

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA
جامعة باجي مختار- عنابة
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



UNIVERSITY

Année 2006

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Thème

**SYNTHESE, CARACTERISATION DES ALLIAGES
NANOCRISTALLINS DE $Fe_{1-x}Al_x$
ET COMPORTEMENT
A L'OXYDATION HAUTE TEMPERATURE**

Option

Physico-chimie des matériaux

Par : GHRIEB Sifi

DIRECTEUR DE MEMOIRE : M^r. CHATER Rabah M.C Université de Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	A. BEIABBES	Pr.	Université de Jijel
EXAMINATEURS :	M. DJEKOUN	Pr.	Université de Annaba
	R. SIAB	MC.	Université de Annaba
	R. BENLOUCIF	MC.	Université de Annaba

DEDICACE

Quelque soit l'objet qu'on essayera de leur offrir, il n'atteindra jamais ce que j'ai envi de leur dire et exprimer, j'espère bien que ce travail sera le début d'une infinité de fruits issue de leur affection et soutien.

- ✓ *A vous mon père et a toi yama*
- ✓ *A une personne dont à chaque fois je pense à elle je sens que je peut réaliser des choses plus meilleures que j'ai fait auparavant, à toi ma femme Lamia « BATBOUTA »*
- ✓ *A toute ma famille ainsi que tous les membres de ma belle famille surtout Wassim*
- ✓ *A la mémoire de Mama, Abdelali et Hmada*

Je dédie également ce travail à tous mes amis qui ont cru en moi.

REMERCIEMENTS

Remerciant tout d'abord Dieu puissant de m'avoir donné la force de réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'élaboration des matériaux au département de Physique, sous la direction de Monsieur **CHATER Rabeh**, Maître de Conférences à l'université de Annaba pour son soutien ainsi que son travail toujours impeccable et ses précieux conseils. Je le remercie vivement pour la confiance qu'il m'a montrée.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait **M^r A. BEIABBES**, Professeur à l'université de Jijel, en étant le président de mon jury.

Je tiens à remercier **M^r M. DJEKOUN**, Professeur à l'université de Annaba, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que pour le jugement de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance envers **M^r R .SIAB**, Maître de Conférences au centre universitaire El-Taref, d'avoir accepter examiner ce travail.

Ma sympathie s'adresse également à **M^r R. BENLOUCIF**, Maître de Conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepter participer à cette critique.

Ma gratitude va également à Messieurs **BENALDJIA** de l'université d'Annaba ; **BOUNAR ET FARHAT** de l'université de Jijel ; **GHRIANI** et **CHAOUKI** de l'université de Ouargla pour leurs nombreux conseils et leurs aide pendant tout ce temps ainsi que pour leurs grande disponibilité, leurs collaboration et leurs discussions riches ainsi qu'à mes codisciples de la PG et à tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé :

Notre étude porte sur l'élaboration du mélange $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x= 20, 35$ et 50%) et cela par mécanosynthèse broyé pendant 7 et 14 heures. La DRX nous a permis une caractérisation structurale dont on a constaté la formation de l'alliage FeAl en plus des traces FeAl qui persiste toujours. La Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage MEB a révélé que la taille et la forme des cristallites n'était pas homogène et qu'elle augmente avec l'augmentation de la teneur en aluminium.

Dans une deuxième partie de ce travail, nous avons étudié le comportement de notre alliages vis-à-vis à l'oxydation haute température ($700, 900$ et 1000C°) pendant des périodes qui varient entre une heure et 24 heures. Tous les échantillons présentés une oxydation plus rapide au premier stade qu'au deuxième stade. L'analyse par DRX a permis de constater la formation des oxydes de fer et d'aluminium avec existence toujours de notre alliage formé par activation thermique FeAl ce qui permettra de constater que la couche oxyde formé n'est pas épaisse.

Mots clés : Alliage FeAl, mécanosynthèse, comportement à l'oxydation haute température.

ملخص

قمنا من خلال هذه الدراسة في شطرها الأول بتحضير الخليط المتكون من الحديد و الألمونيوم بمختلف التراكيز (20-35 و 50٪ من الألمونيوم) وذلك باستعمال طريقة التحضير الميكانيكي عالية الطاقة خلال فترتين من الزمن 7 و 14 ساعة. ومن أجل معرفة التركيبة الداخلية للخليط قمنا بعرضها على الأشعة السينية و التي من خلالها استطعنا التأكد من أن التفاعل بين المعدنين قد تم فعلا و نتج عنه المركب FeAl مع ملاحظة بقاء كمية قليلة من الحديد و الألو منيغ لم تتفاعل ثم قمنا بعد ذلك باستعمال الميكروسكوب الإلكتروني الماسح MEB الذي تمكننا من خلاله من ملاحظة حجم و شكل الجزيئات المشكلة للخليط .

أما الشطر الثاني الذي خصصناه لدراسة سلوك الخليط FeAl للأكسدة في درجة حرارة عالية (700-900 و 1000°م) فقد تبين لنا أن سلوك الخليط FeAl يتأثر مباشرة بالتركيز الكتلي لعنصر الألمونيوم فكلما زادت نسبة الألمونيوم زادت معه مقاومة الخليط للأكسدة و أن درجة الحرارة 1000°م تمثل أحسن درجة سلوك للحماية .

الكلمات الدالة خليط حديد المنيوم التحضير الميكانيكي سلوك الخليط FeAl للأكسدة في درجة حرارة عالية

Abstract :

Our study relates to the development of the mixture $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($X = 20, 35$ and 50%) and that by mécanosynthèse crushed during 7 and 14 hours. The DRX allowed us a structural characterization which one noted the formation of the FeAl alloy in addition to the FeAl traces which always persists. The microstructural Characterization by electronic scan microscopy MEB revealed that the size and the shape of crystallites were not homogeneous and that it increases with the increase in the aluminium content.

In a second part of this work, we studied the behaviour of our alloys opposite to oxidation high temperature ($700, 900$ and 1000C°) during periods which vary between one hour and 24 hours. All samples presented a faster oxidation at the first stage than at the second stage. The analysis by DRX made it possible to note the formation of aluminium and iron oxides with existence always of our alloy formed by thermic action FeAl what will make it possible to note that the layer oxidizes formed is not thick.

Key words : FeAl alloy, mécanosynthèse, behavior with oxidation high temperature.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	01
CHAPITRE I	
I.1. Composés et alliages intermétalliques	03
I.1.1. Généralités	03
I.1.2. Aluminiures	04
I.1.2.1. Propriétés des aluminiures	04
I.1.2.2. Inconvénients des aluminiures	05
I.1.3. éléments purs	06
I.1.3.1. le fer	06
I.1.3.2. L'Aluminium	06
I.4. Le système Fe-Al	08
I.4.1. Historique	08
I.4.2. Une structure ordonnée	10
I.4.3. Intérêt des alliages FeAl	12
I.4.4. Représentation graphique du suivi de l'évolution du paramètre de maille de la phase FeAl en fonction de la composition pour différentes températures de trempe	14
I.5. Nanomatériaux	17
I.5.1. Classification des nanomatériaux	18
I.5.1.1. Les nanostructures 0-D : Clusters d'atomes	18
I.5.1.2. Les nanostructures 1 D et 2D : (Films minces, multicouches, revêtement, dépôt.)	18
I.5.1.3. Les nanostructures 3D (matériaux nanophasés)	18
I.5.2. Structures	19
CHAPITRE II	
II.1. Elaboration par Mécanosynthèse	20
II.2. Historique	21
II.3. Elaboration par mecanosynthèse	24
II.3.1. Amorphisation par mecanosynthèse	24
II.3.2. Nanocristaux par mecanosynthèse	24
II.4. Différents stades du broyage mécanique haute énergie	25
II.4. 1. Stade primaire	25
II.4. 2. Stade intermédiaire	25
II.4. 3. Stade final	25
II.4. 4. Stade complet	25
II.5. Différents broyeurs	26
II.5.1. Broyeur Planétaire	27
II.5.2. Broyeur vibratoires verticaux	29
II.6. Paramètres de broyage	30
II.6.1 Paramètres liés aux types de poudres	30
II.6.1.1 Mélange de poudres ductiles —ductiles	30
II.6.1.2 Mélange de poudres ductiles –fragiles	30
II.6.1.3 Mélange de poudres fragiles —fragiles	30

II.6.2 Paramètres liés au système broyeur	31
II.6.2.1. Paramètres contrôlables	31
II.6.2.1.1. Type de broyeurs	31
II.6.2.1. 2. Temps de broyage	32
II.6.2.1. 3. Rapport massique billes/poudre	32
II.6.2.1. 4. Intensité de broyage	33
II.6.2.1. 5. Atmosphère de broyage	34
II.6.2.2. Paramètres difficilement contrôlables	35
II.6.2.2.1. La température	35
II.7. Diffraction des rayons X	38
II.7.1. Historique	38
II.7.2. Appareillage DRX	38
II.7.3. Spécificité des éléments étudiés	41
II.7.4. Etude des alliages par diffraction des rayons X	41
II.8. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	42
II.8.1. Historique	42
II.8.2. Appareillage	43
II.8.3. Principe	44
II.8.4. Spécificités du MEB	49
II.8.5. Préparation des échantillons	49

CHAPITRE III

III.1. Procédure expérimentale d'obtention d'une poudre mécaniquement activée	50
III.1.1. Description des poudres initiales	50
III.1.2. Les conditions de broyage	50
III.2. Résultats et discussions DRX	52
III.3. Résultats et discussions MEB	61
III.3.1. Observation des grains	64
III.3.2. Analyse EDS (microscopie électronique à balayage et sonde)	65

CHAPITRE IV

IV.1. oxydation à haute température	67
IV.2. formation d'oxyde à haute température	67
IV.3. L'influence des oxydes sur les propriétés des matériaux	68
IV.4. Les lois cinétiques	68
IV.4.1. Principe	68
IV.4.1.1. la loi parabolique	69
IV.4.1.2. la loi linéaire	69
IV.5. Les oxydes du fer	70
IV.5.1. Le protoxyde de fer (la wustite)	71
IV.5.2. La magnétite (Fe_3O_4)	72
IV.6. Formation des films d'oxydes de fer	74
IV.7. Résultats et discussions	75
IV.7. 1. Les cinétiques	75
IV.7. 2. Transformés	78
IV.7. 3. Analyse structurale : diffraction des rayons X	83
IV.7. 3.1. Analyse qualitative	83

	CHAPITRE V	
Conclusion générale et perspective		86
BIBLIOGRAPHIE		88

Liste des figures

- Figure I-1 :** Représentation d'une maille de FeAl en fonction de la nature des sites.
- Figure I-2 :** Diagramme de phase FeAl.
- Figure I-3 :** Evolution du paramètre de la maille de FeAl en fonction du pourcentage en aluminium.
- Figure I-4 :** Représentation graphique du suivi de l'évolution du paramètre de maille de la phase FeAl en fonction de la composition pour différentes températures de trempe.
- Figure I.5 :** Schéma à deux dimensions de la répartition des atomes dans les cristaux et dans les joints de grains d'un nanomatériau.
- Figure II.1 :** Effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage.
- Figure II.2:** Influence de l'intensité de broyage sur la variation de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage.
- Figure II.3:** Poire de diffusion.
- Figure III. a :** Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-Al pendant 7 heures de broyage.
- Figure III. B :** Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-Al pendant 14 heures de broyage.
- Figure III.C:** Evolution du diffractogramme du pic 110 du $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ broyés pendant 7 heures.
- Figure III.D:** Evolution du diffractogramme du pic 110 du $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ broyés pendant 14 heures.
- Figure III.E:** Evolution du paramètre de maille de la phase en fonction du % wt en aluminium.
- Figure III.F:** Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.
- Figure III.G:** Evolution du diffractogramme du pic 110 du $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ en fonction du temps de broyage: 7h et 14h .
- Figure III.H:** Evolution du diffractogramme du pic 110 du $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ en fonction du temps de broyage : 7h et 14h.
- Figure III.I :** Evolution des tailles des cristallites des poudres nanostructurés de FeAl en fonction du temps de broyage; 7h et 14hl.

Figure III.K: Evolution de la taille de grain moyenne en fonction du % Wt d'aluminium.

Figure IV-1 : diagramme binaire fer oxygène.

Figure IV-2 : structure cristalline de FeO.

Figure IV-3 : structure cristalline de la magnétite.

Figure IV-4 : structure cristalline de l'hématite.

Figure IV.5 (a, b, c) : Courbes d'oxydation des différents échantillons à 700°, 900, et 1000°C

Figure IV.5.d : Courbes d'oxydation de Fe₈₀Al₂₀ à différentes températures

Figure IV.5.e : Courbes d'oxydation de Fe₆₅Al₃₅ à différentes températures.

Figure IV.5.f : Courbes d'oxydation de Fe₅₀Al₅₀ à différentes températures.

Figure IV.6: Courbe cinétique transformés des poudres oxydées à 700°C.

Figure IV.7: Courbe cinétique transformés des poudres oxydées à 900°C.

Figure IV.8: Courbe cinétique transformés des poudres oxydées à 1000°C.

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Alliages industriels obtenus par mécanosynthèse.

Tableau II-2 : Elévation de température induite par les chocs mécaniques.

Tableau II-3: synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs d'après Chen et al.

Tableau III.1 : Caractéristiques des poudres initiales.

Tableau III.2 : Le paramètre de maille (a) des poudres nanostructurées FeAl.

Tableau III.3 : La taille de grain moyenne.

Tableau III.4 : Tableau des valeurs de la taille des cristallites à partir du MEB.

Tableau III.5 ; Tableau des valeurs du pourcentage des éléments calculés par EDS.

Tableau III.6 : Tableau des valeurs du pourcentage des éléments calculés par EDS.

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques paraboliques pour les deux stades d'oxydation.

INTRODUCTION

Vue l'importance portée actuellement sur les nanomatériaux et leur utilisation notamment dans le domaine spatiales et industriels en général, et vue les propriétés très intéressantes que présentent ces produits que se soit mécaniques, thermiques, électriques....etc, les recherches commence a s'orienter vers la production de matériaux pour lesquels les futures propriétés pourraient être contrôlées par la maîtrise de la microstructure.

Une analyse bibliographique montre que l'évolution de la technique d'élaboration s'avère indispensables afin de maîtriser cette nanostructure. A ce sujet, nous proposerons un procédé d'élaboration par mechanosynthèse, qui sera une des originalités de ce travail. Afin de montrer toute la pertinence de ce procédé d'élaboration, nous avons choisi de travailler sur les composés -intermétalliques du système FeAl et d'étudier leur comportement à l'oxydation haute température. Ces composés appartenant à la classe des aluminiums sont des matériaux qui intéressent fortement les industriels et se présentent comme des matériaux modèles pour notre étude. Le choix de l'alliage fer-aluminium (B2), est basée sur les caractéristiques très variées de se mélange .Donc en plus des propriétés communes aux autres intermétalliques (point de fusion élevé, bonne tenue mécanique jusqu'aux températures intermédiaires...) les alliages fer-aluminium possèdent des avantages particuliers : matières premières moins coûteuses, faible densité, excellente résistance à la corrosion même en milieu agressif. C'est pour cette dernière caractéristique et pour leur bonne transparence aux neutrons qu'ils ont tout d'abord été abondamment étudiés dans les années 60, en vue d'applications dans l'industrie nucléaire. Cependant, la fragilité excessive des alliages intermétalliques FeAl ainsi que leur mauvaise tenue au fluage ont porté un coup d'arrêt aux études qui leur étaient consacrées. Mais grâce à la technique de dopage que Les travaux de recherche sur les alliages FeAl furent relancés au milieu des années 80 (dopage par le bore et son effet sur le comportement à la rupture à température ambiante) , et depuis cette période les recherches n'ont cesser de s'arrêtées vue les caractéristiques nouvelles qu'offre cet alliage à chaque fois.

Le travail que nous proposons comporte (05) chapitres :

Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique de citer les différents travaux effectués sur notre alliage et ces principales caractéristiques ainsi que de parler des nanomatériaux et leurs différentes classes.

Le deuxième chapitre est l'occasion d'exposer les données de base concernant la technique de la mécanosynthèse ; les paramètres de broyage, les techniques de caractérisation structurale (DRX), et microstructurale (MEB).

Le troisième chapitre est entièrement consacré aux résultats et discussion des résultats concernant la caractérisation structurale et microstructurales .

Dans la deuxième partie du travail, au cours du quatrième chapitre nous nous attachons à étudier le comportement à l'oxydation haute température de notre alliage (tracer les courbes cinétiques et transformés d'oxydation) et identifier les différents oxydes formés et cela par DRX.

Le cinquième et dernier chapitre comporte la conclusion générale et les perspectives envisagées pour ce travail.

CHAPITRE I

I.1. Composés et alliages intermétalliques :

I.1.1. Généralités :

La phase intermédiaire est un terme réservé à la phase qui existe entre l'état initial caractérisée par les produits de départ et l'état final caractérisé par la solution solide continue. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. D'ailleurs, qui peut se maintenir ou non jusqu'à la température de fusion du composé. La stabilité de ces composés dépend de différents facteurs : facteur de valence, facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). Le terme de « composé intermétallique » est prononçable quand la composition stoechiométrique est atteinte, tandis que on parle de « phase ou alliage intermétallique » s'il agit d'une solution solide sur la base du composé. En vue de leurs caractères réfractaires, ces composés ont fréquemment une très grande dureté, associée à une fragilité très marquée.

La première utilisation de ces composés intermétalliques a été dans une matrice métallique sous forme de particules dispersées (phénomène de précipitation) afin de modifier les propriétés de la matrice.

I.1.2. Alumiures :

Ce terme correspond à l'ensemble des alliages contenant de l'aluminium. Les années 90 ont vu l'émergence de nombreuses recherches sur le système FeAl [1-3]. Pour une rapide synthèse bibliographique sur le composé FeAl, nous nous basons sur les travaux de revue de Liu et Kumar [2] et sur ceux de Deevi et Sikka [4]. La température de fusion de ce composé approche les 1400°C et jusqu'à 1100°C. Ce composé possède une limite d'élasticité élevée dans l'intervalle 600-1100 °C, c'est-à-dire l'augmentation de la limite d'élasticité lorsque la température s'élève dans une certaine gamme de températures.

I.1.2.1. Propriétés des alumiures :

La bonne tenue à l'oxydation ainsi que l'excellente résistance à la corrosion même dans des milieux très agressifs est attribuée essentiellement à la présence d'aluminium [6-7]. Et cela est due à la formation d'une couche de passivation adhérente d'alumine (Al₂O₃) à leur surface et leur procure ainsi une protection efficace.

De plus, les alumiures sont relativement légers avec une densité souvent sous la barre des 6 g/cm³ (5,4 g/cm³ pour le composé FeAl) ; ce qui les place globalement 30% en deçà des matériaux de structures habituellement utilisés (10 g/cm³ pour le superalliage à base nickel PWA-1484) et leur confère des propriétés spécifiques élevées. La plupart de ces alliages possèdent en outre la singularité de conserver leurs propriétés mécaniques en température, voire parfois de les augmenter (TiAl [9], Ni₃Al [5], Fe₃Al [10-11], FeAl [22,12-14]).

I.1.2.2. Inconvénients des aluminures :

Afin de répondre aux exigences de l'industrie, en particulier celles de l'aéronautique, et échappés à leur points de faiblesse notamment du point de vue : ténacité et ductilité qui sont très insuffisantes à température ambiante, De plus certains d'entre eux ont une faible résistance au fluage à haute température. On procède à réduire la taille de grain et à améliorer la cohésion inter-granulaire via, notamment, une élaboration de ces alliages par métallurgie des poudres et une distribution fine de particules aux joints de grains [8, 15]. L'ajouts du bore pour les alliages FeAl [16] ou Ni₃Al [17, 18] ; peut intervenir aux joints de grains [16] et renforcer leur cohésion ou bien au sein de la matrice métallique afin d'améliorer la résistance au clivage [17,18]. L'objectif est alors de limiter le glissement planaire, via l'action d'une fine dispersion de particules incohérentes et dures. Toutes ces explications théoriques restent à prouver par l'expérimentation.

I.1.3.éléments purs :

I.1.3.1.le fer :

Le fer pur présente différentes phases. Dans les conditions normales de température et de pression et jusqu'à $T_0 = 910^\circ\text{C}$, la seule phase qui existe est le fer (structure cubique centrée, CC, de paramètre cristallin $a_{\text{Fe}} = 0.2866 \text{ nm}$ et de moment magnétique par atome $g = 2.2 \mu_B$). Au dessus de T_0 , une phase de structure cubique à faces centrées, CFC, ou (FCC) de paramètre cristallin $a_{\text{Fe}} = 0.3659 \text{ nm}$ apparaît. Cette phase paramagnétique reste stable jusqu'à 1400°C . Il a été prédit théoriquement que le fer CFC peut exister sous deux formes : l'une à haut moment et dans un état à haut volume ($\mu = 2.3\text{-}2.8 \mu_B$) ayant un paramètre cristallin $a > 0.36 \text{ nm}$ et l'autre à faible moment ($\mu < 1.6 \mu_B$) et dont le paramètre cristallin est compris entre 0.35 et 0.36 nm . Cette dernière possède un ordre antiferromagnétique avec une température de Néel de l'ordre de 67K . Le fer possède une structure cubique centrée, CC, ou FCC ayant un paramètre cristallin de 0.2931 nm . Pour des pressions supérieures à 11 GPa et comprises entre 15 et 40 GPa , d'autres structures du fer ont été obtenues, telles que la structure hexagonale compacte notée aussi dHCP [Yoo et al. 1996].

I.1.3.2. L'Aluminium :

L'Aluminium (Al), élément métallique, le plus abondant dans la croûte terrestre. Son numéro atomique est 13 et il appartient au groupe 3 (IIIa) du tableau périodique.

Le chimiste danois Hans Christian Ørsted isola l'aluminium pour la première fois en 1825 par une réaction chimique impliquant un amalgame au potassium. Entre 1827 et 1845, le chimiste allemand Friedrich Wöhler améliora le procédé d'Ørsted en utilisant le potassium métallique. Il fut le premier à mesurer la densité de l'aluminium et à montrer sa légèreté. En 1854 en France, Henri Sainte-Claire Deville obtient le métal en réduisant le chlorure d'aluminium avec le sodium. Aidé par le soutien financier de Napoléon III, Deville créa une usine expérimentale à grande échelle et exposa l'aluminium pur à l'Exposition internationale de Paris en 1855.

L'aluminium est un métal argenté, léger, de masse atomique 26,98. L'élément fond à 660°C, bout à 2467°C et a une densité de 2,7. C'est un métal très électropositif et les matériaux en aluminium ne se corrodent pas. Extrêmement réactif. Au contact de l'air, il se couvre rapidement d'une couche résistante et transparente d'oxyde d'aluminium. Cet oxyde protège le métal de la corrosion.

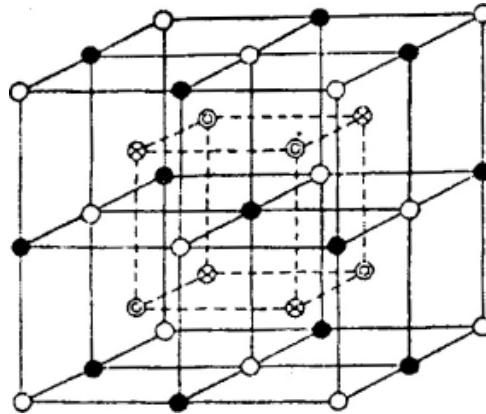
I.4. Le système Fe-Al.

I.4.1. Historique :

Les premiers travaux réalisés sur ce système par Wohler et Michel, Roberts-Austens, Brunck et Guille ont permis à Gwyer [Gwyer08] en 1908 d'établir un premier diagramme d'équilibre entre le fer et l'aluminium. A partir de cette date, de nombreux travaux sont venus préciser les domaines de ce système. Le but n'étant pas ici de parcourir en détail toutes ces étapes, nous limiterons nos investigations aux principaux articles de synthèse et ouvrages de référence sur les diagrammes tels que ceux de J.Talbot [Talbot60], M.Hansen et K.Anderko [Hansen58], T.B.Massalski [Massalski90] et enfin U.R.Kattner et B.P.Burton [Katner93].

Bien que les connaissances actuelles sur ce système soient le résultat de quasiment un siècle d'investigation, il convient de souligner que ce diagramme d'équilibre entre le fer et l'aluminium présente encore des domaines mal définis. En effet, si l'existence des différentes phases intermédiaires entre le fer pur et l'aluminium pur est bien déterminée, certaines frontières voire même la nature de certaines transitions sont à préciser, en particulier, dans la zone 20 - 40 %at Al. La stabilité de la structure B2 de FeAl ; D'après le diagramme de phase, à environ 600°C, la phase FeAl est présente dans tout le domaine 28 – 50 % d'Al. Cette phase B2 de type Cs est une structure ordonnée. Il n'est pas rare de trouver des composés intermétalliques présentant un domaine d'homogénéité d'une certaine étendue pouvant induire des problèmes de non-stoechiométrie. C'est le contexte électronique particulier qui existe entre un métal de transition, le fer, un élément métallique, l'aluminium, qui va induire l'existence d'une organisation particulière des défauts dans la maille permettant la stabilisation de cette structure B2. Cependant, en utilisant des modèles théoriques, a montré que les phases B2 ayant

une faible enthalpie de formation présente des défauts de substitution, alors que les phases ayant une forte enthalpie de formation présentent des défauts triples. Le tableau A3.1 dresse une synthèse entre les différents composés classiques de structure B2 et montre que la phase FeAl occupe une position intermédiaire. Toutefois, certains travaux semblent indiquer que l'intermétallique FeAl de structure B2 présente des défauts triples [Rivière77, Dodd78]. Ce comportement est confirmé par la forte valeur de la concentration en lacunes à hautes températures. Neumann [Neuman76] laisse pourtant entrevoir la possibilité qu'un comportement mixte puisse exister. En effet, Krachler [Krachler95], à l'aide d'un modèle de thermodynamique statistique de type Wagner-Schottky confirme cette hypothèse en déterminant la distribution des défauts et leur nature au sein de la phase FeAl en fonction de la composition et de la température. Ils en concluent que les lacunes sont distribuées dans les deux sous-réseaux et qu'il existe une partie des atomes d'aluminium dans le sous-réseau du fer. La compréhension à l'échelle microscopique de la distribution des atomes dans ce type de structure est importante pour comprendre l'existence du large domaine de composition où la phase FeAl présente un certain ordre. En effet, Bradley et al. [Bradley32] ont établi les différentes possibilités pour répartir des atomes d'aluminium dans la structure en fonction de la composition dans l'état le mieux ordonné possible et en admettant que la phase est homogène. La figure (1) résume les différents résultats relatifs à cette hypothèse.



○ A atoms ● C atoms
 ⊙ B atoms ⊗ D atoms

Figure I-1 : Représentation d'une maille de FeAl en fonction de la nature des sites.

I.4.2. Une structure ordonnée :

Les aluminures FeAl, se cristallisent dans un même système cristallographique nommé B2, Cette structure ordonnée correspond à celle du sel CsCl. c'est une maille cubique simple avec un motif de deux atomes $(0,0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Les atomes du fer occupent l'une de ces positions tandis que les atomes d'aluminium occupent l'autre. Ainsi chaque espèce d'atomes a huit atomes de l'autre espèce pour plus proche voisin. Ce qui aboutira à l'abaissement de la symétrie de la structure cubique centrée à la structure cubique simple.

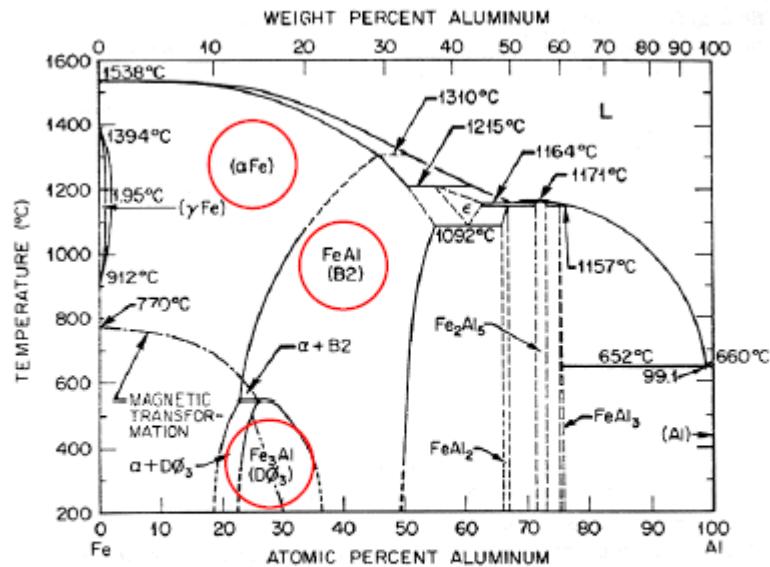


Figure I-2 Fe-Al equilibrium phase diagram showing the disordered iron solid solution and the ordered intermetallic phases (Fe₃Al and FeAl) that are present from approximately 11-35wt%Al.

Comme nous montre le diagramme de phase, le composé intermétallique FeAl non-stoechiométrique peut exister sur un grand domaine de stabilité grâce à la présence des lacunes dans la structure. Il est important de noter que dans ce domaine, la structure présente le même type d'ordre mais avec un degré d'ordre plus ou moins marqué en fonction de la composition ou de la température. Dans ce domaine de stabilité, il n'y a pas de changement du groupe spatial de cette phase ($Im\bar{3}m$) et les raies de surstructure existent lorsque la somme des indices de Miller est impaire.

Dans ce travail où nous serons amenés à utiliser un traitement mécanique, il est important de connaître les travaux sur le comportement des intermétalliques FeAl sous sollicitations mécaniques. Il apparaît qu'il est possible par broyage de faire évoluer le degré d'ordre pour une composition donnée. Le tableau I.1 donne une liste non exhaustive des travaux sur l'évolution du paramètre d'ordre en fonction d'un traitement mécanique.

I.4.3. Intérêt des alliages FeAl

En raison du prix de revient qui n'est pas tellement chères par rapport aux autres aluminiums, les alliages FeAl trouvent une large utilisation dans les domaines de nucléaire, l'aéronautique et l'automobile. Les alliages FeAl possèdent un point de fusion élevé associé à une bonne tenue mécanique en température, ainsi qu'une faible densité (entre 5.4 g/cm³ et 6.7 g/cm³ selon % at. Al) et une excellente résistance à la corrosion. Par exemple la vitesse de corrosion de FeAl est deux ordres de grandeurs plus faible que pour les alliages à base fer comme le FeCrAl [2]. L'alliage de composition FeAl40, qui présente un compromis propriétés mécaniques/densité très intéressant [21,23]. L'élévation du taux d'aluminium accentue le caractère fragile de l'alliage.

Nous l'avons mentionné plus haut, une des voies utilisées pour le renforcement des alliages FeAl ordonnés B2 et la limitation de la fragilité à l'ambiante est l'élaboration par métallurgie des poudres [15, 19, 20]. La réduction de la taille de grains associée à des ajouts améliorant la résistance à la décohésion (B, Zr, C principalement) permet d'augmenter simultanément la limite d'élasticité et la ductilité du matériau.

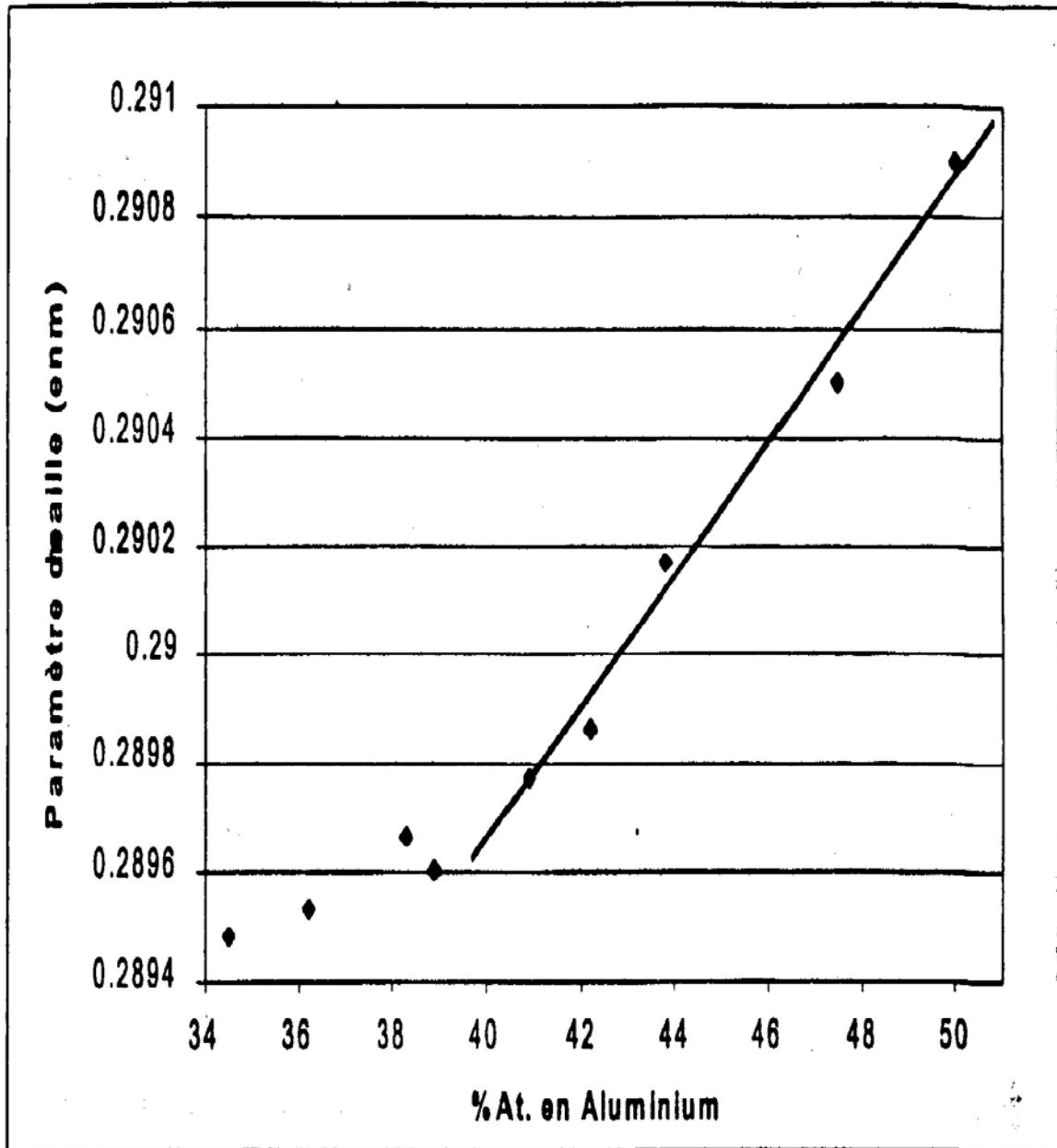


Figure I-3 : Evolution du paramètre de maille de la phase FeAl en fonction du %atomique en aluminium

I.4.4. Représentation graphique du suivi de l'évolution du paramètre de maille de la phase FeAl en fonction de la composition pour différentes températures de trempe [2 6] :

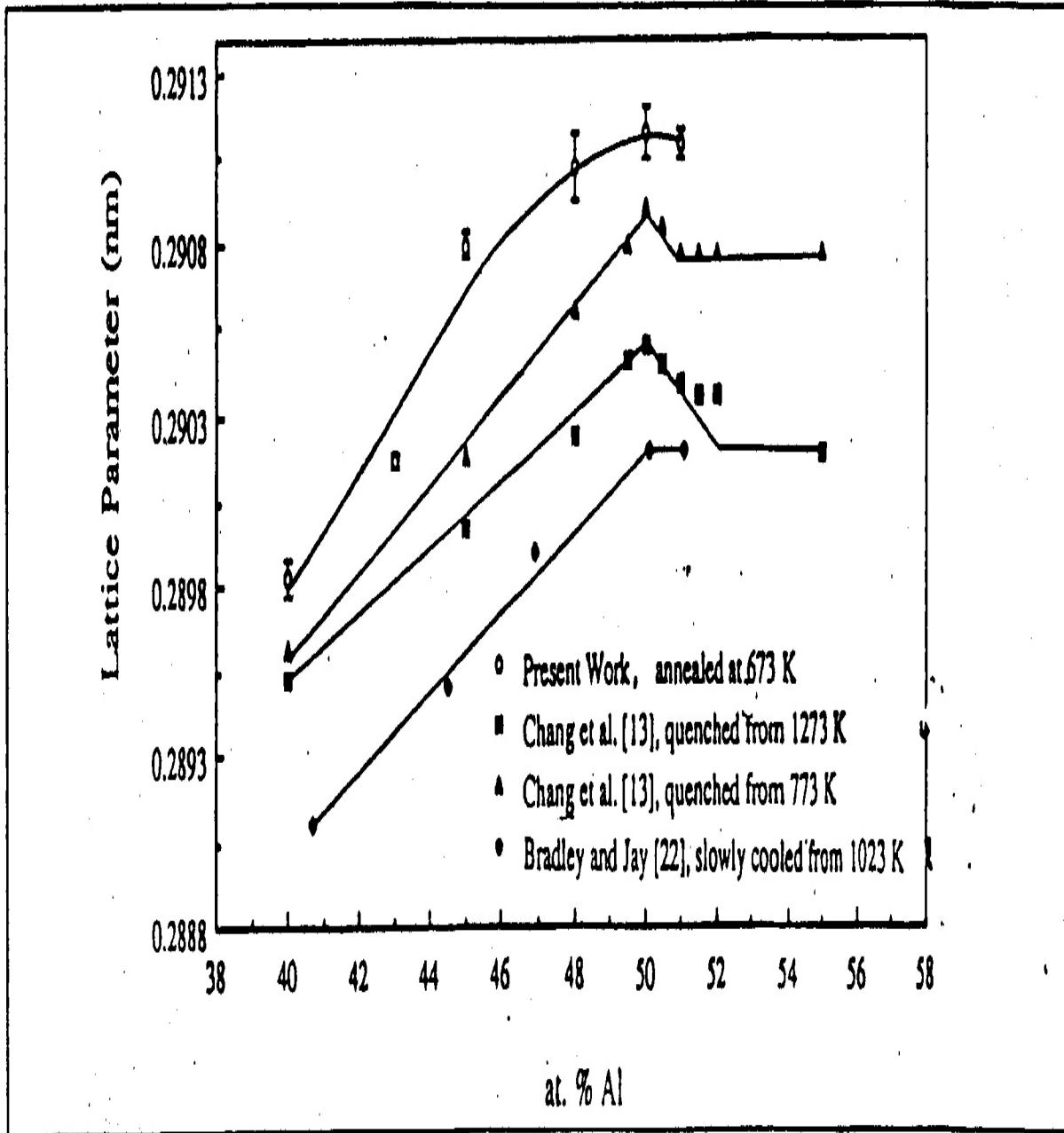


Figure I-4 : variation du paramètre de maille de FeAl. (la barre d'erreur indique la large incertitude des mesures. [2])

Les aluminures de fer présentent de fortes potentialités de par leur faible densité pour une utilisation comme matériau de structure dans des ensembles mécaniques tournants et vibrants (turbo, soupape, axe de ressort, ...). Néanmoins, il reste à augmenter, d'une part, leur ductilité à basses températures et, d'autre part, leur résistance au fluage à hautes températures. Les différentes recherches se sont organisées vers la production d'alliages proches ou dans le domaine de stabilité de Fe_3Al et FeAl , c'est à dire pour une composition variant entre 25 % et 50 % at. Al. Néanmoins, des autres compositions ont été analysées, comme, par exemple, Fe-16Al (solution solide non ordonnée, [Morris95] qui permet d'avoir une bonne ductilité à température ambiante. Par contre, Mourris a signalé qu'au-delà de 400-500°C, la précipitation de fines particules de Fe_3Al produit un durcissement et un abaissement de la ductilité.

L'addition de l'yttrium sur Fe-37%Al diminue le taux d'oxydation dans la zone de température 1000-1200°C, même phénomène observé dans le cas d'ajout de Zr lorsque son pourcentage varie entre 0.37 à 0.8 % par rapport à Fe-37%Al. tandis que l'ajout de ces deux séparément ou ensemble diminue la température de transformation de $\theta \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \alpha \text{Al}_2\text{O}_3$. [27] Des études portées sur la résistivité électrique du composé Fe-40%Al en fonction de la température ont montré une anomalie de dépendance négative au delà de 900°C (température de saturation) précéder par une montée régulière à partir de 400°C, la structure électronique et magnétique jouent un rôle clé dans l'apparition de ce phénomène. L'étude de la conductivité thermique en fonction de la température suit une montée monotone jusqu'à 800°C où elle se sature au delà de cette température.

L'élaboration du mélange quaternaire Al 35%-Fe 35%-Ti 15%-C 15% par mecanoyntèse suivie d'une consolidation à haute pression (4 GPA) pendant 30 seconde et sous une température de 750°C, augmente la taille du grain presque en double ainsi que la densité qui sera de 98% par rapport à la valeur théorique sans changement de phase et sans perte de nanocristallité[28].

Lors de l'étude du composé Fe-xAl-1c, il a été constaté que la résistance à la coorosion se détériore lorsque le pourcentage de l'aluminium varie entre 10 et 16%, alors qu'elle s'améliore nettement si le pourcentage est au voisinage de 0.8% d'Al ; la diminution du taux d'Al montrera clairement le rôle du carbone dans la résistance à l'oxydation qui sera important ;la concentration en aluminium influe aussi sur la valeur de l'enthalpie de formation des lacunes, elle varie entre (0.5-0.8)ev [29].

I.5. Nanomatériaux :

Les nanomatériaux est un terme qui s'applique au matériaux dont la taille des cristallites, selon au moins une direction, est de l'ordre de quelques nanomètres (1 à 100 nm). Leur spécificité réside dans les défauts qui peuvent être introduits pendant le traitement, que se soit des lacunes, des interstitiels, et dislocations,....etc. ils peuvent se présenter sous forme de métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasicristallines ou amorphes.

Un de leur paramètre au moins que se soit (composition chimique, orientation du réseau, ou densité atomique) doit varier sur une échelle nanométrique. Toute en possédant les caractéristiques suivantes :

- 1- Les domaines atomiques constituants grains et couches sont confinés sur moins de 100nm.
- 2- Une fraction significative des atomes est associée à des environnements de type interfacial.
- 3- L'existence d'interaction entre domaines atomiques

I.5.1. Classification des nanomatériaux :

Selon R.W. Siegel [29] les nanomatériaux sont classés selon la dimension de la nanostructure.

I.5.1.1. Les nanostructures 0-D : Clusters d'atomes :

Ce sont des amas d'atomes sous formes de poudres ultrafines, de particules isolées et dispersées dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide. Le nombre d'atomes varie entre 100 et 10^4 atomes. Leur stabilité thermodynamique en plus du système unique qu'ils forment permettra la compréhension de mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption et les transitions de phase [32].

I.5.1.2. Les nanostructures 1 D et 2D : (Films minces, multicouches, revêtement, dépôt.) :

Une nanostructure 1D est une couche monocristalline d'épaisseur nanométrique, alors qu'une nanostructure 2D est une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique constituée de grains dont la taille et la composition chimique varient suivant une échelle nanométrique.

On parlera de super-réseaux Si les multicouches, composées de couches monocristallines possédant la même structure cristalline, présentent aux interfaces un arrangement atomique parfait. A part ce cas idéal, l'épaisseur des interfaces sera variée proportionnellement avec la solubilité mutuelle des matériaux des deux couches.

I.5.1.3. Les nanostructures 3D (matériaux nanophasés) :

Les matériaux nanophasés sont composés de grains polyédriques, mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100nm. La zone inter faciale, qui sépare les grains nanométriques, appelée joint de grains, a une forte influence sur les propriétés physiques macroscopiques des matériaux nanostructurés.

Leur obtention est réalisée grâce à une consolidation de nanoparticules, par dévitrification partielle d'une phase amorphe, par le broyage haute énergie, par la déformation à froid ou l'extrusion à chaud.

I.5.2. Structures :

Selon, Gleiter [33] la structure des joints de grains des nanomatériaux est très différentes de celle des matériaux de taille de grains habituelle (> 1 nm). Le deuxième point de différence réside dans la faible organisation dans les joints nanocristaux contrairement que dans le cas des matériaux habituelle où les atomes adoptent des positions qui respectent le mieux possible l'organisation cristallographique de part et d'autre du joint (figure **II-1**).

Figure I-5 : Schéma à deux dimensions de la répartition des atomes dans les cristaux et dans les joints de grains d'un nanomatériau [33]

Le matériau est constitué de grains sous forme du groupement de zones présentant chacune une homogénéité structurale interne à l'échelle atomique, et de zones intermédiaires d'organisation structurale plus désordonnée, appelées «les joints de grains». La diminution de la taille des grains, influe sur l'apparition de nouvelles propriétés. Pour la compréhension des relations entre structures et propriétés, les nanomatériaux doivent être caractérisés à la fois à l'échelle nanométrique et microscopique.

Parmi les caractéristiques qu'on ne peut pas éviter ce sont les défauts qui peuvent être engendrés quelque soit la technique d'élaboration. A l'échelle macroscopique se sont les pores et les fissures, ainsi que des inhomogénéités chimiques ou structurales. À l'échelle microscopique, se sont les lacunes à l'échelle atomique, des impuretés, et des défauts linéaires ou planaires.

CHAPITRE II

II.1. Elaboration par Mécanosynthèse :

La mécanosynthèse directe est donc un procédé mécanique permettant l'obtention de poudres constituées du matériau souhaité dont la caractéristique essentielle par rapport aux autres procédés plus classiques est l'aspect nanostructural (noté par la suite n-matériau). Ce sont des nanomatériaux.

Dans toute mise en œuvre de la mécanosynthèse, différentes étapes sont à considérer en ce qui concerne le matériau produit pour une durée donnée de broyage. Cette évolution comporte différents aspects, une évolution macroscopique (caractérisable par microscopie ou microscopie électronique à balayage) une évolution microstructurale. Cependant pour ces deux évolutions, il faut distinguer une phase transitoire, et un régime stationnaire à partir duquel les caractéristiques macroscopiques et structurales ne vont plus évoluer : un équilibre dynamique s'est instauré.

II.2. Historique :

La mechanosynthèse (ou encore «Méchanical Alloying») est née aux Etats-Unis vers les années 1970 et a connu un essor considérable ces dernières années depuis la découverte de l'amorphisation à l'état solide et en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastable. La mécanosynthèse se définit comme un procédé de synthèse de matériaux (composée alliages, etc...) par cobroyage à sec ou en présence d'un agent de contrôle du procédé, de mélange de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie. Cette technique s'ajoute ainsi à la panoplie des moyens d'étude de la métastabilité.

Au début des années 70, la mécanosynthèses permet par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs de type attritueur ou broyeur de type horizontal d'obtenir des poudres constitutives du matériau composite métallique souhaité. Le mélange initial composé de poudres base Al ou Ni (matrice du matériau) et des poudres d'oxydes et/ou de carbures est sollicité mécaniquement et soumis à une succession de collage (soudage) décollage (décohésion) des particules.

Cette succession initiale. A l'origine, aucune réaction chimique n'était visée par ce procédé. Des matériaux correspondant à cette première phase historique de la mécanosynthèse (dite mécanosynthèse de première génération) sont actuellement produits industriellement par INCO Alloys International et en service actuellement produits industriellement par INCO Alloys International et en service actuellement (encore sous forme de prototypes, ce sont l'alliage MA754 (Ni – ODS) utilisé par Général Electric sur le F404 pour une vanne depuis 1979 et le MA956 (Fe – ODS) pour le même appareil et la même société dans la chambre de combustion du réacteur). En développement, il faut noter l'alliage MA6000 (γ' – ODS) utilisé sur un hélicoptère pour une application de type pale de turbine pour fonctionnement à haute température non refroidie et enfin léger Al-9052 (AL – 4 % Mg + Oxyde / Carbure) dont la densité est d'environ 95 % de celle l'alliage 5083, alliage déjà utilisé.

Le tableau **II-1** résume les alliages obtenus par mécanosynthèse dite de première génération et actuellement brevetés.

Tableau II-1 : Alliages industriels obtenus par mécanosynthèse :

	Al	Fe	Ni	Mg	Li	Ti	Cr	Mn	Cu	Mo	W	Ta	Zr	B
IN-905X1	Bal	-	-	3.93	1.49	-	-	-	-					
IN-9052	Bal	-	-	3.93	-	-	-	-	-					
AA5083	Bal	-	-	4.4	-	-	0.15	0.7	-					
IN-9021	Bal	-	-	1.5	-	-	-	-	4.0					
MA956 Incoloy	4.5	Bal.	-	-	-	0.5	20.0	-	-	-	-	-		
MA 957	-	Bal	-	-	-	1.0	14.0	-	-	0.3	-	-	-	-
MA754 Inconel	0.3	1.0	Bal.	-	-	0.5	20.0	-	-	-	-	-		
MA758 Inconel	0.3	1.0	Bal.	-	-	0.5	30.0	-	-	-	-	-		
MA760 Inconel	6.0	1.0	Bal	-	-	-	20.0	-	-	2.0	3.5	3.5	0.15	0.01
MA3002	4.0	1.0	Bal	-	-	0.5	20.0	-	-	-	-	-	-	-
MA6000 Inconel	4.5	-	Bal	-	-	2.5	15.0	-		2.0	4.0	2.0	0.15	0.01

Depuis les années 80, suite aux travaux de Yermakov et al. Et de C.C.Koch et al. Ayant montré la potentialité de la mécanosynthèse dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide, il faut noter une inflation de la littérature aux transitions de phases induites par mécanosynthèse (Actuellement 3 articles scientifiques sont publiés par jour dans ce domaine).

L'une des grandes difficultés pour fabriquer de nouveaux matériaux (amorphes, alliages immiscibles, nanomatériaux, phases hautes températures, etc...) à une échelle industrielle tient à leur métastabilité qui impose des techniques de synthèse qui limitent les quantités produits. La mecano-synthèse, de mise en œuvre aisée, devrait permettre un passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle malgré le faible rendement énergétique de cette méthode d'élaboration. Pour ces deux raisons : métastabilité et applications envisageables, la synthèse par voie mécanique fait l'objet de nombreux travaux destinés à caractériser ce procédé et à comprendre les mécanismes par lesquels des matériaux aussi variés peuvent être produits.

II.3. Elaboration par mécanosynthèse :**II.3.1. Amorphisation par mécanosynthèse :**

La transition de phase cristal amorphe induite par mécanosynthèse a été reportée pour la première fois par Yermakov et al. Et Koch et al. Dans la cas des systèmes Co-Y et Ni – Nb respectivement. Cette nouvelle voie de synthèse de la métallurgie des poudres avait été précédemment employée par Benjamin et al. Pour élaborer des matériaux composites à dispersion d'oxydes [30 -31]. Par la suite, de nombreuses études ont permis de confirmer la réalité de l'amorphisation induite par chocs mécaniques pour de multiples systèmes.

II.3.2 .Nanocristaux par mécanosynthèse :

Parallèlement à cet aspect d'amorphisation par chocs mécaniques, sont apparues au cours de ces dernières années de nouvelles potentialités dans le domaine de l'élaboration des nanomatériaux ; nanocristaux monophasés ou matériaux multiphasés pour lesquels la répartition des phases se développe à l'échelle nanométrique.

II.4. Différents stades du broyage mécanique haute énergie :

Le processus de broyage des particules de la poudre broyée évolue en fonction de la morphologie, il est divisé en 4 étapes bien distinctes:

II.4. 1. Stade primaire :

La première forme qu'on peut observer pendant les premières heures de broyage, se sont les lamelles alternées des éléments de départ. La taille des particules peut varier de quelques microns à 100 μm . Les éléments de départ peuvent être identifiés dans le composé formé grâce à la dominance du phénomène de fracture.

II.4. 2. Stade intermédiaire :

Au fur et à mesure que le processus de broyage avance, la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage devienne plus importante et les particules de poudre sont de plus en plus fines, et les éléments solutés commence à se dissoudre dans la matrice. L'augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température à travers le transfert de l'énergie cinétique entre billes et particules de poudres favorise la formation des régions de la solution solide.

II.4. 3. Stade final :

A ce stade, la structure lamellaire disparaît définitivement et la microstructure des particules est plus ou moins homogène à l'échelle macroscopique. L'alliage formé aura une composition proche de celle du mélange initial grâce à l'homogénéité de la composition chimique des particules, et la dureté des particules de poudres atteint l'état de saturation.

II.4. 4. Stade complet :

Finalelement les particules de poudre formées présentent une structure métastable extrêmement déformée, et la composition de l'alliage est similaire à celle du mélange de départ.

II.5. Différents broyeurs:

Si le principe de la mécanosynthèse permettant l'élaboration de matériau sous forme de poudre monophasée ou constituée de différentes phases, est la succession de chocs mécaniques sur des particules à l'intérieur d'un container, différents moyens de créer ces chocs ont été développée. Tout d'abord, des broyeurs à applications de type industriel est historiquement le broyeur de type « attriteur » utilisé en 1922 par A. Szigari pour la vulcanisation du Caoutchouc, suivi par les broyeurs horizontaux permettant de traiter une grande quantité de poudre, typiquement 1 Tonne de Poudre avec un ajout de 106 billes- 10 Tonnes. Le diamètre d'un tel appareil est de 2 m.

Cependant, ces broyeurs, bien adaptés à la production industrielle, le sont nettement moins pour les études de Recherches et Développement. Pour ces dernières, des broyeurs planétaires d'une capacité de 10 à 250 cm³ sont largement utilisés (essentiellement en europe de l'Ouest). Aux USA, des broyeurs de capacité plus faible (10 cm³) présentent des mouvements oscillatoires à 3 D (type Sêx Mill).

Enfin il faut citer des broyeurs à vibrations verticales qui présentent l'avantage d'être relativement simple à analyser du point de vue de la cinématique des chocs, cependant ils sont limités par les performances en termes d'énergie de chocs. Il est à noter que même dans le cas de broyeur classique comme les attriteurs, des développements récents permettent leur optimisation tant en ce qui concerne l'homogénéisation du produit, que l'efficacité des chocs mécaniques. Les broyeurs planétaires et des broyeurs vibratoires verticaux sont les broyeurs ayant connu au cours des cinq dernières années les développements les plus importants.

II.5.1. Broyeur Planétaire :

Les travaux de E. Gaffet et al. ont montré que le facteur pertinent pilotant la transition de phase cristal amorphe dans le cas de l'intermétallique Ni₁₀Zr₇ (composé réputé le plus sensible aux conditions de broyage est la puissance de chocs et non l'énergie de chocs seule. Des travaux numériques s'appuyant sur l'étude cinématique du déplacement des billes dans un broyeur planétaire ont été en effet récemment développés et permettent une transposition des résultats d'un type de broyeur planétaire à un autre type distinct par exemple par les dimensions du plateau supportant les satellites. Les broyeurs spécifiques développés au cours de cette étude font actuellement l'objet d'une étude pour un développement commercial.

Broyeur planétaire**Pulverisette****Broyeur de laboratoire planétaire (1 position)**

6

	Caractéristiques Techniques	
	Principe de fonctionnement:	Impact
	Grosseur initiale maximum:	10mm
	Finesse finale de broyage:	1 μ m
	Capacité:	1 x 225ml, 1 x 125ml ou 2 x 30ml
Applications:	Broyage très fin et rapide d'échantillons secs ou en suspension. Mélange et homogénéisation d'émulsion et de pâtes.	
Exemples d'utilisation:	Chimie, Biologie, Pharmacie, Spectroscopie, Fluorescence X	
Matériaux de broyage disponibles:	Agate, Nitrure de Silicium, Corindon Fritté, Carbure de Tungstène, Acier au Chrome trempé, Acier inoxydable, Oxyde de Zirconium	

II.5.2. Broyeur vibratoires verticaux :

Les travaux de Chen et al. De le Caër et al. Ont permis respectivement de modifier des modèles existants ou de crée des modèles de grande capacité permettant de mieux contrôler les paramètres fréquence de chocs. Pour ces derniers, les performances du broyeur vibratoire vertical sont les suivantes : frquence = 17 Hz, 30 mm d'amplitude, vitesse d'impact = 3.5 m/s, quantité de poudre maximale : 250 g.

Concernant les phénomènes directement liés au broyeur et aux différents modes de sollicitations permettant de générer les chocs, une question reste d'après la littérature, totalement ouverte, à savoir quel est l'effet thermique engendré par ces chocs. En général, la température moyenne des containers varie de la température ambiance à environ 90°C. Mais en ce qui concerne la température atteinte dans la zone directement affectée par le choc, les avis divergent comme il est observé sur le tableau **II-2**.

Tableau II-2 : Elévation de température induite par les chocs mécaniques.

Elévation de température	Méthodes de détermination
38 °C	Calcul de cisaillement à l'interface sous impact
+ 200°C	Expériences + calcul
+ 300°C	(Martensite) – post expériences + calcul
+ 600°C	Calcul
Fusion locale	Déformation plastique – Calcul (?)

Une des questions soulevée par ces transitions de phases induites par chocs mécaniques est l'origine des phénomènes. Il est intéressant de noter que la puissance mécanique injectée est comparable à celles créée pour d'autres modes de sollicitations tels que les faisceaux ioniques, électroniques à très haute tension. Un autre aspect loin d'être résolu, faute d'expériences in – situ, est la température que le matériau peut atteindre sous sollicitations mécaniques en cours de mécanosynthèse. Le Tableau **II-2** permet de donner un aperçu de la gamme des températures estimées ou éventuellement corrélées à certaines transitions de phases que l'on peut extraire de la littérature.

II.6. Paramètres de broyage :

II.6.1 Paramètres liés aux types de poudres

II.6.1.1 Mélange de poudres ductiles —ductiles :

H.J. Fetch et al [35] ont montré que le broyage de ce type de mélange donne une structure lamellaire aux premiers temps de broyage. Les lamelles s'affinent avec le broyage jusqu'à ce qu'elles disparaissent, et l'augmentation du temps de broyage homogénéise la taille des grains.

II.6.1.2 Mélange de poudres ductiles –fragiles :

Pour que la synthèse aboutisse à sa fin les fragments formés au cours du broyage doivent devenir suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance, et l'élément fragile doit avoir une certaine solubilité dans la matrice. Si cette solubilité n'est pas atteinte, on constate une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile. C'est le cas des superalliages de Nickel.

II.6.1.3 Mélange de poudres fragiles —fragiles :

Le mélange de telles poudres Dans ce cas, ne conduit qu'à la réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être réalisées [36].

II.6.2 Paramètres liés au système broyeur :

Dans le cas des paramètres liés au système broyeur, on distingue: les paramètres contrôlables tels que les types de broyeurs, le rapport massique billes/ poudre, et l'intensité du broyage, et les paramètres difficiles à contrôler tels que la température, l'atmosphère de broyage et la contamination.

II.6.2.1. Paramètres contrôlables :

Ces paramètres sont :

II.6.2.1.1. Type de broyeurs :

Selon le type de broyeur, la différence de la capacité de broyage et son efficacité ainsi que les arrangements additionnels pour la diminution et l'augmentation de la température de broyage influe nettement sur le produit final du broyage que se soit sur le plan quantitative ou qualitative et temps de réalisation du produit voulu.

A travers l'étude réalisée par Bôrner sur le fer pur à fin d savoir l'effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites (Figure II.2), Il a été constaté que la diminution de la taille des cristallites était plus rapide dans le cas du broyeur vibratoire. En effet, l'état stationnaire atteint après 4 h et 32 h de broyage, respectivement, pour les broyeurs vibratoire et planétaire, correspond à des tailles moyennes des cristallites respectives de l'ordre de 20 et 32 nm [Bôrner et al. 1997].

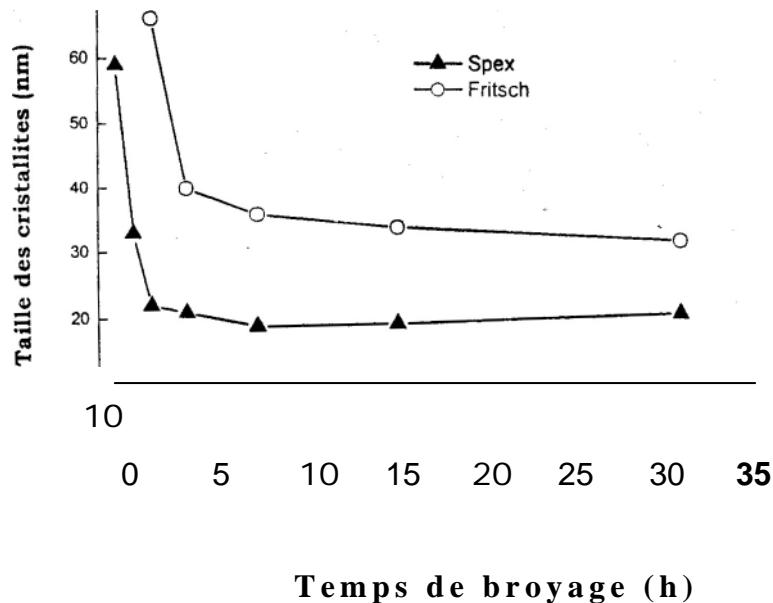


Figure II-1 : Effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage [Börner et al. 1997].

II.6.2.1. 2. Temps de broyage :

Le temps de broyage est un paramètre très important. Il est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque particule de poudre est proche de celle du mélange des poudres de départ.

II.6.2.1. 3. Rapport massique billes/poudre :

Le rapport massique billes/poudre, RBP, est lié au nombre de collisions par unité de temps qui augmente avec l'augmentation du nombre de billes.

Le processus de diffusion est favorisé par l'augmentation de la température locale liée à l'augmentation de la fréquence de collisions. Généralement, le rapport massique billes/poudre est compris entre 10:1 et 20:1 [Koch et al. 1988. Lee et al. 1995]. Dans le cas du broyeur planétaire, la valeur 20:1 est la plus utilisée.

Le rapport massique bille/poudre est lié directement au temps nécessaire pour atteindre une phase particulière dans la poudre broyée. Il est d'autant plus court que le rapport massique billes/poudre est grand.

II.6.2.1. 4. Intensité de broyage :

C'est un paramètre qui permet la mesure de l'énergie du choc subi par les particules de poudre durant le processus du broyage. Il est proportionnel à la densité de défauts et le taux du désordre cristallins, induits par les déformations sévères durant le broyage, qui peuvent déstabiliser la structure cristalline.

Selon l'intensité de broyage on peut aboutir à une variété de transition de phase, entre amorphe, cristalline et quasicristalline, Bôrner et al, ont suivi l'évolution de la taille des cristallites du fer pur broyé, dans un broyeur planétaire, en fonction du temps et de la vitesse de broyage (Figure II-3). La taille des cristallites est d'autant plus faible que la vitesse de broyage est grande [Bôrner et al. 1997].

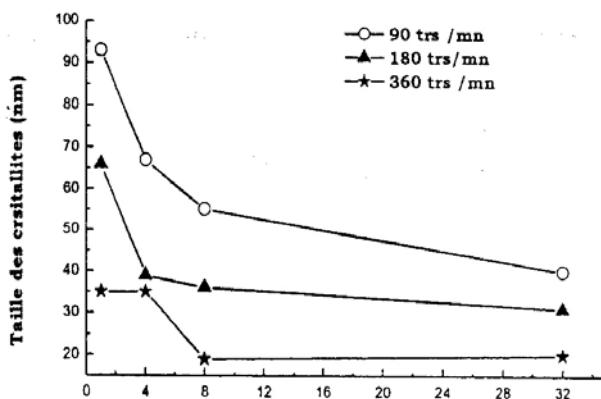


Figure II-2 : Influence de l'intensité de broyage sur la variation de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage [Bôrner et al. 1997].

II.6.2.1. 5. Atmosphère de broyage :

L'atmosphère qui règne dans les jarres a un effet très remarquable sur la nature du produit obtenu. Le broyage du mélange Ni-43at%Mo réalisé sous atmosphère d'argon et à l'air libre a révélé deux comportements complètement différents. Broyage sous atmosphère d'argon a engendré la formation d'une poudre constituée de nanocristallin de molybdène de taille moyenne égale à 12 nm dispersés dans une matrice amorphe. Cependant, le broyage à l'air libre, a révélé l'existence de réactions entre la poudre broyée et l'azote de l'air présent dans les jarres surtout pour des broyages de longues durées où une quantité non négligeable des atomes d'azote a été absorbée par les particules poudres [Oleszak et al. 1999].

Pour échapper au problème de contamination par l'atmosphère régnant dans les jarres, les poudres sont généralement broyées sous gaz inerte tels que l'hélium et l'air; L'argon de haute pureté est le gaz le plus utilisé pour prévenir les phénomènes d'oxydation de contamination des poudres par l'atmosphère du broyage.

II.6.2.2.Paramètres difficilement contrôlables :

II.6.2.2.1.La température :

C'est un paramètre très difficile à mesurer. Au cours de broyage, il y a une élévation de température due aux importantes contraintes de cisaillement. Schwarz et al [38] ont montré que l'élévation de la température peut être estimée. Elle favorise certaines transformations thermiquement activées, tout en restant inférieur à la température de fusion. Sans oublier l'augmentation de la température des outils de broyage qui dépendent du broyeur utilisé et des paramètres de broyage. Dans certains cas, on observe la cristallisation de certains amorphes [39] sous l'action conjuguée de ces deux effets.

Dans le tableau **II-3** Chen et al [40,34] ont fait la synthèse de plusieurs travaux, pour regrouper les élévations de température estimée (AT), les températures moyennes dans les 3 broyeurs les plus répandus, ainsi que les principales caractéristiques physiques associées au broyage.

En ce qui concerne la température atteinte dans la zone affectée par le choc, les avis divergent, et les températures trouvées mesurées ou calculées varient de ~8 °C à 600°C.

	Planétaire	vibratoire	attriteur
Nombre de billes	5-12	2-10	<1000
Diamètre des billes (mm)	10-20	10	2-10
Mouvement des billes	Roulement+ chocs	chocs	roulement
Vitesse des billes (m/s)	2.5-4	<3.9	0-0.8
Energie cinétique 10^{-2} J/bille	1-40	< 12	< 1
Fréquence de chocs (Hz)	100	200	>1000
Puissance $W \cdot \text{bille}^{-1}$	0.01-0.8	< 0.24	< 0.001
Température moyenne de la jarre °C	50 -120	60	150
Pic de température OT °C	287	170	< 1
T_{\max} (°C)	150	300	230
Atmosphère	Gaz	gaz	az

Tableau II-3: synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs d'après Chen et al [37]

A fin d'évaluer l'augmentation de la température au cours du broyage, Schwartz et al. [Schwartz et al. 1986] ont proposés leur modèle dans lequel l'augmentation de la température, T , est attribuée à la déformation locale des grains de poudre, soit :

$$\Delta T = \frac{\Phi_f}{2} \sqrt{\frac{\Delta T}{\pi K_o \rho_p C_p}}$$

Φ_f : flux D'énergie dissipée;

t : durée de vie d'un état de déformation;

ρ_p : densité des particules de poudre

K_o : conductivité thermique des articles

C_p : chaleur spécifique de la poudre.

Techniques de caractérisation :

Deux types de caractérisations s'avéraient indispensables:

- la caractérisation microstructurale pour l'identification des différentes phases par RX,
- la caractérisation micro-morphologique par MEB.

II.7. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits Cristallisés.

II.7.1. Historique :

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

- En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

II.7.2. Appareillage DRX :

Les mesures de diffraction des rayons X des poudres Fe-Al ont été réalisées au laboratoire des sciences des matériaux de l'université de JIJEL, à l'aide d'un diffractomètre à compteur linéaire tournant (BRUKER D80 Advance), associé à un système d'acquisition et de traitement des données expérimentales.

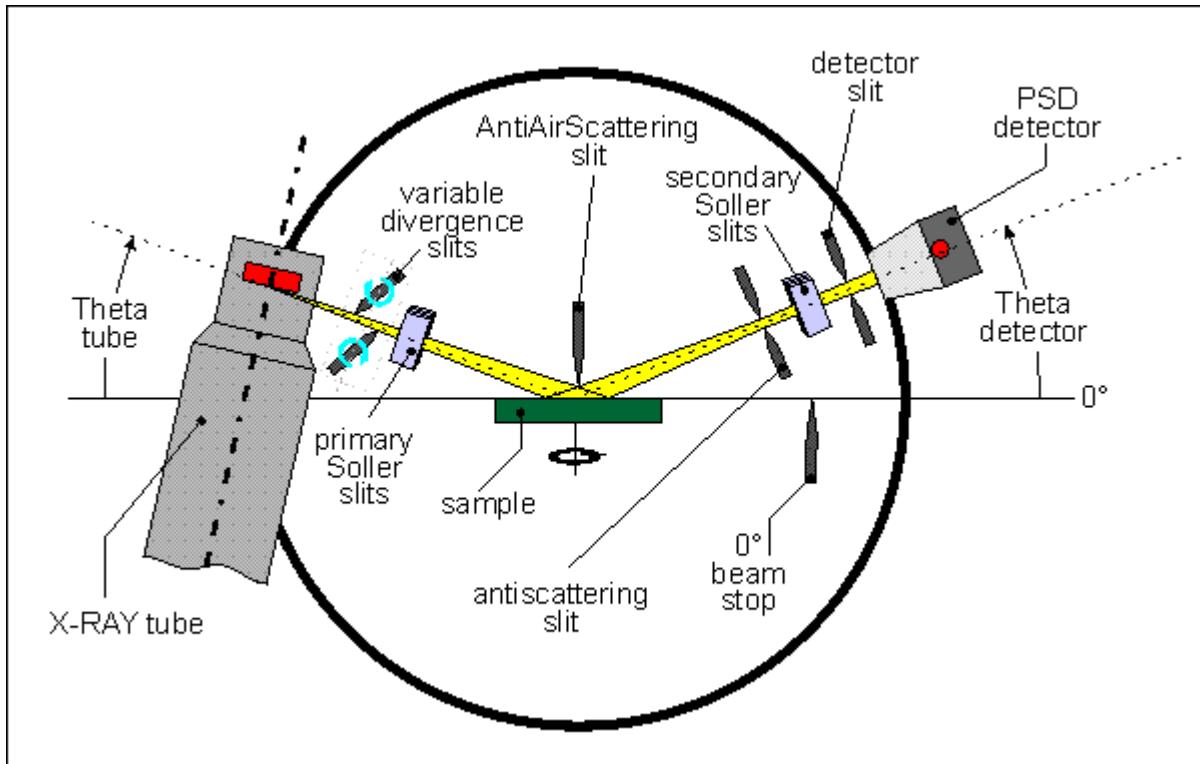
Le principe du dispositif de diffraction est montré sur la figure II-3. Il est constitué d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda=0,15405$ nm), un porte échantillon, un détecteur à scintillation, un goniomètre, des fentes de divergences et d'anti-diffusion programmables et un passeur automatique à 9 positions. Les échantillons à analyser sont déposés en une fine couche sur une plaque de verre. Cette méthode présente l'avantage de limiter la quantité de poudre requise.

Diffractomètre Bruker D8 Advance :

Présentation :



Schéma de l'installation



Caractéristiques techniques et réglages utilisés:

- Goniomètre
 - géométrie "Bragg-Brentano" en Theta-Theta (l'échantillon reste toujours horizontal)
 - diamètre de focalisation : 500 mm
- Tube à rayons X "Céramique"
 - anode Cu
 - alimentation du tube : 33 kV & 45 mA
- Détecteur PSD (Position Sensitive Detector)
 - VANTEC-1 "SUPER SPEED" basé sur la technologie Mikrogap™
- Fentes
 - en entrée :
 - fente de divergence variable (à partir de 0.1°)
 - fentes de Soller
 - dispositif "Anti Air Scatter" (AAS) démontable : suppression de la diffusion aux petits angles
 - couteau-puits permettant de couper le faisceau direct
 - en sortie :
 - fentes de Soller
 - filtre nickel (Ni 0.5)
 - ouverture 3° sur PSD (capacité d'ouverture jusqu'à 12°)

Préparation des échantillons :

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction RX, il n'y a pas de secrets. Il faut d'abord un bon échantillon. Dans tous les cas où cela est possible, il est préférable de réduire l'échantillon à analyser sous forme de poudre. La mesure sera alors moins sensible aux orientations du matériau.

D'autres formes sont aussi acceptées, mais il faudra respecter certaines dimensions

- Broyage
Incontournable pour obtenir de petites particules et une bonne homogénéité du produit analysé.
- Tamisage
Le tamisage permettra de ne retenir que la section de grains compris entre 10 et 50 μm .

II.7.3. Spécificité des éléments étudiés :

Le fer et l'aluminium dans l'état pur cristallisent dans des structures cubiques centrées avec des paramètres de maille ($a_{\text{Fe}} = 0.2866 \text{ nm}$, $a_{\text{Al}} = 0.291 \text{ nm}$), avec des pics de diffraction associés à ces éléments très proches.

II.7.4. Etude des alliages par diffraction des rayons X :

Cette étude a été effectuée à température ambiante, et a permis de déterminer d'une part la composition des divers alliages, d'autre part les paramètres cristallins ainsi que la taille de grain moyen (étude du profil des pics de diffraction).

II.8. Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

II.8.1. Historique :

La conception du MEB date de 1929, la première réalisation de 1938. Il a fallu attendre le début des années 1960 pour voir la première commercialisation, mais depuis lors la technique s'est considérablement développée et le MEB est maintenant considéré comme un outil standard en sciences des matériaux.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60. Le microscope électronique à balayage du laboratoire des sciences des matériaux de l'université de JIJEL est un appareil de marque PHILIPS (XL 30). Il est couplé à un système d'analyse d'images.

II.8.2. Appareillage :

Les caractéristiques morphologiques des échantillons intermétalliques FeAl ont été déterminées par un MEB Philips XL 30 .

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Microscope électronique à balayage Philips XL 30
résolution 3nm



Détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés
Décteur de rayons X : diode germanium, résolution de
114 eV
Système d'analyse EDS PGT

II.8.3. Principe :

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

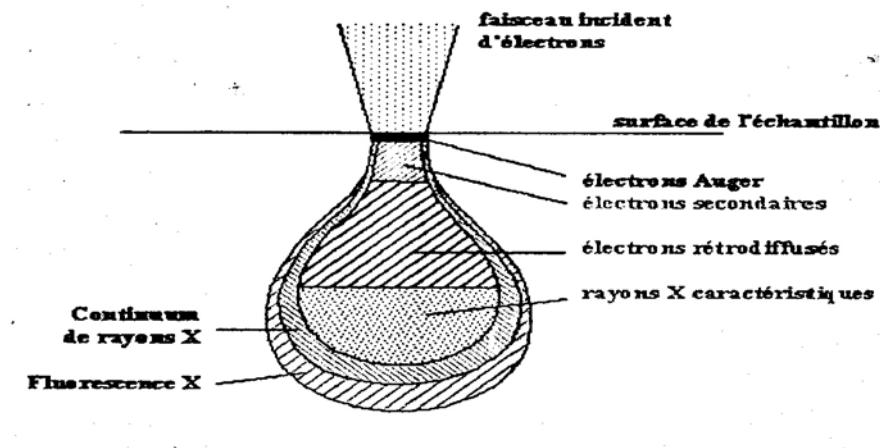
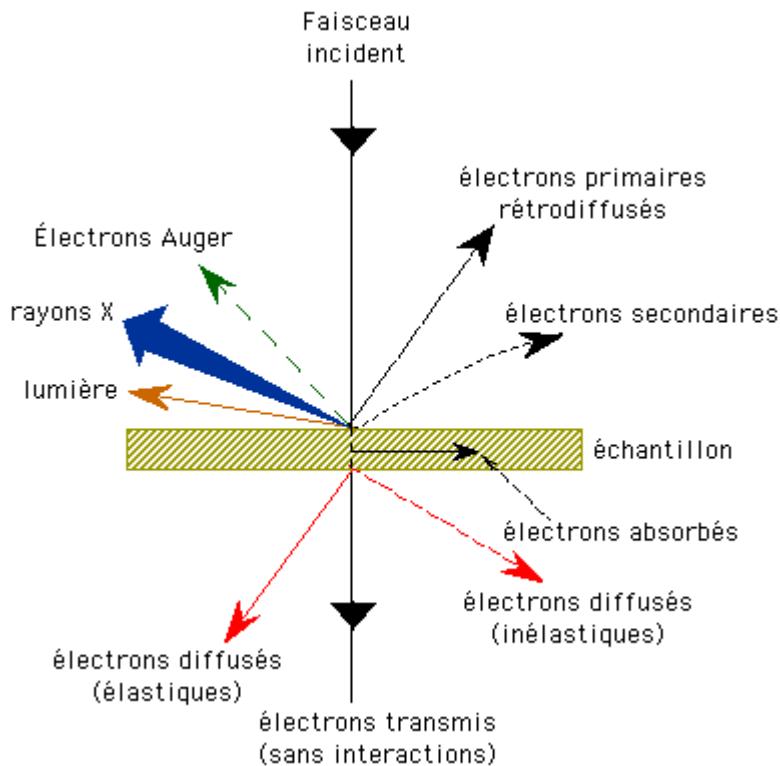


Figure II.3. Poire de diffusion

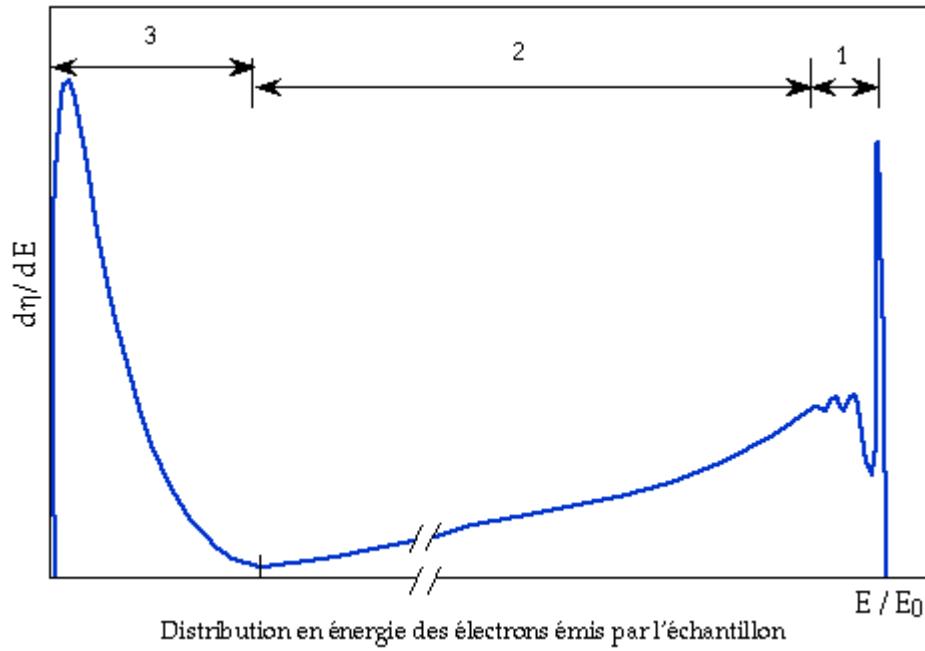
La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).



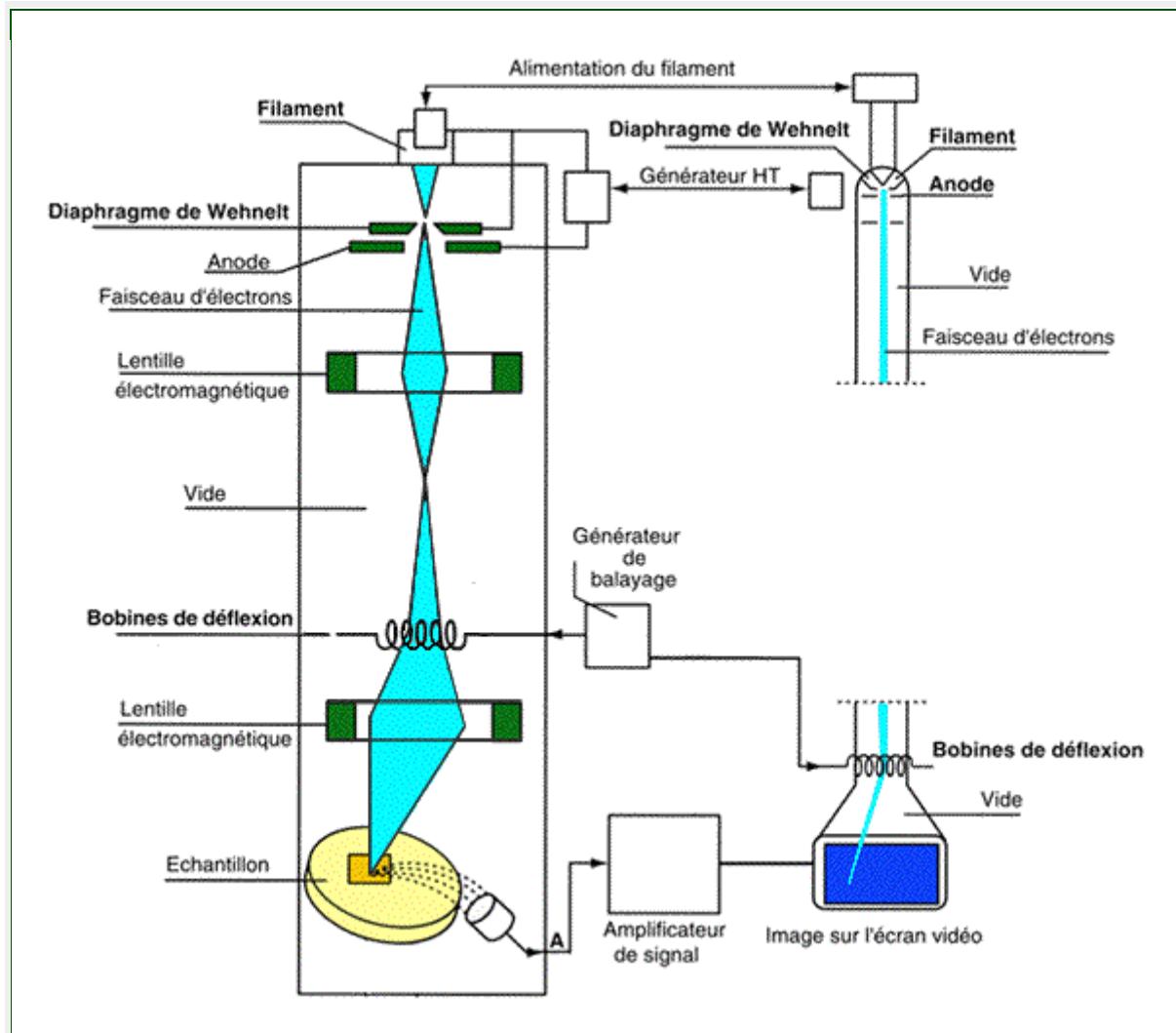
Le microscope Philips possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro diffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue présente 2 pics :

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



Fonctionnement du microscope à balayage :



- Le canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

- La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

- Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10KV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes.

Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10⁶.

II.8.4. Spécificités du MEB :

- Utilisation simple, peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon ; cependant celui-ci doit être conducteur électrique (ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or ou de graphite) afin d'éviter l'accumulation de charges
- Grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme des grossissements où une telle comparaison peut être faite)
- Très efficace pour la détection de défauts tels que trous, fissures, amas. - Donne accès à la microanalyse.

II.8.5. Préparation des échantillons :

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope (sous forme de pastille), reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons.

CHAPITRE III

III.1. Procédure expérimentale d'obtention d'une poudre mécaniquement activée :

III.1.1. Description des poudres initiales :

Le tableau **III.1** résume les données des fournisseurs concernant les poudres commerciales utilisées :

Poudres initiales		
Poudre	Pureté	Remarque
Fe	99.4% min	Réduit sous Ar
Al	99%	Réduit sous Ar

Tableau III.1 : Caractéristiques des poudres initiales

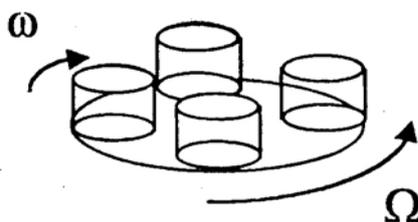
III.1.2. Les conditions de broyage :

Après avoir été remplis de 6 billes en acier de 14 g chacune et un diamètre de 12mm, le conteneur de volume 60 ml est chargé de poudres de métal Fe (1.5g) puis d'aluminium (1.5g) dans les proportions stoechiométriques désirées, avec un rapport masses des billes/masses des poudres égale à 27. Le conteneur (ou jarre) est alors scellé par un couvercle muni d'un joint circulaire en téflon. Ce joint permet de maintenir l'étanchéité de la jarre pendant le broyage, et évite le contact entre l'atmosphère extérieure et la poudre lors du traitement mécanique.

La vitesse de rotation du grand plateau et celle du conteneur sont réglées en utilisant un tachymètre ultrasonore.

Pour chaque broyage, les jarres ne sont ouvertes qu'après une période de refroidissement de 30 à 60 minutes. Il faut éviter le contact brutal avec l'oxygène des poudres fines pour ne pas les voir s'enflammer ou s'oxyder très rapidement, pour cette

raison on ferme et on ouvre notre jarre dans une enceinte sous atmosphère contrôlé d'azote



FigureIII.1.: Représentation schématique du broyeur [41].

Par conséquent, le taux de remplissage ainsi que le rapport masse de billes sur masse de poudre est identique pour toutes les conditions de broyage sélectionnées.

Il est évident que plus la puissance de chocs injectée est grande plus les risques de contamination par le milieu broyant sont importants. Par conséquent, le domaine des basses puissances de chocs a été préféré afin de réaliser un mélange intime des réactifs en limitant la pollution induite pendant le broyage.

La condition spécifique de co-broyage, est : $n=400$ rpm, pendant 09 cycles dont chaqu'un est composé de 30 minutes d'activation et 15minutes de repos afin de limiter l'augmentation de température au cours de broyage.

La vitesse de rotation du conteneur a donc été fixée à 400 rpm, afin de favoriser le mode « choc direct ».

Le broyeur planétaire utilisé en mecosynthèse nous a permis d'obtenir une poudre nanométrique homogène de couleur grise, toute en remarquons une diminution de quantité de poudre récupérée après 14 heures de broyage par rapport à la quantité introduite au départ.

III.2. Résultats et discussions DRX :

Les échantillons $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ (Avec $x=20, 35, 50$) obtenus par broyage à haute énergie, ont fait l'objet d'une caractérisation globale par DRX, afin de vérifier la qualité des alliages ainsi que leurs microstructure.

Sur les figures *figure III a et b*, nous avons représenté les diffractogrammes des échantillons broyés pendant 7 heures et 14 heures et le diffractogramme du mélange FeAl initial (non broyé).

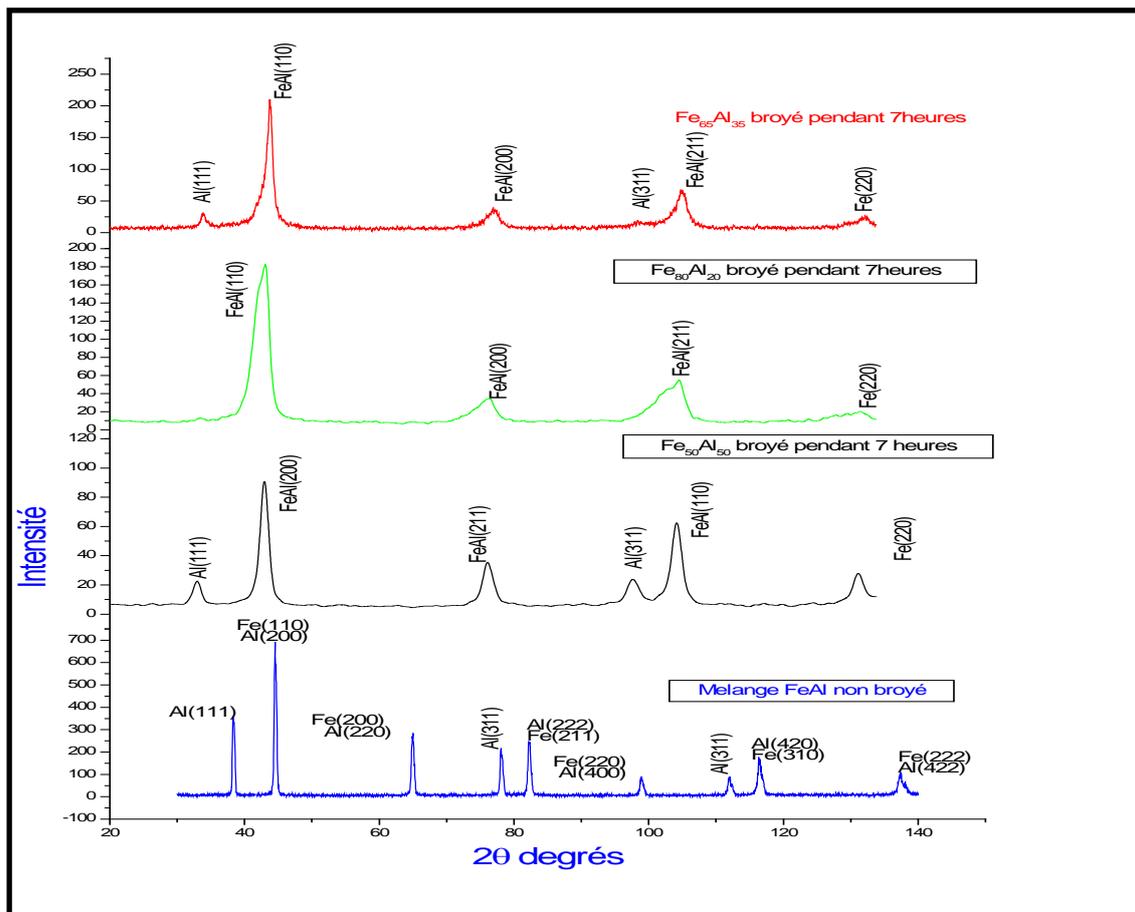


Figure III. a : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-Al pendant

7Heures de broyage

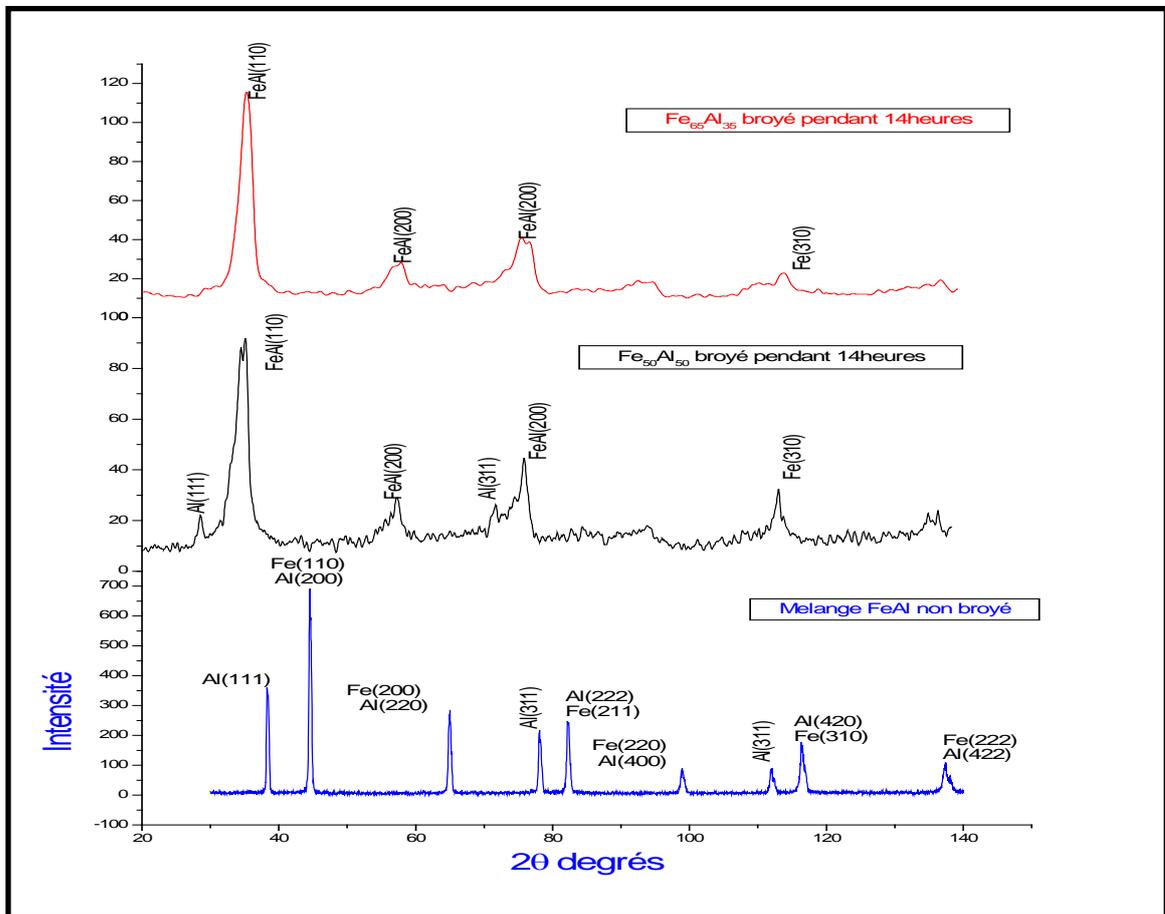


Figure III. b : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-Al pendant 14Heures de broyage

Premièrement l'analyse RDX indique la présence de la phase FeAl mais aussi des phases de Fe et Al. Cependant les figures I a et b qui comparent les diagrammes DRX des poudres FeAl broyées aux diagrammes DRX du mélange non broyées montrent une modification de l'intensité et de la forme des pics ainsi qu'un décalage du profil des pics vers les petits angles.

Deuxièmement la présence des pics de faible intensité autour de 38° de l'aluminium ainsi du pic de fer autour de 98° est synonyme d'une faible présence de ces deux éléments.

La **Figure III a et b** montre un décalage des raies vers les petits angles au fur et à mesure que la teneur en aluminium augmente, ce qui se traduit par une augmentation de paramètre de maille. Un examen plus attentif des pics 110 de diffraction et leur superposition montre un élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles. Ce résultat est illustré par les courbes d'évolution du diffractogramme du pic 110 du $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$; $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$; $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ broyés pendant 7 et 14 heures (**Figure III .c et d**).

Nous avons affiné les paramètres cristallins a de FeAl (cubique centrée) pour tous les échantillons ; les résultats sont reportés sur le tableau I a et b ; l'affinement porte sur les pics de diffraction les mieux définis.

Tableau III.2 : Le paramètre de Maille (a) des poudres nanostructurées FeAl

Alliage	t (h)	a (nm)	Alliage	t (h)	a (nm)
$\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$	7	2.9080	$\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$	14	2.9131
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$	7	2.8968	$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$	14	2.9030
$\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$	7	2.8956	$\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$		

Le paramètre cristallin de FeAl augmente pour le même temps de broyage passant de 2,8956 Å pour Fe₈₀Al₂₀ à 2,9080 Å pour Fe₅₀Al₅₀, broyés pendant 7heures et de 2,9030 Å pour Fe₆₅Al₃₅ à 2,9131 Å pour Fe₅₀Al₅₀, broyés pendant 14heures. Le paramètre de maille de FeAl augmente au fur et à mesure que la teneur en aluminium augmente jusqu'à la composition stoechiométrique, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [41,43]. Cette augmentation est probablement liée à la diffusion des atomes de l'aluminium dans le réseau du fer. Les résultats sont reportés dans le *tableau IV .1* et montés sur la *figure III.e*.

La figure III.f donne les paramètres de maille en fonction du temps du broyage. Comme on peut le voir, le paramètre de maille de FeAl augmente aussi avec le temps de broyage passe de 2.9080 Å à 2.9131 Å pour Fe₅₀Al₅₀ et de 2.8968 Å à 2.9030 Å pour Fe₆₅Al₃₅. Cette augmentation est probablement liée à la distorsion du réseau cristallin engendrée par les déformations plastique et les défauts d'empilement introduits par le broyage. Les différences de la valeur du paramètre cristallin (a) entre chaque échantillon sont probablement aussi liées à la concentration d'Al.

On constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage. Une analyse minutieuse des raies montre une diminution progressive de l'intensité des différentes raies illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées (*figure III a et b et les figures III .g et h*).

Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic 110 sur les *figures III .g et h*. La superposition des raies montre un élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques (et du paramètre de maille) lorsque le temps de broyage augmente

Ces deux effets sont attribués à la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformation à l'intérieur des domaines de diffraction cohérente, ces phénomènes sont dus au micro forgeage plastique, aux dislocations et leurs champs de contraintes associés, ainsi qu'au différents types de défauts introduits durant le processus de broyage suite au chocs répétés bille _poudre_bille_poudre_poudre paroi de la jarre.

Les expériences de diffraction permettent également, à partir de la largeur à mi hauteur des pics de Bragg, de déterminer une taille de grain moyenne. On a déterminé, à l'aide de la méthode de Scherrer (cf. paragraphe X). La taille de grain moyenne de la phase CC augmente quand la concentration de Al augmente (et inversement le fer diminue) pour les alliages $Fe_{50}Al_{50}$ et $Fe_{65}Al_{35}$ (voir le tableau III.2 et la figure III.i) Un tel comportement peut être due à l'introduction de l'aluminium dans la maille du fer, et cela prouve aussi que la nanostructure du composé final est très dépendante de sa composition chimique.

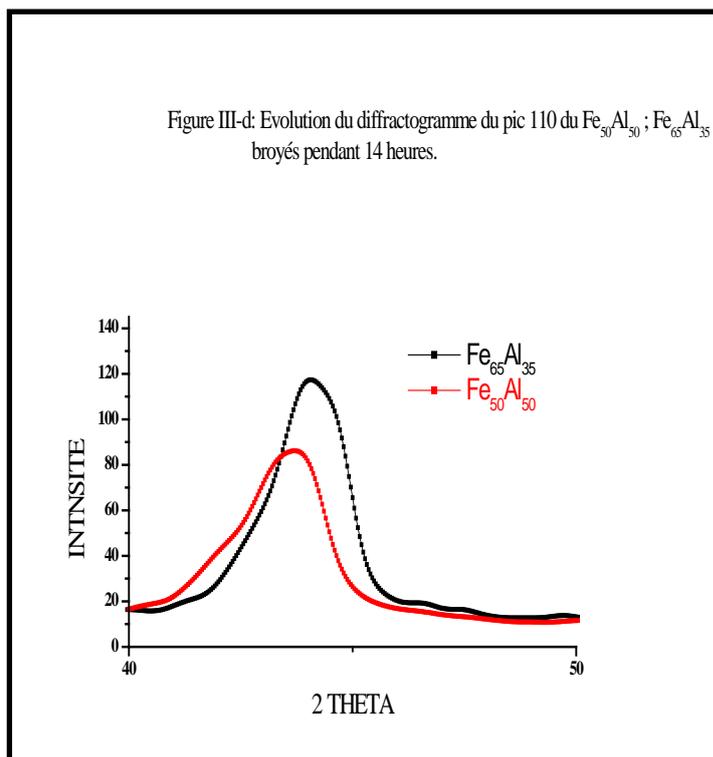
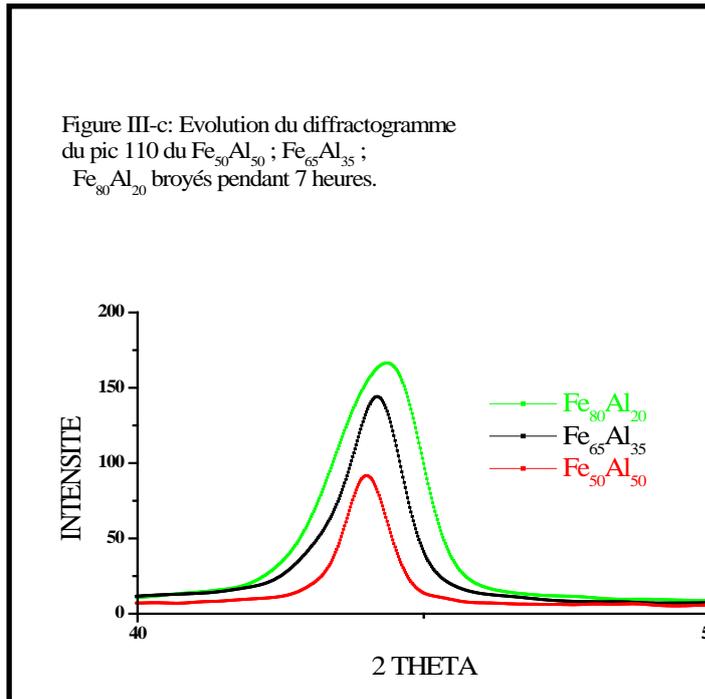
L'élargissement des raies de diffraction est provoqué par la réduction de la taille de cristallite et par la déformation de maille illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées. En effet, la taille de grain moyenne, estimée par la formule de Scherrer à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction X (donc en négligeant les microdéformations), diminue avec le temps de broyage, à vitesse constante (300tr/min) : la taille de grain moyenne $\langle D \rangle$, est de l'ordre de 90.99 nm après 7 h de broyage, 39.5 nm après 14 h pour l'alliage $Fe_{50}Al_{50}$ et finalement environ 65.4 nm pour 7 h, 40.34 nm après 14 h de broyage pour $Fe_{65}Al_{35}$. Les valeurs des tailles de grains moyennes sont reportées dans le tableau III.2 et montrées dans la figure III. k

Tableau III.3 : La taille de grain moyenne $\langle D \rangle$.

Alliage	t (h)	$\langle D \rangle$ (nm)	Alliage	T (h)	$\langle D \rangle$ (nm)
$Fe_{50}Al_{50}$	7	90.99	$Fe_{50}Al_{50}$	14	39.5
$Fe_{65}Al_{35}$	7	65.4	$Fe_{65}Al_{35}$	14	40.34
$Fe_{80}Al_{20}$	7	62.8	$Fe_{80}Al_{20}$		/

En conclusion cette étude par diffraction de rayons X nous a permis de donner une première description des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées de Fe. Les résultats de diffraction obtenus sur l'échantillon de FeAl broyé dans les conditions (Température ambiante, 300tr/min) ont permis de montrer, d'une part, la formation des alliages $Fe_{1-x}Al_x$ ($x=20, 35, 50$), ainsi que la présence des pics de faible

intensité autour de 38° de l'aluminium ainsi du pic de fer autour de 98° est synonyme d'une faible présence de ces deux éléments. La taille des cristallites, est sensible aux variations des conditions de broyage : elle augmente légèrement avec la teneur en aluminium, mais diminue lorsque le temps de broyage augmente pour le même alliage.



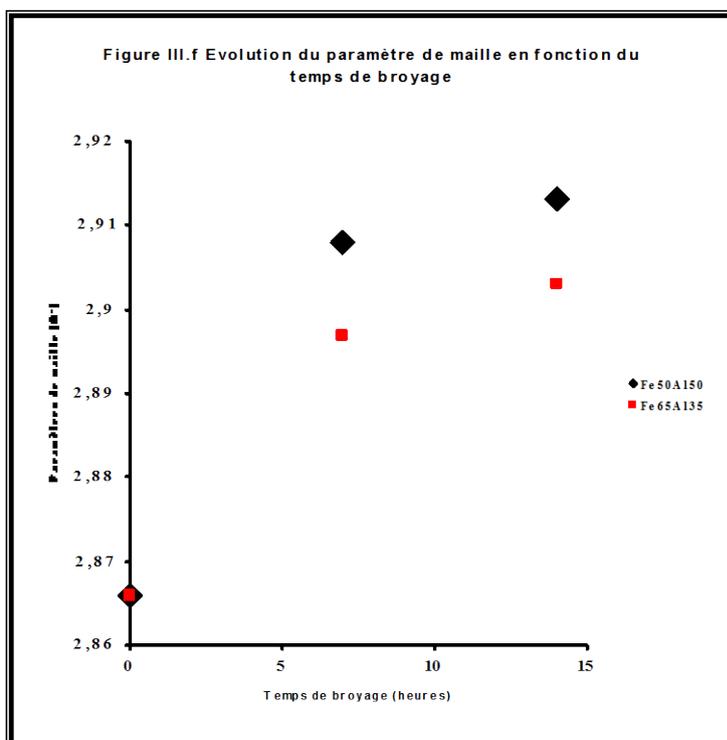
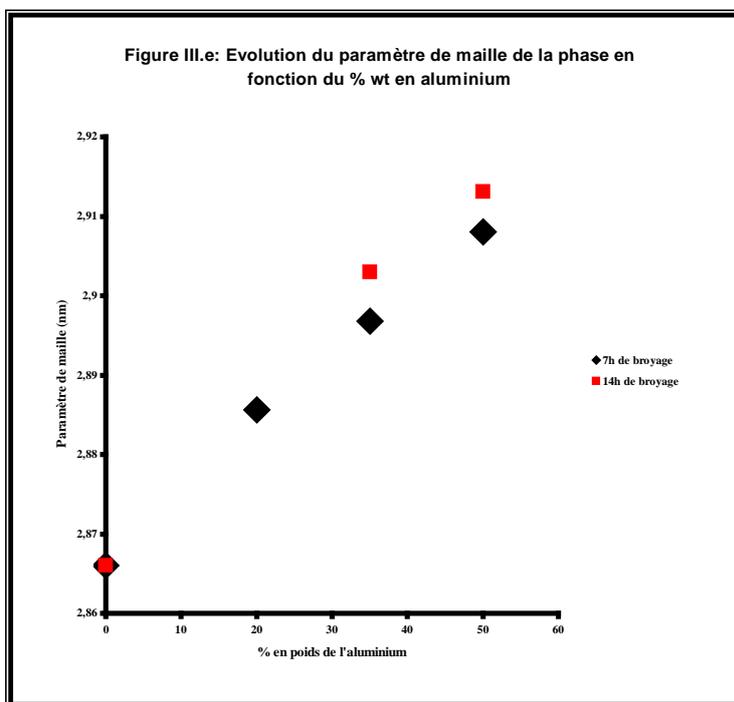


Figure III.g: Evolution du diffractogramme du pic 110 du $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ en fonction du temps de broyage: 7h et 14h

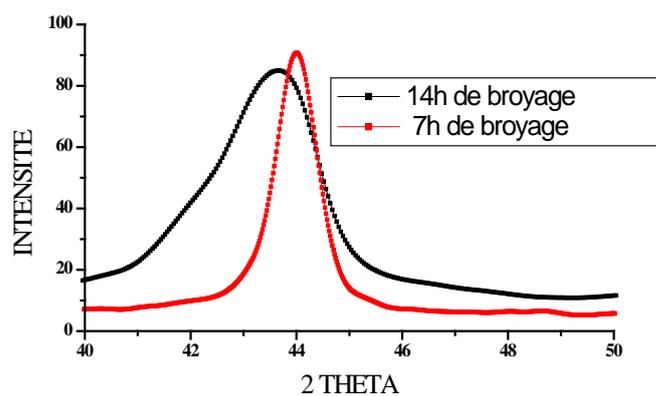
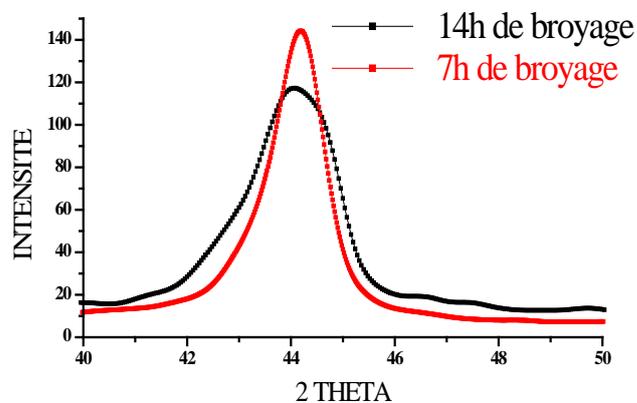
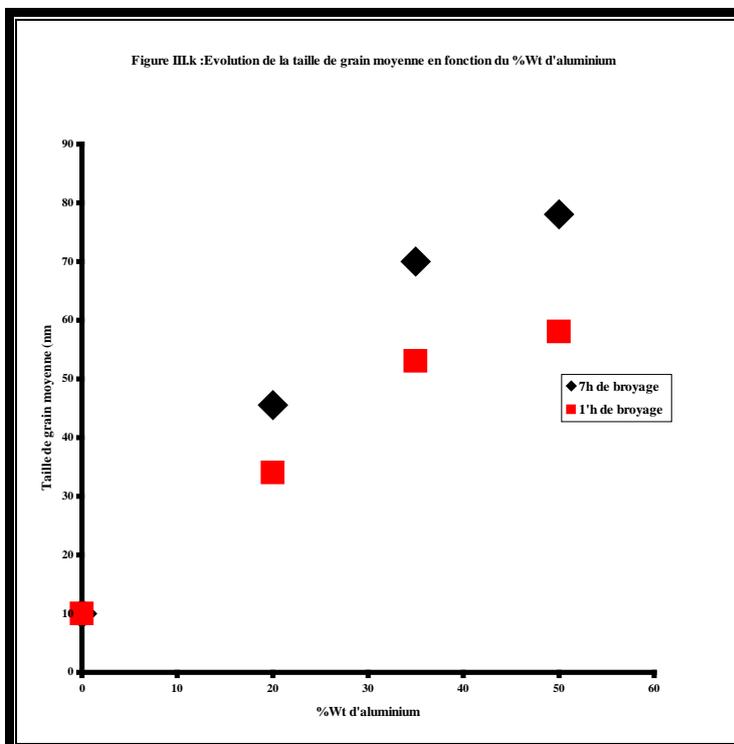
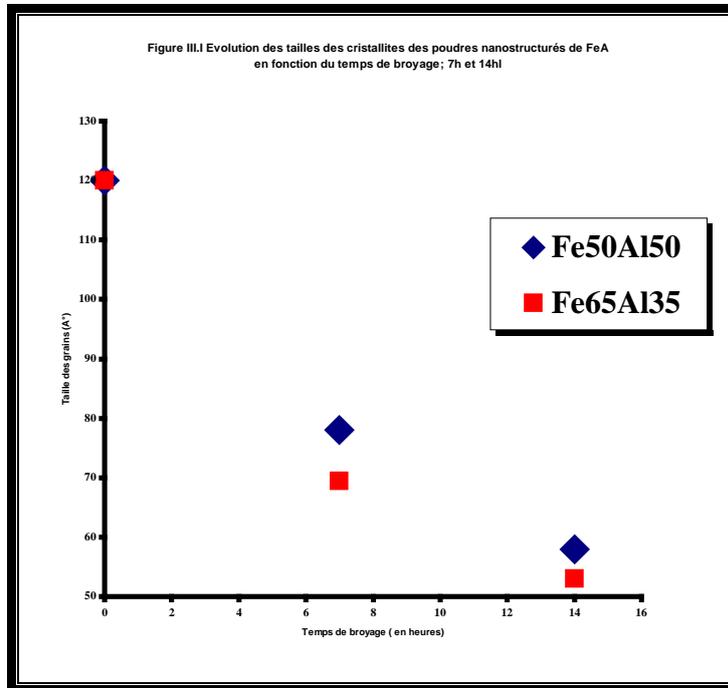
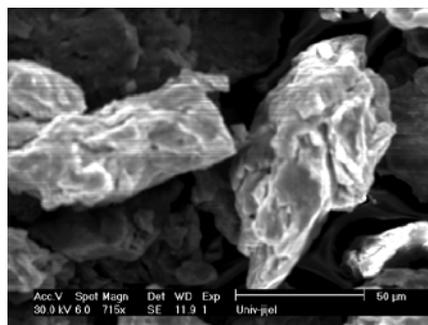
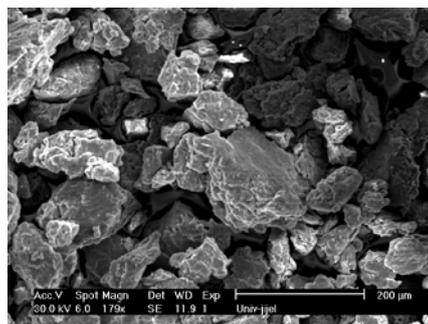
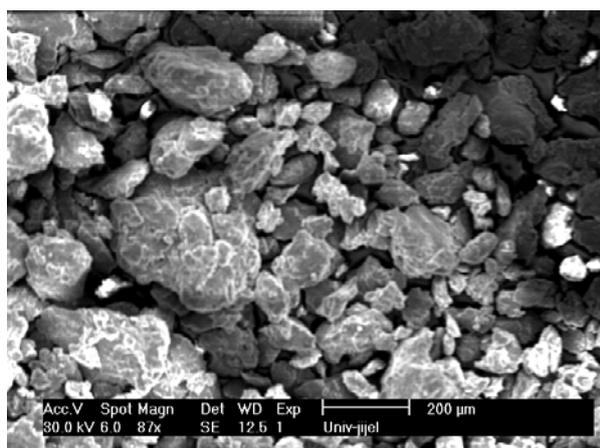
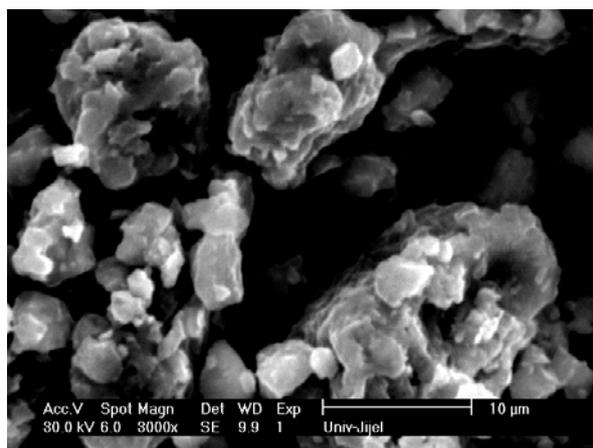
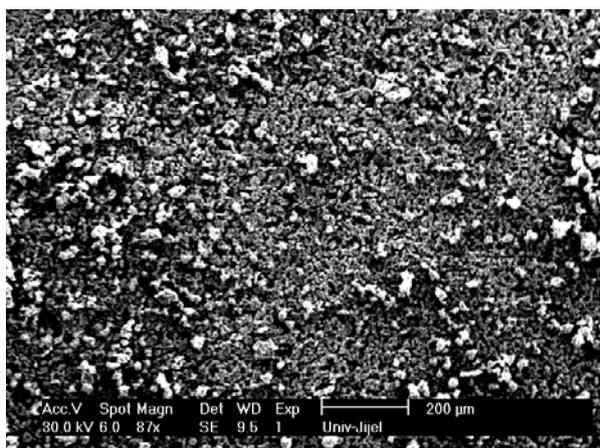


Figure III.h: Evolution du diffractogramme du pic 110 du $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ en fonction du temps de broyage : 7h et 14h

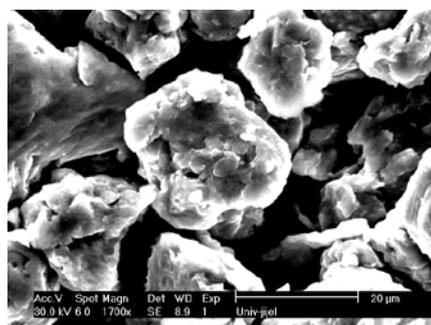
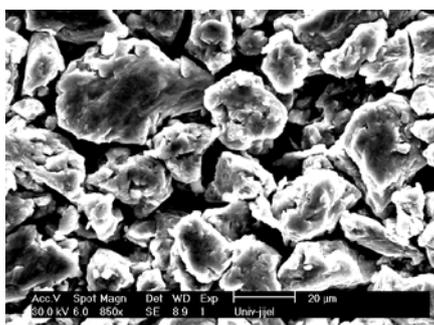
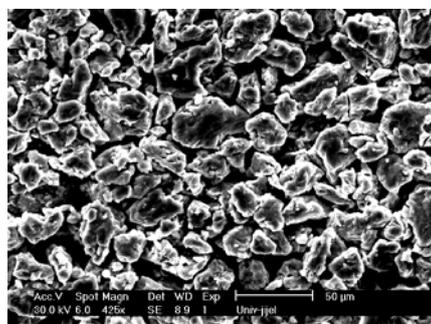
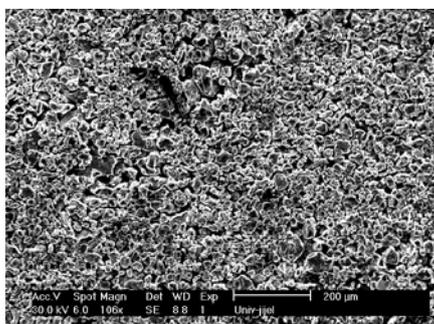




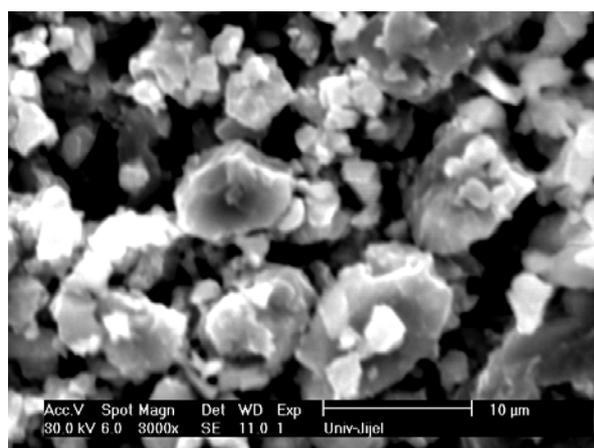
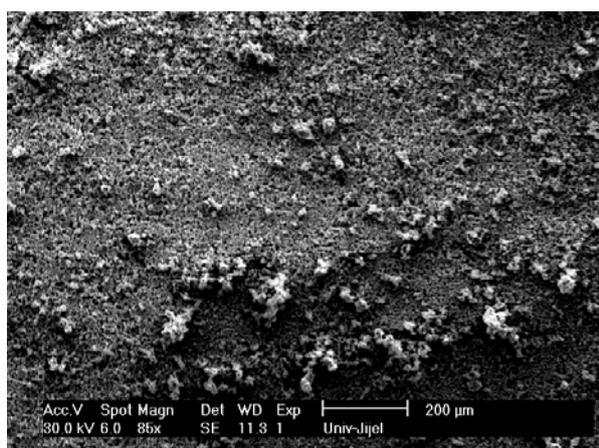
III.3.Résultats et discussions MEB:

MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $Fe_{50}Al_{50}$ (7 HEURES DE BROYAGE)MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $Fe_{50}Al_{50}$ (14 HEURES DE BROYAGE)

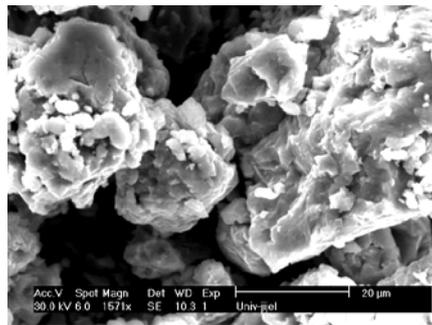
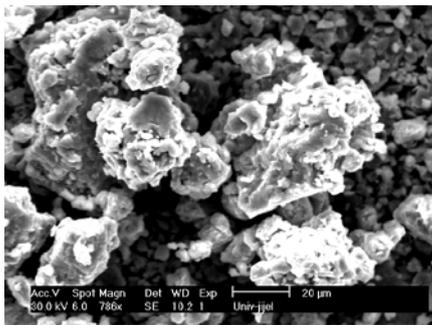
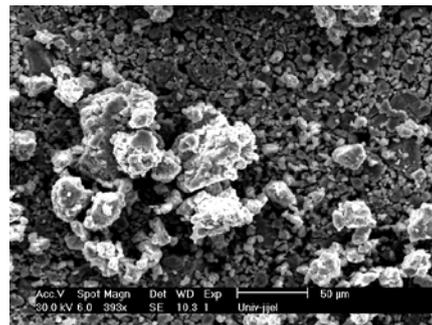
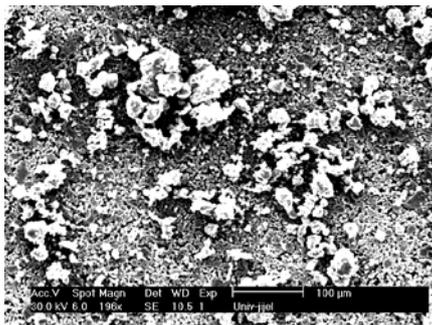
MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $Fe_{65}Al_{35}$ (7 HEURES DE BROYAGE)



MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $Fe_{65}Al_{35}$ (14 HEURES DE BROYAGE)



MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON Fe₈₀ Al₂₀(7Heures de broyage)



III.3.1.Observation des grains :

La microscopie électronique a balayage est utilisée pour suivre l'évolution de la morphologie des particules de poudre. Pendant la mécanosynthèse, les grains observés ne possèdent pas la même taille avec des formes non homogènes. La structure lamellaire est classiquement obtenue lors du broyage des éléments ductiles, et puisque l'Al est plus ductile que le fer, donc on s'attend à cette structure au fur et à mesure que la concentration d'Al augmente ce qui est constaté dans notre cas après 7 de broyage avec l'échantillon contenant 50% et 65% d'Al, la structure lamellaire peut être attribuée à l'interdiffusion des éléments purs ainsi qu'au pourcentage assez important d'Al connu par sa structure ductile.

La formation d'agrégats observés dans tous les échantillons étudiés est due à l'augmentation de la température locale qui a favorisé le soudage. La présence d'agglomérats de fines et de grosses particules est due à la coexistence des phénomènes de fracture et de soudage avec une distribution non homogène de la taille et de la forme ce qui indique que la balance entre fracture et soudage n'est pas obtenue.

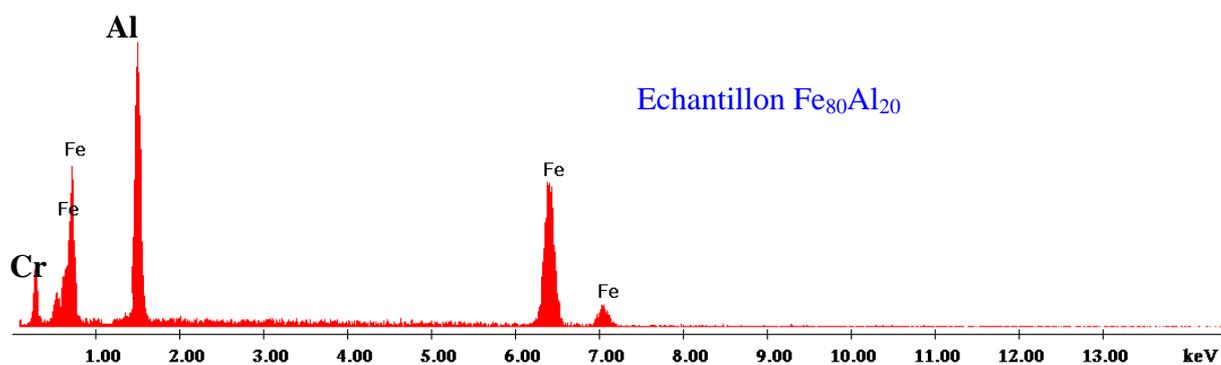
Composition du mélange	Taille des cristallites après 7 Heures de broyage (μm)	Taille des cristallites après 14 Heures de broyage (μm)
Fe 50%-Al 50%	92.14	42.6
Fe 65 %-Al 35 %	67.46	36.7
Fe 80%-Al 20%	65.08	-

Tableau III.4 : Tableau des valeurs de la taille des cristallites calculées à partir du MEB

Pendant les premières sept heures de broyage c'est l'augmentation de la taille des particules, favorisée par le soudage à froid car les particules de poudre sont relativement tendues. Sur le tableau précédent on remarque que la taille des grains augmente au fur et à mesure que le pourcentage en aluminium augmente, mais l'augmentation du temps de broyage a favorisé la diminution de leur tailles, et il est accompagné par la compétition entre effets répétés de fracture et de soudage, le phénomène de fracture entraîne la création de nouvelles surfaces permettant aux particules de poudre de se souder entre elles.

On remarque aussi que ces valeurs sont proches des valeurs des tailles des grains déduites par DRX à partir de la formule de Scherrer.

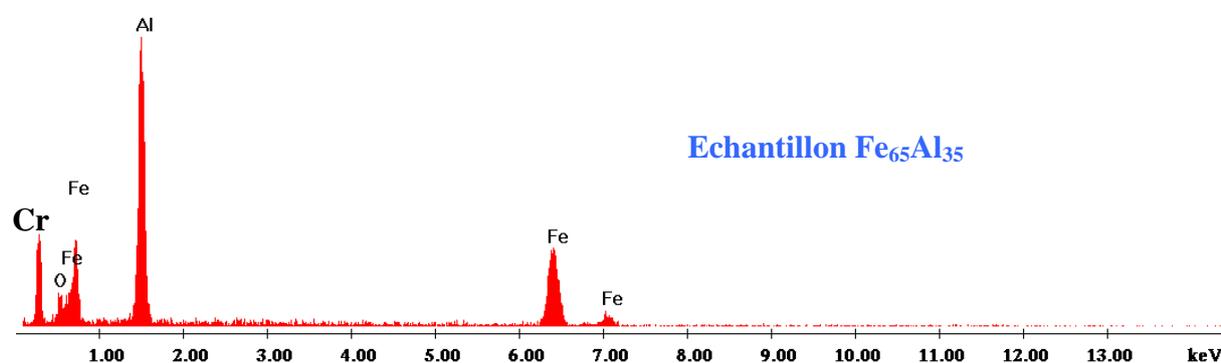
III.3.2. Analyse EDS (microscopie électronique à balayage et sonde) :



Sur ce spectre on constate que l'intensité du signal du pic d'aluminium est nettement supérieure à celles des pics du fer et du carbone ; le tableau suivant montre les résultats obtenus par analyse semi-quantitative de cet échantillon :

Eléments	fer	aluminium	Chrome
% atomique	16.36	75.31	8.34

Tableau III.5 : Tableau des valeurs du pourcentage des éléments calculés par EDS.



L'analyse EDS révèle une variété de pics, dont l'aluminium possède la plus grande intensité de signal ; puis on observe aussi les pics du fer et de carbone mais avec une intensité plus faible. On constate aussi le pic de l'oxygène avec une intensité remarquablement faible par rapport aux pics des trois éléments cités précédemment.

Le tableau ci –dessous regroupe les résultats obtenus par analyse semi-quantitative de cet échantillon.

Elément	fer	aluminium	Chrome	oxygène
% atomique	49.82	15.77	32.10	2.31

Tableau III.6 : Tableau des valeurs du pourcentage des éléments calculés par EDS.

CHAPITRE IV**IV.1. oxydation à haute température :**

L'activation thermique influe sur le comportement du métal vis-à-vis de certaines espèces chimiques. Cette influence peut se présenter sous deux formes :

1- Influencer sur les mécanismes au-delà de certaines températures ce qui va donner naissance à des phases stables considérées comme déformables du point de vue de la corrosion.

2- accroître la vitesse de la réaction si celle-ci est activée thermiquement alors qu'elle est lente à température ordinaire.

IV .2. formation d'oxyde à haute température:

La formation d'oxyde commence par l'adsorption d' O_2 à la surface du métal, un processus qui dépend du matériau et son état métallurgique (orientation cristalline des grains de surface, défauts de surface.....).

Cette adsorption est suivie de l'apparition des anions O^{2-} et des cations métalliques, puis des germes d'oxyde métallique qui apparaissent à la surface du métal ; ces germes vont se croître et former un film mince d'oxyde protecteur [45]. La nature du film mince d'oxyde va influencer sur la migration des anions et des cations, autrement dit l'influence d'un champ électrique dû à l'accumulation de charges positives et de charges négatives de part et d'autre du film si le film d'oxyde est très mince. Si son épaisseur est trop importante ; c'est le gradient de potentiel chimique qui influencera le transport des matières.

La différence de vitesse de migration entre les anions et les cations décidera sur la direction de croissance du film, elle sera vers l'extérieur si la vitesse de migration des cations métalliques est plus rapide, et vis-versal si la vitesse des anions est plus importante.

IV.3. L'influences des oxydes sur les propriétés des matériaux :

La formation d'oxyde à la surface d'un matériau peut influencer les propriétés anticorrosion de ce dernier. La surface interne metal-oxyde peut être endommagée par l'existence de certaines impuretés comme le soufre, un risque qu'on peut éviter en ajoutant des terres rares (yttrium, cérium ...etc). La formation des sulfures de terres rares rendra la ségrégation du soufre à l'interface metal-oxyde impossible.

L'apparition des fissures longitudinales puis des décollements dans la couche d'oxyde est le résultat direct des porosités qui apparaissent à l'interface métal-oxyde lorsque la couche d'oxyde se forme à l'extérieur.

La valeur du rapport RPB entre le volume molaire de l'oxyde et celui du substrat donnera une idée sur les contraintes qui se présentent entre le métal et son oxyde [46].

Si $RPB > 1$: apparition des contraintes de compression dans l'oxyde.

Si $RPB < 1$: pas de continuité dans la couche d'oxyde.

Ce pendant ce coefficient ne reflète pas une mesure directe des contraintes résiduelles qui apparaissent dans les couches d'oxyde formées lors de la corrosion, donc on doit se référer au rayon X qui peut le permettre. D'autres facteurs peuvent influencer la décohésion de l'oxyde comme la composition des joints, et taille des grains.

IV .4.Les lois cinétiques :

IV.4.1.Principe:

La formation d'oxyde est caractérisée par sa vitesse. L'évolution des surfaces est déterminée à partir des dimensions physiques de la couche d'oxyde formée, en occurrence l'épaisseur ϵ qui détermine l'avancement de la réaction ce qui permettra d'établir les lois cinétiques qui se présentent sous la forme :

$$\Delta M / S = f (T)$$

tel que ΔM = prise de masse
S= surface et T = temps

La loi cinétique peut être régulière et suit une courbe parabolique ou linéaire, comme elle peut suivre de nombreuses variations brutales, à cause contraintes mécaniques entre le substrat et la couche d'oxyde. Dans cette partie nous citerons seulement les deux premiers cas qui coïncident exactement avec nos conditions de température et nature du métal.

IV.4.1.1. la loi parabolique :

C'est la plus courante dans les phénomènes d'oxydation [45, 44,47]. Dans ce cas la couche d'oxyde est dense, continue et couvre toute la surface du métal. Les défauts ponctuels de cette couche d'oxyde contribuent nettement dans le déplacement d'espèces (cations métalliques et anions du gaz).

On intégrant la loi de Sarrazin [47] on aura :

$$e^2 = 2 K_p t + C$$

Tel que C est la constante d'intégration correspondant à l'épaisseur d'oxyde initial (considérer fréquemment nulle).

K_p est liée aux coefficients de diffusion des espèces contrôlant la vitesse de la réaction dans la couche d'oxyde.

IV.4.1.2. la loi linéaire :

Elle indique la détérioration de l'état de surface du métal, elle est liée à des processus interfaciaux comme l'adsorption du gaz ou des réactions aux interfaces métal-oxyde comme dans le cas de couches d'oxyde poreuses

$$e = k_l T + C$$

Le fer est très actif vis à vis de l' O_2 , il peut former différents composés avec ce dernier selon les conditions opératoires et stoechiométriques dans les quelles ils sont mis tous les deux.

IV.5. Les oxydes du fer :

Les oxydes de fer les plus répandus sont : l'hématite, la wustite, la magnétite ; le diagramme ci-dessous illustre clairement l'affinité du fer en vers l'oxygène.

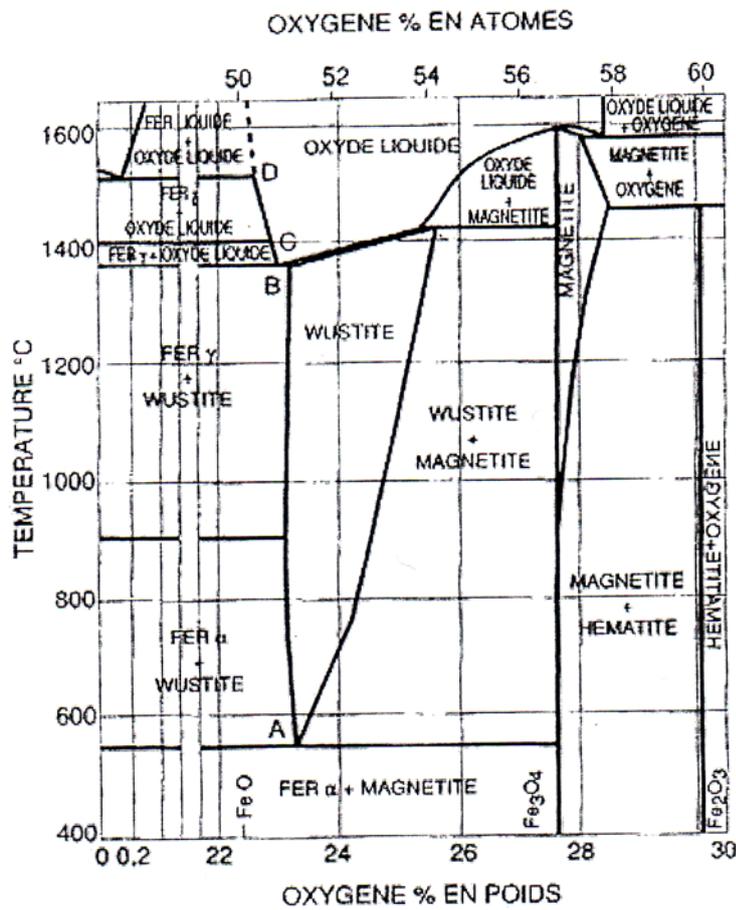
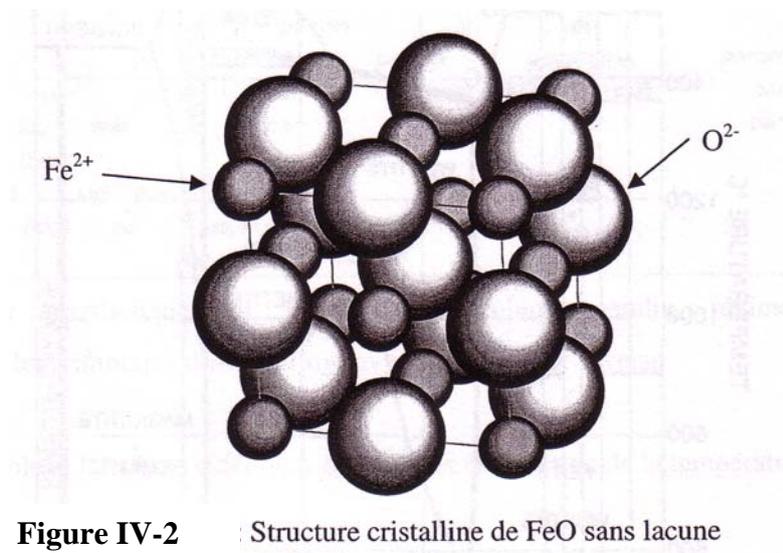


Figure IV-1 : Diagramme binaire fer-oxygène.

IV.5.1. Le protoxyde de fer (la wustite) :

De structure cristalline, la wustite (FeO) présente dans ce cas le degré d'oxydation (+2), et le nombre de lacunes est tellement important (jusqu'à 5%) qu'on le met Fe_{1-x}O , il n'apparaît qu'à température supérieure à 570 °C ; il se dismute pour redonner le fer et la magnétite selon le mécanisme suivant:



IV.5.2. La magnétite (Fe_3O_4) :

Il a une structure spinelle inverse, les cations du fer sont présentés aux degrés d'oxydation (+II) et (+III), avec une structure cristalline à face centrée (CFC) ; il se présente sous forme de cristaux noirs le pourcentage de lacunes en fer est moins important que dans le cas de la wustite [71].

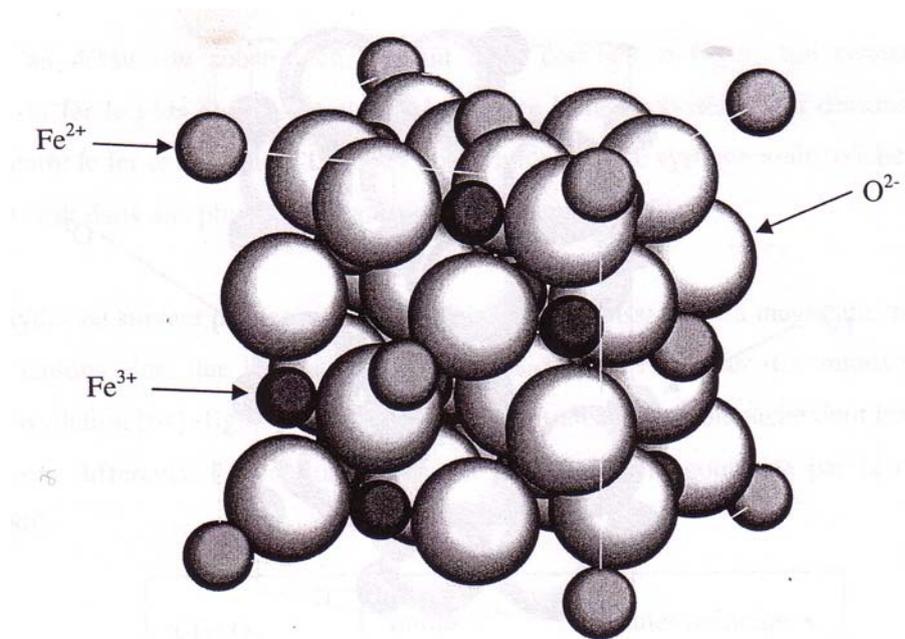


Figure IV-3 : structure cristalline de la magnétite

L'oxyde du fer (III) se présente sous différentes structures parmi les quelles on cite :

1) L'hématite (α Fe_2O_3): obtenu à des fortes températures d'oxydation, il existe à l'état naturel sous forme d'aiguilles de maille rhomboédrique.

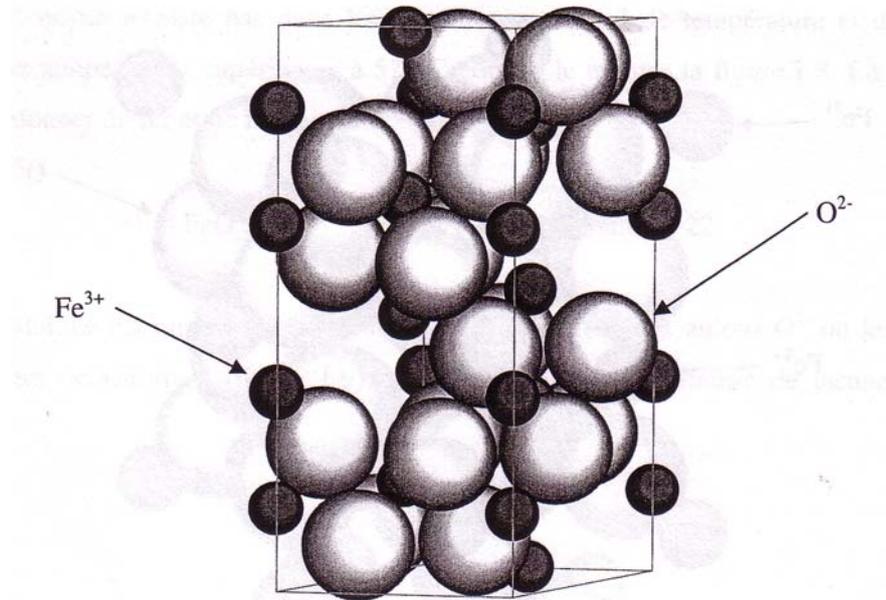


Figure IV-4 : Structure cristalline de l'hématite α - Fe_2O_3

2) La maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$):

De structure quadratique, il est obtenu par oxydation de la magnétite entre 200° C et 400°C ou l'oxydation du fer à température ambiante [48,49].

IV.6. Formation des films d'oxydes de fer :

Pour des températures $>570^\circ\text{C}$, c'est la wustite qui apparaît et représente 95% de la couche. Elle croit par diffusion des cations vers l'extérieure ; la magnétite se place en dessous de la précédente, et elle occupe 4% de l'épaisseur totale.

Tandis que l'hématite se forme directement au contact de l'atmosphère oxydante et représente le reste de la couche d'oxyde [45, 47,48].

A travers cette superposition de couche d'oxyde, apparaît une véritable compétition notamment entre la couche de magnétite et la wustite qui croit au dépend de sa précédente à leur interface commune, donc Fe_3O_4 se réduit en Fe_{1-x}O .

La cinétique globale d'oxydation suit une loi parabolique sauf si la pression d'oxygène est de 0.04 pascal, la cinétique suivra une loi linéaire, ce cas a été étudié par Buscail et Courty.

IV.7. Résultats et discussions :

Afin de constater de près l'influence de la température sur la poudre de l'alliage Fe-Al, on a procédé à l'oxydation haute température.

L'étude du comportement à l'oxydation des trois échantillons préparés par mecano-synthèse a été réalisée grâce à un four (Nabertherm) au niveau du laboratoire de la chimie physique d'environnement de l'université de Annaba, ce four peut atteindre des températures de 3000°C. Nous avons choisis les températures de : 700°, 900°C, et 1000°C, et cela pour bien suivre le début d'oxydation prévu selon la littérature dans cette fourchette de température. Chaque échantillon subit une série de pesée avant et après l'introduction dans le four, sans oublier bien sûr de le laisser se refroidir à chaque sortie du four. La durée de séjour dans le four s'étale entre 1 heure, 2 heures, 4 heures, 8 heures, 16 heures, 20 heures, et 24 heures. Les valeurs pondérales obtenues seront utilisées afin de tracer les courbes cinétiques d'oxydation ($\Delta M/S$) en fonction du temps pour chaque échantillon aux différentes températures.

IV.7. 1. Les cinétiques:

Les échantillons étudiés ont été portés à trois températures différentes (700, 900 et 1000°C) pendant 24 heures d'oxydation. Les figures IV.5 (a, b, c, d, e, f) représentent respectivement les résultats obtenus pour les trois échantillons étudiés.

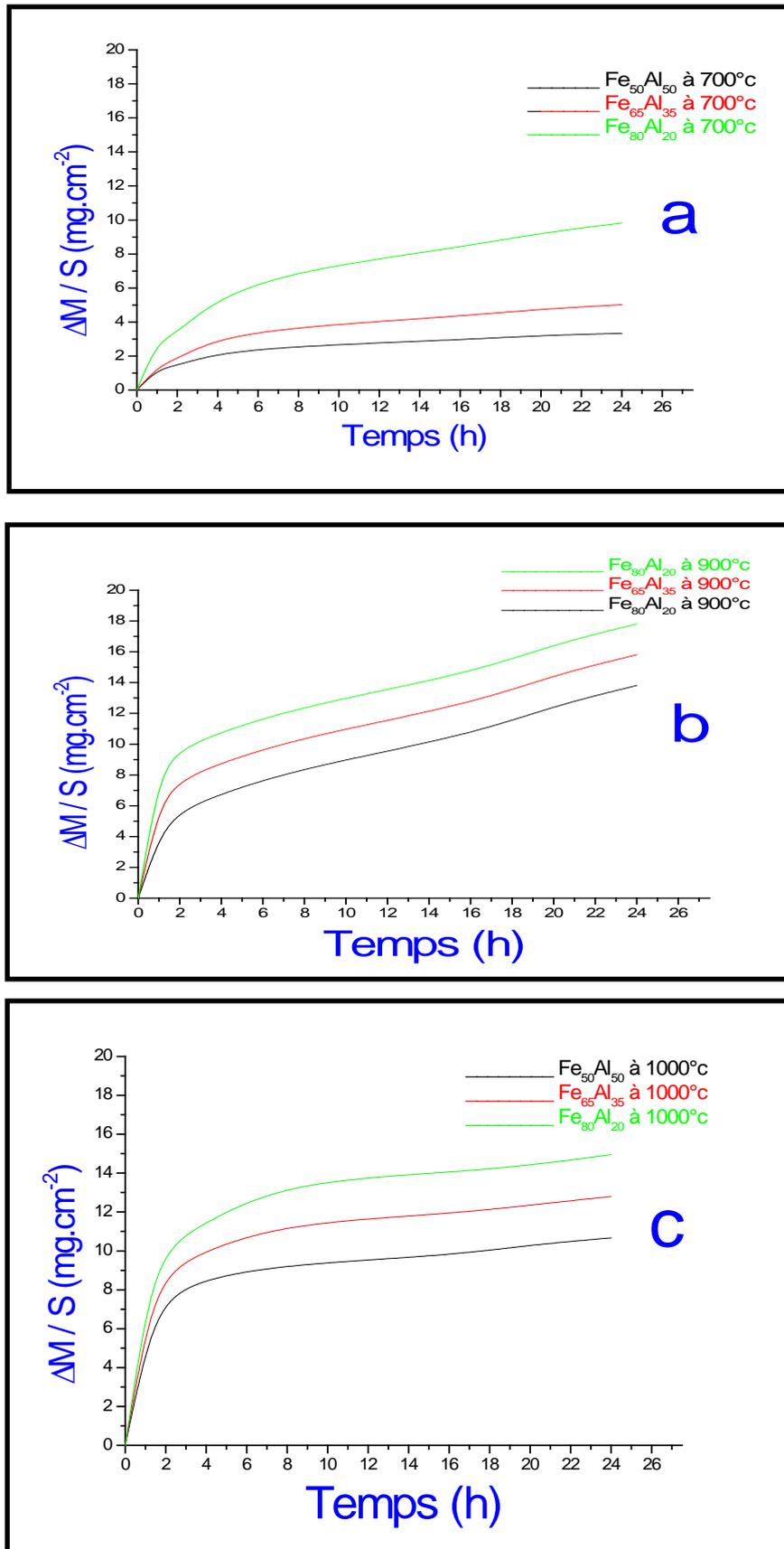


Figure IV.5 (a, b, c) : Courbes d'oxydation des différents échantillons à 700°, 900, et 1000°C

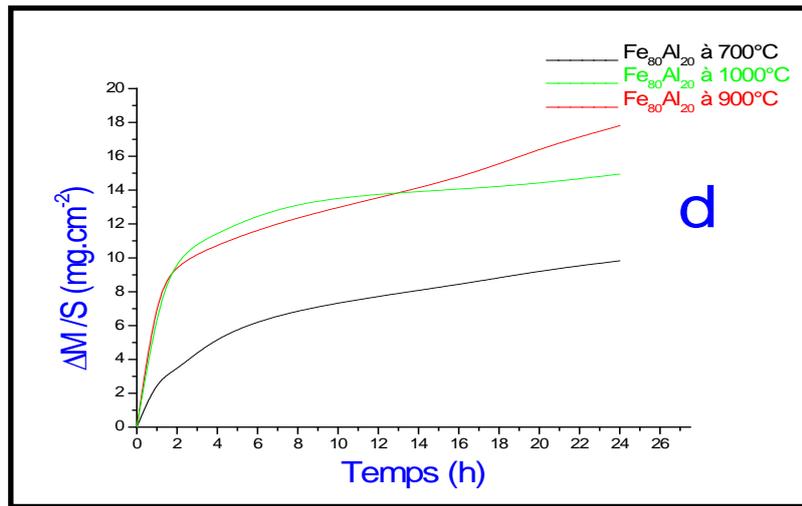


Figure IV.5.d : Courbes d'oxydation de Fe₈₀Al₂₀ à différentes températures

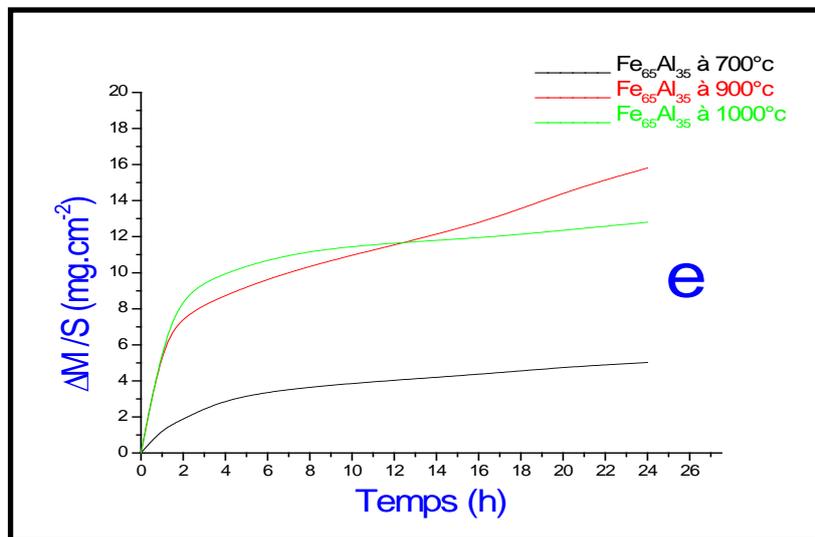


Figure IV.5.e : Courbes d'oxydation de Fe₆₅Al₃₅ à différentes températures

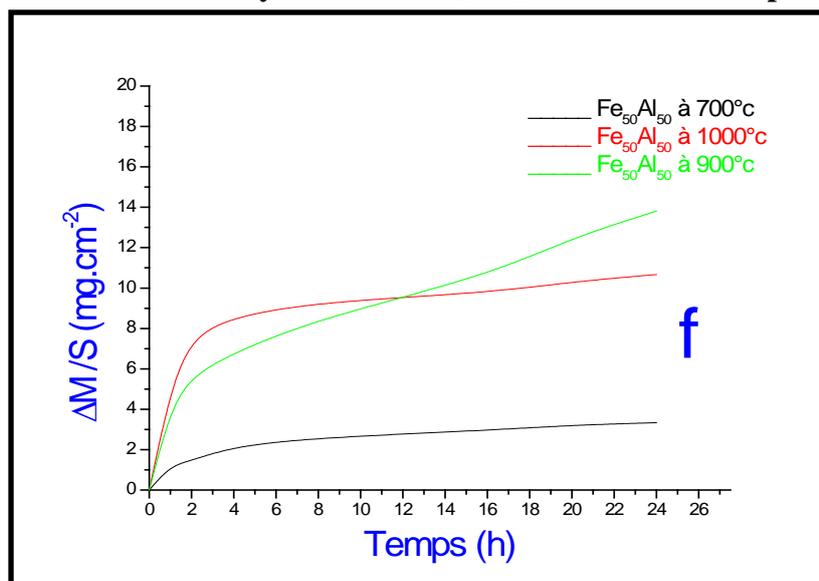


Figure IV.5.f : Courbes d'oxydation de Fe₅₀Al₅₀ à différentes températures

L'exploitation des enregistrements effectués à 700°C, 900°C et 1000°C révèle les conclusions suivantes :

- Les courbes cinétiques d'oxydation ont une allure presque parabolique pour les trois températures.
- Pour les deux températures de 700°C et 900°C, la prise de masse augmente avec la croissance de la température d'essai. Un phénomène qui n'est pas observé pour la température de 1000°C où on remarque une brusque diminution de la prise de masse après 14 heures d'oxydation, cela est dû à la formation de l'alumine α engendré par le passage de l'alumine θ vers l'alumine α dans la fourchette de température 900°C.
- Ces enregistrements nous permettent aussi de constater que l'accroissement de masse à température d'essai identique est inférieur à celui des poudres de fer. Ce qui signifie que l'ajout de l'aluminium ralentit la formation de la couche d'oxyde.
- A des températures d'essai identiques, la prise de masse observée sur les échantillons après vingt quatre heures d'oxydation varie inversement à la teneur en aluminium.
- Pour la température de 1000°C, les courbes cinétiques d'oxydation renferment deux stades différents :

Un premier stade d'oxydation dénoté stade I durant lequel le taux d'oxydation est sensiblement rapide pendant les premières heures, cette croissance est probablement due à la formation de l'alumine θ métastable de transition.

Un deuxième stade d'oxydation dénoté stade II, pendant lequel le taux d'oxydation diminue jusqu'à une constante plus lente. Cette diminution est due probablement à la formation de l'alumine α plus stable.

IV.7. 2. Transformés :

Les figures IV.6, IV.7, IV.8 donnent les courbes transformées correspondantes $(\Delta M/S)^2$. Ces courbes montrent respectivement pour les échantillons Fe₅₀Al₅₀, Fe₆₅Al₃₅, Fe₈₀Al₂₀ oxydés pendant 24 heures à 700°C, 900°C et 1000°C, les deux stades d'oxydation parabolique présents ainsi que les constantes cinétiques Kp_1 et Kp_2 qui ont pu être déterminées par régression linéaire. Pour tous les dépouillements, les coefficients des différentes régressions ont été tous proches de 1. Le tableau----- présente les valeurs des constantes cinétiques que nous avons pu extraire des courbes expérimentales pour chacun des régimes.

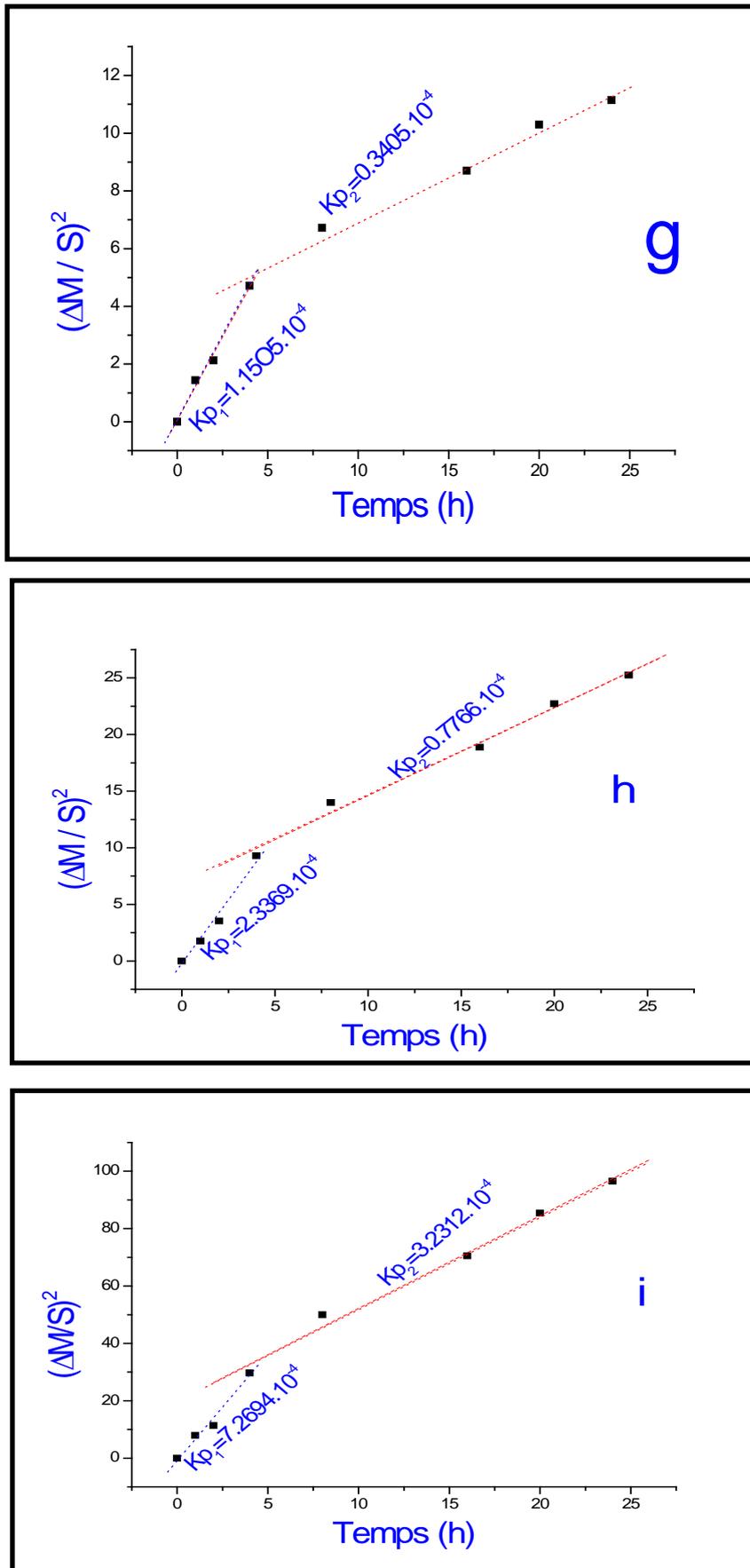


Figure IV.6: Courbe cinétique transformés des poudres oxydées à 700°C

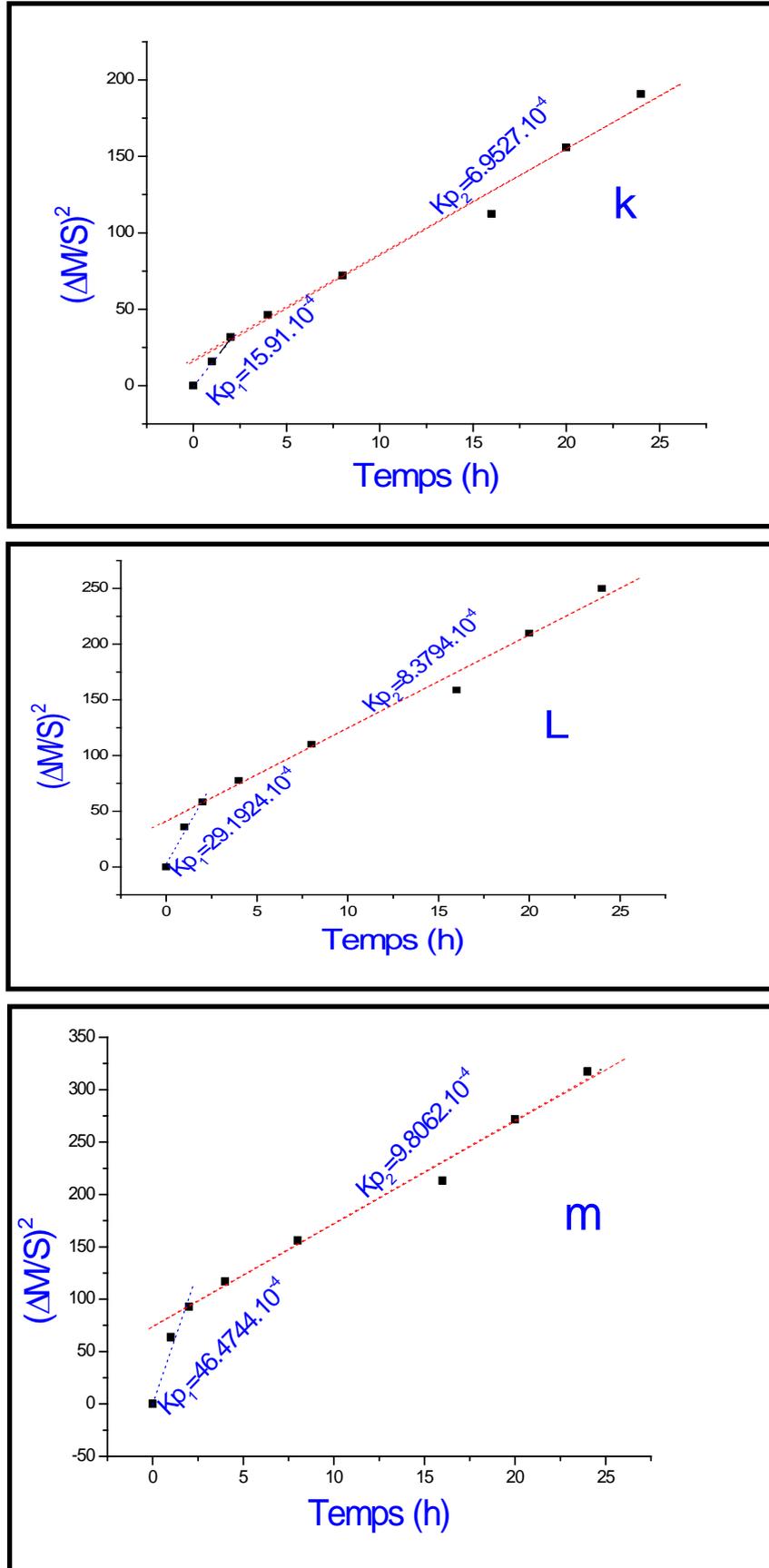


Figure IV.7: Courbe cinétique transformés des poudres oxydées à 900°C

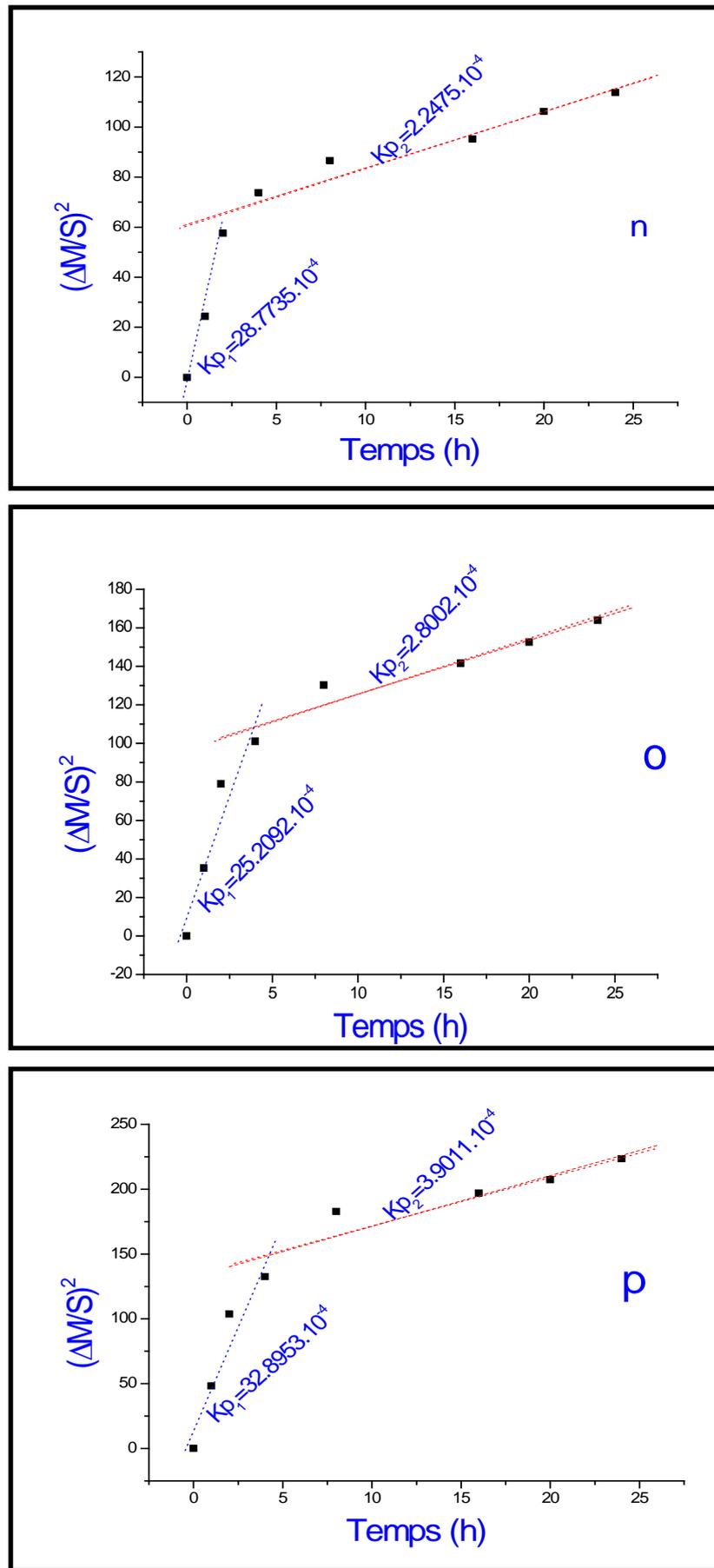


Figure IV.8: Courbe cinétique transformés des poudres oxydées à 1000°C

$\cdot 10^{-4}$ ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^4/\text{s}$)	700°C			900°C			1000°C		
	K _{p1}	K _{p2}	K _{pM}	K _{p1}	K _{p2}	K _{pM}	K _{p1}	K _{p2}	K _{pM}
Fe ₅₀ Al ₅₀	1.1505	0.3405	0.7455	15.91	6.9527	11.4313	28.7735	2.2475	15.5105
Fe ₆₅ Al ₃₅	2.3369	0.7766	1.5567	29.1924	8.3794	18.7859	25.2092	2.8027	14.0059
Fe ₈₀ Al ₂₀	7.2694	3.2312	5.2503	46.4744	9.8062	28.1403	32.8953	3.9011	18.3982

Tableau IV-1: Constantes cinétiques paraboliques pour les deux stades d'oxydation

Le tableau ci-dessus confirme ce qui a été constaté précédemment du point de vue que la valeur de la constante parabolique diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium, et elle a une valeur supérieure au stade (I) qu'au stade (II).

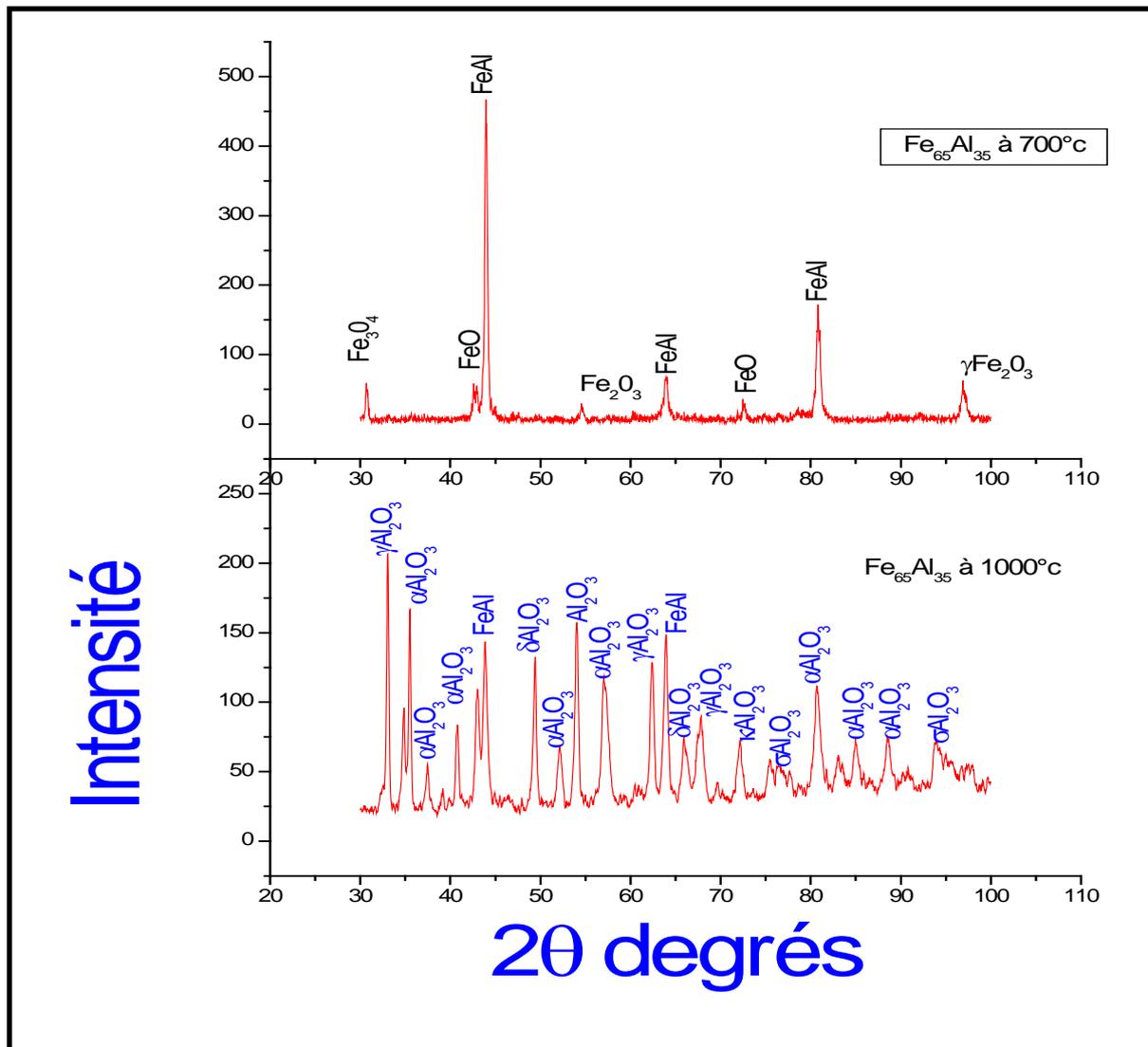


Figure IV.10 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Fe}_{65}\text{-Al}_{35}$ oxydé sous air à 700°C et 1000°C

Les différents diffractogrammes font apparaître une variété d'oxydes, que se soit du fer à 700°C , et d'aluminium à 900°C et 1000°C .

A 1000°C on remarque l'apparition des pics correspondant aux oxydes d'aluminium que se soit : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fiche ASTM n°461212), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fiche ASTM n° 471771), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fiche ASTM n°471308), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fiche ASTM n°461131), et Al_2O_3 (Fiche ASTM n°431484).

Les diffractogrammes des échantillons oxydés à 900°C pendant 24 heures comporte tous les oxydes observés à 1000°C sauf l'alumine (θ), ce qui correspond exactement aux données de la littérature, car à cette température c'est l'alumine (θ Fiche ASTM n°471771) métastable qui apparaît.

Les diffractogrammes à 700°C permet de constater l'existence des pics d'oxydes de fer, en occurrence l'hématite (Fiche ASTM n°060502), la magnétite (Fiche ASTM n°261136), et la wustite (Fiche ASTM n°461312). En plus d'autre forme comme γ Fe₂O₃ (Fiche ASTM n°240081), et β Fe₂O₃ (Fiche ASTM n°390238).

Le pic du composé Fe-Al apparaît dans tous les enregistrements à travers ces trois pics principaux référencés dans les fiches ASTM, cela signifie que la couche d'oxyde formée n'est pas épaisse.

CHAPITRE V

Conclusion générale et perspective :

Dans ce travail nous avons étudié le mélange FeAl élaboré par mecosynthèse dans différentes proportions en aluminium, pendant 7 et 14 heures de broyage. Nous avons utilisé un broyeur planétaire P6, et les poudres ont été manipulées sous atmosphère d'argon. La poudre obtenue est nanométrique, homogène de couleur grise.

La caractérisation structurale a été faite grâce à la diffraction au rayon X, nous avons déterminé les différentes phases formées, le composé FeAl apparaissait en trois pics bien distincts ($2\theta = 44,64$ et 82). L'affinement de ces spectres a permis aussi de calculer la valeur du paramètre de la maille (a).

A travers les résultats trouvés, on constate que le paramètre de la maille (a) augmente avec le pourcentage massique en aluminium jusqu'à la composition stoechiométrique, cela peut être attribué à l'introduction de Al dans le réseau du fer.

Grâce à ces diffractogrammes aussi, on remarque qu'en plus du mélange FeAl formé, il y a toujours les pics des poudres de départ qui persistent. Les figures qui comparent les diagrammes DRX des poudres FeAl broyées aux diagrammes DRX du mélange non broyées montrent une modification de l'intensité et de la forme des pics ainsi qu'un décalage du profil des pics vers les petits angles.

La taille de grain moyenne, estimée par la formule de Scherrer à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction X (donc en négligeant les microdéformations), diminue avec le temps de broyage, à vitesse constante, et elle augmente avec la teneur en aluminium.

L'utilisation du MEB a permis de remarquer que les grains observés possédaient des tailles et des formes différentes. Au début de broyage leur taille augmente, la structure lamellaire est observée après 7 heures de broyage avec les deux échantillons contenant 65 et 50 % d'Al, et elle disparaît avec l'augmentation du temps de broyage.

La formation d'agrégats observés dans tous les échantillons étudiés est due à l'augmentation de la température locale qui a favorisé le soudage. La présence d'agglomérats de fines et de grosses particules est due à la coexistence des phénomènes de fracture et de soudage avec une distribution non homogène de la taille et de la forme ce qui indique que la balance entre fracture et soudage n'est pas obtenue.

L'analyse EDS révèle une variété de pics, dont l'aluminium possède la plus grande intensité de signal, avec l'apparition du pic d'oxygène ; qui peut être due à l'introduction d'une petite quantité d' O_2 au cours des manipulations. Tandis que le pic de chrome est sûrement due au problème de contamination de la jarre utilisée par mon condisciple.

Dans la deuxième partie de ce travail, et afin de constater de près l'influence de la température sur la poudre de l'alliage Fe-Al, on a procédé à l'oxydation haute température. Les échantillons étudiés ont été portés à trois températures différentes (700, 900 et 1000°C)

pendant 24 heures. Les courbes obtenues ont des allures presque parabolique, à 1000°C elles augmentent rapidement pendant les premières heures d'oxydation, puis elles se réfléchissent, cela est dû probablement à la formation de l'alumine α . A 700°C on peut dire que l'oxydation n'a pas encore bien commencée, contrairement à 900°C dont elle augmente avec le temps, ce qui indique la formation de l'alumine θ métastable.

Pour calculer les valeurs des constantes paraboliques on procède à une régression linéaire des courbes cinétiques transformées ($(\Delta m / s)^2$ en fonction du temps) .

Les calculs effectués confirme ce qui a été prévu du point de vu que la valeur de la constante parabolique K_p diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium, et elle à une valeur supérieure au stade (I) qu'au stade (II).

L'analyse structurale par diffraction des rayons X fait apparaître une variété d'oxydes, que se soit du fer à 700, et d'aluminium à 900 et 1000°C, avec apparition toujours du pic FeAl qui témoignera que la couche d'oxyde formé n'est pas épaisse.

L'explication du mécanisme d'oxydation, ainsi que la redéfinition des paramètres d'élaboration (temps, vitesse), sans oublier le calcul de l'épaisseur de la couche d'oxyde formé, serait très intéressant dans un stade futur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Baker I. et Munroe P.R., Mechanical properties of FeAl. *Int. Mat. Rev.*, **42** (5): p. 181-205. (1997).
- [2]. Liu C.T. et Kumar K.S., Ordered intermetallic alloys, Part I : nickel and iron aluminides. *JOM*, **May**:p. 38-44. (1993).
- [3]. Vedula K., FeAl and Fe₃Al, in *Intermetallic Compounds*, Westbrook J.H. et Fleischer R.L., Editors - J.Wiley & Sons Ltd: New York. p. 199-209. (1994).
- [4]. Deevi S.C. et Sikka V.K., Nickel and iron aluminides : an overview on properties, processing and applications. *Intermetallics*, **4**: p. 357-375. (1996).
- [5]. Kruml T., Conforto E., Piccolo B.L., Caillard D. et Martin J.L., From dislocation cores to strength and work-hardening: a study of binary Ni₃Al. *Acta Mat.*, **50** (20): p. 5091-5101. (2002).
- [6]. Stephens J.R. The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I", Boston. M.R.S. Materials Research Society Symposium Proceedings, **39**. p. 381-395. (1984).
- [7]. Duquette D.J., Corrosion of intermetallic compounds, in *Intermetallic Compounds*, Westbrook J.H. et Fleischer R.L., Editors - J. Wiley & Sons Ltd: New York. p. 965-975. (1994).
- [8]. Baccino R., Filippo D.S., Moret F., Lefort A. et Webb G. Properties and applications of a high specific stiffness mechanically alloyed iron aluminide grade in "PM94, Powder Metallurgy World Congress", Paris. Editions de Physique, Les Ulis. **Vol. II**. p. 1239-1242. (1994).
- [9]. Jiao S., Bird N., Hirsch P.B. et Taylor G., Yield stress anomalies in single crystals of Ti-54.5at.%Al I. Overview and < 011] superdislocation slip. *Phil. Mag. A*, **78** (3): p. 777-802. (1998).
- [10]. Stoloff N.S. et Davies R.G., The plastic deformation of ordered FeCo and Fe₃Al alloys. *Acta Met.*, **12**: p. 473-485. (1964).
- [11]. Kratochvíl P., Kopecek J. et Pesicka J., Order of Fe₃Al alloys and their yield stress. *Mat. Sci. Eng. A*, **234-236**: p. 142-144. (2001).
- [12]. Carleton R., George E.P. et Zee R.H., Effects of deviations from stoichiometry on the strength anomaly and fracture behavior of B-doped FeAl. *Intermetallics*, **3** (6): p. 433-441. (1995).

- [13]. Morris D.G. et Morris M.A., Dislocation processes leading to the stress anomaly in B2-type Fe-40%.
- [14]. Calonne O., Fraczkiewicz A. et Louchet F., Yield strength anomaly in B2-ordered FeAl alloys : role of boron. *Scripta Mat.*, **43**: p. 69-75. (2000).
- [15]. Morris D.G., Chao J., Oca C.G. et Muñoz-Morris M.A., Obtaining good ductility in an FeAl intermetallic. *Mat. Sci. Eng. A*, **339** (1-2): p. 232-240. (2003).
- [16]. Fraczkiewicz A., Gay A.-S. et Biscondi M., On the boron effect in FeAl (B2) intermetallics alloys. *Mat. Sci. Eng. A*, **A258**: p. 108-114. (1998).
- [17]. White C.L., Padgett R.A. et Liu C.T., Surface and grain boundary segregation in relation to intergranular fracture: Boron and sulfur in Ni₃Al. *Scripta Met.*, **18** (12): p. 1417-1420. (1984).
- [18]. George E.P., White C.L. et Horton J.A., Grain boundary cohesion and fracture in ordered intermetallics. *Scripta Metall. Mater.*, **25** (6): p. 1259-1264. (1991).
- [19]. Baker I., Improving the ductility of intermetallic compounds by particle-induced slip homogenization. *Scripta Mat.*, **41** (4): p. 409-414. (1999).
- [20]. Godlewska E., Szczepanik S., Mania R., Krawiarz J. et Koziński S., FeAl materials from intermetallic powders. *Intermetallics*, **11**: p. 207-312. (2003).
- [21]. Sainfort G., Mouturat P., Pépin P., Petit J., Cabane G. et Salesse M., Propriétés mécaniques à chaud des alliages fer-aluminium à forte teneur en aluminium. *Mém. Sci. Rev. Métall.*, **LX** (2): p. 125-134.(1963).
- [22]. Moine P., Cottu J.-P., Caisso J. et Jacquesson R., Limite élastique du FeAl 40%. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **T. 261**: p. 3121-3124. (1965).
- [23]. Rieu J. et Goux C., Etude du durcissement par trempe des alliages ordonnés Fe-Al de type L2o (B2??) *Mém. Sci. Rev. Métall.*, **LXVI** (12): p. 869-880. (1969).
- [24]. Crimp M.A. et Vedula K., Effect of boron on the tensile properties of B2 FeAl. *Mat. Sci.Eng.*, **78**: p.193-200. (1986).
- [25]. F.Charlot , Gaffet ,B.Zeeghmati ,F.Bernard, and J.C.Niepcé, Mechanically activated synthesis by X-Ray diffraction in the Fe-Al system *Mater.Sci.Eng.* 262,(1999),p.279
- [26]. F.Charlot, Elaboration du composé FeAl nanosstructuré, **Thèse Université de Franche-comté : Dijon** (1999).

- [27]. Y.B.Pithawalla^a, M.S.El Shall, S.C.Deevi^b, Synthesis and characterization of nanocrystalline iron aluminide particles, Virginia Commonwealth university (2000).
- [28]. M.Krasnowski, A.Witek, T.Kulik, The FeAl-30%TiC nanocomposite produced by mechanical alloying and hot-pressing consolidation, Warsaw (2002).
- [29]. R.W. Siegel, Encycl. Appl. Phys., Vol 11, Trigg G.L. edit. (1994) 173.
- [30]. R.W. Siegel, Materials Science Forum, Vol. 235-238 (1997) 851.
- [31]. J. Eckert, C.E. Krill III, W.L. Johnson, J. Mater. Res. 7 (1992) 1751
- [32]. M.L. Mandich, W.D. Reents, Atomic and molecular Clusters, ed. E.D. Bernstein, Elsevier (1990) 69.
- [33]. Gleiter, Nanostructured Materials, 6 (1995)3.
- [34]. E.Gaffet, C.Louison, M.Harmelin, F.Faudot, Mater. Sci.Eng. A134 (1992) 1380.
- [35]. J. Fecht, Nanostruct. Mater., 1 (1992)125.
- [36]. M. Davis, B.T. Mc Dermott, C.C.Koch, Metall. Trans., 19A (1988) 2867.
- [37]. Y. Chen, R. Le Hazif, G. Martin, Sol.Stat.Phys., 23 (1992)271.
- [38]. R.B. Schwarz, C.C.Koch, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 146.
- [39]. J. Eckert, L.Schultz, K.Urban, J. Mater. Sci. 76 (1991)44
- [40]. Y. Chen, M.Bibole, R. Le Hazif, G. Martin, Phys. Rev.B 48 (1993)14. [42]H. Bakker, F. Zhou, H. Yang, Mat.Sci.Forum 47 (1994) 179-181.
- [41]. M. Abdellaoui, Transition de phases sous chocs mécaniques : mécanosynthèse du Système magnétique Fe-Al, Métallurgie physique - chimie des matériaux_ Thèse Université de Paris VI: Paris (1994).
- [42]. F. Charlot, Etude et compréhension des réactions auto-entretenues activées mécaniquement. Elaboration du composé FeAl nanostructuré, Thèse Université de Franche-comté: Dijon (1999).
- [43]. F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmati, F. Bernard, and J.C. Niepce, Mechanically activated synthesis by X-Ray diffraction in the Fe Al system. Mater. Sci Eng. A A262, (1999), p. 279
- [44]. J.Bénard et al, L'oxydation des métaux : Processus Fondamentaux, Editions Gauthier-Villars, Paris (1962)

- [45]. P.Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied science Publisher, Angleterre (1988)
- [46]. N.B. Pilling et R.E. Bedworth , J.Inst .Met ,1,529 (1923)
- [47]. P.Sarrazin, A.Galerie et J.Fouletier, Les mécaismes de la corrosion sèche: Une approche cinétique, Les Editions de physique ,Les Ulis,France(2000)
- [48]. J.Paidassi,Le fer dans L'oxydation des métaux :Monographie ,J. Bénard et al ,Editions Gauthier-Villars ,Paris (1964)
- [49]. C.Courty, Thèse de l'université de Bourgogne (1997)