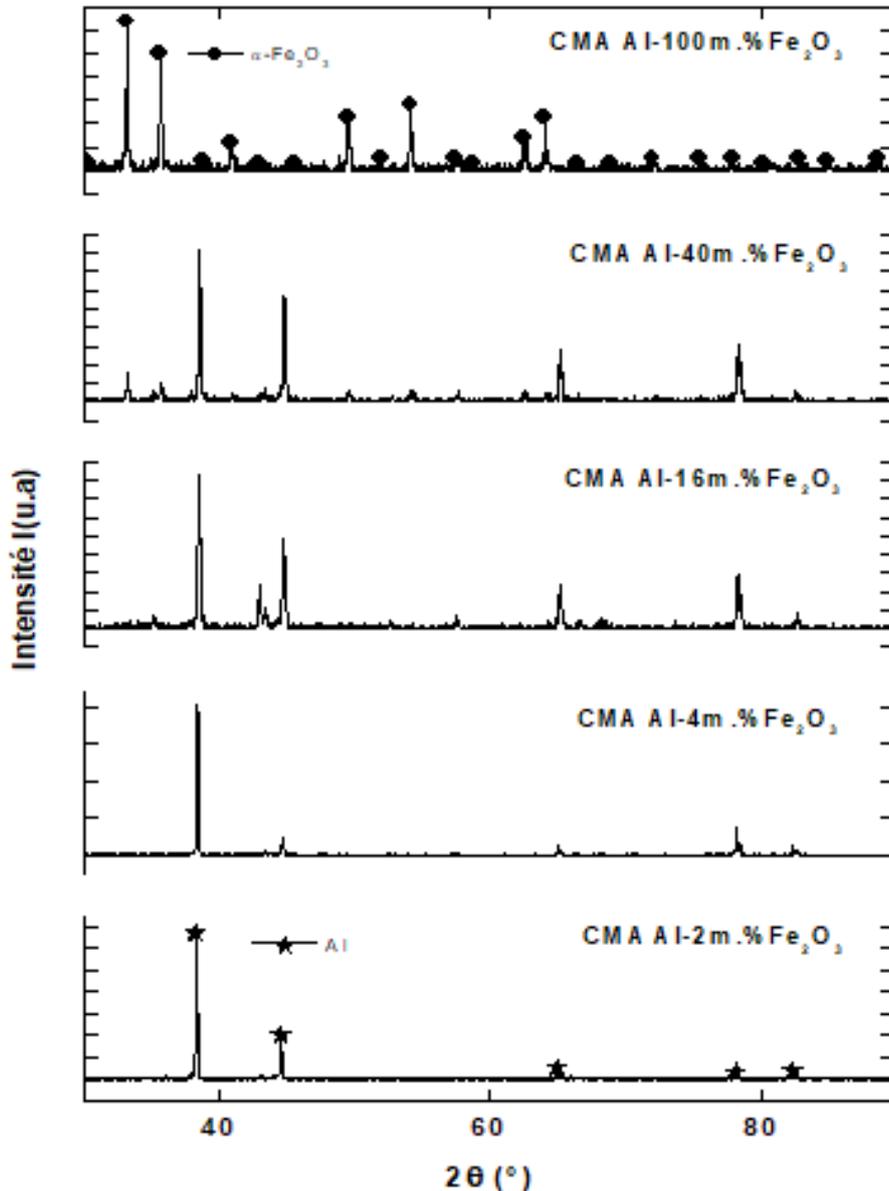


Figure III-12. Spectres DRX à l'état brut des composites à matrice d'aluminium CMA Al-X wt. % α -Fe₂O₃ de frittage en phase liquide X = 2, 4, 16, 40.wt. % α -Fe₂O₃

III.3.2.2. Investigations de microstructure des composites CMA Al-Xwt.% α -Fe₂O₃

III.3.2.2. Identification des phases

L'analyse détaillée des mesures de diffractions angulaires $2\theta^\circ$ des lignes apparentes de pics (h k l) du diffractogramme DRX enregistré (I , $2\theta^\circ$) de CMA Al-2, 4, 16 et 40m.% α -Fe₂O₃ à l'état brut sur une gamme de diffraction angulaire $2\theta^\circ$ entre 30° et 90° des phases révélées avec les cartes cristallines (JCPDS-ICDD 1997) [4] et par l'affinement Reitveld de CMA Al-40m.% α -Fe₂O₃ a permis d'identifier les phases apparentes et d'indexer les spectres DRX de CMA Al-Xm.% α -Fe₂O₃. (X=2, 4, 16 et 40%). La ligne de pic apparente la plus intense ($I_R = 100$) appartient à la phase CFC Al diffractée.

Les données cristallographiques, les lignes de pics (hkl), les positions angulaires $2\theta_{hkl}$ des phases usuelles CFC Al diffractées dans du CMA Al-2m% (α -Fe₂O₃) mesurées et calculées par DRX sont présentées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Données cristallographiques de DRX mesurés et calculés pour le CMA Al-2m% (α -Fe₂O₃) à l'état brut.

Ligne de pic	2θ mes.	Intensité Relative	Phase identifiée	Plan (hkl)	2θ cal.	Référence
1	38.32	100	Al	111	38.472	[5]
2	44.59	47	Al	200	44.738	[5]
3	64.93	22	Al	220	65.133	[5]
4	78.13	24	Al	311	78.133	[5]
5	82,3	7	Al	222	82.435	[5]

Les données cristallographiques, les lignes de pics (hkl), les positions angulaires $2\theta_{hkl}$ des phases usuelles CFC Al et d'alumine α -Al₂O₃ diffractées dans du CMA Al-4m% (α -Fe₂O₃) mesurés et calculés par DRX sont présentées dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Données cristallographiques de DRX mesurés et calculés pour le CMAI Al-4m.% α -Fe₂O₃ à l'état brut.

Ligne de pic	2 θ mes.	Intensité relative	Phase identifiée	Plan Hkl	2 θ cal.	Référence
1	33.11	100	α -Fe ₂ O ₃	012	33.153	[6]
2	38.46	100	Al	111	38.472	[5]
3	43.40	66	α -Al ₂ O ₃	113	43.355	[7]
4	44.68	47	Al	200	44.738	[5]
5	57.48	89	α -Al ₂ O ₃	116	57.496	[7]
6	65.05	22	Al	220	65.133	[5]
7	78.19	24	Al	311	78.227	[5]
8	82.39	7	Al	222	82.43	[5]

Les données cristallographiques, les lignes de pics (hkl), les positions angulaires $2\theta_{hkl}$ des phases usuelles CFC Al, d'alumine α -Al₂O₃ et des phases intermétalliques diffractées dans le CMAI Al-16wt. % (α -Fe₂O₃) mesurés et calculés par DRX sont présentées dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Données cristallographiques de DRX mesurées et calculées pour le CMA Al-16m%. α -Fe₂O₃.

Ligne de pic	2 θ mes.	Intensité relative	Phase identifiée	Plan hkl	2 θ cal.	Référence
1	35.11	100	α -Al ₂ O ₃	104	35.152	[7]
2	38.5	100	Al	111	38.472	[5]
3	43.04	3	α -Al ₂ O ₃	113	43.355	[7]
4	43.39	66	AlFeO ₃	212	43.058	[8]
5	44.71	47	Al	200	44.738	[5]
6	47.62	17	AlFeO ₃	331	47.019	[8]
7	57.52	10	α -Fe ₂ O ₃	018	57.59	[6]
8	65.14	22	Al	220	65.133	[5]
9	66.60	23	α -Al ₂ O ₃	214	66.519	[7]
10	68.29	3	α -Al ₂ O ₃	323	68.287	[7]
11	73.69	4	AlFeO ₃	532	73.706	[8]
12	78.25	24	Al	311	78.227	[5]
13	82.66	7	Al	222	82.43	[5]

Les données cristallographiques, les lignes de pics (hkl), les positions angulaires $2\theta_{hkl}$ des phases usuelles CFC Al et hexagonal α -Fe₂O₃ d'hématite et d'alumine α -Al₂O₃ diffractées dans du CMA Al-40wt. % (α -Fe₂O₃) mesurés et calculés par DRX [4] sont présentées dans le tableau III-4.

Tableau. III-4 : Données de lignes de pic et indexation du composite CMA
Al-40 m.% α -Fe₂O₃ à l'état brut. [4]

Ligne de pic	2 θ mes.	Intensité Relative	Phase identifiée	Plan Hkl	2 θ cal.	Références
1	24.22	30	α -Fe ₂ O ₃	012	24.138	[6]
2	33.25	100	α -Fe ₂ O ₃	104	33.153	[6]
3	35.71	70	α -Fe ₂ O ₃	110	35.612	[6]
4	38.59	100	Al	111	38.472	[5]
5	43.47	3	α -Fe ₂ O ₃	202	43.519	[6]
6	44.8	47	Al	200	44.738	[5]
7	49.54	40	α -Fe ₂ O ₃	024	49.480	[6]
8	57.64	10	α -Fe ₂ O ₃	018	57.590	[6]
9	62.56	18	AlFeO ₃	351	62.440	[8]
10	65.17	22	Al	220	65.133	[5]
11	72.1	6	α -Fe ₂ O ₃	119	72.262	[6]
12	75.46	8	α -Fe ₂ O ₃	220	75.430	[6]
13	82.48	7	Al	222	82.43	[5]

La figure III-13 représente une comparaison de phases apparentes après frittage en phase liquide des CMA Al-X m. % α -Fe₂O₃, X=4, 16 et 40%. La différence de fraction en phase est très claire entre les différents CAM Al-X m. % α -Fe₂O₃.

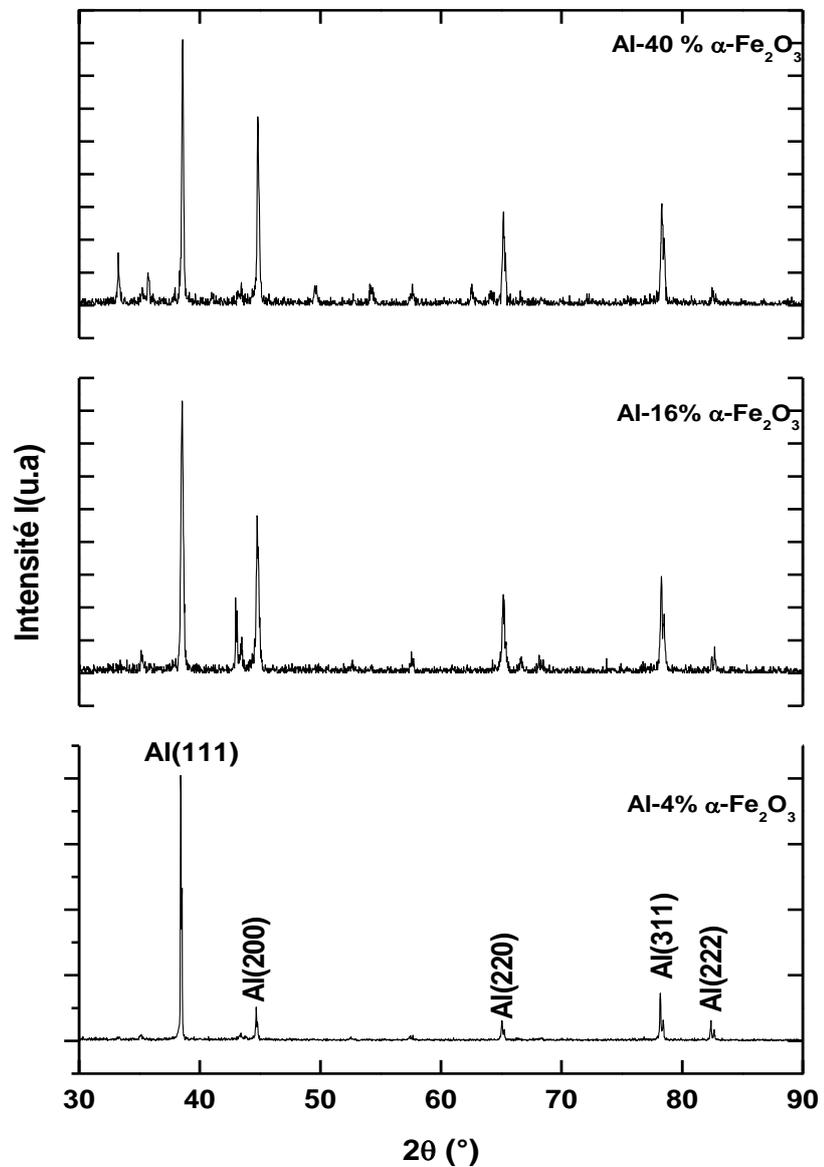


Figure III-13. Spectres DRX à l'état brut des composites à matrice d'aluminium CMA Al-X wt.% ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de frittage en phase liquide X = 4, 16, 40wt% ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Le tableau III-5 suivant rassemble les microstructures des composites CMA Al-Xwt.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (X= 2, 4, 16, 40 et 100%). Les analyses faites sur les spectres de diffraction des rayons X indiquent que le frittage en phase liquide et les conditions d'élaboration des CMA Al-0 à 40wt.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tendent généralement à former des intermétalliques de phase prédominante CFC Al.

Tableau III.5. Principales caractéristiques cristallographiques des CMA Al-2 à 100m. % (α -Fe₂O₃) et l'hématite α -Fe₂O₃ en état brut de frittage en phase liquide.

CMA	1	2	3	4	5
%Al	98	96	84	60	0
% α -Fe ₂ O ₃	2	4	16	40	100
Microstructure	Al (CFC)	Al+ traces α -Al ₂ O ₃ ,	Al+ traces α -Al ₂ O ₃ + traces de α -Fe ₂ O ₃	Al+ α -Fe ₂ O ₃ +trace α -Al ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
Autres phases	-	-	Traces d'AlFeO ₃	Traces d'AlFeO ₃	-
Pic intenses	Al (111)	Al (111)	Al(111)	Al (111)	-
Mesuré	38.92	38.46	38.5	38.59	-
Position θ Calculé	38.472	38.472	38.472	38.472	-

III-3.2.2.1. Analyse et discussion

Dans le CMA de composition Al-2m% (α -Fe₂O₃), (Fig. III-9a), la microstructure est monophasée composée de solution solide CFC Al avec le pic le plus intense localisé à la position angulaire $2\theta = 38.32^\circ$ correspondant au pic de la raie caractéristique (111) Al des données standards $2\theta = 38.472^\circ$ [5].

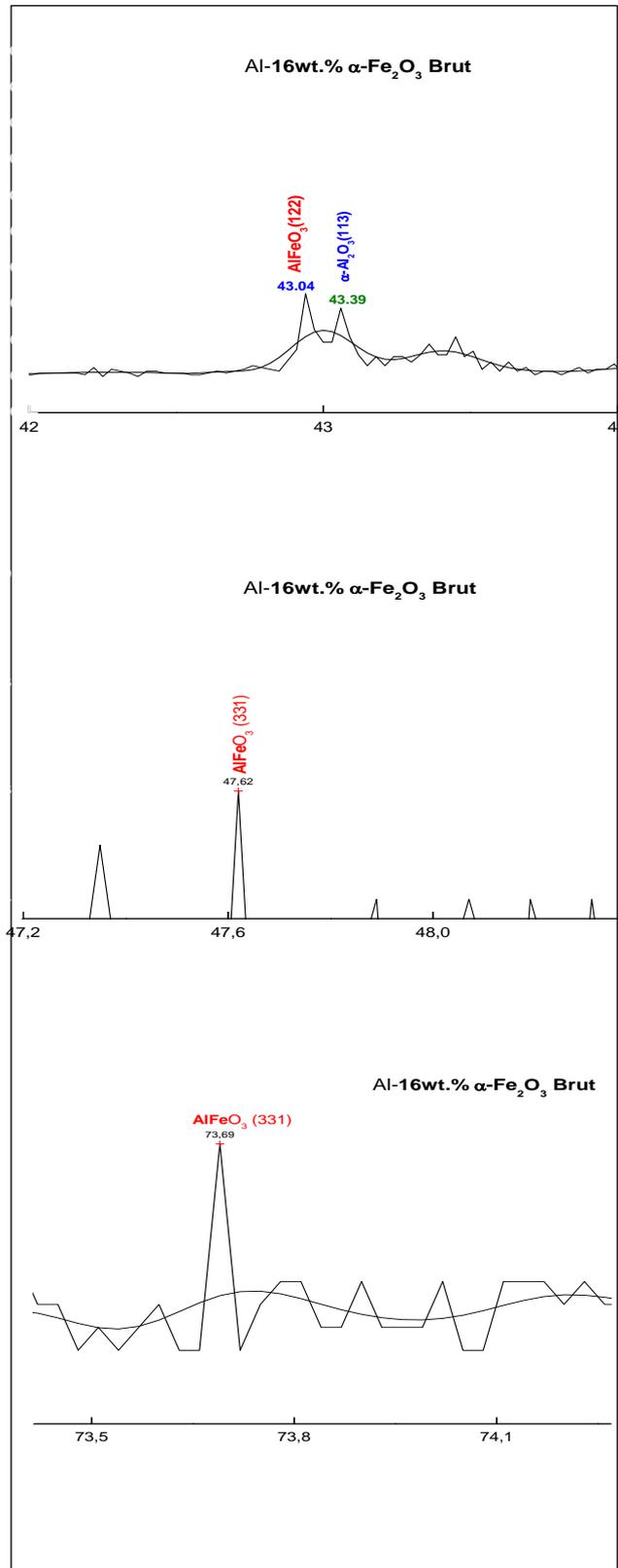
Dans les CMA Al-4m.% α -Fe₂O₃, on note l'apparition des phases intermétalliques d'alumine α -Al₂O₃ en fraction massique faible à bas et larges pics avec des raies caractéristiques différentes correspondant aux différents angles de diffraction comme indiqués dans le tableau III-2. D'après les chercheurs [10,11] tous les intermétalliques à bas et larges pics

apparaissent parce qu'ils sont de structure ordonnée. Le pic le plus intense localisé à la position angulaire $2\theta = 38.46^\circ$ correspond au pic de la raie caractéristique (111) Al des données standards $2\theta = 38.472^\circ$ [5].

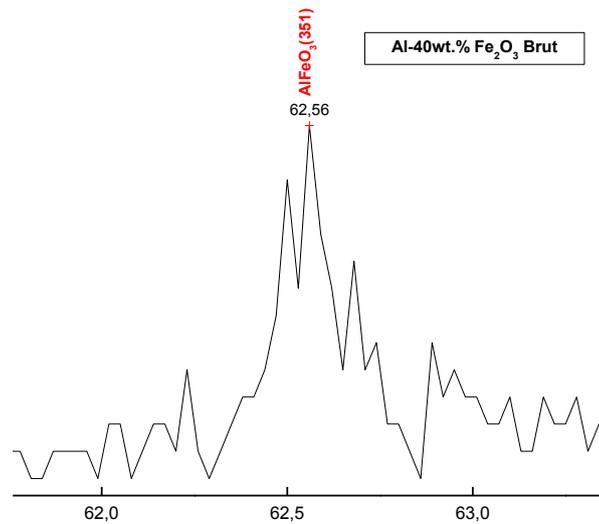
D'après le diffractogramme de spectre du composite CMA Al-16m.% α -Fe₂O₃ donné dans la figure (III-11b) et les résultats du tableau III-3, on peut dire qu'il a une microstructure polyphasée qui a toujours la phase prédominante en solution solide CFC Al (111) localisée à la position angulaire $2\theta = 38.5^\circ$ avec des données standards $2\theta = 38.472^\circ$ [5]. Il y'a aussi l'apparition d'une phase intermétallique de multiferroïque AlFeO₃ [8] à bas et larges pics qui sera considérée comme phase ordonnée d'après [9,10] vu qu'il comprend une raie caractéristique, un angle de diffraction et une intensité relative, comme il y'a eu l'apparition des phases d'oxydes d'alumine α -Al₂O₃ [7] de structure Rhomboédrique. La figure III-14 (a et b) représente les zooms à bas et larges pics des intermétalliques révélés dans les CMA Al-16 et 40wt. % α -Fe₂O₃ successivement.

Dans le matériau CMA Al-40m.% (α -Fe₂O₃) à l'état brut (Fig. III-11c), la phase hématite hexagonale α -Fe₂O₃ s'est développée, où l'on observe bien sa diffraction dans le spectre DRX. L'indexation des lignes de pics (hkl) donne une microstructure multiphasée qui se compose d'un mélange de la phase solution solide CFC Al [5] et la phase hématite Hexagonale α -Fe₂O₃ [6], la plus intense est à la position angulaire $2\theta = 33.25^\circ$ correspondant au pic de la raie caractéristique (104) des données standards $2\theta = 33.152^\circ$ [6] et l'alumine α -Al₂O₃ avec l'apparition des traces de phases intermétalliques comme le multiferroïque AlFeO₃ [8] aux différentes positions angulaires correspondants aux pics de raies caractéristiques appropriées données au tableau III-4.

Selon [9,10] (voir Fig. III-14 a et b), le composé AlFeO₃ apparaît comme un matériau multiferroïque attrayant, car il présente une piézo-électricité et un ferrimagnétisme à basse température [11, 12, 13, 14]. Il a une symétrie orthorhombique (groupe spatial Pna21) avec une double combinaison de garnissage fermé hexagonal et cubique d'ions oxygène [15], ce qui conduit à un ordre magnétique complexe à des températures inférieures à 220 K.



a) Zoom en CMA Al-16%,



b) Zoom en CMA Al-40%

Figure III-14 : Zoom des pics bas et larges des CMA Al-16 et 40% α -Fe₂O₃ (a et b successivement)

III.3.2.3. Etude à partir de l'affinement Rietveld de CMA Al-40m.% α Fe₂O₃ à l'état brut

L'affinement Rietveld de diffractogramme DRX du composite CMA (Al-40wt.% α -Fe₂O₃) à l'état brut étudié a permis d'identifier les phases cristallines et ainsi indexer toutes les lignes de pic apparentes sur leurs diffractogrammes DRX. La détermination de microstructures cristallines a été faite par la mesure directe de leurs caractéristiques paramétriques microstructurales cristallines, fractions volumiques et paramètres cristallins de maille, à partir des spectres d'affinements Rietveld.

La figure (III-15) montre l'affinement Rietveld du diffractogramme DRX (Fig-11c) de composite CMA Al-40 m.% α -Fe₂O₃ à l'état brut avec (**Sig=0.45 et Rw=44**). On observe que le CMA étudié est polyphasé et se compose principalement des phases CFC Al et les phases de structure Rhomboédriques d'hématite α -Fe₂O₃ et d'alumine α -Al₂O₃ avec l'apparition de l'intermétallique FeAl en fraction massique faible comme montré sur les données d'affinement Rietveld au tableau (III-6).

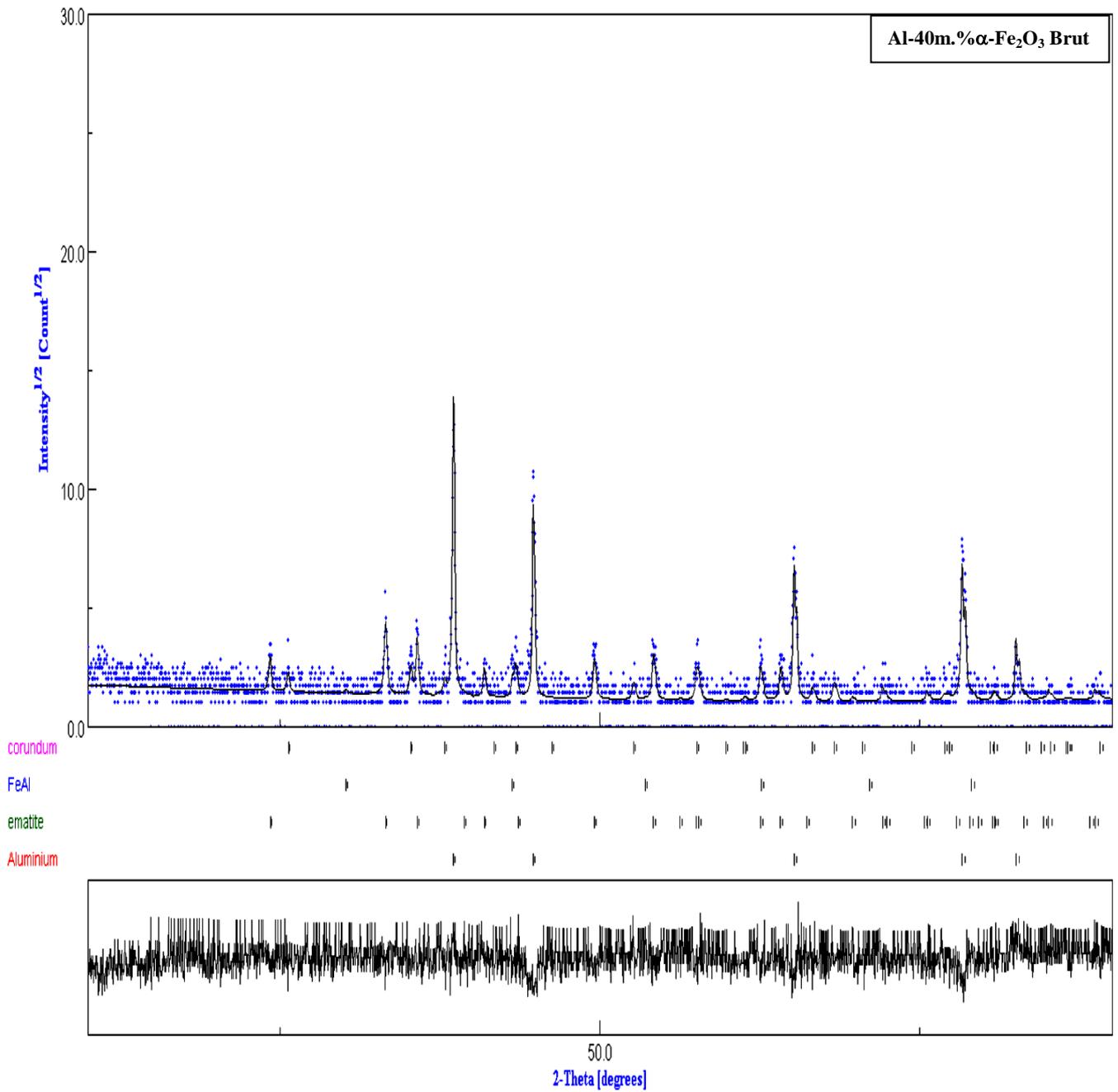


Figure III-15: Affinement Rietveld des spectres DRX du CMA Al-40 m.% α -Fe₂O₃ à l'état brut.

Tableau III-6 : Paramètres cristallographiques caractéristiques des phases révélées dans le CMA étudié Al-40m.% α -Fe₂O₃ à l'état brut.

CMA Al-40 m.%α-Fe₂O₃ (Sig=0.45 et Rw=44) à l'état brut				
	Al	Fe₂O₃	FeAl [16]	Al₂O₃
a	4.058	5.0358	2.9684	4.7599
c	0	13.74	0	13.0035
% massique	71.53	15.33	0.879	12.25

III.3.2.3.1. Analyse

Les phases prédominantes présentes sont la phase CFC Al et l'hématite α -Fe₂O₃, la phase intermétallique FeAl est apparue en fraction massique très faible. D'après la littérature, cet intermétallique est susceptible de se produire en fonction du rapport Fe₂O₃/Al utilisé, sa stoechiométrie présente des transformations de phase ordre-désordre, qui conduit à un manque de connaissance de la position exacte d'atomes d'aluminium dans le réseau de fer [9-20]. Les phases intermétalliques du système Fe-Al, telle que FeAl et Fe₃Al se produisent lorsque Fe est en contact avec de l'aluminium fondu [17, 18, 19], condition rencontrée dans le processus thermitique, en particulier dans le cas d'échantillons avec aluminium en excès. Ce qui nous permet de conclure que le taux 60% d'Al fondu a permis au Fe d'y entrer en contact pour y former cette phase intermétallique FeAl. [17, 18, 19]. Ce qui en résulte qu'une réaction thermitique s'est déroulée lors du frittage en phase liquide.

III-3.3. Etude de pastilles traitées

La figure III-16 (a et b) montre les spectres diffractogrammes DRX de CMA (Al-2wt.% α -Fe₂O₃) à l'état traité obtenu par frittage en phase liquide et de l'aluminium pur solidifié sous induction HF respectivement. L'indexation des pics de diffraction a été faite à l'aide de la fiche ASTM (JCPDS-ICDD 1997) [4].

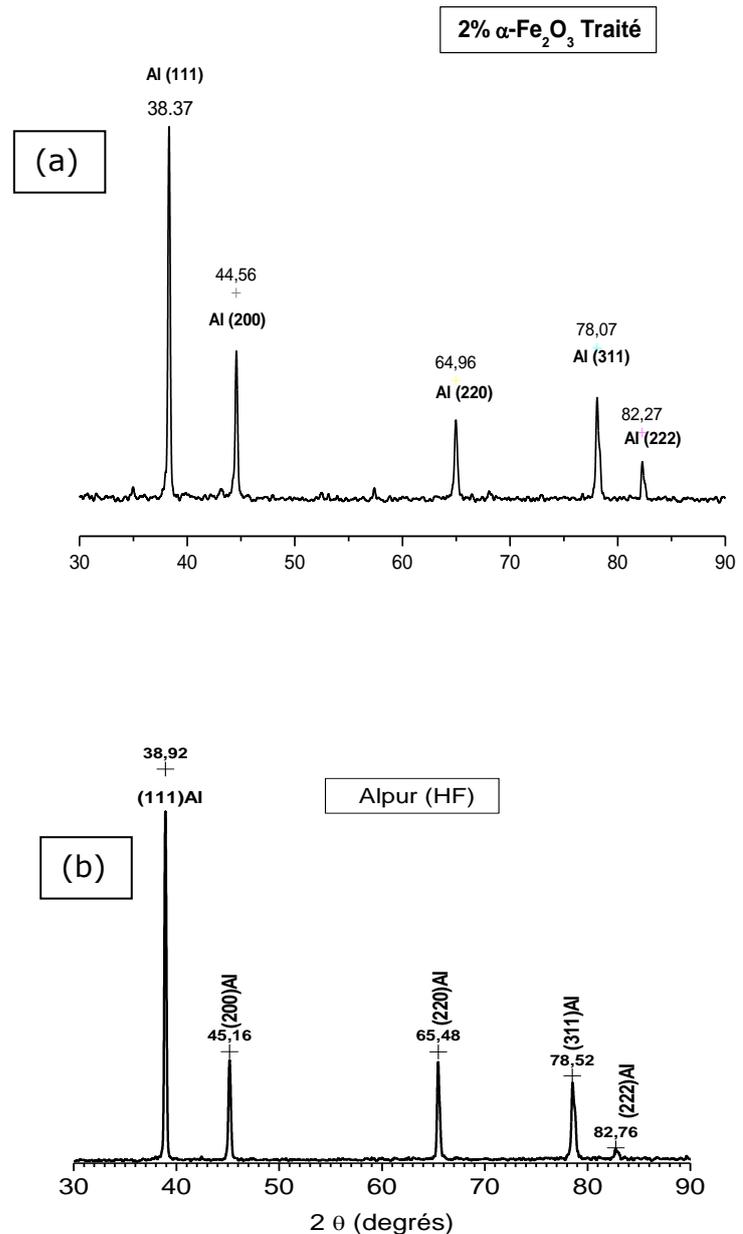


Figure III-16: Spectres DRX : (a) CMA traité Al-2m% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) l'aluminium pur (HF)

Le diffractogramme DRX de CMA (Al-2m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) traité (figure III-16a) portant les indexations des lignes de pic (hkl) Al avec les positions angulaires $2\theta_{hkl}$ sera utilisé comme spectre standard pour l'indexation des spectres DRX des composites Al-Xm.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (X = 4, 16 et 40), vu qu'il a les mêmes phases que le spectre standard brut CMA Al-2m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la comparaison microstructurale des deux spectres standards traité et brut respectivement du CMA Al-2m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est montrée dans la figure III-17.

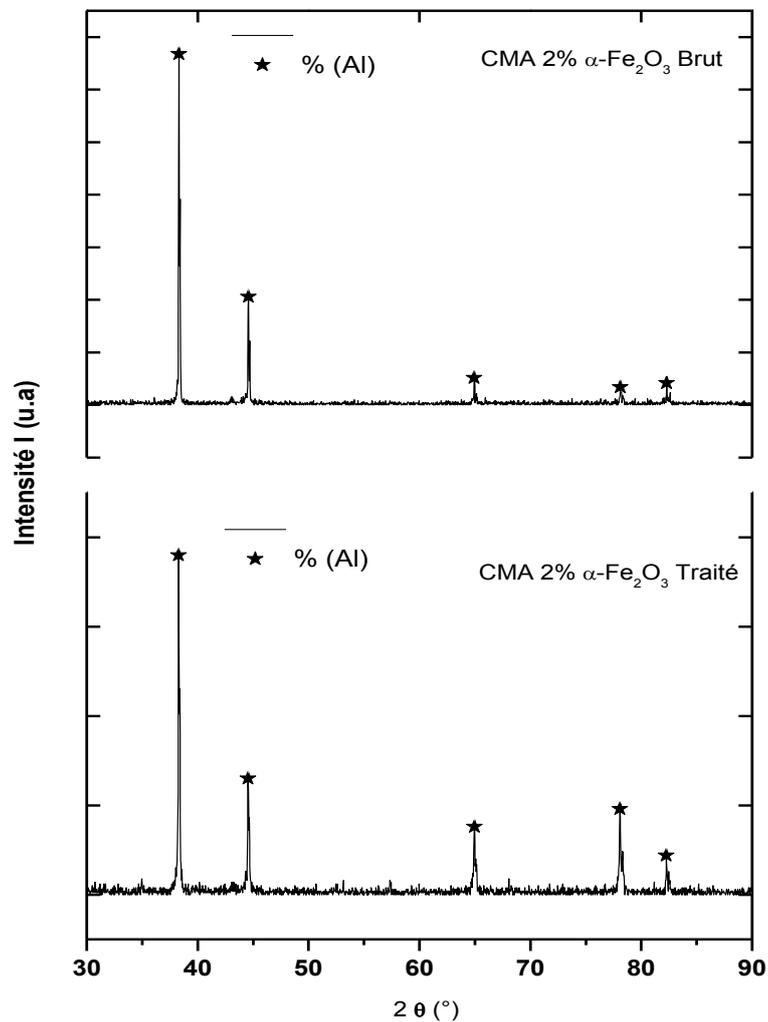


Figure III-17: comparaison microstructurale entre CMA Al-2m.% α -Fe₂O₃

traité et brut

Les figures qui suivent (III-18, III-19 et III-20) montrent les spectres de diffraction de rayons X avec indexations des pics de diffraction à partir des caractéristiques cristallographiques de toutes les phases apparentes pour les compositions du reste des CMA Al-X m.% (α -Fe₂O₃) à l'état traités repérés avec les deux spectres standards Al-2m.% α -Fe₂O₃ et Al-100.m.% α -Fe₂O₃.

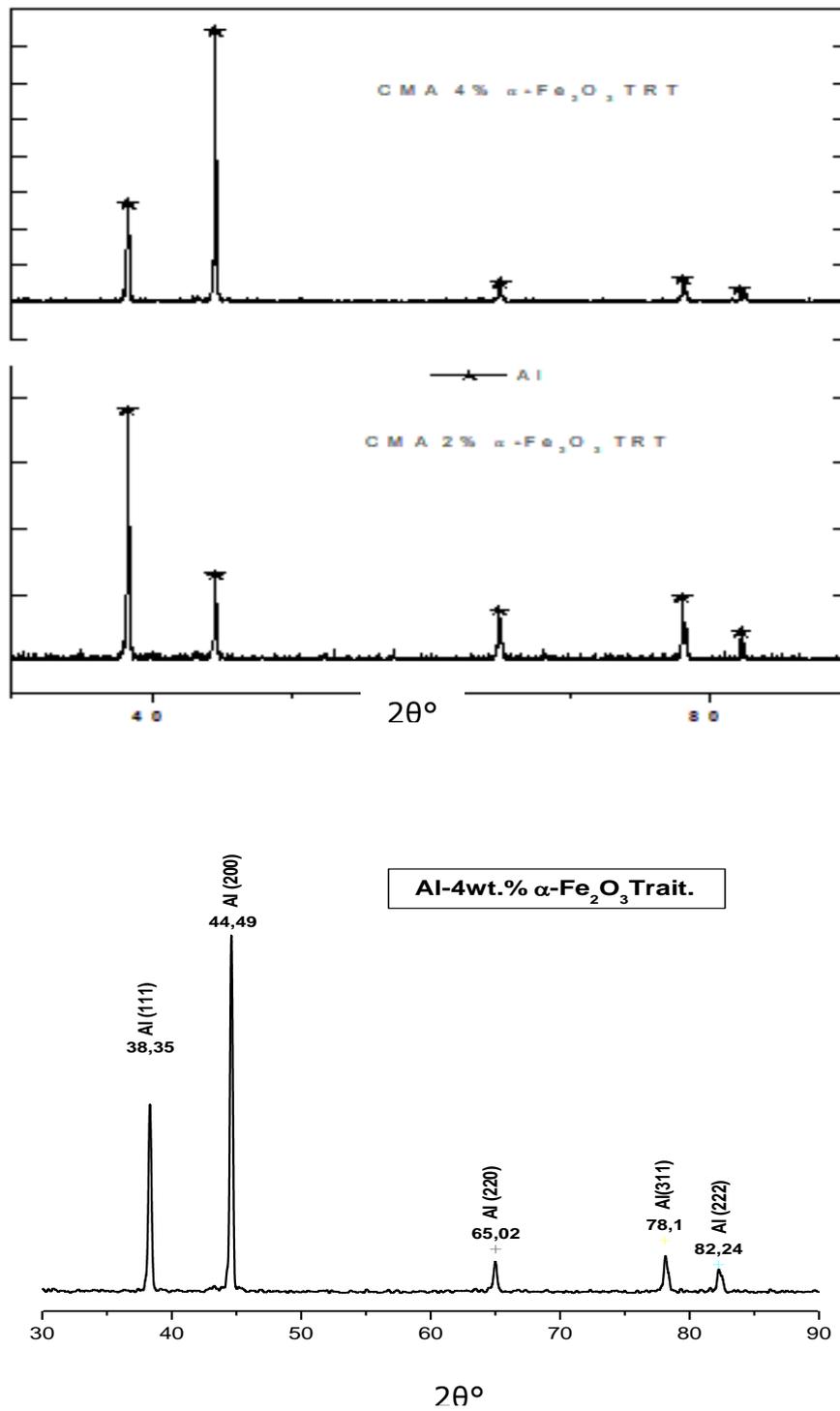


Figure III-18. Spectre DRX indexé de CMA traité Al-4m.% Fe₂O₃

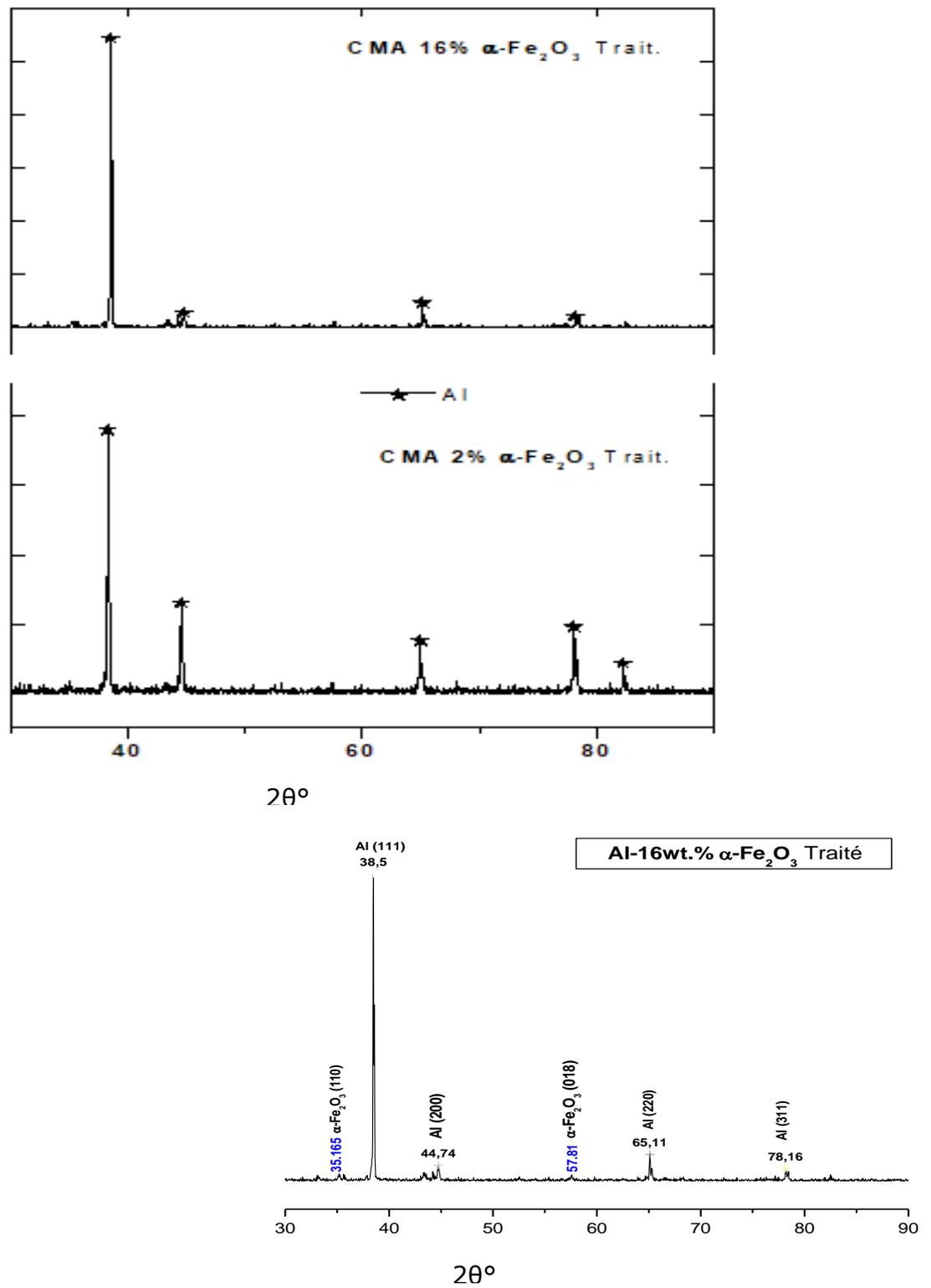


Figure III-19. Spectre DRX indexé de CMA traité Al-16m.% Fe_2O_3

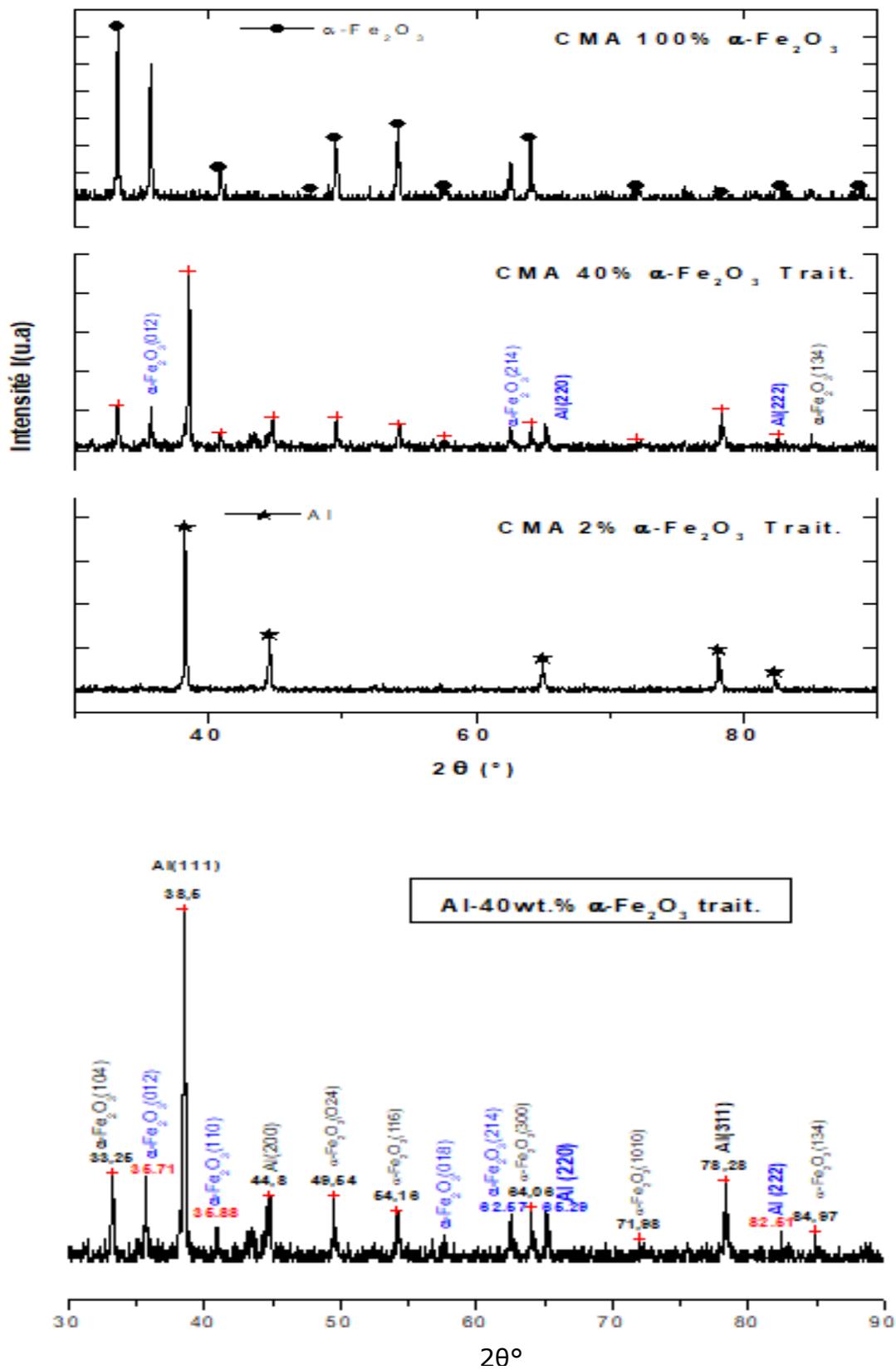


Figure III-20. Spectre DRX indexé de CMA traité Al-40m.% Fe₂O₃

La figure III-21 représente les spectres de diffraction DRX des matériaux composites traités CMA Al-2 à 100% m.α-% Fe₂O₃, elle montre que la phase prédominante dans les trois composites à matrice d'aluminium est CFC Al correspondant au pic de la raie caractéristique (111).

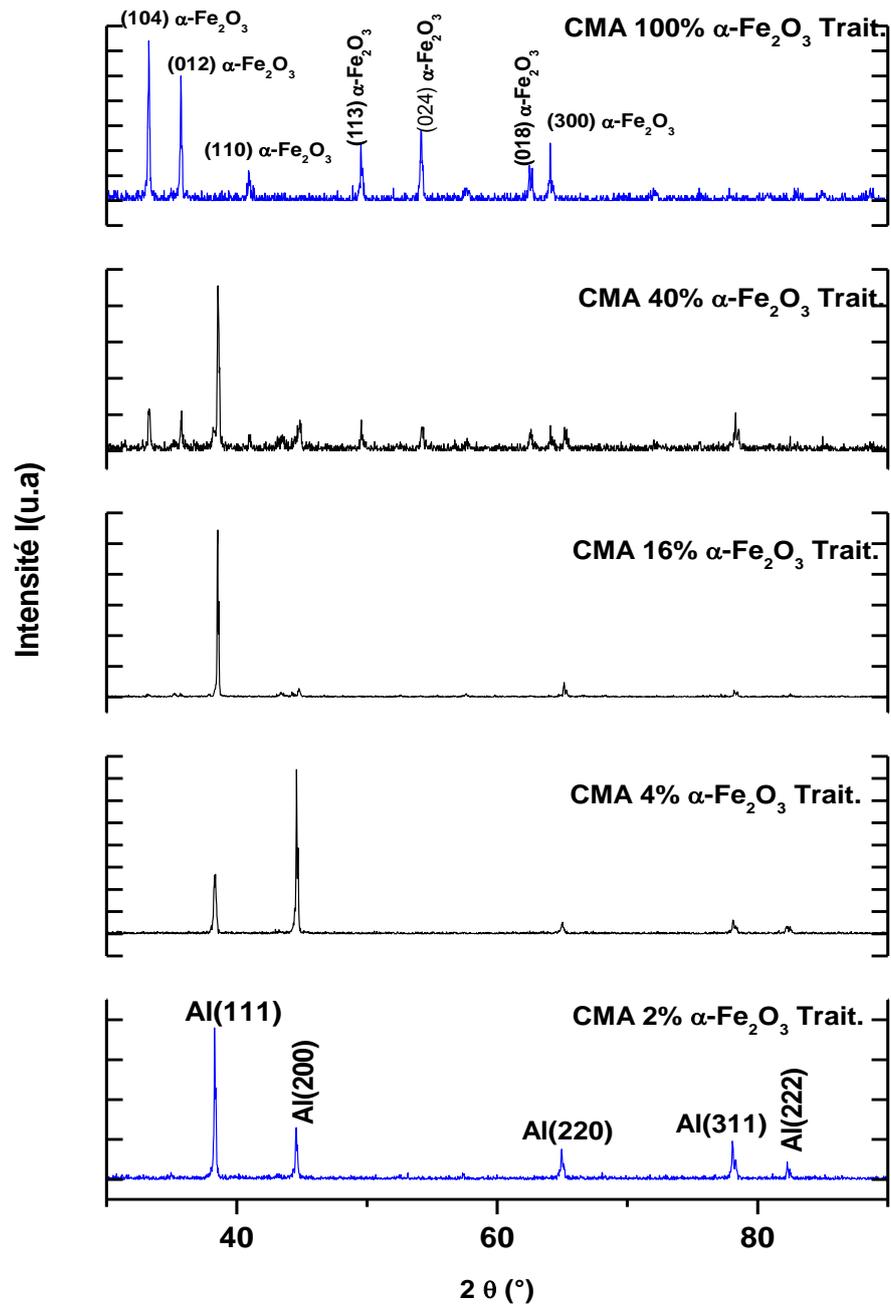


Figure III-21. Spectres DRX indexés de CMA traités Al-2 à 100% m.α-% Fe₂O₃

III.3.3.1. Discussion des résultats de diffraction DRX des CMA traités

La figure III-21 rassemble les spectres, diffractogrammes DRX à l'état traité, des composites à matrice d'aluminium CMA Al-X 2 à 40m.% (α -Fe₂O₃). L'indexation des lignes (hkl) des pics de diffraction DRX a été faite à partir des fiches [4]. Les spectres DRX de CMA Al-2m.% α -Fe₂O₃ traité et celle de l'hématite pur 100% α -Fe₂O₃ élaborés par frittage en phase liquide représentent les spectres standards d'indexation. Tous les diffractogrammes DRX ont été enregistrés sur le même diffractomètre dans les mêmes conditions de caractérisation DRX. Le diffractogramme CMA Al-2m.% α -Fe₂O₃ traité qui est le spectre de référence (Fig. III-17a) montre que les lignes de pics des raies apparentes (hkl) Al sont aussi clairement diffractées. La ligne de pic le plus intense est située à la position angulaire $2\theta = 38.37$ correspondant au pic de la raie caractéristique (111) Al.

III.3.3.2. Investigations de microstructure des composites traités CMA Al-X m . % α - Fe₂O₃

III.3.3.2. Identification des phases

L'analyse détaillée des mesures de diffractions angulaires $2\theta^\circ$ des lignes apparentes de pics (h k l) de diffractogramme DRX enregistrés (I , $2\theta^\circ$) de CMA Al-2, 4, 16 et 40m.% α -Fe₂O₃ à l'état traité avec les cartes cristallines (JCPDS-ICDD 1997) [5] des phases révélées a permis d'identifier les phases apparentes et d'indexer les spectres DRX de CMA Al-2, 4, 16 et 40m.% α -Fe₂O₃. Le pic le plus intense ($I_R = 100$) appartient à la phase CFC Al diffractée (voir tableau III-8 : (a, b, c et d).

Tableaux III-7 : Données de lignes de pic et indexation du composites CMA à l'état traité : (a), (b), (c) et (d).

(a) Al-2 m.% α -Fe₂O₃

Ligne de pic	2 θ mes.	Intensité Relative	Phase identifiée	Plan hkl	2 θ cal.
1	38.37	100	Al	111	38.472
3	44.56	47	Al	200	44.738
4	64.96	22	Al	220	65.133
5	78.07	24	Al	311	78.227
6	82.27	7	Al	222	82.435

(b) Al-4 m.% α -Fe₂O₃

Ligne de pic	2 θ mes.	Intensité Relative	Phase identifiée	Plan hkl	2 θ cal.
1	38.35	100	Al	111	38.472
2	44.49	47	Al	200	44.738
3	65.02	22	Al	220	65.133
4	78.1	24	Al	311	78.227
5	82.24	7	Al	222	82.435

(c) Al-16 m.% α -Fe₂O₃

Ligne de pic	2 θ mes.	Intensité relative	Phase Identifiée	Plan hkl	2 θ cal.
1	38.5	100	Al	111	38.472
2	44.74	70	Al	200	44.738
3	57.81	10	α -Fe ₂ O ₃	018	57.59

5 65.11 22 Al 220 65.133

(d) Al-40 m.% α -Fe₂O₃

Ligne de pic	2 θ mes.	Intensité relative	Phase Identifiée	Plan hkl	2 θ cal.
1	33.25	100	α -Fe ₂ O ₃	104	33.152
2	35.71	70	α -Fe ₂ O ₃	012	35.611
3	38.5	100	Al	111	38.472
4	35.88	70	α -Fe ₂ O ₃	110	35.611
5	44.8	47	Al	200	44.738
6	49.54	40	α -Fe ₂ O ₃	024	49.479
7	54.16	45	α -Fe ₂ O ₃	116	54.089
8	62.57	30	α -Fe ₂ O ₃	214	62.449
9	65.17	22	Al	200	65.133
10	71.98	10	α -Fe ₂ O ₃	1010	71.935
11	82.51	7	Al	222	82.435
12	84.97	7	α -Fe ₂ O ₃	134	84.913

III.3.3.2.1. Analyse

Presque toutes les phases intermétalliques révélées à l'état brut ont été disparues après le traitement d'adoucissement pour tous les matériaux composites CMA Al-X.% α -Fe₂O₃ (X=2, 4, 16 et 40%) vu que les liaisons ne sont pas purement chimique mais beaucoup plus mécanique causées par la mauvaise mouillabilité entre la céramique qui est l'oxyde de Fer III (α -Fe₂O₃) et le métal qui est l'Al de la matrice de CMA. [21]

III.3.3.2.2. Etude à partir de l'affinement Reitveld CMA (Al-40wt.% α Fe₂O₃) à l'état traité.

La figure (III-22) montre l'affinement Rietveld du composite CMA Al-40 m.% α -Fe₂O₃ à l'état traité avec (**Sig=0.83 et Rw=50.9**). Il est montré que le CMA étudié est polyphasé et se compose principalement des phases CFC Al, la phase alumine α -Al₂O₃ de structure Rhomboédriques, la phase d'hématite α -Fe₂O₃ et l'apparition de la phase intermétallique ordonnée FeAl en fraction volumique faible comme montré sur les données d'affinement Rietveld dans le tableau (III-9).

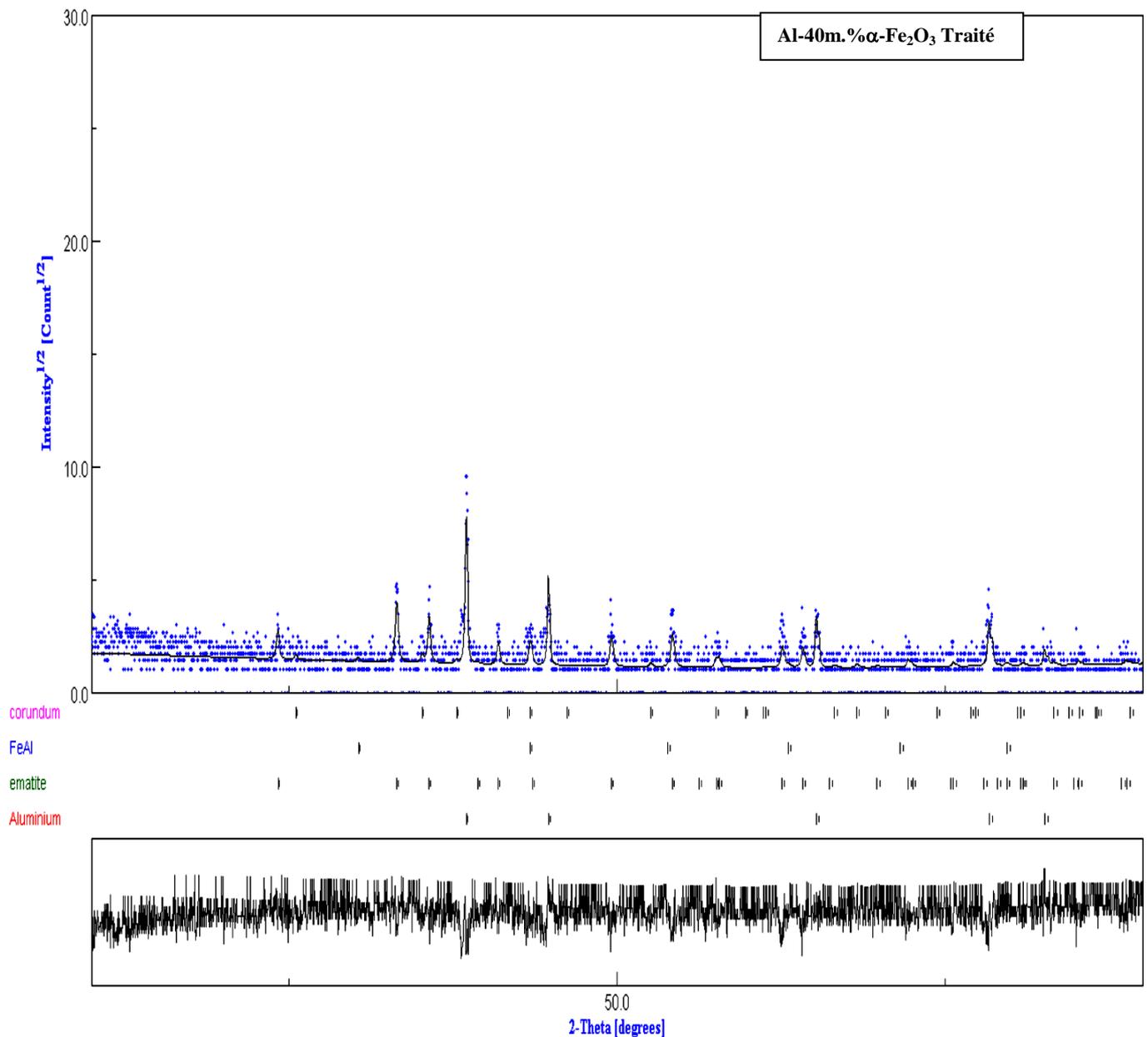


Figure III-22: Affinement Rietveld des spectres DRX CMA Al-40 m.% α -Fe₂O₃ à l'état traité.

Tableau III-8 : Paramètres cristallographiques caractéristiques des phases révélées dans le CMA Al-40m.% α -Fe₂O₃ à l'état traité.

CMA Al-40 m.% α -Fe ₂ O ₃ (Sig=0.83 et Rw=50.9) à l'état traité				
Phase	Al	Fe ₂ O ₃	FeAl	Al ₂ O ₃
a	4.054	5.0267	2.946	4.757
c	0	13.17	0	12.988
%massique	59.5	31.09	2.41	6.97

III.3.3.2.2.1. Analyse et discussion

Les phases prédominantes sont présentes, la phase CFC Al de fraction massique 59.5% et 31.09% pour l'hématite α -Fe₂O₃, la phase intermétallique FeAl est apparue en fraction massique très faible 2.41%, ainsi que l'alumine α -Al₂O₃ de 6.97%. Par comparaison des fractions massiques de FeAl entre l'état brut et traité (voir Tab.III-9), on voit que les fractions massiques ont été augmentées, ce qui signifie que ce composé est stable et que le traitement d'adoucissement a favorisé son apparition.

Tableau III-9 : Comparaison de paramètres cristallins de FeAl et des oxydes d'hématites et d'alumine entre l'état brut et traité

	Etat brut	Etat traité
	FeAl	FeAl
% massique	0.879	2.41
	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
% massique	12.25	6.97
	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
% massique	15.33	31.09

III.3.3.3. Paramètres cristallins de l'aluminium

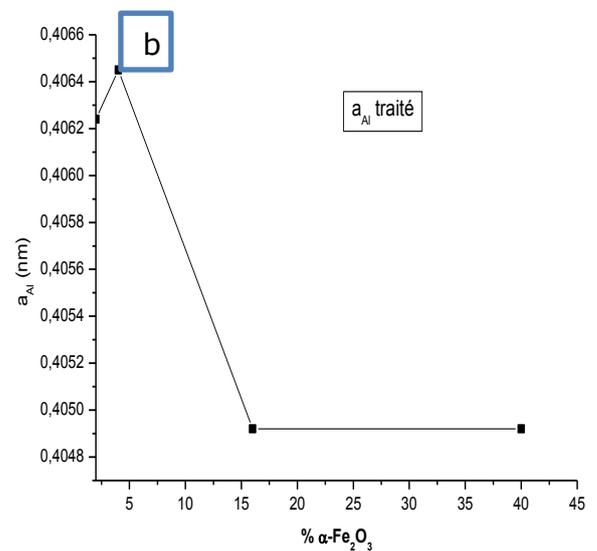
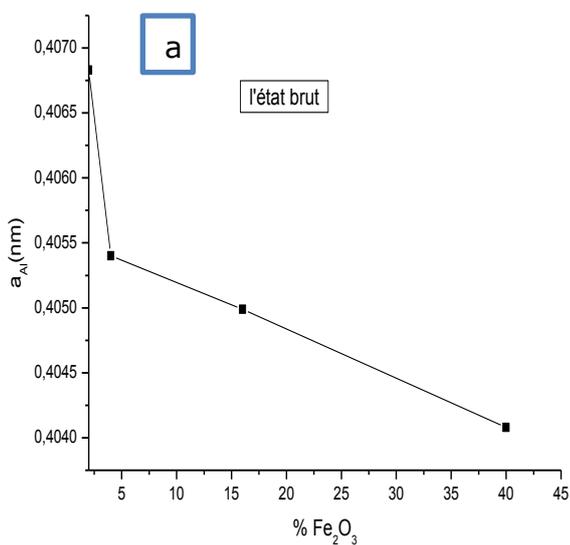
Nous avons calculé les valeurs du paramètre cristallin a_{Al} de l'aluminium en solution solide dans les composites CMA Al-2 à 40wt. % (α -Fe₂O₃) élaborés par frittage en phase liquide. Le paramètre cristallin a_{Al} de l'aluminium est mesuré à partir des données cristallographiques de la ligne du pic (hkl) Al le plus intense pour toutes les lignes de pic des raies de diffraction (111) Al utilisés dont les positions angulaires sont les suivants :

Pour CMA Al-2wt. % (α -Fe₂O₃)..... $2\theta_{111} = 38,32^\circ$

Pour CMA Al-4wt. % (α -Fe₂O₃)..... $2\theta_{111} = 38,46^\circ$

Pour CMA Al-16wt. % (α -Fe₂O₃)..... $2\theta_{111} = 38,50^\circ$

Pour CMA Al-40wt. % (α -Fe₂O₃)..... $2\theta_{111} = 38,59^\circ$



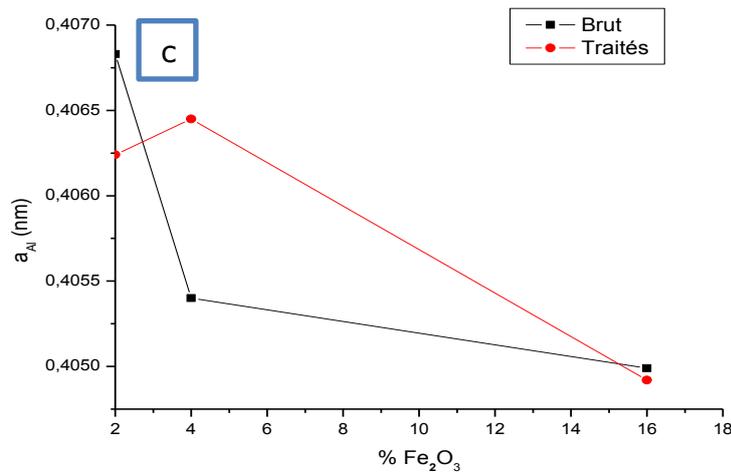


Figure III-23. Evolution du paramètre cristallin a_{Al} dans les composites CMA Al-X wt. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (X = 2, 4, 16, 40): (a): l'état brut, (b): l'état traité, (c): comparaison d' a_{Al} entre les états brut et traité

III.3.3.3.1. Analyse et discussion

$a_{moy} = 0.405325\text{nm}$ (des pastilles CMA Al-X wt. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, X = 2, 4, 16, 40) est inférieur à celui de CMA Al-2m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a_{Al} = 0.40683$ par contre supérieure à celui d'Al pur (a_{Al} standard = 0.4049) ce qui signifie qu'il y a eu compression par rapport au matériau de référence CMA Al-2m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, après l'ajout du renfort d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à la matrice d'aluminium résultant de mode d'élaboration par la métallurgie des poudres lors de l'étape de mise en forme par la compression uniaxiale en matrice fermée qui provoque les défauts aux joints de grains [21].

Ainsi cette diminution de (a_{Al}) en fonction de % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est due aussi à une compression des intermétalliques produits par diffusion au niveau des joints de grains [22] lors de l'étape de frittage en phase liquide.

III.3.4. Conclusion

Par les observations optiques de la microstructure et les analyses de diffraction de rayons X (DRX) à partir des fiches ASTM associées et à l'aide de la méthode de Reitveild on a pu identifier les phases susceptibles de se développer dans les matériaux composites à matrice

métallique d'aluminium CMA Al/ α -Fe₂O₃ et de voir l'évolution microstructurale en fonction de la teneur du renfort d'hématite α -Fe₂O₃ dans la matrice d'aluminium.

Par comparaison entre les différents échantillons de notre CMA avec le CMA Al-2m. % α -Fe₂O₃ choisi par la considération de similitude du mode d'élaboration frittage en phase liquide comme 1^{ère} référence standard ainsi avec l'hématite frittée comme 2^{ème} référence, les matériaux composites CMA Al-2m.% α -Fe₂O₃ présente une microstructure monophasée de solution solide CFC Al par la méthode DRX.

Pour les CMA Al-16m% et 40m.% α -Fe₂O₃, la DRX a révélé de nouvelles phases intermétalliques en très faibles fractions à bas pics comme l'alumine α -Al₂O₃, le multiferroïque AlFeO₃ [8], le composé B₂-FeAl [9] ainsi que le renfort d'hématite α -Fe₂O₃ mais après traitement thermique d'adoucissement toutes les phases à bas pics ont disparues et n'est révélé que la phase prédominante CFC Al.

Pour CMA Al-40m.% α -Fe₂O₃ brut, la DRX n'a révélé que les phases prédominantes CFC Al et l'hématite α -Fe₂O₃ mais avec la méthode Reitveld les intermétalliques sont apparus en fraction massique très faibles (**0.879%** à **2.41%**) pour B₂-FeAl brut et traité successivement et (**12.25%** à **6.97%**) pour α -Al₂O₃. On remarque que le traitement d'adoucissement a favorisé l'apparition du composé B₂-FeAl et diminué celle de l'alumine (voir Tab.III-10).

L'évolution du paramètre cristallin d'aluminium a_{Al} présente une décroissance due à la compression lors de l'élaboration par frittage d'après [21] les principaux désavantages de la compaction en matrice fermée sont la distribution non-uniforme de densité et l'anisotropie des comprimés, cette différence de contraintes produit une différence dans la densité à l'intérieur du compact sera plus faible au centre de l'échantillon. Ceci crée des propriétés hétérogènes dans le compact comme dans notre cas.

La méthode Reitveld a révélé l'existence de l'intermétallique B₂-FeAl dans le CMA Al-40m.% α -Fe₂O₃ avant et après traitement thermique ce qui indique que ce composé est stable et qu'il y a eu vraiment une réaction chimique de type thermitique.

III.4. Calcul de la porosité

Le frittage est généralement décrit grâce à la porosité φ voir la figure III-25 ou encore la densité relative dr (ou taux de densification), les formules de calcul utilisées pour le calcul de ces valeurs différentes de densité ainsi qu'à la porosité représentées sont :

➤ Densité relative :
$$dr = \left(\frac{d_{exp}}{d_{thq}} \right) * 100$$

Tel que : d_r : densité relative, d_{exp} : densité expérimentale, d_{thq} : densité théorique

➤ Densité expérimentale :
$$d_{exp} = \left(\frac{M}{V} \right)$$

➤ $V_{cylindrq}$: volume de cylindre :
$$V_{cylindrq} = \pi * r * h$$

➤ La porosité :
$$\varphi = 100 - dr$$

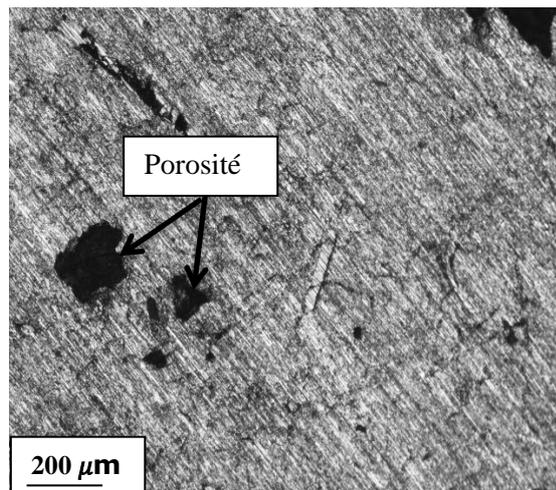


Figure III-24 : La porosité dans l'échantillon brut fritté CMA Al-2% α -Fe₂O₃

III.4.1. La mesure de densité relative et de la porosité

La mesure de la densité, ou masse volumique, peut se faire facilement et assez rapide en mesurant les dimensions de la pièce à l'aide d'un pied à coulisse, et sa masse à l'aide d'une microbalance. La densité est alors égale au rapport de la masse sur le volume de l'échantillon. Cette méthode a l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre, cependant elle n'est faisable que sur des échantillons de géométrie simple, et ne différencie pas le volume de la

porosité ouverte et fermée (figure III-24). Toutes les mesures concernées sont représentées dans les tableaux : (III-11), (III-12) et (III-13) ci-dessous.

III.4.1.a. Les échantillons à l'état brut

Tableau III.10 : Les valeurs mesurées, calculées de la densité théorique, expérimental relative et de la porosité à l'état brut en fonction du % α -Fe₂O₃

Poudres utilisées	Composition % de Fe ₂ O ₃	Densité calculée d _{thq} (Thérq) X 10 ⁻⁴	Densité relative (d _r) ou (dr)	Densité mesurée (g/mm ²)	Porosité $\varphi = 100 - dr$
Al/ α -Fe ₂ O ₃	2	273	97	2,653	3
	4	275	92	2,533	8
	16	293	72	2,4	28
	40	335	28	1,41	58

III.4.1.b. Les échantillons à l'état traité

Tableau III.11 : Les valeurs mesurées, calculées de la densité théorique, expérimentales, relative et de la porosité à l'état traité en fonction du % α -Fe₂O₃

Poudres utilisées	Composition de % α -Fe ₂ O ₃	Densité calculée d _{thq} (théorq) x10 ⁻⁴	Densité relative (d _r) ou (dr)	Densité mesurée (g/mm ²)	Porosité $\varphi = 100 - dr$
Al et α -Fe ₂ O ₃	2	273	81	2,22	19
	4	275	80	1,86	20
	16	293	68	2,35	32
	40	335	65	2,17	35

La courbe de variation des valeurs de densité relative d_r aux états bruts et traité sont représentées sur les figures (III-25 : a et b).

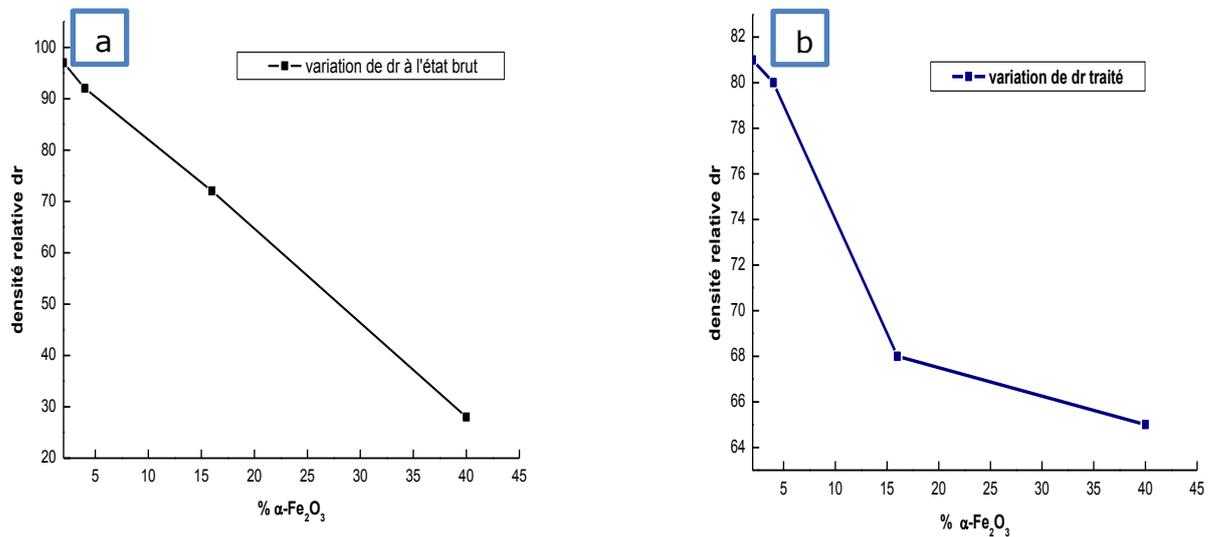


Figure III-25. La variation de densité relative d_r en fonction du % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à l'état brut (a) à l'état traité (b)

III.4.2. comparaison des valeurs de porosité en fonction de CMA Al-X.m% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Le tableau (III-13) représente les variations des valeurs de porosité en fonction du % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à l'état brut et traité, la courbe de variation de porosité en fonction % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est représentée sur la figure (III-26 : a et b) dans les deux cas brut et traité.

Tableau III-12: Les variations de porosité et de densité en fonction du % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2	4	16	40
Porosité ϕ (Brut)	3	8	28	58
Porosité ϕ (Traité)	19	20	32	35
Taux de variation de porosité	0.16	0.25	1.43	1.65

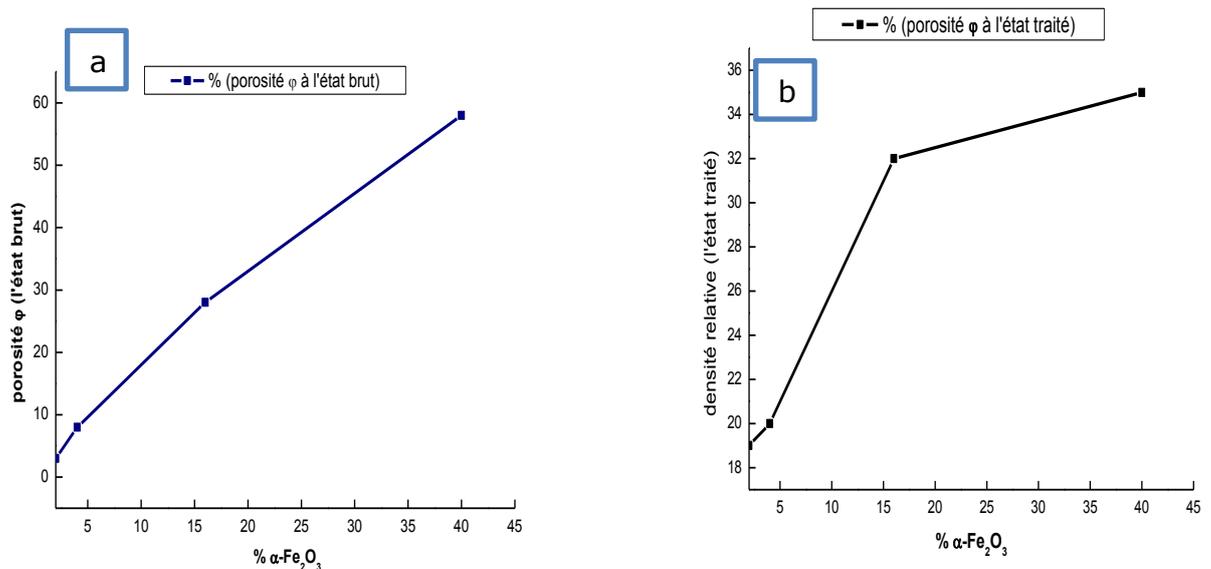


Figure III-26 : La variation de la porosité ϕ en fonction de % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(a): à l'état brut (b) à l'état traité

III.4.2.1. Discussion et Conclusion

La diminution de la densité relative et la croissance de la porosité en fonction du % d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dues à la mauvaise mouillabilité des céramiques par les métaux reliée au caractère ionique de la liaison métal-oxygène qui restreint les mouvements électroniques [21]. Si la mouillabilité des particules par le liquide est suffisante, elle sera répartie uniformément dans le matériau et permet le réarrangement des particules.

La compacité de l'ensemble est ainsi augmentée, la liaison entre les particules du composite en frittage en phase liquide n'est que mécanique [23] parce que par la présence de la phase liquide, une adhésion mécanique donnera la cohésion du compact et se produira par la migration du liquide dans la porosité [21], deux phénomènes vont aider cette migration, la gravité et la capillarité

La solution proposée par [23] est d'augmenter l'accrochage mécanique par la réalisation de bonne mouillabilité avec un étalement de la phase liquide d'un angle de mouillabilité $\theta < 90^\circ$, toujours d'après [23], la présence de liquide pendant le traitement thermique favorisera la densification du matériau.

Par des phénomènes de capillarités, la phase liquide de la première couche pourrait venir «accrocher» la surface en contact à l'interface de la deuxième couche. Et le liquide pourrait même pénétrer dans les pores ouverts de cette dernière. Ce qui augmenterait l'accrochage mécanique entre les deux matériaux. [21]

III.5. Propriétés électriques

III.5.1 La résistivité (ρ) de la ferrite α -Fe₂O₃

La ferrite α -Fe₂O₃ est un semi-conducteur de GAP = 2,2 [24] et en même temps un matériau ferromagnétique, on l'a dopé avec un %Al pur variant de 60, 84, 96 et 98%.

Tableau III-13 : Variation de la résistivité de α -Fe₂O₃ en fonction du %Al

% Al	60	84	96	98
Résistivité ρ (Ohm.cm)	1,4	1,27	0,7	0,16

La mesure de la résistivité des échantillons dopés par d'Al permet de mieux caractériser leurs qualités électriques. La courbe de la résistivité $\rho = f(\%Al)$ relative aux compositions de CMA est représentée sur la figure III-27.

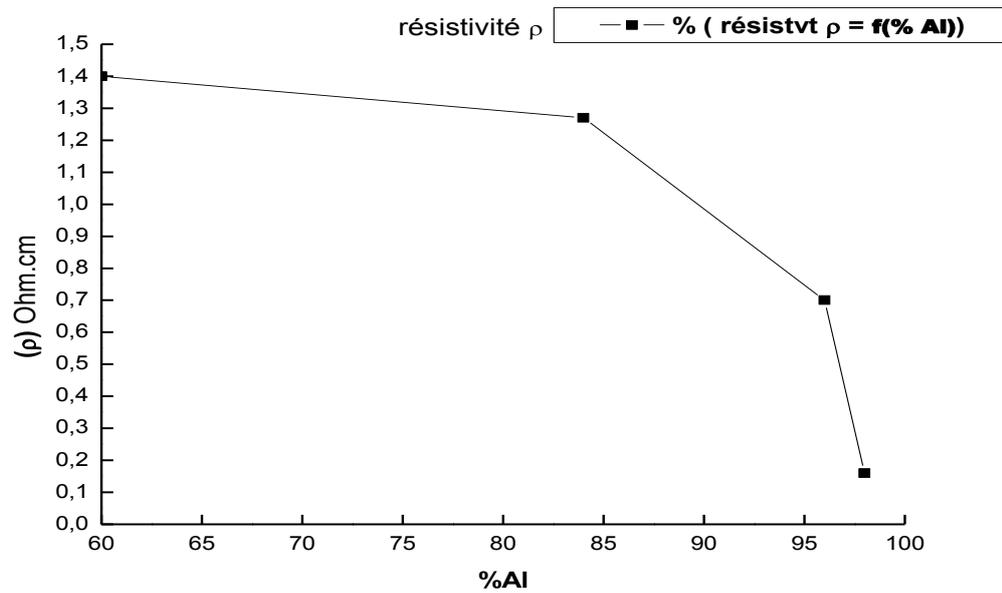


Figure III-27 : variation de la résistivité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en fonction du %Al

III.5.1.1. Analyse et conclusion

On constate que plus le %Al croît, la résistivité décroît de plus en plus, car le nombre d'électrons augmente et deviendra supérieur au nombre de trous d'où le phénomène de recombinaison sera supérieur à celui de germination ce qui provoquera la diminution de la résistivité et alors le comportement de notre matériau composite tend à devenir un conducteur.

III-6 Etude des propriétés mécaniques par l'indentation Vickers Hv

III-6.1. Profil de la micro-dureté Hv à l'état brut

Les tableaux (III-15, III-16) représentant les valeurs moyennes mesurées en profil de la microdureté Vickers $Hv_{0,2}$ à l'état brut et traité successivement et les figures (III-28 et III-29 a, b et c) représentent successivement l'empreinte laissée par l'indentateur Vickers et les courbes de la variation de $Hv_{0,2}$ en fonction du % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aux deux états brut et traité.



Figure III-28 : Empreinte Vickers $H_{0.2}$ du CMA Al-16wt. % α - Fe_2O_3

Tableau III-14: Valeurs mesurées Hv à l'état brut

$\% \alpha$ - Fe_2O_3	0%	2%	4%	16%	40%
Hv_{moy}	20	45	52	70	40

Tableau III-15: Valeurs mesurées de Hv à l'état traité

$\% \alpha$ - Fe_2O_3	0%	2%	4%	16%	40%
Hv_{moy}	20	43.5	50	74.5	46

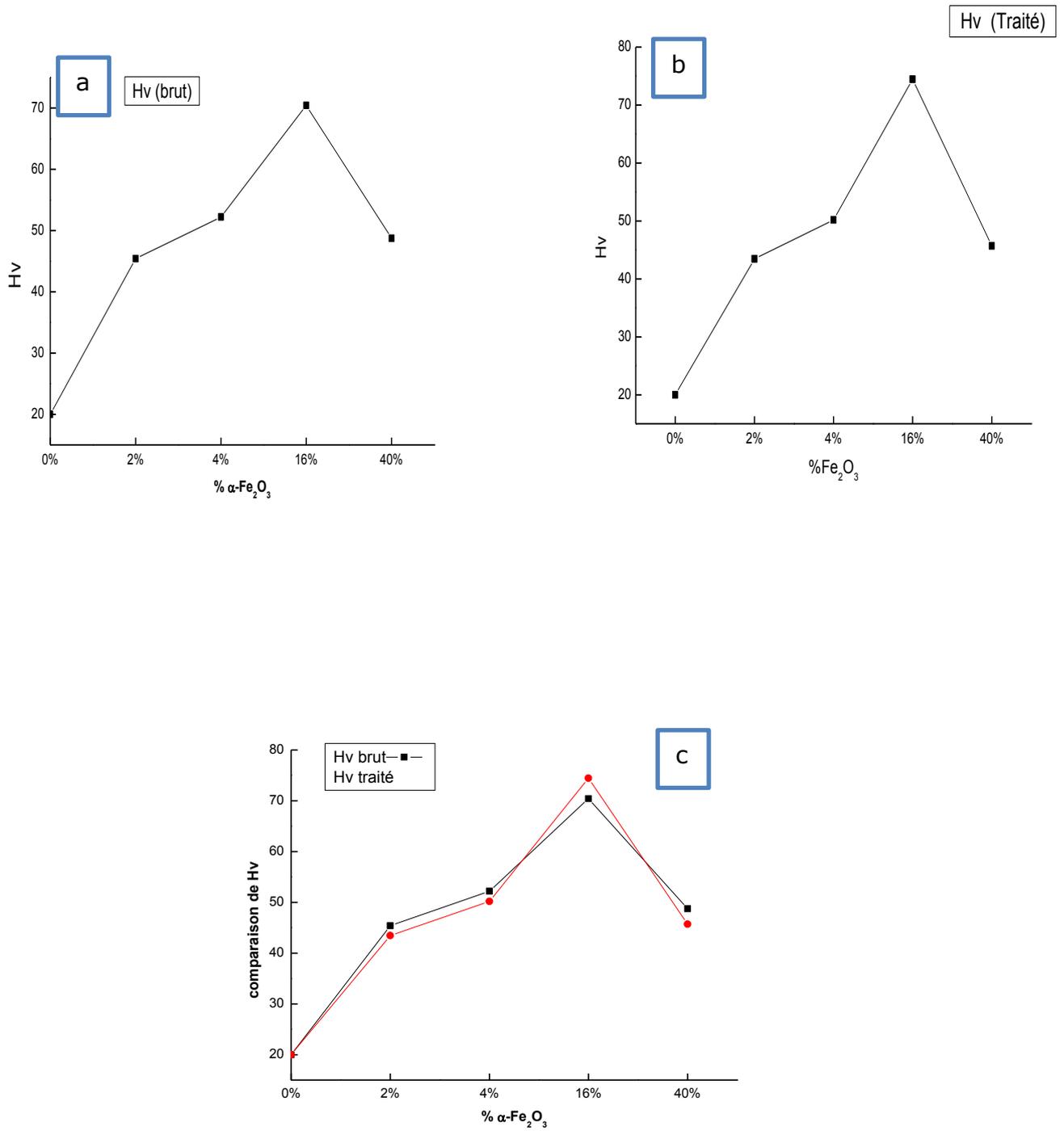


Figure III-29: Variation de Hv en fonction de % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 (a) : à l'état brut, (b) à l'état traité, (c) comparaison entre Hv

III-6.1.1. Analyse et discussion

- La microdureté $Hv_{0.2}$ croit proportionnellement avec l'augmentation de % ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) jusqu'à atteindre sa valeur maximale pour CMA Al-wt. 16% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, puis diminue à 40%.
- Une légère différence entre les valeurs $Hv_{0.2}$ aux états brut et traité (Figure III-29c), d'où on peut conclure que les pièces obtenues par frittage n'ont pas besoin de traitement comme celles obtenues par fusion, elles pourront être utilisées directement après élaboration et sans usinage.
- En comparant les valeurs $Hv_{0.2}$ des CMA Al-Xm.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (X=4, 16 et 40) à celle de composite de référence de CMA Al-2m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on remarque la croissance de $Hv_{0.2}$ proportionnellement au % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ d'où on conclut que l'incorporation des particules de céramique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durcira la matrice ductile d'Al des CMA ce qui est en accord avec [25] qui voit que toute céramique a bonne dureté.
- Pour CMA Al-40wt.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ une diminution a eu lieu due au problème de porosité provoquée par le mauvais mouillage entre les deux phases céramique et métal [22].
- Le CMA Al-16wt.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ était le plus adéquat où la dureté arrive à son maximum 70 Hv due aux différents intermétalliques apparus en plus de % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

III-7. Analyse DSC

III-7.1. Analyse et conclusion

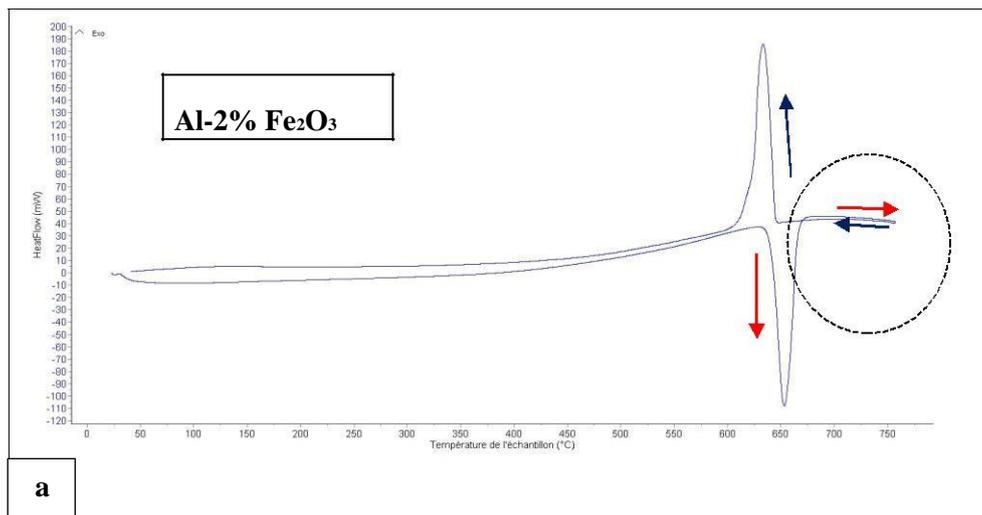
Afin de déterminer les différentes transitions de phase et fusions dans les composites CMA Al-X.wt % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ étudiés nous avons mené une étude calorimétrique par DSC. Nous présentons les résultats obtenus pour cinq compositions du composites CMA Al-X.wt % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2, 4, 16, 40 et 100 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Chaque échantillon a subi un cycle de traitement thermique (chauffage – refroidissement) de la température ambiante jusqu'à 700°C, à 10°C/min.

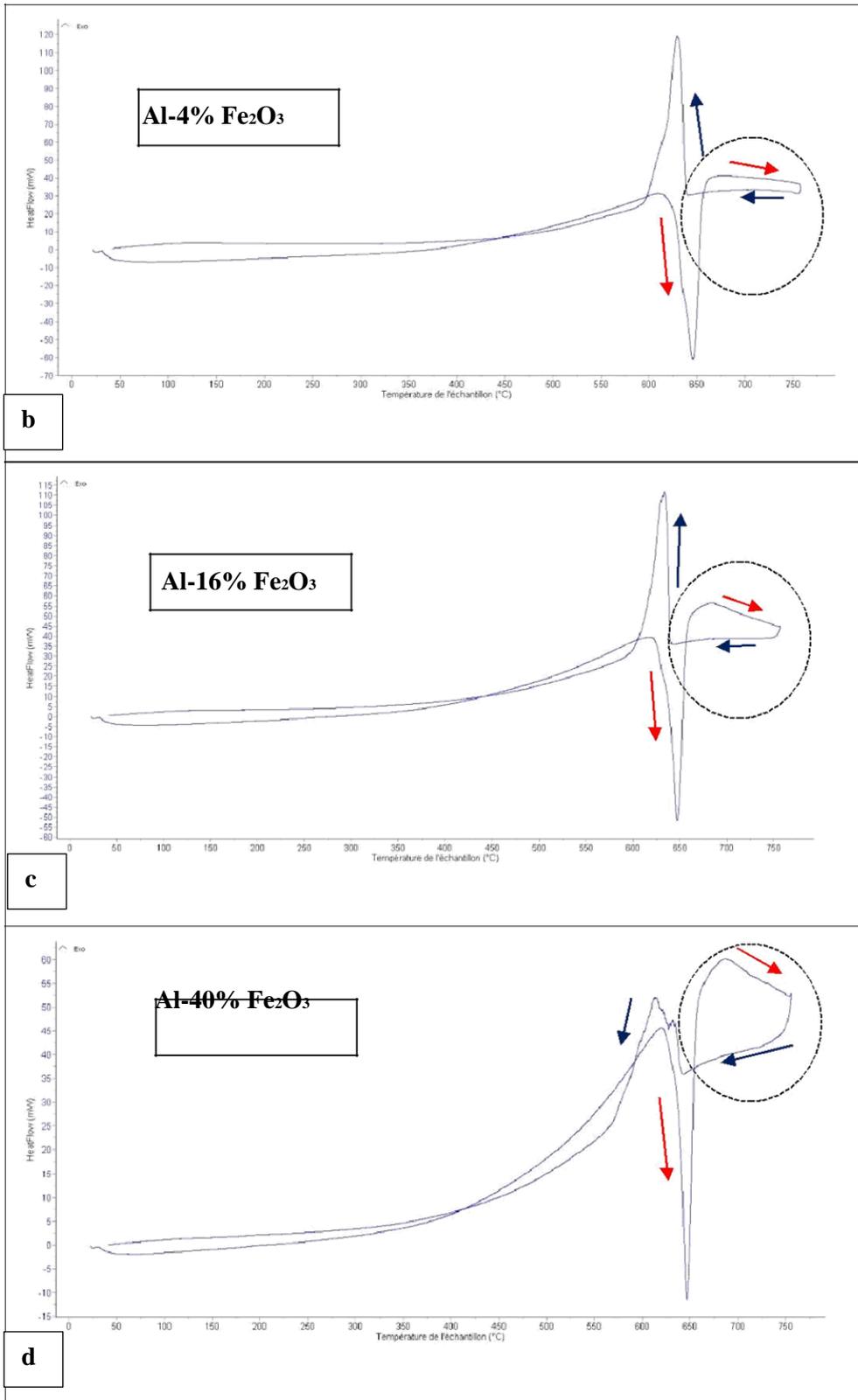
L'analyse thermique réalisée sur l'ensemble de la composition du système étudié est représentée sur la figure III-30 a (2%), b (4%), c (16%), d (40%), e (Fe_2O_3 pur) a permet d'y remarquer qu'à l'exception du Fe_2O_3 pur les autres composites CMA Al-2, 4, 16 et 40% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fe_2O_3 se comportent presque de la même manière dans le chauffage comme dans le refroidissement avec une petite différence dans le composite Al-40% Fe_2O_3 , où on remarque la disparition du pic exothermique et est remplacé par l'élargissement de la boucle.

On peut conclure que l'Aluminium n'a pas subi sa cristallisation habituelle lors de refroidissement car il a totalement servi dans la réaction thermitique

La largeur de cette partie de la boucle dépend de la teneur en Fe_2O_3 du matériau composite considéré. Plus le matériau contient du Fe_2O_3 plus la boucle est large et peut être interprétée comme étant l'échelle de chaleur dégagée au cours de la réaction ayant eu lieu entre Al et Fe_2O_3 dans une réaction thermitique comme celle qui se produit quand on mélange de l'aluminium avec du fer [26, 27].





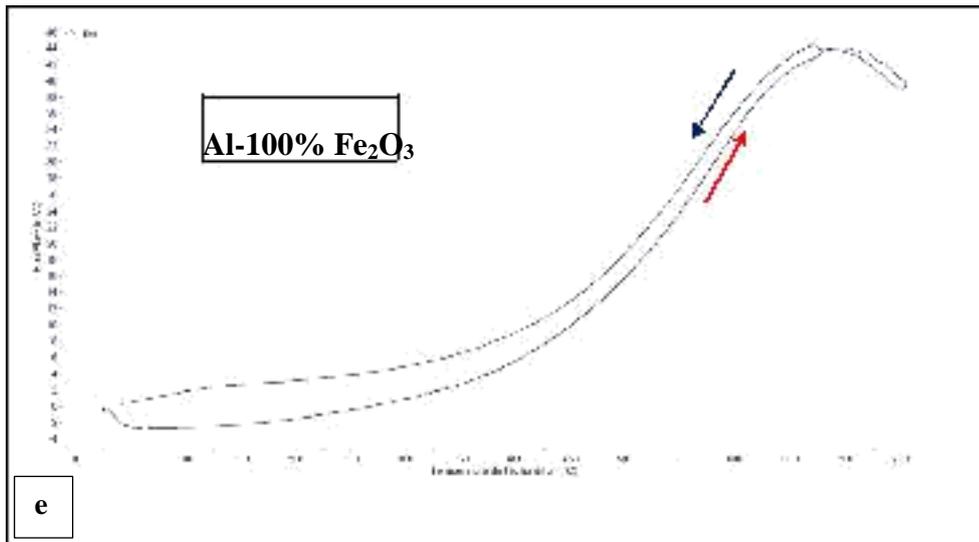


Figure III-30 : Courbes DSC des CMA Al-Xwt. % α -Fe₂O₃ (X=2 à 100.% α -Fe₂O₃) à V=10°C/min au chauffage (flèche rouge) et au refroidissement (flèche bleu).

III.8. Etude des propriétés magnétiques VSM

III-8.1. Analyse et conclusion

Par l'étude des propriétés magnétiques par magnétisme à échantillon vibrant VSM, nous avons pu constater que l'aluminium en tant que matrice métallique influe sur les propriétés magnétiques de l'hématite en les comparants avec l'hématite pure.

Les pièces en CMA renforcées avec des renforts à particules [30], pour notre cas c'était la céramique α -Fe₂O₃, la substitution de l'aluminium montre un grand effet sur le caractère magnétique de ce renfort [29-30-31]. Ce qui est observé sur la figure (III-32) avec nos CMA Al-Xwt % α -Fe₂O₃ X= (2, 4, 16, 40 et 100% α -Fe₂O₃) étudiés, d'où on voit que pour de faible %massique de 2 et 4 % α -Fe₂O₃ respectivement de 98 à 96% Al l'aimantation est nulle, mais augmente pour 16 et 40% α -Fe₂O₃ respectivement 84 et 60% Al.

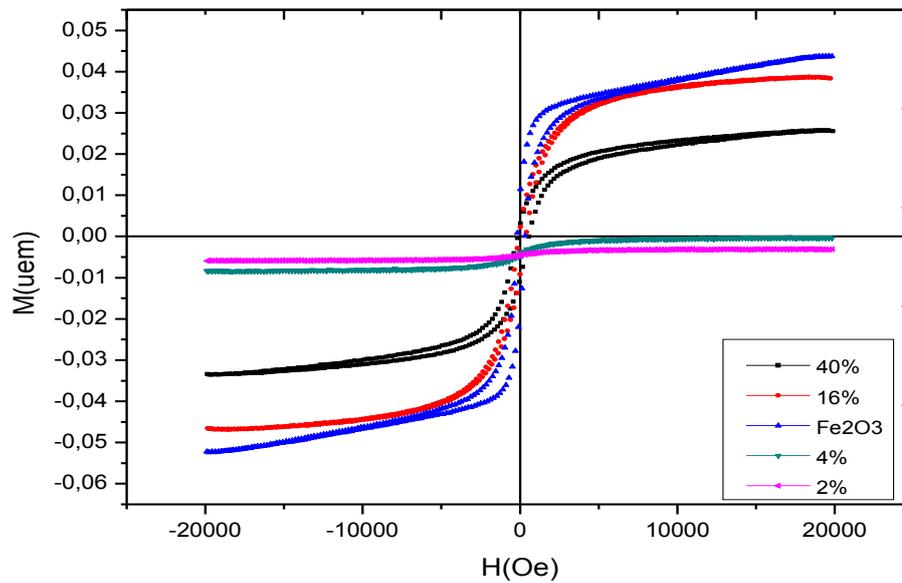


Figure III-31 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de CMA Al-X wt.% α -Fe₂O₃

D'après la figure III-33 (a, b et c), on remarque une augmentation de l'aimantation avec maintien de la saturation ce qui est en accord avec la référence [32] malgré que le procédé utilisé est le mécano synthèse.

Cette augmentation est très remarquable avec le CMA Al-16% α -Fe₂O₃, due probablement à la présence des phases multiféroïques de type AlFeO₃, à bas et larges pics, révélées par diffraction des rayons-x (voir Fig.14IIIa) qui présentent une piézo-électricité et un ferrimagnétisme à basse température et ont une symétrie orthorhombique avec une double combinaison de garnissage fermé hexagonal et cubique d'ions oxygène [15], ce qui conduit à un ordre magnétique complexe à des températures inférieures à 220 K.

Pour CMA-40% l'augmentation est moins remarquable, ce qui montre que malgré la grande différence en teneur d'hématite (α -Fe₂O₃) entre les CMA 16% et 40%, ceci constitue une preuve que le processus de l'association du fer et de l'aluminium est déjà engagé dans le CMA Al-40% α -Fe₂O₃ pour former de l'aluminure B₂-FeAl par réaction thermite ce qui a causé cette diminution de l'aimantation, vu le caractère paramagnétique de B₂-FeAl.

Dans le tableau III-16, nous avons reporté les différents paramètres caractéristiques magnétiques du composite contenant 16% et 40% de α -Fe₂O₃, par comparaison avec celles issues de l'hématite pure. On remarque que l'aimantation rémanente du composite contenant

40% α -Fe₂O₃ est plus faible que celle de α -Fe₂O₃ pur, ceci peut paraître normal, si l'on admet que c'est la quantité d'hématite qui est responsable de cet écart, mais ce qui pourrait paraître anormal c'est que cette aimantation rémanente du composite Al-40% α -Fe₂O₃ est plus faible que celle du composite Al-16% α -Fe₂O₃, contenant moins d'hématite, là encore, ceci s'explique par la présence de la phase B₂-FeAl, cette dernière étant paramagnétique et par conséquent va contribuer à la diminution de l'aimantation rémanente du matériau.

Parmi les paramètres clés d'une courbe d'aimantation ou boucle d'hystérésis, figure le rapport de rectangularité K_p et mesure la place de la boucle d'hystérésis. La valeur du rapport de rectangularité (M_r/M_s) inférieure à 0,5 (valeur idéale) indique un petit assemblage de particules sphériques à orientation unique et aléatoire. Les valeurs les plus faibles sont généralement associées à des particules plus grandes et à la formation de parois de domaine, et des valeurs plus élevées à la texture [33].

Dans notre cas toutes les valeurs de K_p sont inférieures à 0.5 et en particulier, pour 40% α -Fe₂O₃, il prend une valeur très faible ($K_p = 0.033$) par rapport à celles des échantillons CMA Al-16 et 100% α -Fe₂O₃.

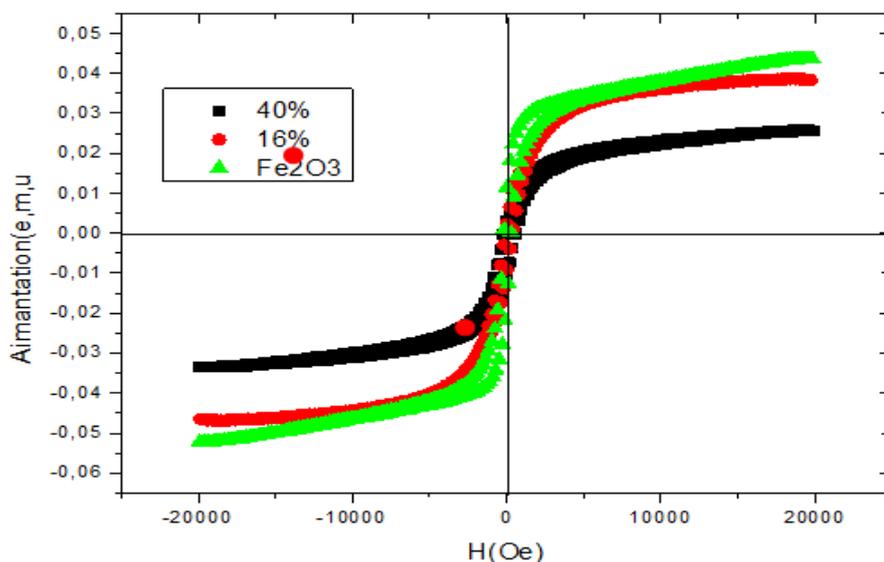


Figure III-32 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de CMA Al-16, 40 et 100 wt.% α -Fe₂O₃

Tableau III-16. Propriétés magnétiques des différentes phases en fonction de la teneur en Fe_2O_3 .

$\%\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Phases détectées	H_c (Oe)	M_r (e.m.u) $\times 10^{-3}$	M_s (e.m.u) $\times 10^{-3}$	$K_p = M_r/M_s$
16%	Al+Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ + Traces d'AlFeO ₃	214	5,64	43	0,131
40%	Al+Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ + Traces de FeAl	366	2,86	29,65	0.033
100 %	Fe ₂ O ₃	243	13,65	48	0,284

Selon la figure III-33, les propriétés magnétiques du matériau composite Al-40m. $\%(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ont été examinées. Il ressort de l'examen de la courbe d'aimantation obtenue à température ambiante sous un champ maximum appliqué de 20 kOe, que son comportement est celui d'un matériau magnétique et présente également une saturation avec le champ magnétique appliqué indiquant sa nature ferromagnétique [32].

On note aussi une asymétrie horizontale dans la boucle hystérésis du côté de $+H_c$, ce phénomène peut être relié à l'échange d'anisotropie ou échange biais c'est-à-dire interaction entre l'antiferromagnétique (hématite) et le ferromagnétique à leur interface [34].

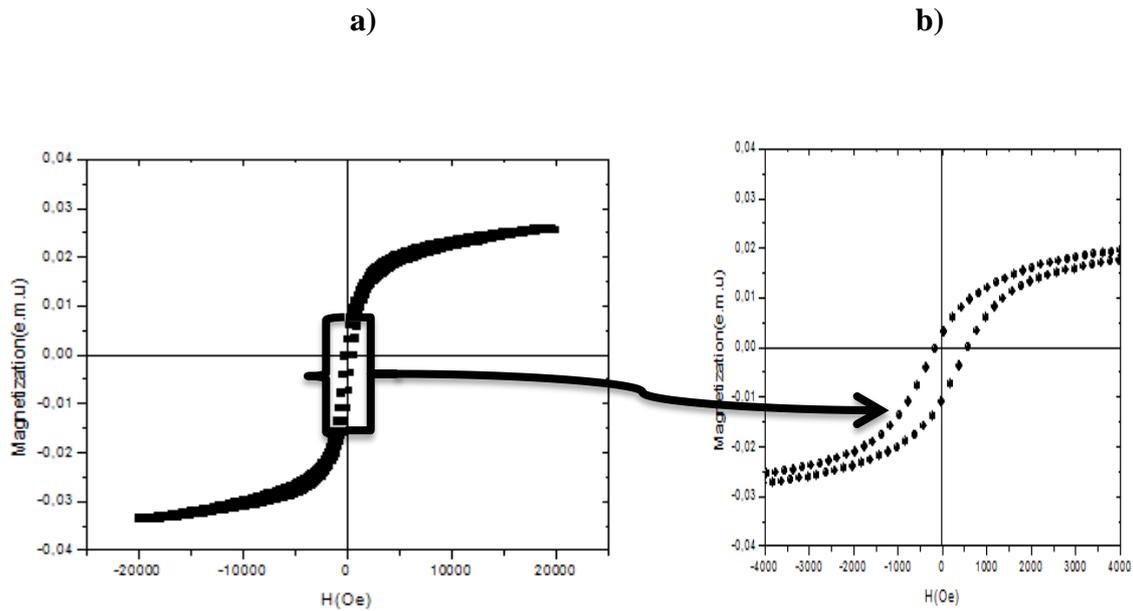


Figure III-33. a) Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué de Al-40% m (α -Fe₂O₃). b) Zoom sur la zone centrale.

La présence de la phase ordonnée B₂-FeAl, même en faible fraction, montre qu'il est possible de synthétiser la phase B₂-FeAl par la réaction thermitique ce qui constitue un fait nouveau pour ce type de matériau composite vu son incidence sur les propriétés magnétiques.

III-8.1.1. Conclusion

Les analyses de microstructure réalisées par affinement Rietveld du spectre de diffraction de rayons X (DRX) de l'alliage composite CMA Al-40 m.%(α -Fe₂O₃) élaboré par frittage en phase liquide confirment la présence de la phases hématite α -Fe₂O₃ en équilibre avec la phase Al matrice. Cependant, les phases alumine α -Al₂O₃ et B₂-FeAl coexistent dans l'alliage étudié, comme étant le produit de la réaction thermitique, il est donc possible d'en faire la synthèse. Quant aux propriétés magnétiques, elles sont influencées par la teneur en hématite ainsi que par la présence de l'aluminure B₂-FeAl.

III-9. Propriétés électrochimiques

III-9. Courbes Taffel

Pour juger le comportement vis-à-vis la corrosion d'un matériau, on doit évaluer sa densité de corrosion qui est l'intensité de courant de corrosion par unité de surface telque $E_c = R \times I_c$.

La figure III-35, présente le tracé du diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du fer (exemple l'eau à 25 °C) [35, 36], par le biais duquel, on peut prévoir le comportement de l'acier dans l'eau et les différents composés des produits de corrosion formés. Les oxydes sont, l'oxyde ferrique hydraté et la magnétite. La concentration des ions ferriques et ferreux dissous est égale à 10^{-6} mol/L.

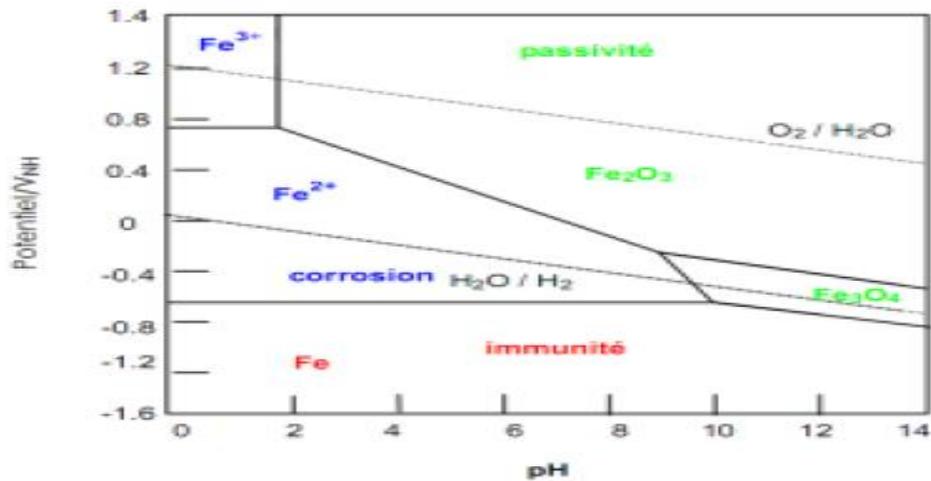


Figure III-34 : Domaine de prédominance des produits de corrosion du fer, le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H₂O à T = 25 °C.

Dans ce diagramme, on distingue trois domaines :

- Le domaine d'immunité ; où le fer est thermodynamiquement stable.
- Le domaine de corrosion ; où les espèces oxydées stables de fer sont sous forme ioniques et solubles (Fe^{2+} et Fe^{3+}).
- Le domaine de passivation ; où le fer est recouvert par différentes phases solides (sous forme d'oxydes ou hydroxydes), qui peuvent jouer le rôle d'un protecteur ou non, pour la surface.

Pour notre CMA, la figure III-36 montre les courbes Taffel de nos CMA Al-Xm. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, X= (2, 16 et 40%), les valeurs extraites de ces courbes (E_c , I_c et R_c) sont rassemblées dans le tableau III-19.

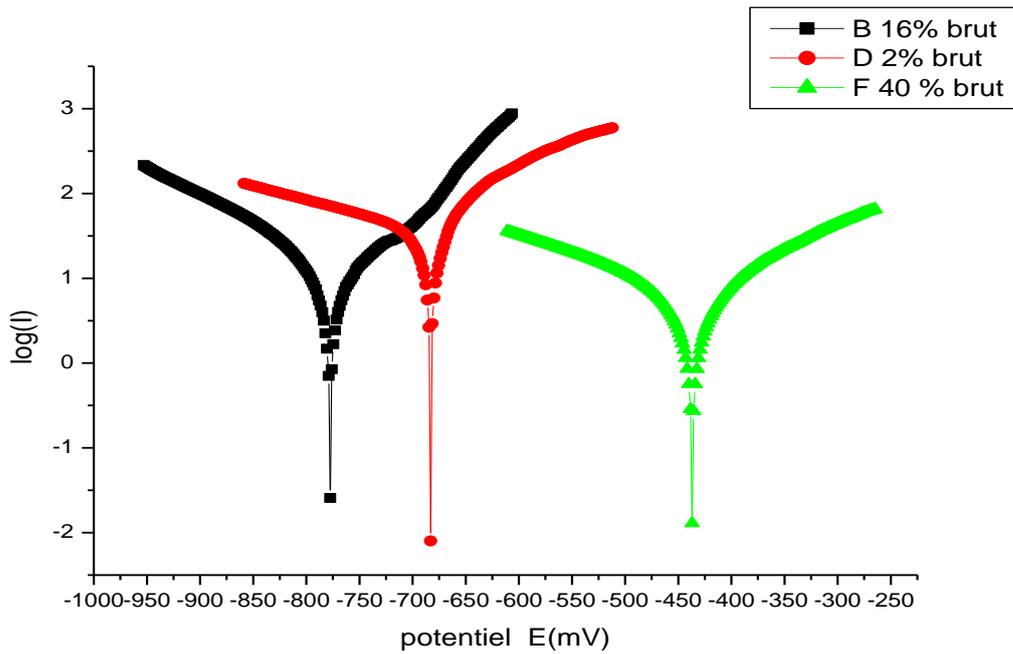


Figure III-35 : Courbes Taffel $E_c = f(I_c)$ des CMA Al-Xm. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, X=2, 16 et 40%

Tableau III-17 : les valeurs de E_c , et I_c de corrosion des CMA Al-Xm. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (X=2, 16 et 40%)

CMA Al-Xwt. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Brut)	I (mA/cm ²)	E_{cors} (mV/SEC)	R_{cors}
2%	0,0885	-680,29	622.5
16 %	0,5092	-774,68	417.3
40 %	0,0188	-434,6	3012.04

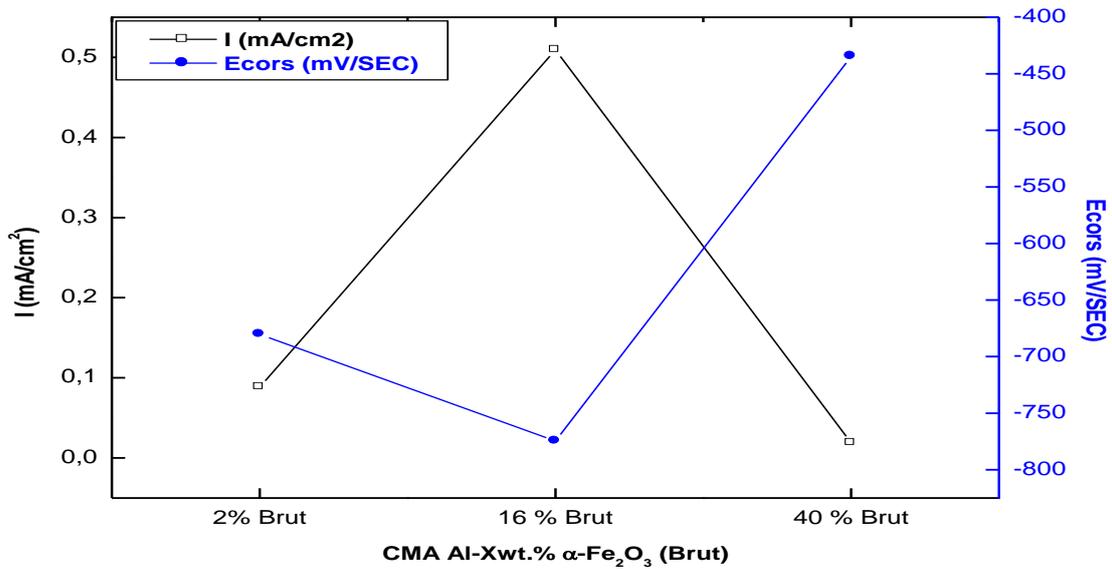


Figure III-36 : Evolution de courant (a) et de potentiel de corrosion (b) en fonction de % α -Fe₂O₃ des CMA bruts .

III-9.1. Analyse

D'après les valeurs de I (mA/cm²) et de E_c données dans le tableau III-19, on conclue que le CMA Al-40% α -Fe₂O₃ est le plus noble que le reste des CMA par contre le CMA Al-2% α -Fe₂O₃ le moins noble. D'après le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H₂O à $T = 25^\circ\text{C}$. (Fig.III-35) où le domaine de passivation le fer est recouvert par différentes phases solides (sous forme d'oxydes ou hydroxydes) [35, 36], et vu que l'Al et le composé thermitique FeAl sont des immunités de charge électrique zéro, et que les oxydes ont le potentiel de corrosion plus élevé, on peut conclure que la présence d'un %massique max 40% d'oxyde de fer III (% α -Fe₂O₃) a favorisé le caractère de protection de la surface CMA Al-40wt. % α -Fe₂O₃ par rapport à ceux de 2 et 16m. % α -Fe₂O₃ (voir Fig.III-36 et III-37).

La figure III-37 représente les variations inversement proportionnelles de I_c et E_c en fonction de % α -Fe₂O₃ dans les CMA Al-(2, 16 et 40) % α -Fe₂O₃ ce qui signifie que la résistance à la corrosion prend son maximum à 40% et son minimum à 2%.

CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de durcir la matrice d'aluminium avec l'incorporation d'une céramique qui était dans notre cas l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vu qu'elle présente des propriétés magnétiques et électriques particulières. On a étudié l'influence du pourcentage massique des deux matériaux sur leurs propres caractéristiques à savoir, la conductivité, la résistivité électrique et la successibilité magnétique. La représentation macroscopique de l'avancement du frittage d'une poudre est généralement définie par l'évolution de sa densité relative. Et vu que lors du frittage, le retrait est important et la densité relative peut se rapprocher de 1, les propriétés physiques et mécaniques du matériau sont fortement corrélées à la densité relative et on a commencé par le calcul de ce paramètre.

- *Pour notre CMA Al-X. m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la diminution de la densité relative et la croissance de la porosité en fonction du pourcentage d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ due à la mauvaise mouillabilité des céramiques par les métaux est reliée au caractère ionique de la liaison métal-oxygène qui restreint les mouvements électroniques.*

Par les observations optiques de la microstructure et les analyses de diffraction de rayons X (DRX) à partir des fiches ASTM associées et à l'aide de la méthode de Reitveld on a pu identifier les phases susceptibles de se développer dans les matériaux composites à matrice métallique d'aluminium CMA Al/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de voir l'évolution microstructurale en fonction de la teneur du renfort d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans la matrice d'aluminium.

- *Pour les CMA Al-16 m.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la DRX a révélé de nouvelles phases intermétalliques comme l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7], le multiferroïque AlFeO_3 correspondant à quelques pics bas et larges ce qui signifie qu'elles ont une structure ordonnée d'après la littérature. Avec le programme MAUD basé sur la méthode d'affinement Rietveld le composé FeAl est révélé dans le CMA Al-40wt % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en même temps que des traces de renfort d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et qui a des caractéristiques très intéressantes pour des applications mécaniques à haute température à la différence d'autres aluminures.*

- *Après traitement thermique d'adoucissement la DRX a révélé que la phase prédominante est la phase CFC Al , presque toutes les phases intermétalliques ont disparues, mais pour 40% traité, la fraction massique de FeAl a été augmentée (diminution de celles d'alumine α - Al_2O_3 et d'hématite α - Fe_2O_3).*
- *Par la méthode de Reitveld la preuve de la coexistence de l'intermétallique B_2 -FeAl est claire dans notre CMA étudié, comme étant le produit de la réaction thermité, il est donc possible d'en faire la synthèse.*

Le durcissement de la matrice d'aluminium qui était notre but est atteint seulement pour les % massiques 2, 4 et 16 % α - Fe_2O_3 puis il y a eu chute à 40% due à la croissance de porosité où elle a atténué sa valeur maximale.

- *On peut conclure que dans le procédé de frittage en phase liquide on ne peut pas dépasser un certain pourcentage massique du renfort céramique à cause de la mauvaise mouillabilité céramique/métal provoquera la faible densité de notre CMA. Dans notre cas ce pourcentage massique particulier était 16% où la micro-dureté Vickers Hv a atténué sa valeur maximale.*

La présente étude a porté à la fois sur la résistivité électrique et les propriétés magnétiques du renfort d'oxyde de Fer III, ces deux paramètres semblent pertinents pour décrire les évolutions irréversibles du matériau et par conséquent l'avancement du frittage.

- *Par ailleurs, on constate que plus la teneur en Aluminium croit, la résistivité de CMA décroît de plus en plus, alors notre matériau composite tend à devenir un conducteur. Quant aux propriétés magnétiques, elles sont influencées par la teneur en hématite ainsi que par la présence de l'aluminure B_2 -FeAl et les traces de multiferroïques dans les CMA Al-40 et 16wt. % α - Fe_2O_3 respectivement.*

Comme la plupart des matériaux, les CMM sont susceptibles de se corroder, à la suite de réactions chimiques ou électrochimiques avec leurs milieux environnants et que la propriété de durcissement d'un matériau est énormément influencée par la corrosion :

- *Le CMA Al-40% α -Fe₂O₃ contenant le pourcentage maximum de α -Fe₂O₃ était plus noble que celui de 2% % α -Fe₂O₃ d'où on peut conclure que la présence des oxydes de fer a joué le rôle de couche protectrice qui est en accord avec le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H₂O à T = 25 °C. où dans le domaine de passivation le fer est recouvert par différentes phases solides (sous forme d'oxydes ou hydroxydes), qui peuvent jouer le rôle d'un protecteur ou non, pour la surface.*

Perspectives visées :

- ✓ Pour ce matériau, de nouveaux paramètres doivent être définis pour caractériser les évolutions irréversibles induites par le frittage comme la mesure en continu de la viscosité par l'utilisation de la procédure expérimentale définie par la littérature (Cai et al.).
- ✓ Ainsi la mesure de la conductivité électrique d'une poudre à base d'Al à différents stades de frittage qui a été prouvée comme paramètre représentatif de l'évolution de la microstructure en cours de frittage par la littérature (Simchi, Danninger et al.).
- ✓ La bonne mouillabilité avec un étalement de la phase liquide d'un angle de mouillabilité $\theta < 90^\circ$ doit être vérifiée avant d'effectuer le frittage en phase liquide.
- ✓ Etudier des propriétés optiques spécifiquement la variation de GAP de la ferrite α -Fe₂O₃.
- ✓ Etude spécifique sera déroulée sur la pastille CMA Al-16% α -Fe₂O₃ isolément vu que ce CMA présente des propriétés très intéressantes mécaniques, chimiques et physiques (Electrique, VSM, DSC).

Références Bibliographiques

Chapitre I

- [1] Gagnon, G., Le formage, l'usinage et la métallurgie des poudres, Chapitre 6, 1991.
- [2] Chtourou, R., Modélisation par éléments finis du procédé de compression des poudres métalliques de l'acier inoxydable 316-L, Thèse de doctorat, Faculté des sciences et de Génie, Université Laval, Juillet 1996.
- [3] CETIM, Transformation des poudres, Journée technique CETIM, 5 décembre 2002.
- [4] Williams, J.E., Production of Aluminum Powder, Section Head, Fabricating Technology Division, Aluminum Company of America, 1982.
- [5] Fourel, C., Métallurgie des poudres, Guide des métiers de la formation personnelle, secteur 16, 2002.
- [6] "Powder metallurgy processing and materials", W. Schatt and K.P. Wieters, EMPA (European Powder Metallurgy Association), Livesey Ltd,
- [7] Grosjean, A., 2004. Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage de cellules de pile à combustible à oxydes solides (Thèse). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris.
- [8] Thomazic, A., 2010. Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres. Mécanismes de frittage de bimatériaux. Institut Polytechnique de Grenoble,
- [9] Randall M. German, Sintering theory and practice, John Wiley and Sons, Inc. New York 1996, p.209,213.
- [10] R.G. Brook, Matériaux présents et futur (frittage et microstructure des céramiques) C^P Rhone-Poulenc, Edition M. Gaulier, Paris 1990 p.115-133.
- [11] Shaw, N., 1989a. Densification and Coarsening During Solid-State Sintering of Ceramics - a Review of the Models .2. Grain-Growth. Powder Metall. Int. 21, 31-33
- [12] Shaw, N., 1989b. Densification and Coarsening During Solid-State Sintering of Ceramics - a Review of the Models .1. Densification. Powder Metall. Int. 21, 16-21.
- [13] Ashby, M.F., 1973. A first report on sintering diagrams. Scr. Metall. 7, xiv.
- [14] William E. Lee And W. Mark Rainforth, Ceramic Microstructure « Properties Control by processing » and Hall, First edition 1994, p. (35-37), (36-38), (39-43).
- [15] Exner, H.E, Rev. Powder Metall. And Phys. Ceram., 1979, p.1.
- [16] Fantozzi G. Introduction générale aux céramiques. In : Science & technologies céramiques. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, 2009.
- [17] Thomazic, A., 2010. Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres. Mécanismes de frittage de bimatériaux. Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble.
- [18] Vargas-Gonzales L.R. Microstructural optimization of solid-state sintered silicon carbide. Thèse, Georgia Institute of Technology, 2009.
- [19] Vives, S., 1994. Synthèse et caractérisation de matériaux composites zircone/tungstène. Université de Montpellier II, Montpellier.
- [20] "Sintering theory and practice", R. M. German, Ed. John Wiley and Sons, 1996.
- [21] Technique d'ingénieurs M 866-5
- [22] Coble R.L., "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models", Journal of Applied Physics, Vol. 32, pp., 787-792, 1961.

- [23] Ashby M.F., "A first report on sintering diagrams", *Acta Metallurgica*, Vol. 22, pp. 275-289, 1974.
- [24] Frenkel J., "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", *Journal of Physics (Moscow)*, 1945.
- [25] Kingery W.D. et Berg M., "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation and self diffusion", *Journal of Applied Physics*, Vol. 26, pp. 1205-1212, 1955.
- [26] Bouvard D., "Densification behaviour of mixtures of hard and soft powders under pressure", *Powder Technology*, Vol. 111, pp. 231-239, 2000.
- [27] De Jonghe L.C, Rahaman M.N, Hsueh C.H, "Transient stresses in bimodal compacts during sintering", *Acta Metallurgica*, Vol. 34, pp. 1467-1471, 1986.
- [28] Raj R., Bordia R.K., "Sintering of bimodal powders compacts", *Acta Metallurgica*, Vol. 32, pp. 1003 -19, 1989.
- [29] Aliprandi, G., 1989. *Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramurgie et de technologie*. Editions SEPTIMA, Paris.
- [30] Stephen W. Tsai – *Introduction to Composite Materials*. A Technomic Publishing Company book Includes index p.453 .Congress Card n° 80-51965 Lancaster, Pennsylvania 17604 U.S.A 1980
- [31] Christin F. Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites. *Adv. Eng. Mater.*, Vol. 4 (12), pp 903-912, 2002.
- [32] I.G. Matiss, V.D. Shtrauss, Multi-parameter dielectric relaxation spectrometry for quality control of composites, *Poly. Poly. Comp.* 4, 189-194, (1996).
- [33] Nadine Bourgeois, "Caractérisation et modélisation micromécanique du comportement et de l'endommagement d'un composite à matrice métallique : Al/SiCp", thèse de doctorat soutenue le 18 janvier 1993, Ecole Centrale de Paris.
- [34] Desrumaux F., Meraghni G., Benzeggagh M.L., "Micromechanical modeling coupled to a reliability approach for damage evolution prediction in composite materials", *Appl. Comp. Mater.*, vol. 7, pp.231-250, 2000.
- [35] Binse P., "Fabrication de profilés en composites par pultrusion", *Techniques de l'Ingénieur*, 1995.
- [36] Berthelot J.-M. et Christensen - *Matériaux composites chapitre 4 Homogénéisation des matériaux composites poreux*. Presses de l'Ecole National des Ponts et Chaussées Paris. 1992 p 87-128 2
- [37]. Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*, 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, NY, USA, 2003.
- [38] : Nelson Y. Dzade Alberto , Roldan and Nora H. de Leeuw. A Density Functional Theory Study of the Adsorption of Benzene on Hematite (α -Fe₂O₃) Surfaces. *Minerals* 2014, 4, 89-115; doi:10.3390/min4010089 (ISSN 2075-163X).
- [39] A.S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken, F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A.-J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt and D. Huhn, *Cancer Research*. 56 (20) (1996) 4686.
- [40] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (3) (2008) 599.
- [41] O. Bezencenet, «Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle: Co/ α Fe₂O₃ (0001) », Thèse de doctorat, Université Paris-VI, (2008).
- [42] J. Zhao, X. Yang, *Building and Environment*, 38 (2003) 645.
- [43] P. K-J. Robertson, *Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process*. *J. Cleaner Prod.* 4 (N° 3-4)(1996) 203 – 212.

- [44] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, *Fuel*. 87 (4-5) (2008) 451.
- [45] R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim. (2003).
- [46] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (3) (2008) 599.
- [47] O. Bezencenet, «Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle: Co/ α -Fe₂O₃(0001)», Thèse de doctorat, Université Paris-VI, (2008).
- [48] R. Jurgons, C. Seliger, A. Hilpert, L. Trahms, S. Odenbach, C. Alexiou, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 18 (38) (2006) 2893.
- [49] M. Goutayer, «Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. (2008).
- [50] R. Jurgons, C. Seliger, A. Hilpert, L. Trahms, S. Odenbach, C. Alexiou, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 18 (38) (2006) 2893.
- [51] M. Goutayer, «Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. (2008).
- [52] J. C. Valmalette, L. Lemaire, G. L. Hornyak, J. Dutta and H. Hofmann: *Analysis*. 24 (6) (1996) M7-25.
- [53] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 293 (1) (2005) 483.
- [54] A.S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken, F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A.-J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt and D. Huhn, *Cancer Research*. 56 (20) (1996) 4686.
- [55] R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim. (2003).
- [56] Slim BOUASSIDA «Développement de Techniques de pressage de poudre en alliage d'aluminium», Mémoire pour l'obtention du grade de Maître en Sciences, Département de génie mécanique, faculté des sciences et de génie, université LAVAL Québec (2011).
- [57] Williams, J.E., *Production of Aluminum Powder*, Section Head, Fabricating Technology Division, Aluminum Company of America, 1982.
- [58] Bouvard, D., *Métallurgie des poudres, Mécanique et Ingénierie des matériaux*, 2002.
- [59] Hall, E. J., *Process for disintegrating Metal*, U.S. Patent 1, 659, 291, 14, 1928.
- [60] Zambelli, G., *Production des poudres d'alliages d'aluminium dédiées à la métallurgie des poudres*, Poudres Hermillon, Groupe US. BRONZE, 2002.
- [61] German, R.M., *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, Princeton N.J., 1994.
- [62] Delarbre, P., and Krehl, M., *Applications of P/M Aluminum Parts-Materials and Processing Schemes*, Metal Powder Industries Federation, Princeton N.J., 2000.
- [63] Apelian, D., and Saha, D., *Aluminum P/M Processed Components-Challenges And Opportunities*, Powder Metallurgy Research Center, Metal Processing Institutes, 2000, Princeton, N.J., 2000.
- [64] E. L. Dreizin, *Metal-Based Reactive Nanomaterials*, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2009, 35, 141.

- [65] D. Stamatis, E. L. Dreizin, Thermal Initiation of Consolidated Nanocomposite Thermites, *Combust. Flame* 2011, 158, 1631.
- [66] S.H. Fisher, M.C. Grubelich, Proceedings of the 24th International Pyrotechnics Seminar, IIT Research Institute Chicago, July 27–31, 1998, pp. 231–286.
- [67] G. Cao, R. Orr`u, *Chem. Eng. J.* 87 (2002) 239–249.
- [68] R. Orr`u, M. Sannia, A. Cincotti, G. Cao, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3053–3061.
- [69] M. Porcu, R. Orr`u, G. Cao, *Chem. Eng. J.* 99 (2004) 247–256.
- [70] M. Kallio, P. Ruuskanen, J. M`aki, E. P`oyli`o, S. L`ahteenm`aki, *J. Mater.Synth. Process.* 8 (2) (2000) 87–92.
- [71] N. Travitzky, P. Kumar, K.H. Sandhage, R. Janssen, N. Claussen, *Mater.Sci. Eng. A* 344 (2003) 245–252.
- [72] Y. Dong, D. Yan, J. He, X. Li, W. Feng, H. Liu, *Surf. Coat. Technol.* 179 (2004) 223–228.
- [73] V.G. Miagkov, K.P. Polyakova, G.N. Bondarenko, V.V. Polyakov, *J.Magn.Magn. Mater.* 258–259 (2003) 358–360.
- [74] J. Yang, P. La, W. Liu, Y. Hao, *Mater. Sci. Eng. A* 382 (2004) 8–14.
- [75] S.P. Chakraborty, I.G. Sharma, A.K. Suri, D.K. Bose, *J. Mater. Process.Technol.* 115 (2001) 413–422.
- [76] A.E. Gash, R.L. Simpson, T.M. Tillotson, J.H. Satcher, L.W. Hrubesh, Proceedings of the 27th International Pyrotechnics Seminar, IIT Research Institute Chicago, July 16–21, 2000, pp. 41–53.
- [77] L. Menon, S. Patibandla, K. Bhargava Ram, S.I. Shkuratov, D. Aurongzeb, M. Holtz, J. Berg, J. Yun, H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* 84 (23) (2004) 4735–4737.
- [78] P. Rohatgi, B. Schultz: Lightweight metal matrix nanocomposites – stretching the boundaries of metals, *Materials Matters*, Vol. 2, pp. 16-19, 2007.
- [79] M.K. Surappa: Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities, *Sadhana*, Vol. 28, No. 1&2, pp. 319-34, 2003.
- [80] D.B. Miracle: Metal matrix composites - from science to technological significance, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, No. 15-16, pp.2526-40, 2005.
- [81] P.B. Madakson, D.S. Yawas, A. Apasi: Characterization of Coconut Shell Ash for Potential Utilization in Metal Matrix Composites for Automotive Applications, *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*, Vol. 4, No. 3, pp. 1190-1198, 2012.

Chapitre II

- [1] <http://www.etudes.ecp.fr/physique/illustrations/diffraction/animsite.htm>
- [2] Cranswick LMD. An Overview of Powder Diffraction. In: Clearfield A, Reibenspies JH, Bhuvanesh N, eds. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Chichester: Blackwell-Wiley 2008, p. 1-72.
- [3] Payzant EA. Other Topics. In: Clearfield A, Reibenspies JH, Bhuvanesh N, eds. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Chichester: Blackwell-Wiley 2008, p.365-80.
- [4] Davydov AA, Glebkin AA. A Modified Process for Vapor Growth of II–VI Crystals. *Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater.* 1972;8(10):1731–3.
- [5] F. Sanchette, A. Billard, *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001), p.218.
- [6] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, 2, 1969, p.65
- [7] Magdalena Szutkowska. Fracture toughness of advanced alumina ceramics and alumina matrix composites used for cutting tool edges. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*. Volume

- 54 issue2, October 2012.
- [8] Bernabé Y., 1991, Pore geometry and pressure dependence of the transport properties in sandstones, *Geophysics*, 56 (4), p.436-446.
- [9] Wong P.-Z., Howard J. & Lin J.-S., 1986, Surface roughening and fractal nature of rocks, *Physical Review Letters*, 57 (5), p. 637-640.
- [10] Foucault A. & Raoult J.F., 1992, Dictionnaire de géologie, 3ème édition, Masson. Fredrich J.T., Evans B. & Wong T.-f., 1989, Micromechanics of the brittle to plastic transition in Carrara marble, *J. Geoph. Res.*, 94, p. 4129-4145.
- [11] Didier Bouvard, *Métallurgie des poudres*. Ed. Lavoisier; ISBN 2-7462-0299-9 (2002) in French.
- [12] Boushaba A. Etudes de trois tôles d'aluminium élaborées par différentes méthodes. Université Mentouri, Magister, 2005.
- [13] SETARAM. DSC-92: Documentation technique. 1997.
- [14] Brown ME. *Introduction to Thermal Analysis*. Grahamstown: Chapman & Hall; 1978.
- [15] Mittemeijer EJ. Analysis of the kinetics of phase transformations. *J Mater Sci.*1992;27(15):3977-87.
- [16] M. Pourbaix, *Atlas des équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars et Cie Ed, Paris, France, 1963.
- [17] U.R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals*, Edward Arnold LTD., London, England, 1960.
- [18] Ilya PRIGOGINE, Dilip KONDEPUDI: *thermodynamique, des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, éd. Odile Jacob, 1999
- [19] Nino BOCCARA: *la physique des transitions*, PUF, 1970
- [20] J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave, *Des matériaux*, Editions de l'école polytechnique de montréal (1992).

Chapitre III

- [1] A.Boutouta, A. Bourbia, H. Bedboudi, M. Draissia, Etude de l'évolution microstructurale et du comportement mécanique des alliages Al-Fe₂O₃, 21ème Congrès Français de Mécanique CFM'13, Bordeaux du 26 au 30 Aout 2013.
- [2] A. Pusey, F. Jones. *Zuick/Roell Essais de matériaux*. FP : 30333.0602.302, (2003), P.21
- [3] A.L. Norbury, *Trans. Faraday Soc*, Vol.19 (1924), P. 506.
- [4] JCPDS-ICDD 1997, 12 Campus Boulevard Newtown Square, PA 19073-3273 U.S.A.
- [5] JCPDS ICDD 1997 carte N°04-0787
- [6] JCPDS ICDD 1997 carte N° 33-0664
- [7] JCPDS-ICCD, 46-1212,
- [8] JCPDS-ICCD, 30-0024,
- [9] JCPDS-ICCD, 11-0562

- [10] S. Sarkar, C. Bansal, J. Alloys Compd. 334 (2002) 135–142.
- [11] Z.Q. Gao, B. Fultz, Philos. Mag. B 67 (6) (1993) 787–800.
- [12] L. F. Cótica, S. N. de Medeiros, I. A. Santos, A. Paesano Jr., J. B. M. da Cunha, M. Z. Venet, D. Garcia, and J. A. Eiras, *Ferroelectrics*, 338, 241 (2006).
- [13] X. Devaux, A. Rosset, J. M. Broto, H. Rakoto, and S. Askenazy, *J. Mat. Sci. Lett.*, 9, 371 (1990).
- [14] M. Shieber, R. B. Frankel, N. A. Blum, and S. Foner, *J. Appl. Phys.*, 38, 1282 (1967).
- [15] L. F. Cotica, I. A. Santos, M. Venet, D. Garcia, J. A. Eiras, and A. A. Coelho, *Solid State Commun.*, 147, 123 (2008).
- [16] F. Bouree, J. L. Baudour, E. Elbadraoui, J. Musso, C. Laurent, and A. Rousset, *Acta 12 Cryst. B*, 52, 217 (1996).
- [17] Y. Dong, D. Yan, J. He, X. Li, W. Feng, H. Liu, *Surf. Coat. Technol.* 179 (2004) 223– 228.
- [18] J. Yang, P. La, W. Liu, Y. Hao, *Mater. Sci. Eng. A* 382 (2004) 8–14.
- [19] S.C. Deevi, V.K. Sikka, C.J. Swindeman, R.D. Seals, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3315– 3325.
- [20] I.C.D.D.PDF2.Data.base, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, USA, 2000.
- [21] M. Goutayer, «Nano-émulsions pour la vectorisation d’agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. (2008).
- [22] M.R. Lesoille, P.M. Gielen, *Phys. Stat. Sol.* 37 (1970) 127–139.
- [23] Vives, S., 1994. Synthèse et caractérisation de matériaux composites zircone/tungstène. Université de Montpellier II, Montpellier.
- [24] Thomazic, A., 2010. Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres. Mécanismes de frittage de bimatériaux. Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble
- [25] M. Goutayer, «Nano-émulsions pour la vectorisation d’agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. (2008).
- [26] Benjamin Desplanques, assemblage de multicouches massives : étude expérimentale, modélisation et simulation du cofrittage. Thèse Doctorat, NNT : 2014 EMSE 0732, l’École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 24 Janvier 2014
- [27] L. Duraes, B. F.O. Costa, R. Santos, A. Correia, J. Campos, A. Portugal, *Materials Science and Engineering A* 465 (2007) 199–210
- [28] R. Orru, M. Sannia, A. Cincotti, G. Cao, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999)3053–3061.
- [29] Barbara Previtali, Dante Poggi and Cataldo Taccardo, *Composites: Part A* 39 (2008)1606.
- [30] De Grave, E. et al. The effect of crystallinity and Al substitution on the magnetic structure and

- Morin transition in hematite. *Journal of magnetism and magnetic materials* 72.2, 141–151 (1988).
- [31] Bandyopadhyay, A. et al. Effect of electron correlations on the electronic and magnetic structure of Ti-doped α -hematite. *Physical Review B* 69.17, 174429 (2004).
- [32] Velev, J. et al. Electronic and magnetic structure of transition-metal-doped α -hematite. *Physical Review B* 71.20, 205208 (2005).
- [33] R. Brajpuriya, P. Sharma, S. Jani, S. Kaimal, T. Shripathi, N. Lakshmi, K. Venugopalan Correlation between microstructure, magnetic and electronic properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) alloys produced by arc melting, *Applied Surface Science* 257 (2010) 10-16.
- [34] Stoner E.C., Wohlfarth E.P., 1948, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Phil. Trans. R. Soc. London*, A240.
- [35] S. Turgoose, "The nature of surviving iron objects", in *Conservation of iron*, R.W. Clarke, S.M. Blackshaw, eds., National Maritime Museum, Greenwich/Londres (Maritime monographs and reports) N° 53 (1982).
- [36] M. S. Al-Otaibi, A. M. Al-Mayouf, M. Khan, A. A. Mousa, S. A. Al-Mazroa e H. Z. Alkhathlan, *Arab. J. Chem.*, 62 (2012) 1-7.