

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



UNIVERSITE AHMED DRAIA -ADRAR-

جامعة أحمد دراية- أدرار

Année / 2020

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme de Master en
Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Thème

*Etude morphologique, microstructurale et
magnétique d'un alliage nanostructuré*

$Ni_{80}Co_{17}Mo_3$

Présenté Par :

Melle. Karima TAYEBI

Melle. Fadhila GASMI

Devant le jury composé de:

Mr. Hamza LAKSACI

Président

MCB

Université Ahmed Draïa-Adrar

Mr. Abdelaziz ARROUSSI

Examinateur

MCB

Université Ahmed Draïa -Adrar

Mr. Billel SMILI

Promoteur

MCB

Université Ahmed Draïa -Adrar

Année Universitaire 2019/2020

REMERCIEMENTS

Nous remercions d'abord le bon *DIEU*, le tout puissant de

nous

Avoir donné la force, la puissance et la volonté pour établir
ce travail.

Tous nos remerciements vont à

Monsieur **SMILI BILLEL** pour ses orientations, ses
efforts

Et son suivi durant la période de

La préparation de notre projet de fin d'étude.

Dédicace

Je remercie ALLAH le tout puissant d'avoir exaucé mon vœu de réaliser ce projet de fin d'études.

Je voudrais dédier le présent travail tout spécialement à mes chers parents «mon père Kaddour et ma mère BAHRAOUI Mebarka » qui m'ont élevé et soutenu tout au long de ma vie.

Je dédie également ce projet à mes chères sœurs : Meriem Fouzia Wahiba Zineb et mes frères Abd arrahmane, Yassine, Younesse, mes petits : ma sœur Ritaj , Anas, Abd almalik et Mariya.

Sans oublier mon cher mari Boughaleb Abd elkader et mon fils bien-aimé Mouad .

Je tiens énormément à remercier mes chers amis (es) et camarades de cette promotion « chimie d'environnement » pour leur encouragements et leur aides.

Sans oublier mes chers amies et copains : fadhila Gasmi Imen kaddouri Fatiha Wahab Halima Nichani et mes amies à la cité : Fatima Malika Zineb Rahma Hadjer et Samira

Enfin, je voudrais dédier cette mémoire à toute personne ayant participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Karima

Dédicace

Cette lettre est dédiée à ce lui qui m'a donné tout ce qui'il possède ,et n'hésite même pas un instant de me soutenir moralement et psychiquement ,jus qu'à ce que je devienne mure et adulte avec l'aide d'allah .

Et le secret de mon succès ,et la lumière de mon chemin mon cher père Abd arrahmane .

La source de la tendresse ,de l'amour ,la loyauté, et la meilleure mère du monde .

A ma mère qu'elle me manque de la voir chaque moment ,ma mère la plus précieuse zohra .

A tous mes frères loyaux qu' me soutiennent dans les moments difficiles je les manque énormément Mohamed Karima Djamila Yuocef Meriem

Abd almalik, mes petites ma sœur.

A tous mes amis qui m'ont accompagné parcours universitaire : Karima Fatiha Imen

Halima Mokhtaria Zoheur

A tous ceux qui m'ont enseigné durant ma vie scolaire.

Fadhila

Résumé :

Des poudres nanocristallines $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ (wt.%) ont été préparées par broyage mécanique à partir des poudres élémentaires de Co et de Ni broyées sous atmosphère d'argon. Nous avons utilisé un broyeur planétaire P7, et les poudres ont été manipulées sous atmosphère d'argon. Le broyage haut énergie a permis d'élaborer, à partir de poudre de fer et nickel purs, des mélanges homogènes et nanostructurés. Les conditions de broyage utilisées, conduisent à la formation de deux phases homogènes après 6h de broyage et cela quel que soit la composition du mélange initial. La microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayon X (DRX) et les mesures magnétiques (VSM) ont été effectuées pour étudier les changements morphologiques, structuraux et les propriétés magnétiques pendant le processus de broyage. Les observations morphologiques ont montré l'existence d'une large distribution de la taille et la forme des particules de poudres broyées avec une augmentation de la taille après 8 h de broyage. Un affinement considérable est achevé pour des temps plus longs. L'analyse par diffraction de rayons X, en fonction du temps de broyage, nous a permis de donner une première description des propriétés structurales des poudres $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ nanostructurées.

Mots clés

Nanomatériaux; Mécanosynthèse; Microscope Electronique à Balayage (MEB); Diffraction des Rayons X (DRX); Magnétomètres à Echantillon Vibrant (VSM).

Nanocrystalline Ni₈₀Co₁₇Mo₃ (wt.%) powder mixtures were prepared by mechanical alloying from elemental Co, Ni and Mo powders in a planetary ball mill under argon atmosphere. We used a P7 planetary mill and the powders were handled under argon. The high energy milling has developed, from pure metals, mixtures and homogeneous nanostructured. The grinding conditions used, lead to the formation of a homogeneous phase after 8 hours of milling and that whatever the composition of the initial mixture. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and magnetic measurements (VSM) were carried out to investigate morphological, structural and magnetic properties changes during the milling process. Morphological observations showed the existence of a wide distribution of the size and shape of the particles of ground powders with an increase in size after 8 h of milling. Considerable refinement is completed for longer times. The analysis by X-ray diffraction, depending on milling time, allowed us to provide a preliminary description of the structural and microstructural properties of nanostructured Ni₈₀Co₁₇Mo₃ powders.

Keywords

Nanomaterials; Mechanochemistry; Scanning Electron Microscopy (SEM); X-ray diffraction (XRD); vibrating-sample magnetometer (VSM).

ملخص

تم تحضير مساحيق نانو كريستاليني Ni₈₀Co₁₇Mo₃ (بالوزن %) عن طريق الطحن الميكانيكي من مساحيق Ni و Co المطحونة تحت ج الأرجون. استخدمنا طاحونة كوكبية P7. وتم التعامل مع المساحيق تحت جو الأرجون. أتاح الطحن عالي الطاقة إمكانية تطوير مخاليط متجانسة وذات بنية نانوية من الحديد النقي ومسحوق النيكل. تؤدي ظروف الطحن المستخدمة إلى تكوين مرحلتين متجانستين بعد 6 ساعات. من الطحن، مهما كانت تركيبة الخليط الأولي تم إجراء المسح المجهر الإلكتروني (SEM) حيود الأشعة السينية (DRX) والقياسات المغناطيسية (VSM) لدراسة تغيرات الخصائص المورفولوجية والهيكلية والمغناطيسية أثناء عملية الطحن. أظهرت الملاحظات المورفولوجية وجود توزيع واسع لحجم وشكل جزيئات البودرة المطحونة مع زيادة الحجم بعد 8 ساعات من الطحن تم إجراء تحسينات كبيرة لفترات أطول. سمح لنا تحليل حيود الأشعة السينية، كدالة لوقت الطحن، بإعطاء وصف أول للخصائص الهيكلية لمساحيق ذات البنية النانوية Ni₈₀Co₁₇Mo₃.

الكلمات الدالة

المواد النانوية. التركيب الميكانيكي. مجهر المسح الإلكتروني (SEM). حيود الأشعة السينية (DRX). عينة الاهتزاز المغناطيسية (VSM).

TABLE DES MATIERES

Remerciement	I
Résumé	II
Abstract	III
Table des matières	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	1

Chapitre I. Les nanomatériaux

I.1. Introduction	3
I.2. Définitions	3
I.2.1. Le nanomètre	3
I.2.1. Les nanomatériaux	4
La composante associée aux grains	5
La composante associée aux joints de grains	5
I.3. Classification des nanomatériaux	7
I.3.1. Les nanostructures 0-D de dimensionnalité nulle (Clusters d'atomes)	9
I.3.2. Les nanostructures 1 D et 2D (Films minces, multicouches)	9
I.3.3. Les nanocapsules	10
I.3.4. Les nanostructures 3D (matériaux nanophasés)	11
I.4. Synthèse des nanomatériaux	13
I.5. Propriétés des nanomatériaux	15
I.5.1. Propriété mécaniques	16
I.5.1.1. Limite d'élasticité et dureté	16
I.5.1.2. Le module d'élasticité	17
I.5.1.3. Super plasticité	18
I.5.2. Propriété électriques	19
I.5.3. Propriété magnétiques	19
I.5.4. Propriétés thermiques	21
I.5.5. Propriétés optiques	21
I.6. Effets des nanomatériaux sur la santé et l'environnement	21
I.6.1. Effets sur la santé	21
I.6.1.1. Par voie respiratoire	22

I.6.1.2. Par ingestion	22
I.6.1.3. A travers la peau	22
I.6.2. Effets sur l'environnement	23
I.7. Domaine d'application des nanomatériaux	23
I.7.1. Environnement	25
I.7.2. Energie	25
I.7.3. Santé	25
I.7.4. Chimie et matériaux	26
I.7.5. Aéronautique et spatial	26
I.8. Elaboration des nanomatériaux	27
I.8.1. Elaboration par voie physique	27
I.8.2. Elaboration par voie chimique	28
I.8.2.1. Réaction en phase vapeur	28
I.8.2.2. Réactions en milieu liquide	28
I.8.2.3. Techniques sol-gel	29
I.8.3. Elaboration par voie mécanique	29
I.9. Le système Ternaire Co-Ni-Mo	29
I.9.1. Propriétés structurales	29
I.9.2. Le nickel	31
I.9.3. Le cobalt	32
I.9.4. Le Molybdène	34
I.9.5. Diagramme d'équilibre du système Ni-Co	34
Références bibliographiques chapitre I	36

Chapitre II. Broyage mécanique à haute énergie

II.1. Introduction	39
II.2. Principe du broyage mécanique	33
II.3. Mécanismes de formation	43
II.3.1. Stade primaire	43
II.3.2. Stade intermédiaire	43
II.3.3. Stade final	43
II.3.4. Stade complet	43
II.4. Type des matériaux soumis au broyage	43
II.4.1. Mélange ductile – ductile	44
II.4.2. Mélange ductile – fragile	44
II.4.3. Mélange fragile – fragile	44

II.5. Différents types de broyeurs	45
II.5.1. Broyeur de type « ATTRITEUR »	45
II.5.2. Broyeur vibratoire (vibrant)	46
II.5.3. Broyeur planétaire	47
II.6. Les paramètres impliqués dans le broyage mécanique	49
II.6.1. Les paramètres contrôlables	49
II.6.1.1. Energie de broyeur	50
II.6.1.2. Rapport masse billes / masse poudre	50
II.6.1.3. Degré de remplissage de la jarre (billes + poudre)	50
II.6.1.4. Temps de broyage	51
II.6.1.5. Broyage continu ou séquentiel	51
II.6.2. Les paramètres non-contrôlables	51
II.6.2.1. La température de broyage	51
II.6.2.2. La contamination	52
II.6.2.3. L'atmosphère de broyage	52
Références bibliographiques chapitre II	53

Chapitre III. Elaboration et Caractérisation des Nanopoudres de $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$

III.1. Introduction	54
III.2. Élaboration des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$	54
III.2.1. Description des poudres initiales	54
III.2.2. Préparation des échantillons	55
III.2.3. Description du broyeur utilisé (Fritsch P7)	57
III.3. Caractérisation des poudres	60
III.3.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	60
III.3.1.1. Principe de la technique	60
III.3.1.2. Taille des cristallites	62
III.3.1.3. Calcul du paramètre de maille	62
III.3.1.4. Effet de taille et microdéformations	62
III.3.1.4.1. Effet de Taille	62
III.3.1.4.2. Effet de distorsion	63
III.3.1.5. Les différentes techniques d'analyse de la microstructure	64
III.3.1.5.1. La méthode de Scherrer	64
III.3.1.5.2. La méthode de Williamson–Hall	64
III.3.1.5.3. La méthode de Halder-Wagner	65

III.3.1.6. Méthodes de calcul de la taille de grain	65
III.3.1.7. Applications de la méthode Rietveld	67
III.3.1.7.1. Quantification sans étalon	67
III.3.1.7.2. Détermination et affinement de structure	67
III.3.1.7.3. Correction des élargissements expérimentaux	68
III.3.1.7.4. Profil instrumental	70
III.3.1.8. Montage expérimental	71
III.3.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	73
III.3.1. Caractérisation par Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)	75
Références bibliographiques chapitre III	77

Chapitre IV. Cinétique de cristallisation du verre métallique Ni_{33.3}Zr_{66.7}

IV.1. Introduction	78
IV.2. Morphologie des particules de poudre	78
IV.3. Analyse de la composition chimique	83
Références bibliographiques chapitre IV	85
Conclusion générale	86

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
	Chapitre I	
Figure I.1	Représentation de l'échelle nanométrique	- 4 -
Figure I.2	Exemples d'objets fabriqués ou présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètre.	- 6 -
Figure I.3	Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase	- 8 -
Figure I.4	Les nanofils	- 10 -
Figure I.5	Représentation d'une nanocapsule	- 10 -
Figure I.6	Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant /objet/ produit considéré [18]	- 12 -
Figure I.7	L'arrangement de matériaux nanostructurés à deux dimensions.	- 13 -
Figure I.8	Les approches «bottom-up» et «top-down».	- 14 -
Figure I.9	Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité de la topologie [19]	- 15 -

Figure I.10	Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu. [31].	- 18 -
Figure I.11	Modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins.	- 20 -
Figure I.12	Mouvement des nanoparticules dans l'organisme humain.	- 23 -
Figure I.13	Diagramme de phase du Nickel pur [44]	- 32 -
Figure I.14	Diagramme de phase du cobalt pur [45]	- 33 -
Figure I.15	Diagramme d'équilibre du système binaire Co-Ni	- 35 -
Chapitre II		
Figure II.1	Phénomène de fragmentation lors du broyage	- 41 -
Figure II.2	Différentes étapes d'agglomération au cours du broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.	- 42 -
Figure II.3	Principe du broyage mécanique : formation d'agrégats par chocs mécaniques	- 42 -
Figure II.4	Broyeur attriteur	- 46 -

Figure II.5	Broyeur vibratoire	- 47 -
Figure II.6	(a) Mouvement d'un broyeur planétaire (b) Broyeur planétaire type P7	- 48 -
Chapitre III		
Figure III.1	Image d'une boîte à gants	- 55 -
Figure III.2	(a) Photo de broyeur planétaire P7. (b) Photo des billes à l'intérieur des jarres	- 57 -
Figure III.3	Principe de fonctionnement du broyeur planétaire :(a) rotation des jarres par rapport au plateau. (b) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres	- 58 -
Figure III.4	caractéristiques techniques du broyeur planétaire	- 59-
Figure III.5	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l	- 61 -
Figure III.6	Illustration montrant la définition de β à partir du pic de Diffraction des rayons X	- 66 -
Figure III.7	Affinement Rietveld du spectre de calibration LaB6	- 70 -
Figure III.8	Diffractomètre Bruker D8	- 72 -
Figure III.9	(a) Microscope électronique à balayage JEOL 6300 (b) schéma de principe d'un Microscope MEB.	- 73 -
Figure III.10	Principe de VSM.	- 75 -

	Chapitre IV	
Figure IV.1	Evolution morphologique du composé $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ en fonction du temps de broyage (0 et 48h)	- 79 -
Figure IV.2	Evolution morphologique du composé $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ après différents temps de broyage: 2h, 6h, 12h, 24h et 48h	- 81 -
Figure IV.3	Cartographie EDS et compositions atomiques des nanopoudres après 48h de broyage	- 83 -
Figure IV.4	Composition des particules de $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ avant et après le broyage	- 84 -

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
	Chapitre I	
Tableau I.1	Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [9]	- 7 -
Tableau I.2	Domaine d'application des nanomatériaux	- 24 -
Tableau I.3	Propriétés physiques des éléments purs	- 30 -
	Chapitre II	
Tableau II.1	Caractéristique des différents des types de broyeurs	- 49 -
	Chapitre III	
Tableau III.1	Pureté des poudres de départ	- 54 -
Tableau III.2	Paramètres de broyage des alliages Ni ₈₀ Co ₁₇ Mo ₃ .	- 56 -
Tableau III.3	Paramètres instrumentaux issus de l'analyse du diffractogramme de l'échantillon standard LaB6.	- 71 -
Tableau III.4	Paramètres d'acquisition des diffractogrammes des poudres	- 72 -

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières années, un nouveau terme est apparu et le monde est devenu un centre d'attention majeur, ce terme est nanomatériau, nanomatériau est une technologie moderne et a de nombreuses applications qui incluent la fabrication de molécules ou de particules à l'échelle nanométrique. Elle a été définie comme un domaine en évolution qui implique la fabrication, l'équipement et l'application de nombreuses installations, dispositifs et systèmes constitués de nanomatériaux. L'idée de nanomatériaux est née du mot grec Nano signifie « nain » tel que défini comme des simples dont les dimensions ne dépassent pas 100 nanomètres. Les propriétés et les caractéristiques uniques des nanoparticules sont dues à leur petite taille, ainsi qu'à leur composition chimique et à leur structure de surface. Les propriétés distinctives et les changements physiques des différents matériaux à l'échelle nanométrique ont permis le développement des propriétés des produits industriels, ce qui a entraîné une augmentation réelle et influente des applications industrielles et médicales. Dans cette recherche, nous nous concentrerons sur les applications des nanoparticules.

Les nanoparticules commencent à trouver leur chemin dans l'environnement qui nous entoure en raison de l'utilisation illimitée des produits et des nanomatériaux. C'est pourquoi les sources, le comportement et les effets des nanoparticules sur l'environnement sont mentionnés. Diverses techniques ont également été mentionnées pour évaluer la prolifération, le devenir et le comportement des nanomatériaux dans différents environnements, en plus des risques potentiels des particules et des nanomatériaux.

Les alliages de cobalt et de nickel nanocristallins ont attiré l'intérêt en raison de leurs propriétés physiques améliorées par rapport à celles des matériaux conventionnels cristallins telles que les résistances à l'usure magnétique, à la corrosion et à la chaleur élevée. Ces propriétés offrent une large gamme d'applications et donnent naissance à ces alliages d'importantes débouchées technologiques comme dans les turbines d'avion, de gaz, ou à vapeur dans les centrales électriques, des applications médicales, dans les systèmes de centrales nucléaires, chimiques et industries pétrochimiques. En outre, le cobalt et le nickel forment une solution solide sur toute la gamme de concentration. Cela permet, sous certaines conditions, des utilisations potentielles de leurs propriétés magnétiques. Le broyage mécanique à haute énergie est un processus mettant en jeu un grand nombre de phénomènes et

fait intervenir de nombreux paramètres qui ne sont pas complètement indépendants les uns des autres et qui affectent, de façon directe ou indirecte les produits de broyage.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par broyage mécanique haute énergie et la caractérisation par différentes techniques des poudres nanométriques de ($\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$) synthétique à très forte vocation industrielle. Cette technique permet la réalisation d'alliages de taille nanométrique et les matériaux obtenus sont des poudres homogènes facilement industrialisable. C'est une méthode de synthèse qui permet de produire de larges quantités de poudres amorphes et nanocristallines.

L'objectif de notre étude, est de comprendre l'influence du broyage sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines, et optiques de ($\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$). Plusieurs et différentes techniques complémentaires ont été utilisées pour caractériser les poudres nanostructurées à savoir, la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie Mössbauer et la spectrophotométrie UV-Visible.

Ce mémoire se compose de trois chapitres. Le premier chapitre de ce travail, est consacré à des généralités sur les matériaux nanostructurés, leurs classifications, leurs propriétés, domaine d'application et une description des différents processus de fabrication notamment la voie mécanique (la mécanosynthèse ou broyage haute-énergie).

Le deuxième chapitre est constitué de deux parties, la première est consacrée aux conditions d'élaboration des poudres nanostructurées de $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations utilisées (diffraction des rayons X, spectroscopie électronique à balayage MEB, analyse EDS, et le Magnétométrie à échantillon vibrant VSM). Les propriétés physiques et chimiques de nickel, cobalt et du molybdène, les propriétés structurales de l'alliage ternaire $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ sont décrites dans la deuxième partie de ce chapitre.

Le troisième chapitre, sera consacré à l'étude des résultats expérimentaux obtenus sur les poudres $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ élaborées par broyage mécanique à haute énergie dans un broyeur Planétaire (P7). Nous montrons les résultats de l'affinement des spectres de diffraction X, l'effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres ultrafines obtenues. Ensuite les résultats de la VSM, suivie d'une étude sur les propriétés optique, et enfin, une conclusion générale.

Chapitre I_
Les nanomatériaux

Introduction

De nombreux travaux sur la synthèse et les applications technologiques des matériaux nanostructurés se sont rapidement développés au cours de ces deux dernières décennies. Les nanomatériaux et les nano-objets manufacturés représentent des domaines de la recherche scientifique et de l'industrie en pleine expansion. Ils ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés physiques originales qui diffèrent de celles des matériaux solides massifs correspondants de tailles conventionnelles [1]. L'étude de cette catégorie de matériaux a démontré qu'il est possible de maîtriser leurs propriétés mécaniques, électriques, chimiques, optiques et magnétiques [2,3] en contrôlant la morphologie, la taille, et notamment la configuration des entités nanométriques qui les composent [4] en vue d'applications technologiques potentielles. Les nanomatériaux peuvent se présenter sous forme de phases cristallines (monophasées ou polyphasées), quasi-cristallines ou amorphes. Ils peuvent être aussi des métaux, des céramiques, des polymères ou des composites. De ce fait, les termes nanomatériaux et nano chimie sont indissociables. Ainsi, les progrès enregistrés dans l'étude des nanoparticules résultent à la fois, de la maîtrise des méthodes d'élaboration et de la performance des moyens d'observation et caractérisation à l'échelle atomique.

Dans ce chapitre à étude bibliographique, nous présentons de façon générale, une synthèse concernant les nanomatériaux, leur classification et leurs principales propriétés spécifiques ainsi que, leurs nombreuses applications et les grandes approches d'élaboration des nanomatériaux. Ensuite, les procédés de fabrication par différents voies notamment la voie mécanique suivie d'une description détaillée de principe du broyage haute énergie de poudre illustrée suivie des différents types de broyeurs et des paramètres. Enfin, à la fin de ce chapitre, nous exposons brièvement les principales caractéristiques physiques et structurales des éléments purs et du système Ni-Co.

Définitions

Le nanomètre

Le terme de « nanotechnologie » est un terme générique décrivant des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvrant d'une manière générale la recherche sur les principes existant à l'échelle nanométrique, c'est à dire au niveau des atomes et des molécules. L'unité de référence du nanomatériau est le nanomètre (nm). Le préfixe nano vient du grec (Nanos) qui signifie nain (très petit). un nanomètre équivaut à un milliardième de

mètre ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}=0.000000001\text{m}$). C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Par comparaison de taille, la Terre est à une pomme ce que cette pomme est à une nanoparticule de 1nm. Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer soit des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres, ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques.

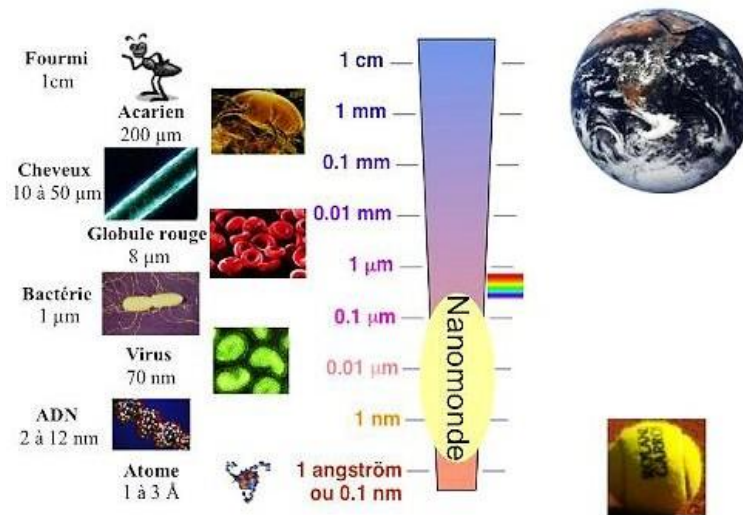


Figure 1.1. Représentation de l'échelle nanométrique

Les nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des solides mono ou polyphasés dont la taille des cristallites est de l'ordre de quelques nanomètres (1 à 100 nm) et un de leur paramètre au moins (composition chimique, orientation du réseau, ou densité atomique) doit varier sur une échelle nanométrique [5]. C'est un nouveau type de matériaux qui peut être obtenu par l'incorporation de nombreux défauts tels que les lacunes, les interstices, les joints de grains, les dislocations, etc... Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasi cristallines ou amorphes. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes, les nano plaques ont une dimension nanométrique alors que les nano-fibres sont des nano-objets présentant deux dimensions nanométriques, la troisième dimension étant plus longue de façon significative [6]. La Figure 1.1 montre divers objets présents dans la nature, placés par rapport à une échelle nanométrique. Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la

présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures [7].

L'acquisition des propriétés physico-chimique de ce type de matériaux ouvre un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de « nanoscience ». De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude micro-structurale des nanomatériaux [7]. L'interprétation de la plupart des résultats a été basée sur la considération de deux composantes différentes :

La composante associée aux grains

La structure atomique est identique pour toutes les cristallites et dont la seule différence réside dans l'orientation cristallographique des grains. Cette composante est caractérisée par un arrangement atomique d'ordre parfait à longue distance.

La composante associée aux joints de grains

Dans cette région, la densité atomique moyenne et la coordination entre les atomes proches voisins sont différentes de celles des cristallites. La fraction volumique des atomes situés aux joints de grains peut atteindre 50%, 30% et 3% pour des tailles de cristallites de l'ordre de 5 nm, 10 nm et 100 nm, respectivement [8]. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

a- Les nano-objets

Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou gel. Ce sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprises entre 1nm et 100nm. Il est possible de distinguer trois catégories de nano-objets :

- **Les nanoparticules** : qui désignent les nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, etc....
- **Nanotubes, nano-filaments** : qui désignent les nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième significativement supérieure : nanotubes de carbone, nano fibres de polyester, nanotubes de bore etc. ces termes

désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nanomètre et une longueur comprise entre 500nm et 10000 nm.

- **Les nano-feuillets ou nano-plats** : qui désignent les nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, etc.).

b- Les matériaux nanostructurés en volume

Les matériaux nanostructures ce sont des matériaux qui possèdent des structures internes ou des surfaces à l'échelle nanométrique. Il est possible de distinguer plusieurs familles des nanostructures parmi lesquelles :

- **Les agrégats agglomérats de nano-objets** : les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100nm.
- **Les nanocomposites** : ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétique, thermiques, etc.
- **Les matériaux nanoporeux** : ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

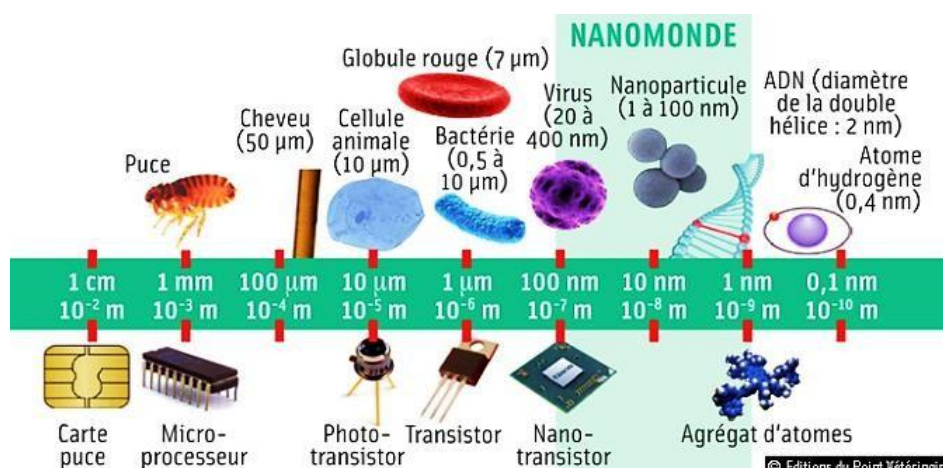


Figure I.2. Exemples d'objets fabriqués ou présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètre.

Nous présentons sur La **figure I.1** différents objets présents dans la nature, placés par rapport à une échelle nanométrique. Ces matériaux nanostructurés peuvent être des nanoparticules, des nanotubes (comme les nanotubes de carbone) ou encore des nanocristaux qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique.







Les matériaux nanocristallins se distinguent par des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de particule plus grande, parmi lesquelles, on peut citer :

- module élastique réduit,
- chaleur spécifique plus grande, et une densité réduite,
- résistivité électrique supérieure, et conductivité thermique plus petite
- une dureté supérieure, et un coefficient de dilatation thermique supérieur,
- propriétés magnétiques douces exceptionnelle.

I. 3. Classification des nanomatériaux

L'étude et l'utilisation de nanomatériaux connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés très intéressantes par rapport à celles des matériaux massifs de granulométrie micrométriques classique. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, oxydes magnétiques, céramiques, polymères, carbones, etc.

Tableau 1.1 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [9].

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre total de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 10^6 lorsque le diamètre d'une particule varie de ≈ 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente, la surface particules/environnement est multipliée par un facteur 10^2 . D'autre part, la diminution du diamètre des particules va conduire à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, par rapport à 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (Tab. 1.1). Une masse donnée de matériaux nanostructuré sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de matériau de dimension plus grande.

Les matériaux nanocristallins peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation (dimension) [10-12] comme le montre la figure (Figure I.3)

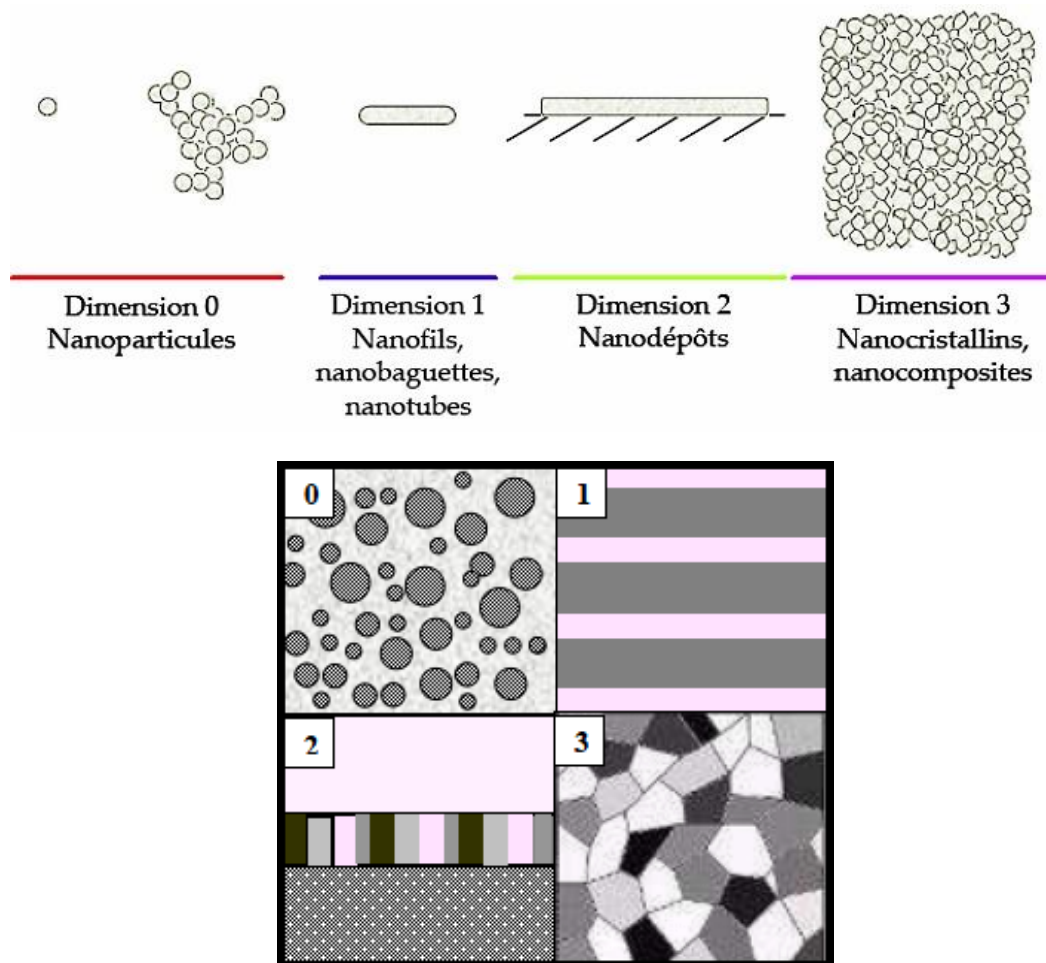


Figure I.3. Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase.

- a) **Matériaux de dimension 0** : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques,
- b) **Matériaux de dimension 1**: matériaux avec une structure lamellaire sous forme de nanofils ou de nanotubes,
- c) **Matériaux de dimension 2**: matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique,
- d) **Matériaux de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

Les nanostructures 0-D de dimensionnalité nulle (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 ou molécule. L'intérêt des clusters est l'étude des propriétés chimique et physique qui dépendent alors des propriétés structurales : la taille et la forme, structure cristallographie, composition, état de surface et fraction volumique. Ils fournissent de ce fait un système unique pour la compréhension des mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases.

En effet, les clusters sont stable thermodynamique et fournissent un système unique pour la compréhension des mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption et les transitions de phase [13]. Leur composition et leur état de surface sont étroitement liés aux conditions d'élaboration.

Les nanostructures 1 D et 2D (Films minces, multicouches)

Une nanostructure 1D est constituée d'empilement de couche mince monocristalline homogène, constituée de grains dont la taille et la composition chimique varient suivant une échelle nanométrique comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

Alors qu'une nanostructure de dimension 2 se présente comme une structure lamellaire d'épaisseur nanométrique, comme les nano-fils ou les nanotubes comme le montre la **Figure I.4**. Pour les multicouches, composées de couches monocristallines possédant la

même structure cristalline et présentent aux interfaces un arrangement atomique parfait, on parlera de super-réseaux. A part ce cas idéal, l'épaisseur des interfaces varie proportionnellement avec la solubilité mutuelle des matériaux des deux couches.

Généralement les multicouche possèdent des interfaces dont la structure et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. De plus, la faible distance entre deux interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physique.

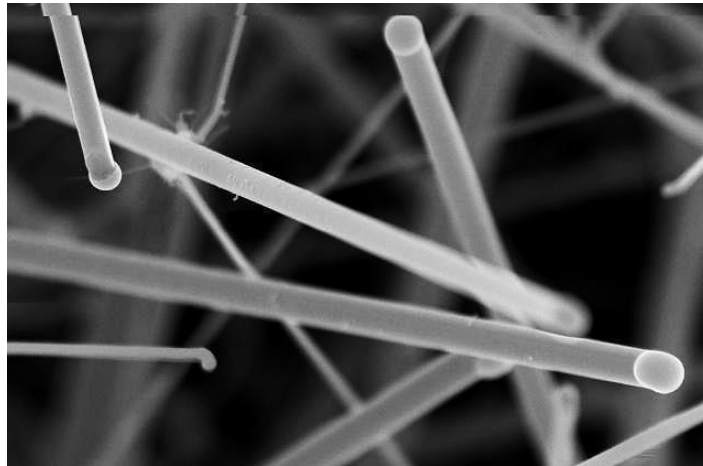


Figure I.4. Les nanofils.

Les nanocapsules

Les nanocapsules sont des nanostructures particulières comme les nanoparticules creuses, à l'intérieur possèdent des substances peuvent être ajoutées (fragrances, enzymes, catalyseurs, huiles, adhésifs, polymères, autres nanoparticules ou même des cellules biologiques). Les conditions de synthèse ne sont pas au niveau chimique ou thermique, ce qui permet d'insérer quelques matériaux biologiques dans les nanocapsules à des fins de transport de médicaments [14].

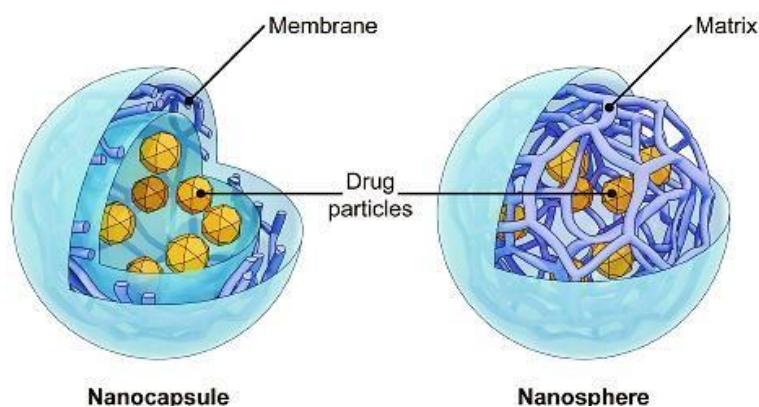


Figure I.5. Représentation d'une nanocapsule.

Les applications actuelles des nanocapsules (**Figure I.5**) comprennent notamment : le traitement des eaux usées et des produits de nettoyage, les cosmétiques, une utilisation en tant que composé adhésif, l'enregistrement magnétique, les fluides magnétiques et les textiles (en tant qu'additifs aromatiques).

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. [15]

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, la taille et la forme des grains [16,17]. Elles dépendent également du mode d'élaboration. Par exemple l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou irradiation à très haut énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocation, impureté ou lacune) dans les grains microcristallins, conduisant à des nano grains cristallins séparés par des joints de grains. Ainsi, nous présentons sur la **figure I.6** une classification des nanomatériaux selon leurs compositions chimiques :

- Les matériaux nano-phases ou nanocristallins tridimensionnels.
- Les couches simples et multiples modulées selon une ou deux dimensions.
- Des amas d'atomes (quelques milliers) jusqu'à la nanoparticule (~10⁶atomes).

Les premiers sont sans doute les mieux connus, car avant même la mode "nano", ils exploitent des applications grandes publiques. Ainsi, les crèmes solaires arrêtent les rayonnements UV grâce à des nanoparticules de dioxyde de titane. De la même façon, l'alumine ultrafine utilisée pour le polissage des wafers de la microélectronique et le noir de carbone incorporé dans les encres d'imprimante sont autant de nano-objets industrialisés. Plus globalement, les clusters sont introduits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.

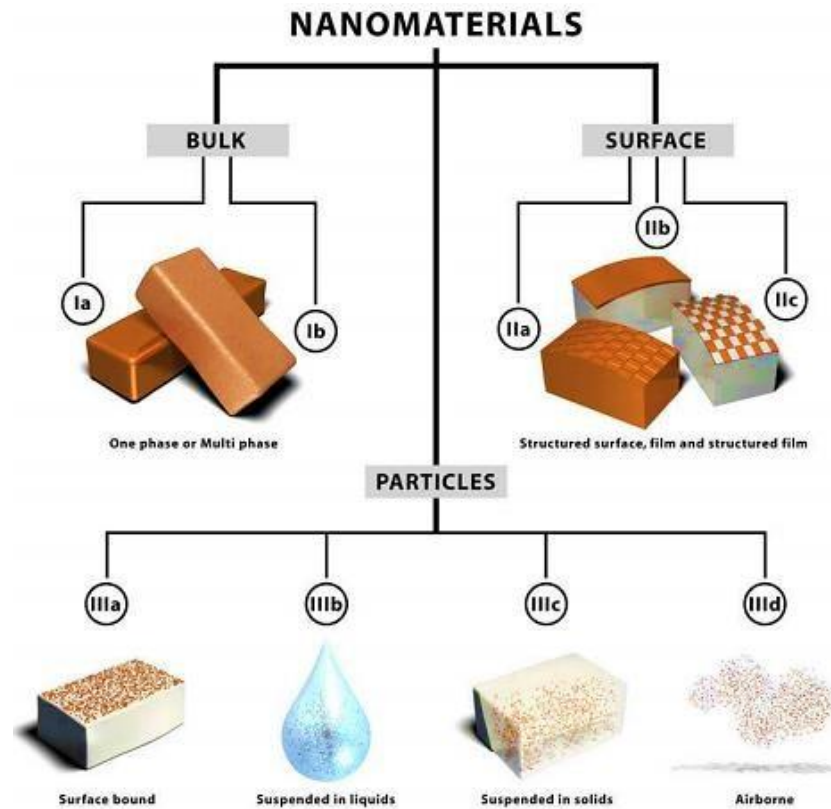


Figure I.6. Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant /objet/ produit considéré [18].

Pour les matériaux nanostructurés en surface, la réalisation d'un revêtement à partir de nanocouches élémentaires permet de doter la surface de propriétés particulières (résistance à l'érosion, à l'oxydation, à l'abrasion...) ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, de dureté, d'adhérence, de résistance à la corrosion,

Les nanomatériaux de propriétés optiques et/ou électroniques. Les procédés de fabrication s'appuient sur des principes de dépôt physique ou chimique.

Enfin, les matériaux nano-structurés en volume sont des matériaux qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure...) bénéficient de propriétés physiques particulières et parfois d'une grande surface d'échange. Le raffinement de la microstructure (jusqu'à l'obtention d'une nanostructure), peut être obtenu par forte déformation du matériau. Les matériaux de type biomimétiques et les matériaux obtenus par auto-assemblage moléculaire font également partie de cette catégorie.

Les dimensions nanométriques confèrent aux nanomatériaux de nouvelles propriétés, différentes de celles de la même substance de taille macroscopique. Ces propriétés spécifiques sont précisées dans le paragraphe suivant.

On peut également, classer les nanomatériaux selon leurs compositions chimiques, en quatre familles : dans la première famille, toutes les cristallites et les régions interraciales ont la même composition chimique. La seconde famille est constituée de cristallites de composition chimiques différentes. Quand la composition chimique des cristallites et des joints des grains est différentes, le nanomatériau est classé dans la troisième famille. Dans ce cas, un des atomes tend à ségréger préférentiellement dans la région inter granulaire. La quatrième famille est formée par des cristallites nanométriques sont dispersées dans une matrice de composition chimique différente [11].

I.4. Synthèse des nanomatériaux

A l'échelle micrométrique, les matériaux présentent la plupart du temps les mêmes propriétés physiques qu'à l'échelle macroscopique. En revanche, à l'échelle nanométrique les matériaux peuvent présenter des propriétés physiques typiquement différentes de celles du volume. Les propriétés des nanomatériaux proviennent essentiellement de la taille nanométrique des cristallites et la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale avec un arrangement désordonné appelée joint de grains (**Figure I.7**). Afin d'explorer de nouvelles propriétés et de nouveaux phénomènes physiques ainsi que d'envisager des applications potentielles des nanostructures et des matériaux, la capacité de fabriquer et de développer des nanomatériaux constitue la pierre angulaire en nanotechnologie.

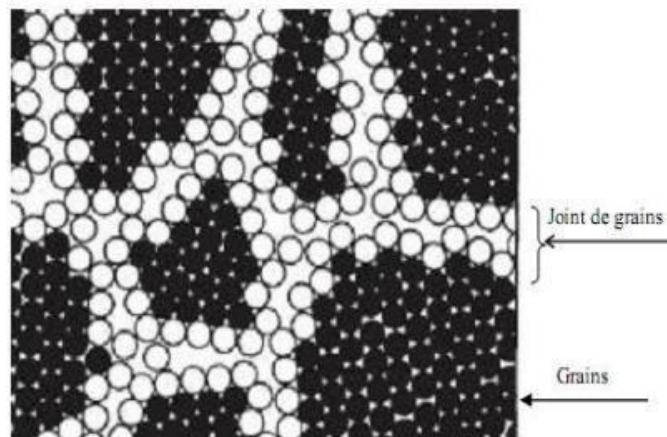


Figure I.7: L'arrangement de matériaux nanostructurés à deux dimensions.

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles (refroidissement rapide et techniques sol-gel) qui permettent d'accéder à des tailles de grains beaucoup plus faibles. D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma, etc. ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille. Il a été, ainsi, possible d'obtenir des tailles de grains de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme les dislocations (propriétés mécaniques), les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques) et les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous (effet tunnel, effets de confinement lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde des particules – électrons, photons –). Afin de fabriquer ces nanostructures, plusieurs technologies ont été explorées. Ces approches techniques peuvent être groupées en plusieurs manières: selon les médias de croissance en phase vapeur, liquide ou solide et hybride et, selon la forme du produit qui en résulte (particules colloïdales, fils, couches minces ou particules auto-assemblées). Toutefois, la façon la plus habituelle de grouper les techniques de fabrication est celle considérant les approches dites *top-down* et *bottom-up* (Figure I.8). L'approche *bottom-up* fait allusion à l'édification d'un matériau à partir d'unités élémentaires: atome par atome, molécule par molécule ou agglomérat par agglomérat. Cependant, dans l'approche *top-down*, allant du plus grand au plus petit, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique. Parmi ces dernières, le broyage mécanique à haute énergie.

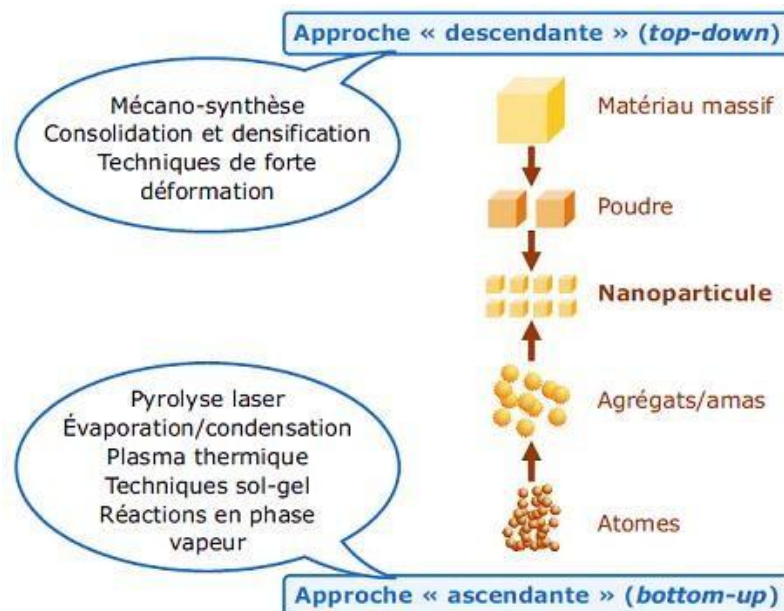


Figure I.8. Les approches «bottom-up» et «top-down».

L'organisation des nano objets est aussi très importante car elle conditionne le comportement collectif. On parlera de topologie d'ordres 0, 1, 2 ou 3 selon que les objets sont isolés, organisés en chaînes, en réseau tridimensionnel (**Figure I.9**).

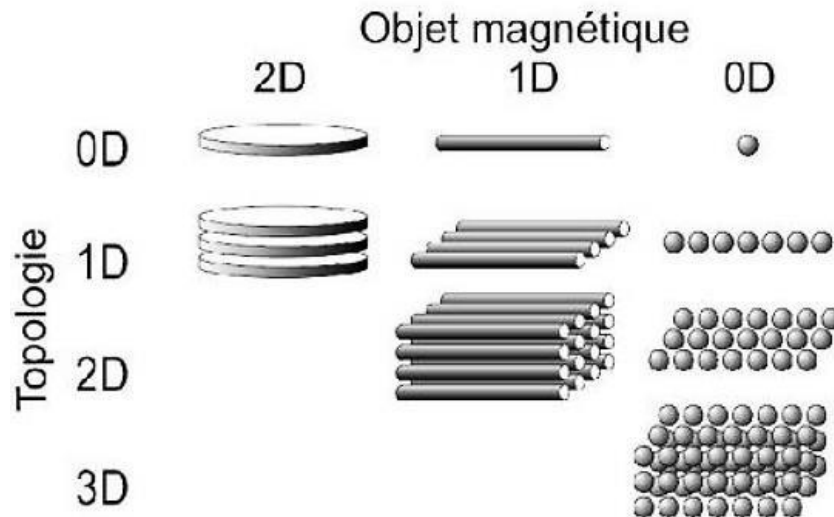


Figure I.9. Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité de la topologie [19].

Propriétés des nanomatériaux

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont de l'ordre nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des nouveaux matériaux de propriétés différentes qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme), avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles. L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement, ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100nm à 1nm, toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, oxydes, magnétiques, carbones, polymères, etc. Pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions. Par exemple, pour un matériau dense, la forte fraction

volumique des joints de grains et, par conséquent, le nombre important d'interfaces offre une haute densité de court-circuit de diffusion, ce qui va traduire également par une augmentations de résistivité électrique d'une valeur d'un facteur 2 à 3.

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés électriques, mécaniques, optiques et magnétiques très particulières ou des combinaisons de propriétés physiques originales, générant parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente. Elles sont à l'origine des nombreuses applications des nanomatériaux, dans plusieurs secteurs : l'énergie, l'environnement, la chimie, la cosmétique, la santé, l'automobile, l'électronique, les céramiques et matériaux de construction, les matières plastiques, la métallurgie, la défense, les peintures, les détergents, l'agroalimentaire, l'agronomie et la production de papier. Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver.

Propriété mécaniques

Les matériaux nanocristallins possèdent des propriétés mécaniques meilleures que celles des métaux de taille de grains conventionnelle telles que la dureté élevée, l'élongation, la superplasticité et la haute résistance à l'usure [20,21]. Ces propriétés mécaniques peuvent être affectées par les jonctions triples, les pores et les impuretés.

Limite d'élasticité et dureté

La dureté et la limite d'élasticité des nanomatériaux beaucoup plus élevé que celles des matériaux ayant une taille de grains conventionnelle. La réduction de la taille des grains affecte fortement les propriétés mécaniques [22]. L'augmentation de la dureté a été observée dans les nanomatériaux préparés par broyage à haute énergie [23, 24]. En effet, pour une taille de cristallites donnée, la dureté du matériau diminue avec la diminution du taux de microdéformations. L'effet de la nanostructure se traduit par un phénomène de superplasticité. Pour le cuivre et le palladium de taille nanométrique (entre 3 et 50 nm), la dureté a augmenté d'un facteur de 2 à 5 fois [25]. Au sein d'un métal classique il existe des dislocations, qui sont des défauts de structure unissant les agrégats. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans les nanomatériaux, la fraction de dislocation est très faible par rapport à la fraction des joints de grains et les joints triples. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc

beaucoup plus importante : le nanomatériau est plus dur qu'un métal polycristallin. La dureté et la limite élastique peuvent atteindre des valeurs de 2 à 10 fois plus élevée dans un matériau polycristallin de taille des grains de l'ordre de 10nm, que celles du matériau équivalent mais de taille des grains micrométrique [26].

Beaucoup de théories ont été développées pour expliquer la variation de la dureté en fonction des dislocations dans les matériaux nanostructurés. Parmi les très connue, la le modèle de Hall-Petch (1951-1953). La loi de Hall-Petch est fondée sur le concept du renforcement par les joints de grains qui constituent des barrières au mouvement des dislocations.

La contrainte élastique limite σ_y à la taille des grains d'un matériau microstructuré est décrite par la loi de Hall (1951), Petch (1953)

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (\text{I. 1})$$

Ou σ_y est la limite d'élasticité. σ_0 est le terme de friction, «d» est la taille des sous-grains, et k est la pente de Hall Petch (constantes dépendant du matériau).

Cette loi indique que la contrainte pour la déformation augmente lorsque la taille des grains diminue, et donc qu'un matériau polycristallin à grains fins est plus dur qu'un matériau polycristallin à gros grains [27,28]. La diminution de la taille des grains mène à une augmentation du nombre de joints de grains qui constituent des zones à forte concentration de défauts. Ces zones sont infranchissables par les dislocations, en conséquence, plus les grains sont fins plus les obstacles au déplacement des dislocations sont en nombre plus élevé et plus la limite d'élasticité et la dureté augmentent.

Le module d'élasticité

Les transformations élastiques se manifestent au niveau des atomes et dépendent essentiellement de l'énergie de cohésion interatomique. Ces transformations correspondent à des variations des espaces interatomiques et à des mouvements réversibles de dislocations. On compare généralement une transformation élastique aux petites oscillations d'un ressort autour de sa position d'équilibre. Des études ont été faites et affaiblement que les modules

élastiques et de cisaillement des matériaux nanocristallins sont relativement proche que ceux des matériaux classiques pour une taille de grain $d \geq 10\text{nm}$.

Une étude a été fait sur les matériaux monocristallin, et démontré que le module de Young de ce dernier est très proche de celui d'un matériau conventionnel, le module de Young d'un matériau de taille des grains est voisine de 30nm est égal à 205 Gpa, et celui du même matériau conventionnel est égal à 207 Gpa, mais elle baisse d'une manière continue jusqu'à 188 Gpa quand la taille moyenne de grains est de grains est de 7nm et cela veut dire que l'augmentation de la fraction volumique des lignes triples (ligne de jonction entre 3 grains) compte pour une grande part dans la diminution du module d'Young quand la taille des grains est extrêmement petite, de 3 à 4 nm environs [29].

Super plasticité

L'effet de la nanostructure se traduit par un phénomène de superplasticité, c'est la capacité d'un matériau à subir de larges déformations sans rupture, pour les métaux, céramiques intermétalliques, ces déformations est de l'ordre de 100%, voire de 1000%. Voire la **figure I.10** d'un allongement excrément important (de plus de 5000%) pour un matériau nanocristallin. Les matériaux nanocristallins conservent leurs superplasticités à des vitesses de déformations très élevées et à des températures relativement basse, et aussi à de hautes températures. Le nickel polycristallin d'une taille moyenne de grains de 20nm présente un allongement de plus de 200%, le nickel polycristallin à un comportement superplastique [30].

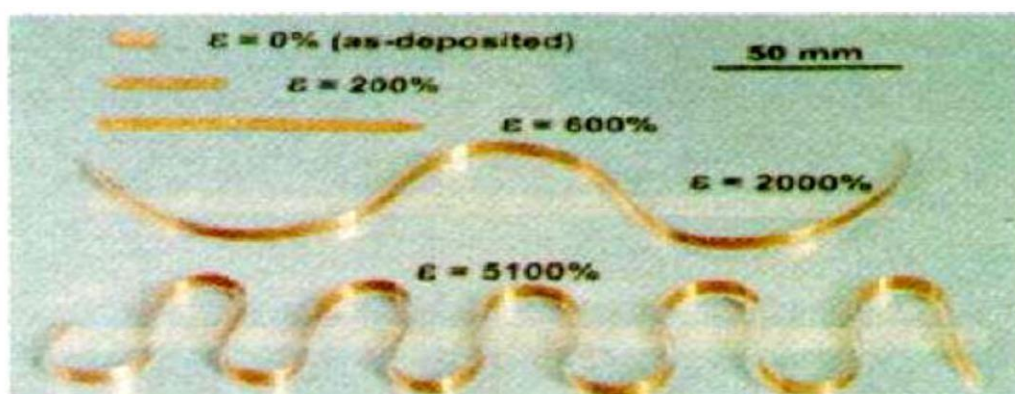


Figure I.10: Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu. [31].

Propriété électriques

Il est montré que l'introduction de nanoparticules ou de nanotubes, modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputé isolants, à titre d'exemple, la conductivité électrique de l'alumine atteint 3345 s/m suite à l'ajout de 15% vol. De nanotubes de carbone de carbone (NTC) de type monofeuillet [32]. La résistivité électrique d'un matériau nanocristallin est beaucoup plus élevée que celle mesurée pour des matériaux micrométriques. L'augmentation de la résistivité électrique peut être expliquée par la dispersion des électrons aux joints de grains et aux joints triples dans les matériaux nanocristallins. Lorsque les nanostructures sont utilisées dans la fabrication de micro-capteurs et de dispositifs électroniques dans des appareils modernes, et qu'elles sont de spécifications techniques élevées.

Propriété magnétiques

Les propriétés magnétiques des solides cristallins sont dépendantes de plusieurs paramètres tels que la composition, la texture cristallographiques, les contraintes internes, l'anisotropie de forme des grains ainsi que la distribution de leurs taille [33,34]. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes d'utilisation à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques. L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux avec une importante implication technologique. Même un matériau non magnétique ou antiferromagnétique peut acquérir un moment pour des particules de très faibles tailles.

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux sont également influencées par l'état nanocristallin [35]. Il a été observé une diminution de l'aimantation à saturation M_s et la température de transition ferromagnétique dans l'état nanocristallin par comparaison avec l'état massif et une réduction de la température de Curie T_C pour certains matériaux. En effet, dans le cas du fer pur nanocristallin (6 nm), l'aimantation à saturation $M_s = 130$ emu/g tandis que pour le fer microcristallin elle est égale à 220 emu/g [36]. La température de Curie (T_c) du cadmium Gd nanocristallin, dont la taille des cristallites est de l'ordre de 10 nm, réduire de 10°C par rapport à celle du Gd à gros grains [37]. La diminution des valeurs de M_s et de T_c a été attribuée à la déviation de l'espacement

interatomique dans les régions interraciales en comparaison avec l'arrangement atomique dans la composante cristalline [38]. La diminution de la taille des particules implique l'augmentation du rapport surface – volume, d'où l'augmentation à l'échelle nanométrique de la fraction d'atomes se trouvant à la surface.

La **figure I.11** présente la modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins : une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique super-paramagnétique peut ainsi être observée. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques [39].

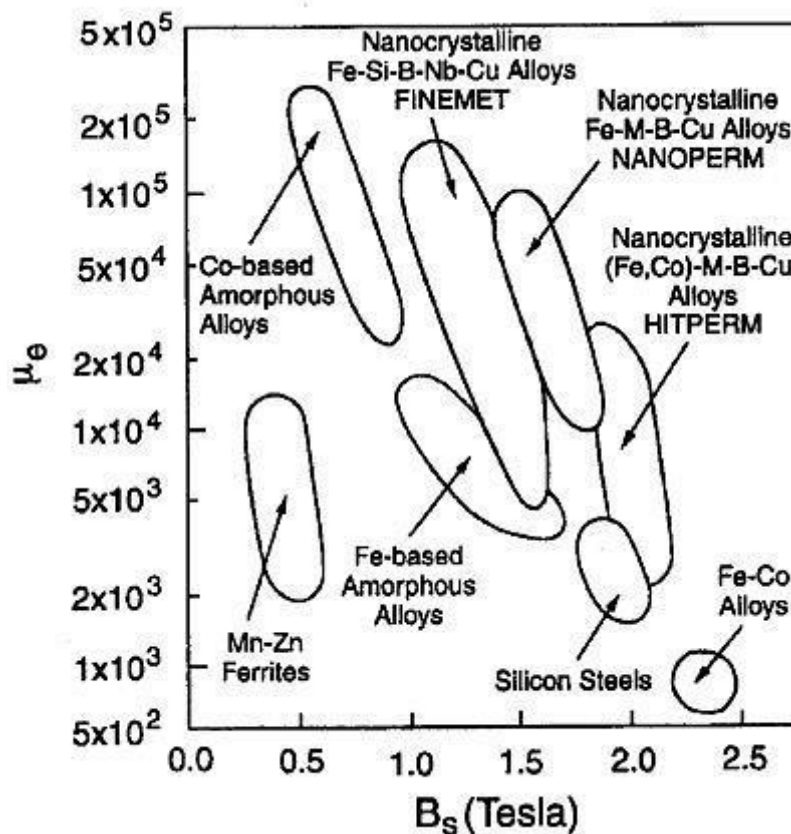


Figure I.11: Modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins.

Propriétés thermiques

De nombreuses propriétés des matériaux nanométriques ont été bien étudiées, notamment les systèmes électriques, optiques, magnétiques et les propriétés mécaniques. Cependant, les propriétés thermiques de nanomatériaux ont progressé plus lentement. Ceci est dû aux difficultés de mesurer expérimentalement et contrôler le transport thermique dans les dimensions d'échelle nanométrique.

Propriétés optiques

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380– 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques de certains matériaux (transparence). Les nanomatériaux sont étudiés à l'aide de diverses techniques de spectroscopie optique. Une compréhension de base des propriétés optiques et les techniques de spectroscopie est essentielle pour quiconque s'intéresse à l'apprentissage sur les nanomatériaux des semi-conducteurs, isolants ou de métal. Cela s'explique en partie parce que les propriétés optiques sont intimement liées à d'autres propriétés et fonctionnalités (par exemple, électronique, magnétique et thermique) qui sont d'une importance fondamentale pour de nombreuses applications technologiques, telles que la conversion d'énergie, l'analyse chimique, la biomédecine, de l'optoélectronique, et de communication.

Effets des nanomatériaux sur la santé et l'environnement

Effets sur la santé

Les nanoparticules peuvent être divisées en cinq groupes : les fullerènes, les nanotubes de carbone, nanoparticules inorganiques, les particules organiques et les nanocristaux semi-conducteurs, ils peuvent se présenter sous des formes différentes : sphériques, tubes, fibres, etc. Les nanoparticules peuvent pénétrer dans l'organisme par trois voies principales : voie respiratoire (inhalation), à travers la peau, et par ingestion ou injection.

Par voie respiratoire

Les nanoparticules peuvent pénétrer dans l'organisme humain par voie respiratoire: les voies aériennes qui transportent l'air dans les poumons, et les alvéoles, sont des zones d'échanges de gaz, elles sont capables de franchir les barrières biologiques pour migrer ensuite vers d'autres organes comme le cœur, le foie, les reins, ..., grâce à leur petite taille nanométrique et leurs formes variées. Les effets des particules inhalées sur la santé dépendent de leur potentiel de toxicité qui leur est propre et varie en fonction de leur composition chimique, de leur taille, de leur surface, leur forme, leur structure, de leur solubilités et des traitements de surface qu'elles ont éventuellement subi. Le facteur physique le plus important est la taille des particules, car elle détermine le site de dépôt dans les voies respiratoires ainsi que les interactions avec le système biologique, les risques de contamination grandissent au fur et à mesure que la taille des particules est faible [40].

Par ingestion

Il y'a plusieurs moyens pour une nanoparticule de pénétrer dans notre alimentation, elles sont utilisées dans l'agriculture et aussi de plus en plus présentes dans le secteur alimentaire. Elles sont directement incorporées dans les aliments via les additifs alimentaires, les nanoparticules de dioxyde de titane (E 171) utilisées comme colorant blanc dans de nombreux dentifrices et aliments, alors les nanoparticules peuvent pénétrer dans le système digestif par la bouche, et avancer jusqu'aux intestins et pénétrer dans le système sanguin et atteindre ainsi toute une série d'autres organes, et même atteindre le système nerveux [41].

A travers la peau

Les nanoparticules peuvent également être absorbées par la peau sur le lieu de travail, ou avec l'application des crèmes écran-solaire et des peintures contiennent des nanoparticules par exemple le dioxyde de titane ou dioxyde de zinc. Les nanoparticules de dioxydes de titan, peuvent altérer la barrière hémato encéphalique qui protège le cerveau des éléments toxiques, et leur accumulation dans le cerveau provoque un risque de perturbations cérébrales [42].

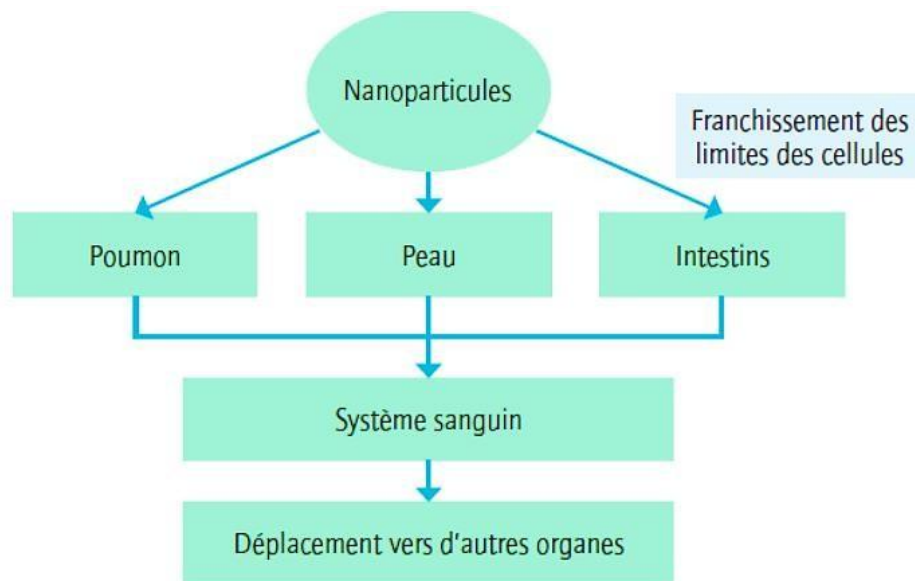


Figure I.12: *Mouvement des nanoparticules dans l'organisme humain.*

Effets sur l'environnement

Les nanoparticules introduites dans l'environnement et contaminer des différents milieux : l'air, le sol et les eaux (de surface et souterraines), par divers processus (déposition, volatilisation, etc.), par la suite, s'exposés à des organismes vivants (flore et faune). Ces particules sont très mobiles dans l'environnement et peuvent donc transférées d'un milieu à l'autre grâce à leur taille petite, leur structure cristalline détermine leur réactivité chimique, ces deux paramètres (taille et structure), permet aux nanomatériaux d'être plus réactifs et plus explosifs, et aussi ils évoluent l'impact des nanomatériaux sur l'environnement [42].

Domaine d'application des nanomatériaux

Vu la diversité de leur propriétés physico-chimiques, les nanomatériaux ont connus des multiples applications dans différents domaines scientifiques. Les nanomatériaux pourront être largement utilisés à court, moyen et long terme dans de nombreux secteurs industriels et faire partie de notre quotidien. Certains sont d'ores et déjà en phase de production industrielle. Nous citerons quelques exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important. Le **tableau I.2** résume les principales applications des nanoparticules dans différents secteurs.

Tableau 1.2. Domaine d'application des nanomatériaux.

Nanoparticules	Propriétés	Applications	Secteurs
C60	Conductivité	Fil conducteur, Transistor, diode	Électronique
Nanotube de carbone	Résistance	Amélioration performance des raquettes	Sport
	Résistance	Résistance mécanique et imperméabilité	Textile
	Adsorption	Traitement eau potable/pollution	Environnement
Noire de carbone	Résistance	Élastomère	Matériaux
Silice	Isolant	Électronique	Électronique
	Antiagglomérant	Additif	Alimentation
	Poreux	Nanovecteur-délivrance ciblée de médicaments	Santé, pharmacie
	Adhérence	Pneu	Automobile
Argent	Antibactérien	Vêtement	Textile
		Pansements	Santé, pharmacie
Dioxyde de titane	Pigment	Dentifrice	Cosmétique
	Anti UV	Crème solaire	
	Pigment	Peinture	Matériaux
	Photocatalytique	Vitrage /béton Autonettoyant	
Oxyde d'aluminium	Adsorption	Traitement eau potable/pollution	Environnement
	Catalyse	Traitement eau potable/pollution	Environnement
Oxyde de fer	Adsorption/ Magnétique	Traitement eau potable/pollution	Environnement
Oxyde de zinc	Anti UV	Crème solaire	Cosmétique
	Antivieillessement	Soin pour la peau	

Environnement

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, une meilleure utilisation, récupération et un meilleur recyclage des ressources existantes, des analyseurs chimiques spécifiques et multi-substances en temps réel, etc. Les nanomatériaux pourront être développés notamment sous la forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres et de céramiques nano poreuses.

Energie

Les enjeux en matière d'énergie portent plutôt sur l'amélioration des performances des systèmes énergétiques, le développement d'énergies propres et les économies d'énergie. Des recherches portent sur le développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène (notamment les nanotubes de carbone), une utilisation en tant que barrière thermique nanostructuré (comme les aérogels), une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, un éclairage plus économique, des accumulateurs électriques et des cellules de combustion compactes avec de larges surfaces internes, des lasers à puits quantique, des fenêtres intelligentes, des matériaux isolants plus efficaces, etc. Les nanoparticules sont utilisées en tant que supports de catalyse dans l'industrie automobile, membranes céramiques, piles à combustibles, photocatalyse, propulseurs et explosifs, revêtements anti-rayures, céramiques structurales et revêtement par vaporisation thermique.

Santé

Il s'agit du marché des particules inorganiques utilisées pour produire des agents antimicrobiens, des marqueurs biologiques pour la recherche et le diagnostic, des procédés de séparation biomagnétiques, des vecteurs d'administration de médicaments, des milieux de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique, des dispositifs orthopédiques et des écrans de protection solaire.

Les nanomatériaux peuvent notamment permettre d'améliorer les médicaments actuels, de délivrer des médicaments sur-mesure uniquement à des organes précis, d'obtenir des surfaces biocompatibles pour implants et des vaccins oraux à partir de nanoparticules, de produire des

nanoparticules magnétiques à partir de supports biologiques ainsi que des matériaux biocompatibles. En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie d'améliorer l'ingénierie tissulaire et des implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bio-activité, l'analyse d'ADN, la construction d'appareils d'ultra précision, des systèmes d'analyse et de positionnement, de meilleurs systèmes l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines optiques, des bio-puces à haute densité, la bio-détection de pathogènes, la détection de protéines, etc.

Chimie et matériaux

Les enjeux de l'industrie chimique portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques). Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (antiadhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, etc.

Aéronautique et spatial

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la performance des moteurs. Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des revêtements permettant une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions chimiques et constituant une barrière thermique.

Elaboration des nanomatériaux

Les techniques d'élaborations des nanomatériaux peuvent être classifiées selon la phase de départ dans le processus [43]. Il existe plusieurs méthodes qui par leur nature peuvent produire des matériaux ayant de petites dimensions nanométrique. Parmi les techniques utilisées dans la fabrication des matériaux nanocristallins nous citons :

- Vapeur : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dépôt physique des vapeurs (PVD), pulvérisation, ablation laser et procédé plasma.
 - Liquide : Processus sol-gel, électrodéposition, solidification rapide.
 - Solide : Broyage mécanique à haute énergie, synthèse mécano-chimique, spark érosion.
- Pour produire des nanomatériaux en grande quantité, pour le moment seulement le broyage mécanique et la recristallisation des rubans amorphes semblent utilisables.

L'élaboration des nanomatériaux est, aujourd'hui, en fort développement et fait l'objet d'une recherche intensive depuis déjà trois décennies. Elle permet, la plupart du temps, d'améliorer certaines propriétés mais également d'apporter des propriétés nouvelles. En affinant leur structure (en volume et/ou en surface) ou en incorporant des objets de taille nanométrique, on arrive, par exemple, à augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité des matériaux classiques. Les procédés actuels permettant l'élaboration des nanomatériaux sont classés en 3 grandes catégories.

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,
- élaboration par méthode mécanique.

Elaboration par voie physique

- l'évaporation/condensation,
- l'ablation laser,
- les flammes de combustion,
- la pyrolyse laser,
- les micro-ondes,

- l'irradiation ionique ou électronique,
- la décomposition catalytique,
- les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Déposition), etc.

Elaboration par voie chimique

L'élaboration des matériaux nanocristallins par voie chimique à plusieurs techniques couramment utilisés sont :

- les réactions en phase vapeur.
- les réactions en milieu liquide
- les techniques sol-gel
- les fluides supercritiques avec réaction chimique
- les réactions en milieu solide

Réaction en phase vapeur

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum dots de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant. Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Déposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat, soit décomposées thermiquement.

Réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées :

- a. L'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

- b. La co-précipitation chimique est une technique facile et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché, les réactions en milieu solide, et les fluides supercritiques avec réaction chimique.

Techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

Elaboration par voie mécanique

- le broyage à haute énergie ou mécanosynthèse,
- la consolidation et la densification,
- les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

Le système Ternaire Co-Ni-Mo

Propriétés structurales

Le cobalt et le nickel sont deux éléments chimiques situés très proches l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleïev. Cette situation fait que leurs propriétés physiques et chimiques soient similaires. Quelques propriétés physiques du nickel et du cobalt sont présentées dans le [tableau 1.3](#).

Tableau 1.3. Propriétés physiques des éléments purs.

Propriétés	Élément		
	Cobalt	Nickel	Molybdène
Couleur	Blanc argenté,reflet gris	Blanc argenté,reflet gris	Gris métallique
Nombre atomique	27	28	42
Groupe	9	10	6
Période	4	4	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Ar]4d5s1
Nombre d'oxydation	+2 +3	2 +3	+6
Électronégativité	1.88	1.91	2.16
Système cristallin	Hexagonal compact	Cubique face centré	Cubique centré
Rayon métallique (Å)	1,25	1,24	1,39
Masse atomique relative	58.933195 ± 0.000005	58.6934 ± 0.0004	95,95 ± 0,02
solubilité	Sol dans HCl +H ₂ O ₂	Sol. dans HNO ₃ HCl +H ₂ O ₂	Sol.dans NH ₄ OH+H ₂ O ₂
Volume molaire (cm ³ mol ⁻¹)	6.62 (293 K)	6.59 (298 K)	9,38(298 K)
Résistivité électrique (μΩcm)	6.24 (20 °C)	6.84 (20 °C)	5.22 (20 °C)
Conductibilité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	100	90.7	138
Point de fusion (°C)	1495	1455	2623
Point d'ébullition (°C)	2927	2913	4639
Enthalpie de fusion (kJ mol ⁻¹)	15.2	17.6	26 ,4
Chaleur d'atomisation (kJ mol ⁻¹)	382.4	374.8	656,55
Enthalpie d'évaporation (kJ mol ⁻¹)	423.082	427.659	598
Température de curie (K)	1388	627	/

Le nickel

Le nickel dans l'environnement naturel représente 0.8 à 0.9% de la croûte terrestre. Sa couleur est gris blanc, dur à cassure fibreuse. Il est malléable, ductile. Parfois légèrement grisâtre, de densité 8,9. Sa masse atomique est de 58.70 g.mol⁻¹. Son point de fusion est à 1455°C. Il existe sous deux variétés allotropiques, le Ni α hexagonale instable et le Ni β cubique face centrée, variété la plus stable.

Ce corps cristallin de maille cubique est souvent déjà brillant, il possède un bel éclat brillant par polissage. Il fait partie du groupe des métaux non-ferreux, c'est un corps solide assez dur, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable, en particulier plus malléable que le cobalt. Pour le métallurgiste, les propriétés mécaniques du nickel sont voisines de celles du fer. Il se laminent et étirent en fils assez fins. Le nickel est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est ferromagnétique.

Le nickel est un métal de transition, il cristallise sous deux structures cristallographiques :

- une structure cubique à faces centrées stable jusqu'à la température de fusion $T_F = 1450^\circ\text{C}$. Cette phase, de paramètre de maille $a_{\text{Ni}} = 0.352 \text{ nm}$ et de groupe d'espace $Fm-3m$, est ferromagnétique à température ambiante et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie $T_c = 368^\circ\text{C}$ (**Figure I.13**).
- une phase de structure hexagonale compacte (HC) de groupe d'espace $P63/mmc$. Cette phase qui n'existe pas dans la nature apparaît à une température qui varie entre 220 et 440°C selon la vitesse de chauffage. Les paramètres de maille de cette phase sont : $a = 0.2622 \text{ nm}$ et $c = 0.4321 \text{ nm}$. Le rapport c/a du Ni-CH est égal à 1.729, il est 6 % plus élevé que la valeur idéale de 1.633 d'une structure hexagonale compacte.

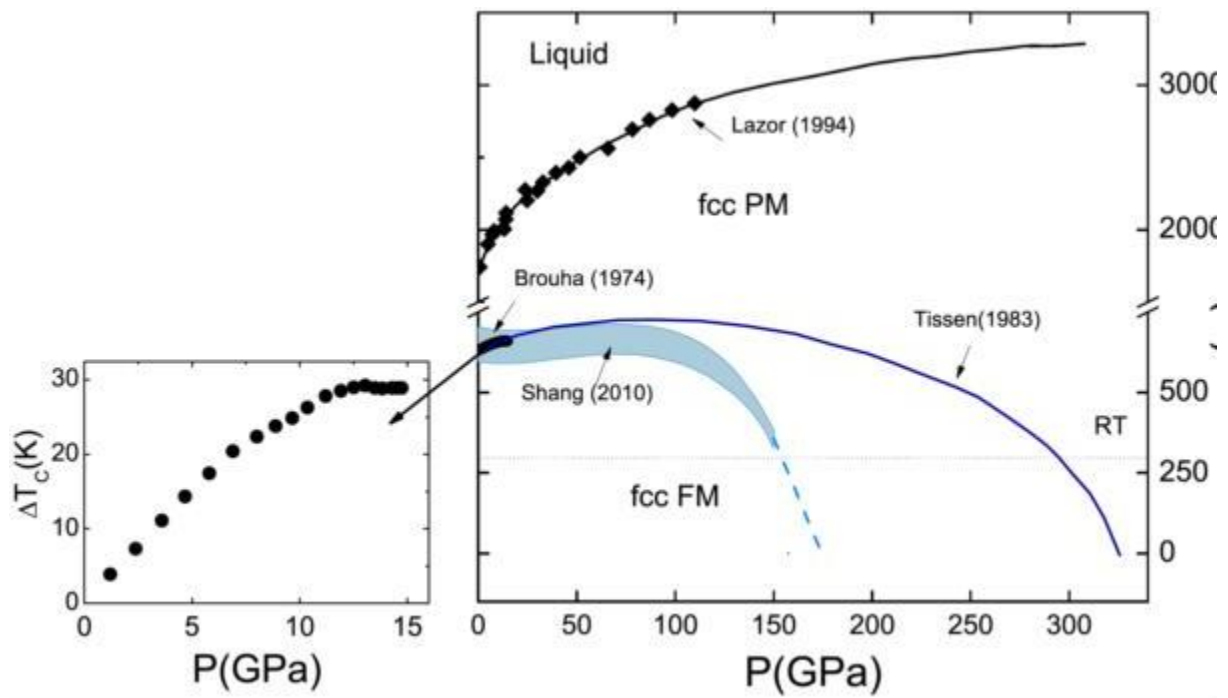


Figure I.13. Diagramme de phase du Nickel pur [44]

Le cobalt

Le cobalt de structure électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ est le second élément du huitième groupe secondaire, ce métal de transition fait partie du groupe du fer. Le corps simple cobalt a des propriétés physiques assez voisines de celles du fer et du nickel. D'un point de vue chimique, il est moins réactif que le fer. Le cobalt est aussi un élément du groupe 9, dont les trois premiers Co, Rh et Ir constituent le groupe du cobalt.

Le cobalt assez peu malléable, de densité entre 8,8 et 8,9 à 25°C et de dureté 5,5. Il est plus dur et plus cassant que le fer. Mais le métal pur est suffisamment ductile et malléable pour pouvoir être forgé, laminé à chaud et à froid, étiré en fil.

Il existe deux variétés allotropiques de cobalt. Le Co_α est un cristal métallique de maille hexagonale, avec les paramètres $a=2,507 \text{ \AA}$ et $c=4,069 \text{ \AA}$, de densité 8,9 à 20°C, le plus stable à température ambiante et le Co_β de maille cubique face centrée, $a=3,544 \text{ \AA}$, moins compacte et nettement moins stable en dessous de 400°C.

Le cobalt existe sous deux formes allotropiques : la structure hexagonale compacte, HC, à basses températures et la structure cubique à faces centrées, CFC, à hautes températures (**Figure I.14**). La température de transition HC - CFC est de l'ordre de 420°C.

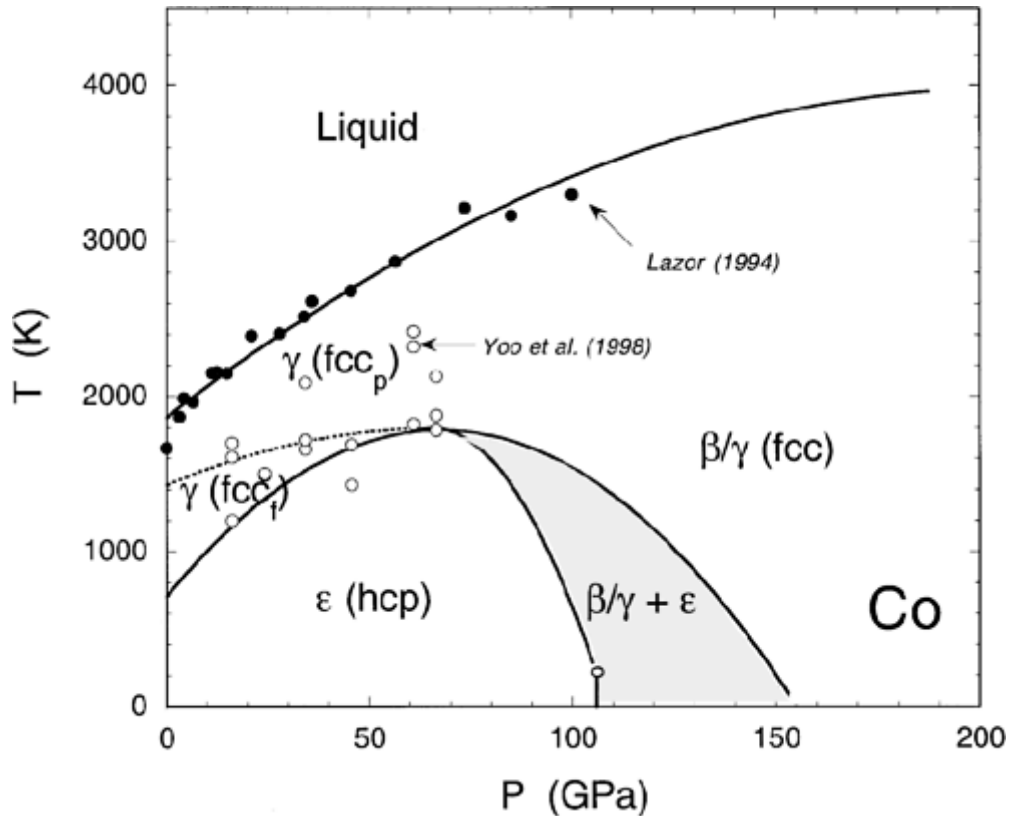


Figure I.14. Diagramme de phase du cobalt pur. [45]

La transformation allotropique du cobalt CFC→HC par broyage mécanique a été déjà étudiée par plusieurs auteurs [46]. Puisque la phase CFC du cobalt est stable à haute température (en dessus de 695 K) et pression. Donc elle est métastable à température ambiante. La transformation inverse CH→CFC induite par broyage mécanique a été observée pour la première fois par Cardellini et Mazzone en 1993, quand le cobalt HC a été broyé dans un broyeur Spex 8000 avec des jarres et billes en acier dur [47]. Ils ont proposé que la phase CFC a été formée suite à la contamination des poudres en fer à partir des outils de broyage. Cependant, Huang et Wu ont signalé qu'une certaine quantité de cobalt CFC pourrait également être obtenue après le broyage en utilisant des jarres et billes en agate [48]. Ils ont

relié la formation de Co-CFC aux défauts structuraux produits dans la structure HC pendant le broyage.

Le Molybdène

Le molybdène est un métal de transition. Le métal pur est d'aspect blanc métallique et il est très dur. Il a été souvent confondu avec du minerai de graphite et de galène.

Il a un haut module d'élasticité et seuls le tungstène et le tantale, des métaux plus aisément disponibles, ont des points de fusion plus élevés.

C'est un agent d'alliage valable, car il contribue à la trempabilité et à la dureté des aciers éteints et gâchés.

Il améliore également la force de l'acier aux températures élevées. Du molybdène est employé en alliage, électrodes et catalyseurs.

Diagramme d'équilibre du système Ni-Co

Le diagramme d'équilibre du système binaire Co-Ni est présenté sur la [figure I.15](#). Le cobalt et le nickel sont solubles en toutes proportions et forment des solutions solides de substitution sur tout le domaine de concentration. L'intervalle de solidification n'est que quelques degrés, si bien que le liquide et le solide semblent confondus sur le diagramme. L'hystérésis de la transformation martensitique $\alpha \leftrightarrow \varepsilon$ augmente si la teneur en nickel augmente. La transformation s'effectue à des températures au chauffage et au refroidissement et n'est jamais complète. L'équilibre n'est jamais atteint, si bien que cette région du diagramme est imprécise. La solubilité maximale du nickel dans le cobalt HC (ε) pourrait atteindre 40%.

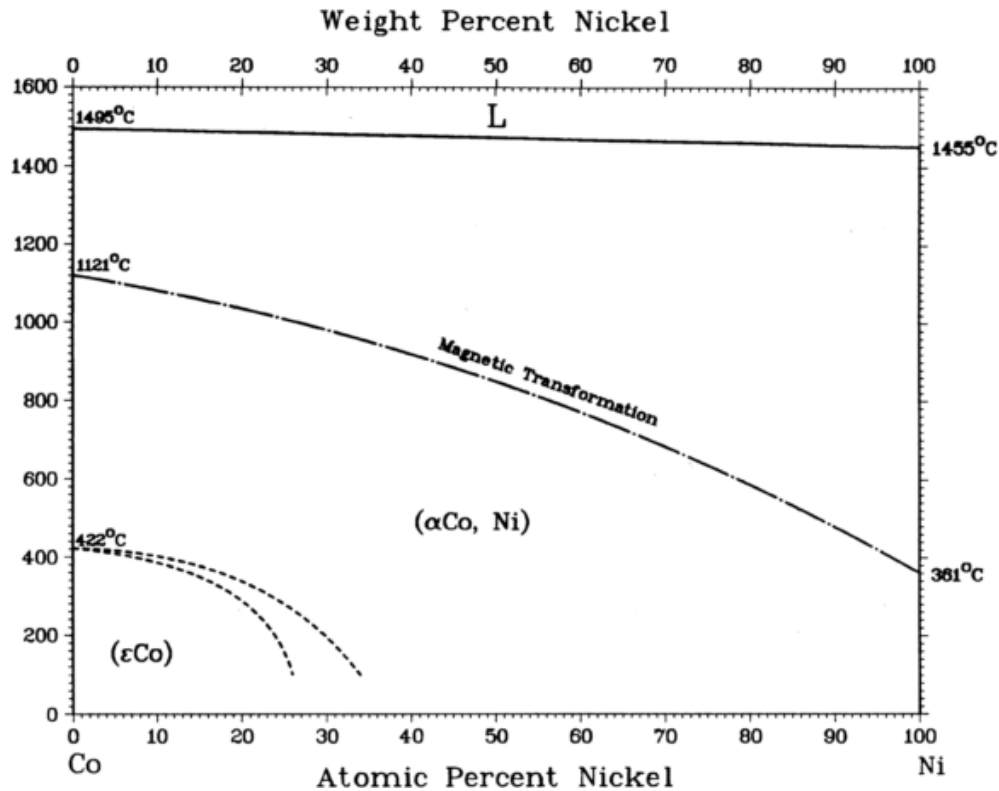


Figure I.15. Diagramme d'équilibre du système binaire Co-Ni.

La structure cristallographique des alliages Cobalt – Nickel obtenus par broyage mécanique en fonction du pourcentage de nickel présente un passage d'un réseau HC pour des faibles teneurs en nickel à une structure cubique face centrée pour des teneurs plus importantes en nickel. Le passage entre deux structures se fait par une région biphasique située entre (15 et 40)% massique de nickel cette région est plus petite par rapport aux alliages obtenus par fusion et dépend de l'intensité du broyeur. La région biphasique est composée d'un mélange de phases avec une structure cubique face centrée et la structure hexagonale compacte.

Références bibliographiques

- [1] S. C. Tjong and H. Chen, *Mat. Sci. Eng. R45* (2004), 1.
- [2] R.W. Siegel, *Encyl. App. Phys, Vol 11, Trigg G.L. edit 173* (1994).
- [3] R.W. Siegel, *Materials Science Forum, Vol.235-238 -851* (1997).
- [4] G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel. Eds, *Nanophase Materials: Synthesis, Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers* (1994).
- [5] Eric Gaffetet. *Nanomaterials : a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development.* (2011).
- [6] L. Darozczi, D. L. Beke, G. Posgay, G. F. Zhou and H. Bakker, *Nanostructured Materials,2*, 515 (1993).
- [7] C. Suryanarayana, *Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol. 40, 41- 64* (1995).
- [8] C. Suryanarayana, *Prog. in Mat. Sci. 46* (2001), 1.
- [9] G. Schmidt. *Nanoscale materials in chemistry.* (2001)
- [10] R W Siegel, *Nanostructured. Materials. 3,* (1993), 1.
- [11] S. C. Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings, Mater. Sci. Eng. R 45,* 1-88 (2004) 51
- [12] K. Lu, *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16,* 161-221 (1996)
- [13] M.L. Mandich, W.D. Reents, *Atomic and molecular Clusters, ed. E.D.Bernstein, Elsevier 69*(1990).
- [14] AFSSET, *Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail- Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement : Avis de l'AFSSET et rapport du groupe d'experts .- Saisine Afsset n° 2005/010.- 248 p.- Juillet* (2006).
- [15] G. Le Caër, *Delcroix, Nanostructured materials, 7,* 127-135 (1996).
- [16] E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandres et D. Haskel, *Phys. Rev. Lett., 75* 3874 (1995).
- [17] H. J. Flecht, *Nanostructured Materials, 6,* 33 (1995).
- [18] S. Foss Hansen, B. H. Larsen, S. I. Olsen et A. Baun, *Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. Nanotoxicology, 1*(3), 243-250 (2007)
- [19] K. Goser, P. Glosekotter, J. Dienstuhl. *Springer-Verlag Berlin and heidelberg .* (2004)293.

- [20] C.C. Koch, DG. Narris, K. Lu and A. Inoue, *MRS Bull* 24 (2) 54(1999).
- [21] Y.M. Wang, MW. Chen, and F. Zhou, E. Ma. *Nature* 419 (31) 912(2002).
- [22] T. Goldman and F. B. Pickering, *Iron. Steel. Inst.* 205 (1967), 653.
- [23] J. S. Jang and C.C. Koch, *Scripta. Met. Mater.* 24 (1990), 1599.
- [24] G. D. Hughes, S. D. Smith, C. S. Pande, H. R. Johnson and R. W. Armstrong, *Scripta. Met. Mater.* 20 (1986), 93.
- [25] G. W. Nieman, G. R. Weertman and R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* 6 (1991), 1012.
- [26] Kumar, K.S. swygenohven, H. V., & Suresh, s. (2003) Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, *Acta materialia*. 51, 5743-5774.
- [27] Hall. *Proc. phys. soc. lond.*, 64 pp 747, (1951).
- [28] Petch. J. *Iron stel Inst.*, 174: pp, 25 (1953).
- [29] Zhoo, Y. Erb, U., Aust, K.T Polunbo, G. the effect of triple junctions and grain bound aryon hardness and young's modulus in nanostructured Ni-P. *scripta mater.*, 48: pp 825-830 (2003).
- [30] Mc Fadden, S. x, Mishra, R.s. Valiev, R.Z .Zhilyaev, A.p & Mukherjee. A.A. (1999). Lowtemperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys, *Nature*, 398, 684, 686
- [31] L. Lu, Sui M. L., Lu K. *Science*, 287(5457) 1463-1466 (2000) .
- [32] Zhou.Y-M., Zhong C-Y, Kennedy I.M. Leppert V.J., Pinkerton. K.E. (2003). Oxidative stress and NFB activation in the lung of rats: a synergistic interaction between soot and iron particules. *Toxicol Appl pharmacol* 190, 157-169.
- [33] Makino. A., Suzuki. K., Inoue. A., and Masumoto. T., *Mater. Trans, JIM*, 1991, 32, 551.
- [34] Herzerg (1997). In hand book of magnetic materials, ed. Buschow, K.H.J., vol. 10. Chap 3 p415. Elsevier Science. Amsterdam.
- [35] C. Kuhrt, *J. Magn. Mater.* 157-158 -235(1996). [31] E.N. Fenineche, O. El Kedim, and E. Gaffet, *J. Met. Nano. Mat.* 7 41(2000).
- [36] R. Birringer, U. Herr, and H. Gleiter, *Suppl. Trans. Jpn. Inst. Metals* 27 43(1986).
- [37] Vogel, Jan, et al. "Structure and magnetism of Pd in Pd/Fe multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism at the Pd L 2, 3 sedges." *Physical Review B* 55.6 (1997): 3663.
- [38] S. Ramasamy, J. Jiang, H. Gleiter, R. Birringer, and U. Gonser. *Soli. State Comm.* 74 851(1990).
- [39] Herzer, Giselher. "Nanocrystalline soft magnetic alloys." *Handbook of magnetic materials* 10 (1997): 415-462.
- [40] Aida Maria. ponce del Castillo, les nanomatériaux sur le lieu de travail, quels en jeux pour la santé des travailleurs ? *European trade union Institute* 2013.
- [41] G.Obedorster (2005) et al, principal for characterizing the potential human health effets from exosure to nanomaterials elements of screening strategy, *particule and fibre toxicology* , 2(8), 1-35.

- [42] **M. Ricaud**, O. witshchger, les nanomatériaux définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention. INRS (2012)
- [43] **C. Suryanarayana**, "Nanocrystalline materials." International materials reviews 40.2 (1995): 41-64.
- [44] **M. Brouha**, K. Buschow, and A. Miedema. "Magneto-volume effects in rare-earth transition metal intermetallics." IEEE Transactions on Magnetics 10.2 (1974): 182-185.
- [45] **Yoo**, Boonghee, Naveen Donthu, and Sungho Lee. "An examination of selected marketing mix elements and brand equity." Journal of the academy of marketing science 28.2 (2000): 195-211.
- [46] **A. Seeger**, "VERSETZUNGEN UND ALLOTROPE UMWANDLUNGEN. 2." Zeitschrift fur Metallkunde 47.9 (1956): 653-660.
- [47] **F. Cardellini**, and G. Mazzone. "Thermal and structural study of the hcp-to-fcc transformation in cobalt." Philosophical Magazine A 67.6 (1993): 1289-1300.
- [48] **J. Y. Huang**, Y. K. Wu, A. Q. He, H. Q. Ye. "Direct evidence of nanocrystal enhanced complete mutual solubility in mechanically alloyed Co-Cu powders." Nanostructured materials 4.3 (1994): 293-302.

Chapitre II

Broyage mécanique à *haute énergie*

Introduction

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie, également appelé mécanosynthèse, permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer et renforcer ses propriétés mécaniques [1,2]. Le broyage mécanique à haute énergie est parmi les techniques expérimentales les plus recommandé pour obtenir des nanomatériaux, pour plusieurs avantages conséquents vis-à-vis d'autres techniques d'élaboration. Pour la réalisation de certaines nanostructures, le broyage mécanique à haute énergie s'avère plus adéquat et moins onéreux que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Depuis quelques années déjà, le broyage mécanique à haute énergie est en voie d'expansion pour la réalisation des poudres de taille nanométrique.

Le broyage mécanique a un potentiel d'application assez vaste. Il permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi il a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990. Depuis, il a été élargi à l'élaboration d'une variété de phases stables et métastables : Des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique [3-5] des composés cristallines et quasi-cristallines [6], intermétalliques [7], et des alliages métalliques désordonnés (amorphes) [8,9]. Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie : on parle de mécanosynthèse ("mechanical alloying" en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "mechanical milling", dans le cas contraire.

Principe du broyage mécanique

Le broyage mécanique est une technique très puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle atomique. Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour simplement réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie est l'une des multiples techniques permettant d'obtenir des matériaux

sous forme de poudres monophasées ou polyphasées de taille nanométrique sous l'effet d'une succession de chocs mécaniques sur les particules à l'intérieur d'un conteneur [10,11].

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure II.1). La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. L'effet de la réduction de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique et la proportion importante de défauts induits au sein des poudres broyées confèrent à ces dernières des propriétés physico-chimiques originales.

Le processus de synthèse par broyage a été décrit comme étant une succession d'évènements au cours desquels les particules de poudres sont soudées, fracturées et ressoudées. Cela conduit à un mélange intime à une échelle extrêmement fine avec la possibilité de former une variété de phases à l'équilibre et hors équilibre entre autres les solutions solides sursaturées, les phases intermédiaires cristallisées et métastables et les phases amorphes. Les matériaux élaborés par broyage mécanique sont caractérisés par une matrice à taille de grains submicronique. Des renforts de taille nanométrique (borures, oxydes, carbures, etc.) peuvent être introduits dans le matériau soit par addition directe de poudre céramique soit par réaction avec un adjuvant. Le rôle des dispersoïdes est d'éviter le grossissement des grains à haute température.

La réduction de la matière en petits fragments ou en poudre est obtenue par l'opération de broyage. Les mécanismes sont loin d'être clairs et nous avons choisi d'utiliser la théorie de la fracture mécanique afin d'expliquer la fracture des particules sujettes à des forces mécaniques. Les modes de fragmentation classiques consistent à soumettre le solide à fragmenter à une contrainte créée par des forces de contact. Le champ de contrainte résultant est généralement anisotrope et fonction de paramètres intrinsèques au matériau, du nombre et de la direction des forces ainsi que de la vitesse de déformation. La technologie des appareils tient compte des paramètres suivants :

Paramètres intrinsèques au matériau : ils déterminent son comportement lors de la déformation.

- Le champ de contraintes, auquel on soumet le solide, joue sur les discontinuités pour l'amorce et la propagation des fissures dont la distribution détermine la dimension, la forme des fragments et les nouvelles surfaces créées.
- Energie requise pour fracturer le matériau : elle est dégagée par le champ des contraintes. L'énergie nécessaire à la rupture est de l'énergie supplémentaire car la propagation d'une fissure est consommatrice d'énergie. Elle est proportionnelle à la section du grain alors que l'énergie emmagasinée est proportionnelle au volume.
- Vitesse de déformation : elle conditionne le comportement du matériau.
- Réduction des dimensions du matériau : elle n'est pas illimitée et nécessite la plupart du temps des stades successifs impliquant différents types d'appareils travaillant en série.

Généralement, on distingue trois types de fragmentation :

- la fragmentation grossière ;
- la fragmentation fine;
- la fragmentation ultrafine.

A chaque type de fragmentation correspond un appareillage spécifique et des mécanismes de fragmentation particuliers. Nous nous sommes intéressés uniquement aux fragmentations fines et ultra fines ainsi qu'à leurs différents types d'appareillage. Cette technique consiste à broyer deux matériaux A et B ensemble. Dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation des particules des différents constituants (**Figure II.2**) jusqu'à une taille limite. Un des deux constituants se fragmente beaucoup plus rapidement, ici le constituant B. Ainsi B atteint sa taille de fragmentation limite avant A.

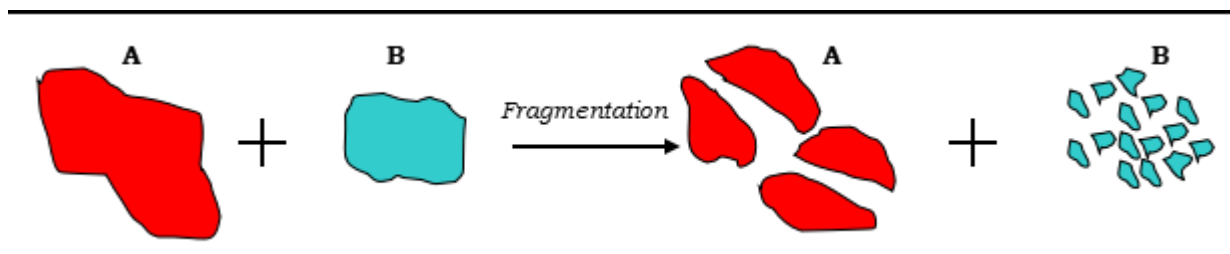


Figure II.1. Phénomène de fragmentation lors du broyage.

Les fines particules du constituant B vont avoir tendance, en raison des forces interparticulaires, à se coller sur les particules plus grosses. Plus le broyage continu, plus le phénomène ne s'amplifie. Différents stades d'agglomération vont être rencontrés : la simple soudure entre deux particules ou plus, puis le stade d'enrobage des particules et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra entre autre de la durée de l'opération et de l'affinité des produits. La **figure II.2** présente l'évolution des différents stades d'agglomération au cours du broyage.

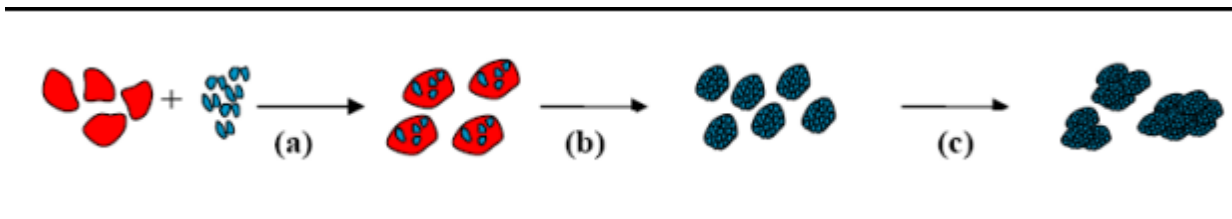


Figure II.2. Différentes étapes d'agglomération au cours du broyage :

(a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

Durant le broyage à haute énergie, les particules de poudres piégées entre billes ou entre les billes et la paroi de la jarre sont soumises à des déformations plastiques, accompagnées de phénomènes de durcissement et d'élévation locale de température. Elles sont fracturées et les fragments sont ensuite ressoudés entre eux. Typiquement, autour de 1000 particules avec un poids cumulé d'environ 0.2 mg sont emprisonnées pendant chaque collision (**Figure II.3**).

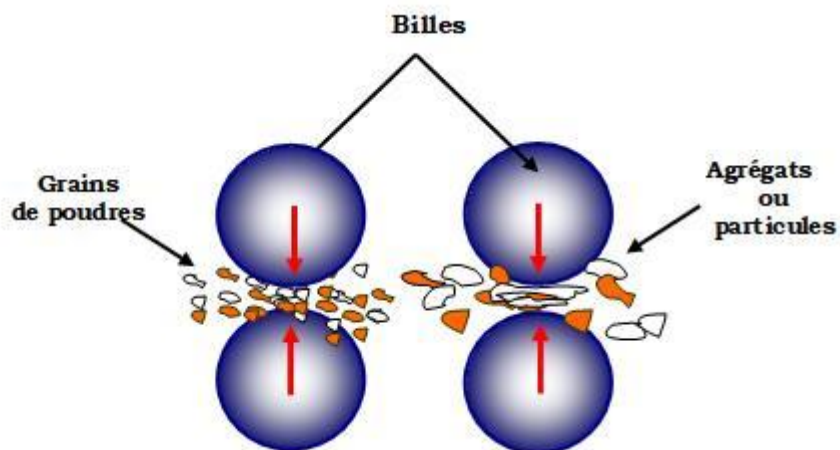


Figure II.3. Principe du broyage mécanique : formation d'agrégats par chocs mécaniques.

Mécanismes de formation

D'une manière générale, on peut classer les phénomènes de transformation qui surviennent dans la poudre en 4 étapes.

Stade primaire

Pendant les premières heures de broyage, on observe des 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.

Stade intermédiaire

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage devient plus importante et les particules de poudre sont de plus en plus fines. Les éléments solutés commencent à se dissoudre dans la matrice. L'augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température locale favorise la formation des régions de la solution solide.

Stade final

Au cours de ce stade, la microstructure des particules paraît plus ou moins homogène à l'échelle macroscopique. Aucune structure lamellaire n'est observée. Une homogénéité de la composition chimique de toutes les particules peut être atteinte, ce qui conduit à la formation d'un alliage ayant une composition proche de celle du mélange initial. Aussi, la dureté des particules de poudres atteint l'état de saturation.

Stade complet

Les particules de poudre formées durant ce stade présentent une structure métastable extrêmement déformée et la composition de l'alliage est similaire à celle du mélange de départ.

Type des matériaux soumis au broyage

En raison de l'impact continu des billes, la structure des particules est raffinée, mais la dimension particulaire continue à être identique.

En conséquence, les espacements inter couches diminuent et le nombre des couches dans une particule augmente. Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile - ductile, ductile - fragile et fragile-fragile.

Mélange ductile – ductile

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 ne soient plus ductile. L'homogénéisation des tailles des grains est obtenue en prolongeant le temps de broyage. Au début, les particules s'aplatissent et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées par la continuation du broyage, et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre atomique. Pour des temps broyage encore plus longs, on a une formation d'une solution solide, ou d'une phase intermétallique ou amorphe, en fonction du système binaire et des paramètres du broyage.

Mélange ductile – fragile

Lors du mélange les particules fragiles se fragment, se mélangent aux particules ductiles. Or, la synthèse ne peut se faire que si les fragments deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance, et que l'élément fragile ait une certaine solubilité dans la matrice. Dans le cas où les particules ne sont pas solubles, on réalise une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile. C'est le cas des superalliages de nickel. Le composé ductile est laminé et celui fragile est fragmenté dans la première étape, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Les particules ductiles sont aplaties par les collisions bille/poudre/ bille. Avec la poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile et en final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique (un vrai alliage ou un composé intermétallique).

Mélange fragile – fragile

Dans ce cas, le processus de fragmentation est facilité, et la taille des particules diminue en fonction du temps de broyage. A la fin du broyage, on a formation d'une solution solide.

Quand un constituant est devenu ductile, le processus a lieu comme pour le système fragile–ductile. Il est possible de faire une activation thermique accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation) [12]. Cette fragmentation des particules fragiles facilite sa diffusion à courte distance et permet une solubilité du composé fragile dans la matrice ductile. Cependant, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être réalisées. Pour ce qui est de la nature de la poudre, il faut noter que la dureté relative de la poudre par rapport à celles des billes et des parois de la jarre va affecter la taille finale des cristallites. Par contre l'état initial des poudres n'aura pas d'effet sur la nature du régime stationnaire, contrairement aux régimes transitoires où il a un effet très important.

Différents types de broyeurs

Les différents types de broyeur sont utilisés mais leur fonctionnement repose toujours sur le même principe. Les broyeurs sont utilisés dans l'industrie pour réduire la taille des particules et homogénéiser les poudres. Généralement, les broyeurs restent des outils importants dans la chaîne d'élaboration de divers matériaux. Les particules d'élément pré-alliées, ou d'éléments purs, sont broyées au moyen de différents broyeurs. Tous les types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes (ou barres) sont construites en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure et pour éviter la contamination. Le broyage s'effectue généralement sous atmosphère contrôlée (argon, azote,....) dans différents types de broyeurs classés selon la modalité d'action sur la jarre et/ou bille. Pour la production des poudres par mécanosynthèse, peuvent être utilisés 3 types des principaux broyeurs : broyeur attriteur, broyeur planétaire et broyeur vibratoire.

Broyeur de type « ATTRITEUR »

Il est constitué d'un caisson vertical, d'un axe agitateur sur lequel sont fixés des barres perpendiculairement à 90° les unes par rapport aux autres entraînent un mouvement des billes [12]. Le broyeur agit uniquement par frottement des billes sur la poudre. Dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant, la capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie de $3,8 \cdot 10^{-3}$ à $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$, la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 250 tr/min (4,2Hz).

Une représentation schématique de ce type de broyeur est donnée sur la **figure II.4**. La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible ; l'attriteur est un broyeur de faible énergie, dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre, qui tourne (**Figure. II.4**). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150°C .La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures. Les différentes caractéristiques de ce type de broyeur ont été utilisées pour l'étude du processus de la mécanosynthèse dans un attriteur [13].

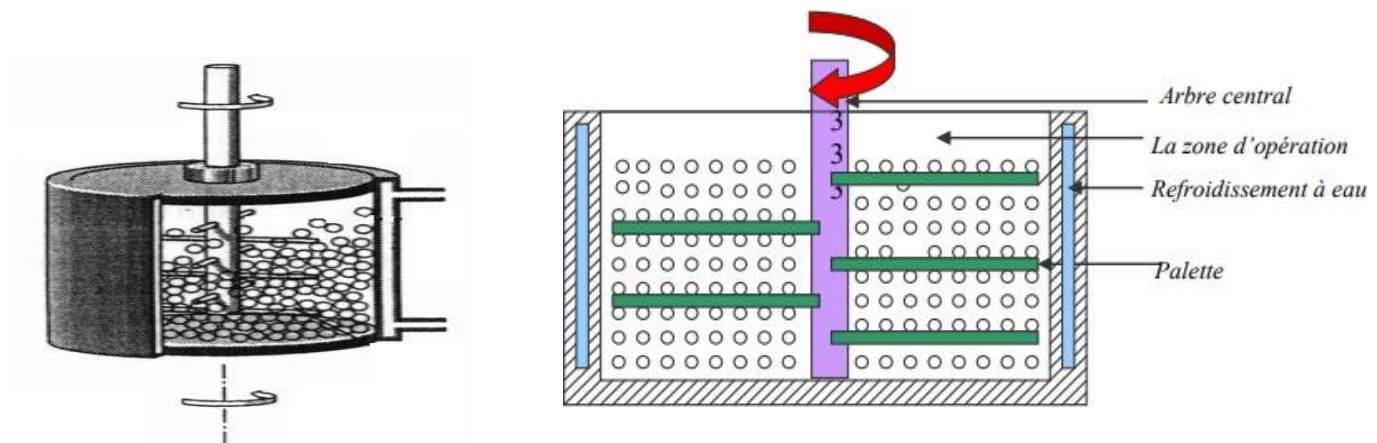


Figure II.4. Broyeur attriteur.

Broyeur vibratoire (vibrant)

Le principe de ce broyeur est basé sur un mouvement de vibration haute fréquence de l'ordre de 20 Hz, de la jarre contenant les poudres et les billes dans 3 directions orthogonales. Ce type de broyeur est communément généralement sous le nom de SPEX, dont le plus utilisé est le SPEX8000 [13,14]. On peut utiliser 6 billes d'un centimètre de diamètre qui sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes par rapport aux autres (**Figure II.5**). Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60°C [15]. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C [16]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h. Le broyeur vibratoire vertical est un broyeur où on peut trouver une unique bille de 2 à 7 cm de diamètre qui frappe la poudre verticalement, grâce à l'entretien des oscillations verticales du socle du broyeur par un électroaimant (**Figure II.5**). Le broyeur vibrant a la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés pour le broyage.

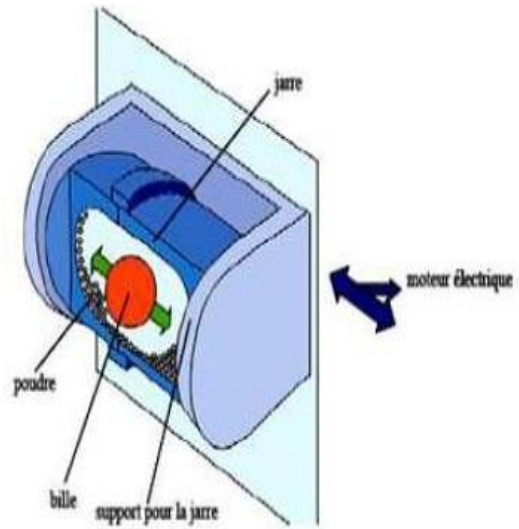


Figure II.5. Broyeur vibratoire.

Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire est composé d'un disque sur lequel sont fixées les jarres ; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la [figure II.6](#). Le broyeur planétaire, dans lequel des billes de différent diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte inerte, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle. Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes ; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300°C [6]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.

Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. L'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés. Et ce type de broyeur a été utilisé dans notre recherche.

La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des 102 g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un attriteur, le broyeur planétaire est un broyeur à haute énergie. Pour pouvoir étudier les paramètres pertinents du broyage comme la fréquence, l'énergie et la puissance du choc, il faut avoir une indépendance entre la vitesse du plateau et la vitesse des satellites.

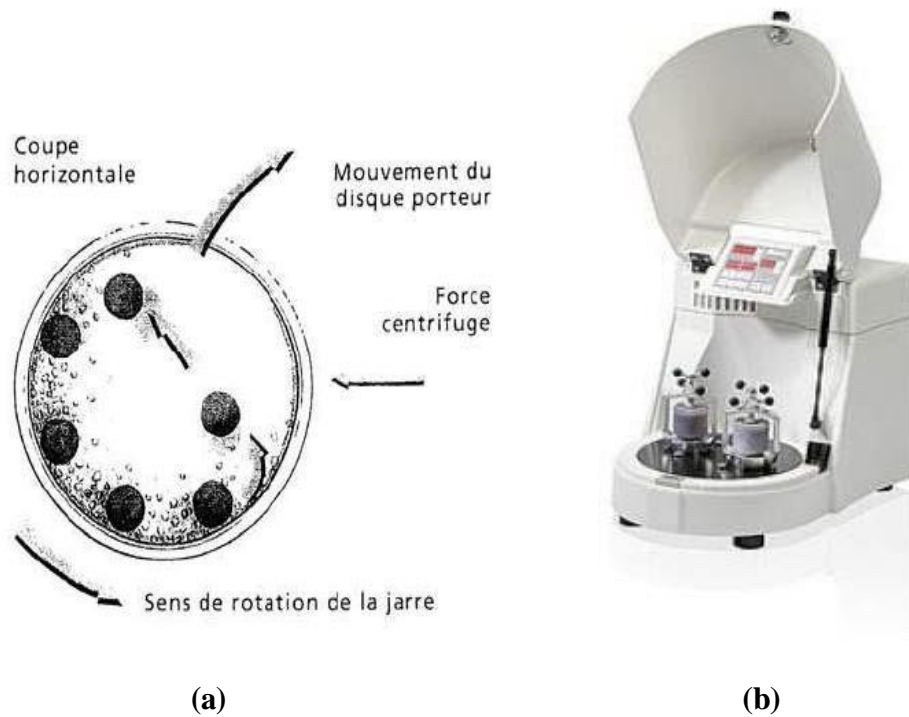


Figure II.6. (a) Mouvement d'un broyeur planétaire (b) Broyeur planétaire type P7.

Le broyeur utilisé détermine le mouvement des billes et par conséquent la façon dont la pression s'applique sur la poudre (frottement ou choc). La formation des alliages est liée à l'énergie totale, qui induit par le processus de broyage, et elle dépend (**Tableau II.1**) :

- Des outils de broyage tel que le volume des jarres, diamètre et le nombre de billes.
- De la vitesse de rotation des jarres.
- Des caractéristiques des poudres élémentaires (nature chimique, miscibilité des éléments et la dureté).

Tableau II.1. Caractéristique des différents des types de broyeurs

	attriteur	planétaire	Vibrant
Nombre des billes	<1000	5-12	4-12
Diamètre des billes (mm)	2-10	10-20	10
Mouvement des billes	Roulement	Roulement+choc	Choc
Vitesse des billes (m/s)	0-0.8	2.5-4	<3.9
Energie cinétique 10 ² - J/bille	<1	1-40	<12
Fréquence de choc (Hz)	>1000	100	200
Puissance (W/g. bille)	<0.001	0.01-0.8	<0.24
Température moyenne de la jarre C	150	50-120	60

Les paramètres impliqués dans le broyage mécanique

Le broyage mécanique haute énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ne sont pas encore maîtrisés et ont un effet considérable sur la nature du produit final. Ce procédé complexe dépend de plusieurs paramètres que l'on peut classer en deux catégories :

- Les paramètres contrôlables (tels que les types de broyeurs, le rapport masse billes/masse poudre, et l'intensité du broyage, le degré de remplissage, le temps de broyage,)
- paramètres difficilement contrôlables ou mal maîtrisés (tels que la température, l'atmosphérique de broyage et la contamination)

Les paramètres contrôlables

Dans le cas du broyeur planétaire, utilisé dans nos travaux, ces paramètres sont :

- Géométrie des jarres (volume et diamètre).
- Géométrie des billes (diamètre et masse).
- Nombre des billes et rapport masse/masse poudre
- Nature de broyage (attriteur. planétaire....)
- Nature des poudres.

Energie de broyeur

Elle dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide. Il existe certaines limitations à l'intensité maximale selon le type de broyeur. Dans un broyeur conventionnel, l'augmentation de la vitesse de rotation entraîne une augmentation du mouvement des billes. Aussi, le broyage intensif favorise une augmentation de la température de la jarre. Ceci est avantageux dans certains cas où la diffusion est requise pour l'homogénéisation et/ou le mélange intime des poudres. Cependant, dans quelques cas, l'augmentation de la température accélère le processus de transformation et résulte en la décomposition des solutions solides sursaturées ou autres phases métastables formées durant le broyage. De même, il est possible de réaliser une transformation d'un état énergiquement stable vers un état métastable en faisant un broyage à des vitesses relativement faibles. Tel est le cas des transformations : cristallin quasi-cristallin, cristallin amorphe et quasi-cristallin amorphe. Les transitions d'une phase à une autre peuvent être favorisées par des broyages complémentaires à grande ou faible vitesse. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide.

Rapport masse billes / masse poudre

Il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [6]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes.

Degré de remplissage de la jarre (billes + poudre)

C'est un facteur très important. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus. Le taux optimal de remplissage est de 50 % – 60% environ du volume de la jarre.

Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage. L'effet des conditions de broyage est plus prononcé dans le cas du mélange B et le produit final est différent.

Broyage continu ou séquentiel

Le broyage continu peut conduire à un produit différent de celui obtenu par un broyage séquentiel (avec des pauses). La difficulté de la technique de broyage mécanique est de prévoir quel sera le produit final pour des conditions de broyage données. Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet de dégager l'influence des paramètres de broyage.

Les paramètres non-contrôlables

Ces paramètres sont essentiellement la température, l'atmosphère de broyage et la contamination par les outils de broyage.

La température de broyage

La température de broyage a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [6]. Quand l'énergie mécanique est convertie en énergie thermique, on a une élévation de la température due aux importantes contraintes de cisaillement. Cette évolution de température est difficile à mesurer. L'évolution de la température au niveau de l'impact peut être très significative et peut favoriser certaines transformations thermiques actives, tout en restant inférieur de la Température de la fusion. L'élévation de la température lors du broyage est due à deux effets liés à la quantité de chaleur dégagée par les outils de broyage (jarres+ billes). Il est donc utile de limiter l'effet d'élévation de la température en imposant un temps de repos entre deux broyages successifs de courte durée. Il existe une différence entre la température des billes et celle de la paroi de la jarre ainsi qu'entre celle des poudres ductiles et fragiles [17]. Toutefois, l'augmentation excessive de la température accélère le processus de transformation et la décomposition de solutions

solides ou de phases métastables formées durant le broyage ou encore la recristallisation mécanique de la phase amorphe [9].

La contamination

C'est le grand défi du broyage mécanique parce qu'elle est toujours présente. Elle provient essentiellement des outils de broyage et de l'atmosphère. La poudre obtenue contient toujours des contaminations provenant des outils de broyage, usés par les chocs répétés. Cette pollution dépend de l'intensité de broyage, plus le broyage est intense et plus la pollution sera grande. Pour éviter ce cas- il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que la poudre. Généralement, les jarres et les billes sont choisis en acier inox, carbure de tungstène, ou zirconium en fonction de la poudre à broyer.

L'atmosphère de broyage

Elle peut influencer la nature du produit final et sa taille. La plus part des broyages se font sous atmosphère inerte ou sous vide afin de limiter la contamination due aux gaz régnant dans les jarres. Les surfaces nouvellement créées au cours du broyage ont une très grande réactivité, et rendent la poudre très sensible à la contamination par azote et l'oxygène ce qui peut modifier le produit final. Des réactions d'oxygénations préférentielles sont parfois observées et provoquent des démixtions. La réaction avec l'oxygène explique, dans certains cas le fait que le broyage permette d'élaborer des alliages non miscibles. En général, le broyage se fait sous atmosphère contrôlée (gaz inerte) (Ar, He H₂) pour éviter la contamination de la poudre. Ainsi, les jarres nettoyées et dégazées dans une boîte à gants sont scellées sous argon Ensuite elles sont fermées et transférées de la boîte à gants vers le broyeur. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être «emprisonnés» dans le composé final [18]. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits, par exemple, dans l'atmosphère de gaz inerte).

Références bibliographiques

- [1] **John S. Benjamin**, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying." Metallurgical transactions 1.10 (1970): 2943-2951.
- [2] **L. B. Hong**, B. Fultz. Two-phase coexistence in Fe – Ni alloys synthesized by ball milling, J.Appl. Phys. 79 (1996) 3946-3954.
- [3] **S. Alleg**, M. Ibrir, N. E. Fenineche, S. Azzaza, R. Bensalem, et J. J. Suñol. "Magnetic and structural characterization of the mechanically alloyed Fe₇₅Si₁₅B₁₀ powders." Journal of alloys and compounds 494.1-2 (2010): 109-115.
- [4] **H. Moumeni**, A. Nemamcha, S. Alleg, J. M. Grenèche. "Stacking faults and structure analysis of ball-milled Fe–50% Co powders." Materials Chemistry and Physics 122.2-3 (2010): 439-443.
- [5] **S. Souilah**, S Alleg, C. Djebbari, R. Bensalem, J. J. Sunol. "Magnetic and microstructural properties of the mechanically alloyed Fe₅₇Co₂₁Nb₇B₁₅ powder mixture." Materials Chemistry and Physics 132.2-3 (2012): 766-772.
- [6] **J. Eckert**, L. Schultz, E. Hellstern, K. Urban. "Glass- forming range in mechanically alloyed Ni- Zr and the influence of the milling intensity." Journal of applied physics 64.6 (1988): 3224-3228.
- [7] **C.C. Koch**, J. D. Whittenberger. "Mechanical milling/alloying of intermetallics." Intermetallics 4.5 (1996): 339-355.
- [8] **H. Bakker**, L.M.Di, «Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high energy ball milling », Mat.Sci.For 88-90, P 27-34 (1992).
- [9] **N. Bensebaa**, S. Alleg, J. M. Greneche. "Phase transformations of mechanically alloyed Fe–Cr–P–C powders." Journal of alloys and compounds 393.1-2 (2005): 194-203.
- [10] **E. Gaffet**, S. Begin-colin, O.Tillement, «Nanomatériaux », Innovation 128 S.A Paris (1998).
- [11] **E. Gaffet**, G.Le Caër «Mechanical processing for Nanomaterials», Encyclopedia of Nanosciences and Nanotechnology. V 5 91-129 (2004).
- [12] **C. Suryanarayana**. "Mechanical alloying and milling." Progress in materials science 46.1-2 (2001): 1-184.
- [13] **M. Abdellaoui**, E. Gaffet, Transitions de phases sous chocs mécaniques: mecanosynthèse du système magnétique Fe-Si. (1994). Thèse de doctorat. Paris 6.
- [14] **E. Gaffet**, G. Le Caër. "Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by HS Nalwa, Vol." (2004): 1-39.
- [15] **C.C. Koch**. "Materials synthesis by mechanical alloying." Annual review of materials science 19.1 (1989): 121-143.
- [16] **Y. Chen**, « Contribution à la physique du procédé mécanosynthèse », thèse de doctorat de l'université d'Orsay : rapport CEA R-5620 (1992).
- [17] **Y. S. Kwon**, K. B. Gerasimov, S. K. Yoon. "Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills." Journal of alloys and compounds 346.1-2 (2002): 276-281.
- [18] **Z. Sparchez**, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa. "Mechanical alloying of Ni₃Fe in the presence of Ni₃Fe nanocrystalline germs." Journal of alloys and compounds 434 (2007): 485-488.

Chapitre III

Elaboration et *Caractérisation des Nano-* *poudres de Ni₈₀Co₁₇Mo₃*

Introduction

L'élaboration de matériaux par voie mécanique qui est le mécano synthèse peut ainsi mettre en œuvre une réaction à l'état solide menée jusqu'à son terme, une activation sans réaction, avec par exemple formation de structures lamellaires et introduction de défauts, suivie d'un traitement thermique, diverses réactions chimiques entre poudres corroyées ou entre poudres et atmosphère de broyage, diverses transformations structurales ou chimiques induites par le broyage. De nombreux travaux tentent en outre de modéliser la physique du procédé, de comprendre les mécanismes de synthèse, d'expliquer l'état final du mélange à partir de diagrammes d'équilibre dynamique ou métastable et de caractériser la structure et les propriétés des matériaux ainsi produits.

Ce chapitre est constitué de deux parties, la première nous exposons les conditions d'élaboration des composés nanostructurés à étudier ($\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$) ainsi que le principe des différentes techniques de caractérisations utilisées. Dans la seconde partie nous présenterons les propriétés physiques et chimiques de Ni, Co et Mo, ainsi que les propriétés structurales de l'alliage Ni-Co-Mo.

Élaboration des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$

Description des poudres initiales

Tous les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux (sigma-Aldrich). Le [tableau III.1](#) résume les données des fournisseurs concernant ces poudres commerciales utilisées

Tableau. III.1. Pureté des poudres de départ.

Poudres initiales		
Poudre	Pureté	Remarque
Co	99,99 %	poudre grise inflammable
Ni	99,98 %	poudre grise inflammable
Mo	99,99 %	poudre grise

Préparation des échantillons

Le processus de synthèse par broyage a été décrit comme étant une succession d'évènements au cours desquels les particules de poudres sont soudées, fracturées et ressoudées. Cela conduit à un mélange intime à une échelle extrêmement fine avec la possibilité de former une variété de phases à l'équilibre et hors équilibre. Les matériaux élaborés par broyage mécanique sont caractérisés par une matrice à taille de grains submicronique. Des renforts de taille nanométrique (borures, oxydes, carbures, etc.) peuvent être introduits dans le matériau soit par addition directe de poudre céramique soit par réaction avec un adjuvant.

Les échantillons de poudres étudiés dans ce travail ont été toutes élaborés à partir des poudres élémentaires (classiques) de haute pureté de nickel (99,8%) cobalt (99,99 %) et du Molybdène (99,98%) mélangées dans les proportions visées, au Laboratoire de Chimie des matériaux inorganique à Annaba (LCMI). Les poudres ayant la composition nominale $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ (% massique) ont été broyer mécaniquement dans un broyeur planétaire à haute énergie de type Fritsch (Pulvérisette P7) , Par la suite, les poudres de Ni, Co et Mo, ont été introduites dans les deux jarres, chacune contenant quatre billes en acier trempé inoxydable, scellées par un couvercle muni d'un joint circulaire en téflon qui 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. Pour chaque broyage, les jarres sont ouverts uniquement après une période de refroidissement de 20 à 60 min. Il faut éviter le contact brutal de l'oxygène avec les poudres fines pour ne pas les voir s'enflammer ou s'oxyder très rapidement, pour cette raison on ferme et on ouvre nos jarre dans une enceinte sous atmosphère contrôlé d'argon.

(Figure. III.1)



Figure. III.1. Image d'une boîte à gants.

Tableau. III.2. Paramètres de broyage des alliages $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$.

Paramètres	Choix effectué	Conséquences
Type de broyeur	Planétaire P7 (haute énergie)	Choc +frottement
Vitesse de rotation	350 tours/min (plateau)	Durée de broyage de 0 à 72 h
Nombre des billes	6 (masse =7 g)	
Rapport Mp/Mb	1:15	
Atmosphère de travail	Argon	Milieu inerte chimiquement
Outils de broyage	Acier inoxydable (bonne dureté)	Usure faible et très peu de contamination
Milieu de broyage	Sans ajout d'additif	Sans réaction de l'additif
Cycle de broyage	30 min de broyage et 15 min de pause	Prévenir les inconvénients de l'augmentation de température au cours du broyage
Capacité de la jarre (ml)	45	

La vitesse de rotation du plateau est de l'ordre de 350 tours par minute, le rapport masse poudres/masse billes est d'environ 1:15. Les poudres sont scellées sous d'azote d'argon dans une boîte à gants afin d'éviter la contamination en oxygène lors de broyage. Dans le but de minimiser l'élévation de la température (dû au frottement mécanique) à l'intérieur de la jarre, Le broyage a été effectué par des cycles de 30 min et 15 min de pause (voir [tableau III.2](#) récapitulatif des conditions d'élaborations). Dans notre travail, la composition chimique de l'alliage est définie par la concentration des différents éléments. Ces pourcentages peuvent être exprimés indifféremment en % massique (% m) ou en % atomique (% at).

Différents temps de broyages ont été effectués: 0,75 heures, 2 heures, 4 heures, 8 heures 16 heures, 24heures et 48 heures avec une rotation de 350 tr/minute. Cette vitesse a été choisie pour favoriser le mode " choc direct". Les vitesses de rotation du grand plateau et celle du conteneur sont réglés en utilisant un tachymètre. Le long du broyage on remarque une diminution de quantité de poudre par rapport à la quantité introduite au départ.

Description du broyeur utilisé (Fritsch P7)

Le broyeur « Pulvérisette 7 » de marque Fritsch (**Figure III.2**) est un broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose deux jarres qui tourne autour de son axe dans le sens opposé au mouvement du plateau. Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu de la jarre en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables. La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi diamétralement opposée. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc. Le mouvement total des jarres résulte de la composition des deux mouvements de rotation (**Figure III.3**). Sous l'effet de la force centrifuge, les billes se mettent en mouvement dans les jarres, et la poudre se trouve broyée lors des collisions bille-bille et bille-paroi.

L'énergie d'impact des billes lors du broyage dépend des paramètres d'opérations, spécialement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Il faut noter que parmi ces paramètres, la vitesse du disque exerce la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation. Pour notre étude, l'utilisation du broyeur planétaire P7 n'est pas fortuite. Ce modèle de broyeur est muni d'un index de rotation permettant de contrôler la vitesse de rotation. Plusieurs études ont été effectuées pour modéliser la fréquence de chocs, le type de chocs ainsi que la quantité d'énergie associée afin de définir les conditions opératoires sur le résultat final.



(a)



(b)

Figure. III.2. (a) Photo de broyeur planétaire P7. (b) Photo des billes à l'intérieur des jarres.

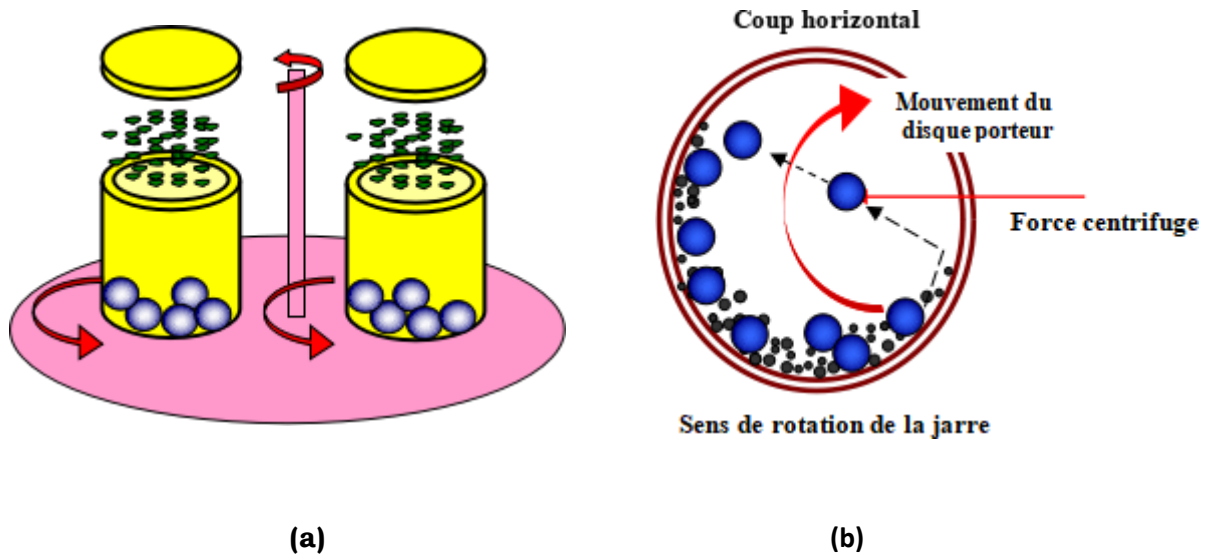


Figure. III.3. Principe de fonctionnement du broyeur planétaire : (a) rotation des jarres par rapport au plateau. (b) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres.

L'énergie d'impact des billes dans la direction normale atteint des valeurs jusqu'à 40 fois supérieures à celle due à l'accélération gravitationnelle. De ce fait, le broyeur planétaire peut être utilisé pour des broyages à vitesses élevées. L'avantage de ce type de broyeur est lié non seulement à la forte énergie d'impact mais aussi à la grande fréquence d'impact qui peut réduire la durée du processus de broyage et augmenter la température à l'intérieur des jarres. Cette dernière peut atteindre une valeur de l'ordre de 393 K durant un court temps de broyage de 30 à 60 minutes. Il faut noter que parmi ces paramètres, la vitesse du disque exerce la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation. Ce modèle de broyeur est muni de touches permettant de contrôler la vitesse de rotation. Plusieurs études ont été effectuées pour modéliser la fréquence de chocs, le type de choc ainsi que la quantité d'énergie associée, afin de définir les conditions opératoires sur le résultat final.

On donne dans la figure suivante, le broyeur planétaire que nous avons utilisé au cours de notre travail ainsi que ses caractéristiques techniques

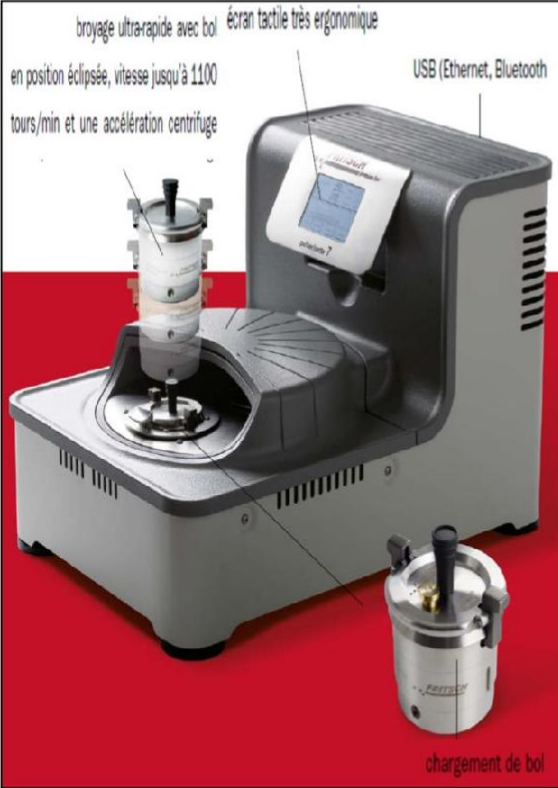
Pulverisette 7 Broyeur de laboratoire planétaire (1 position)		
 <p>broyage ultrarapide avec bol en position éclipcée, vitesse jusqu'à 1100 tours/min et une accélération centrifuge</p> <p>écran tactile très ergonomique</p> <p>USB (Ethernet, Bluetooth)</p> <p>chargement de bol</p>	Caractéristiques Techniques	
	Principe de fonctionnement:	Impact
	Grosseur initiale maximum:	10mm
	Finesse finale de broyage:	1µm
	la hauteur	360mm
	largeur	40
	Profondeur	580
	Nombre de post de broyage	2
	Contenance des bols de broyage	45
	Vitesse de rotation disque	100 à 1100 tour/min
	Processe de broyage	Vois sèche/humide
	Poids	Net 44Kg brut 61 kg
	Quantités min d'échantillon	0.5mL
	quantités max d'échantillon	70mL
Le niveau sonore	74dB	
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 etc..	
Matériaux de broyage disponibles:	Agate, Nitrure de Silicium, Corindon Fritté, Carbure de Tungstène, Acier au Chrome trempé, Acier inoxydable, Oxyde de Zirconium	

Figure. III.4. caractéristiques techniques du broyeur planétaire.

Caractérisation des poudres

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des poudres broyées. Les changements de la morphologie des particules de poudres (modifications de la taille, de la forme des particules de poudres et leur distribution) ont été suivis par microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse structurale et microstructurale a été étudiée par diffraction de rayons X (DRX). Des mesures magnétiques ont été effectuées pour suivre quelques propriétés magnétiques.

Caractérisation structurale par 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. L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å- 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

Principe de la technique

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certaines cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la [figure III.5](#).

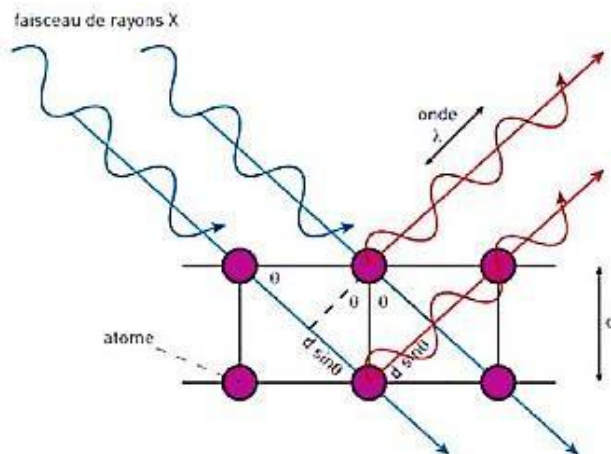


Figure. III.5. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l .

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [1] :

$$d_{hkl} \cdot \sin. \theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).
- d_{hkl} : la distance inter-réticulaire entre les plans diffractant.
- λ : la longueur d'onde du faisceau incident.
- n : l'ordre de la diffraction.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles. Les rayons X diffractés sont alors collectés par un détecteur et les angles entre les plans des phases cristallines sont mesurés à l'aide d'un goniomètre.

La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit:

1. mesure des angles θ_{hkl} sous lesquels des intensités diffractées sont observées
2. calcul des valeurs de d_{hkl} correspondantes, d'après la loi de Bragg
3. comparaison des valeurs de d_{hkl} obtenues avec celles de substances connues
4. comparaison des intensités relative des pics dans les spectres données avec celles de substances connues.

Taille des cristallites

La détermination de la taille des grains (cristallites) dans les matériaux nanocristallins se fait généralement soit par microscopie électronique en transmission soit par diffraction des rayons X. Dans notre travail, la taille des grains (cristallites) constitutifs de poudre a été estimée par diffractions des rayons X.

Calcul du paramètre de maille

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plane d^* dans l'espace réciproque. Ces plans parallèles sont indexés par trois coordonnées (h, k, l) dans l'espace défini par les axes cristallographiques.

Pour les symétries cubiques, la relation reliant les distances inter réticulaires des plans (hkl) aux paramètres de maille cristallographiques est la suivante :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.2})$$

d_{hkl} : Distance réticulaire.

a : paramètre de maille.

Effet de taille et microdéformations

III.3.1.4.1. Effet de Taille

Dans le cas des matériaux nano-structurées, les élargissements de raies de diffraction proviennent surtout de la taille des cristallites et des microdéformations des cristallites. La première cause d'élargissement provient de la dimension finie des domaines de diffraction cohérente. Cette dimension correspond à la taille des cristallites dans une direction perpendiculaire aux plans (hkl) diffractant.

En premier approximation, P. Scherrer a montré que cet élargissement caractérisé par la largeur intégrale β est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente D selon la formule de Scherrer [2] :

$$[D] = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.3})$$

D : est la taille moyenne des cristallites (\AA).

K : Constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de constante de Scherrer.

θ : est l'angle de diffraction de Bragg.

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en \AA .

β : Largeur à mi-hauteur de la raie.

Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de la taille dépend de l'angle de diffraction. En deuxième cause provient des contraintes susceptibilité de distordre le réseau cristallin et d'entraîner une variation des distance inter-réticulaire d'une valeur moyenne d , c'est à dire de déplacer les atomes de leur position de référence. Les deux effets de la taille et de la microdéformation provoquent généralement un élargissement des raies symétrique du profil de diffraction. Une asymétrie aurait pour origine les conditions expérimentales. (Divergence des raies, la taille de la fente de dislocation...). La relation entre les élargissements des raies et leur origine constitue l'analyse microstructural du matériau.

Effet de distorsion

Cet effet a plusieurs origines, la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques. Ainsi leur présence se traduit quelle que soit son origine par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne $\langle d \rangle$ entraînant un élargissement des pics de diffraction. Parmi les méthodes permettant de séparer les contributions de l'effet de taille des cristallites et les microdéformations à partir de l'élargissement des pics de diffraction, nous pouvons citer :

- la méthode de Williamson. Hall.
- la méthode de Langford.
- la méthode de Warren-Averbach.

Les différentes techniques d'analyse de la microstructure

Les techniques d'analyse de la microstructure sont basées sur une étude des profils des raies de diffraction du matériau considéré. En effet, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de microdistorsions. L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution de Dirac. Dans le cas des microdistorsions, c'est une variation des distances interréticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale h du profil d'une raie de diffraction peut donc se décrire comme la convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon (f) et à l'instrument (g).

La méthode de Scherrer

Cette méthode ne permet d'estimer que la taille des cristallites sans tenir compte des distorsions.

$$\varepsilon = 0.9 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.4})$$

Avec

ε : taille apparente des cristallites en nm.

λ : longueur d'onde en nm.

β : largeur intégrale (ou à mi-hauteur) en rad.

θ : angle de diffraction.

La méthode de Williamson–Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions.

Avec :

$$\beta_L^* = \frac{1}{\varepsilon} + Kd^* \quad (\text{III. 5})$$

β : largeur en coordonnée réduite.

ε : taille apparente des cristallites en nm.

K : coefficient relatif au taux de distorsion.

d^* : distance interréticulaire en coordonnée réduite.

La méthode de Halder-Wagner

L'hypothèse de cette méthode est que les profils sont ajustés par une fonction de Voigt qui est la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss. De la même façon que la méthode de Williamson –Hall, cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions.

$$\frac{B^{*2}}{d^{*2}} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{B^*}{d^{*2}} \right) + \left(\frac{\eta}{2} \right)^2 \quad (\text{III. 6})$$

Avec

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \quad \text{et} \quad d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{III. 7})$$

β^* : largeur en coordonnée réduite.

ε : taille apparente des cristallites en nm.

η : coefficient relatif au taux de distorsion.

d^* : distance interréticulaire en coordonnée réduite.

Méthodes de calcul de la taille de grain

L'analyse de diffraction des rayons X est un outil très important qui nous permet de calculer la taille moyenne des grains qui peut jouer un rôle important dans les propriétés physique (électrique, optique,) des matériaux. La détermination de la taille moyenne des grains (cristallites) "D" est déduite à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de rayon

X suivant la formule de Scherrer (**Figure. III.6**). Plus les pics sont larges, plus les grains sont petits et inversement.

Formule de Scherrer

La taille de grain peut être calculée simplement à partir de β

$$D = 0.9 \frac{\lambda_x}{\beta \cos \theta} = \frac{0.9}{\beta^*} \quad (\text{III.8})$$

Où :

$\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$ dans notre cas.

θ : est l'angle de Bragg du pic.

β : est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction qui s'exprime en radians.

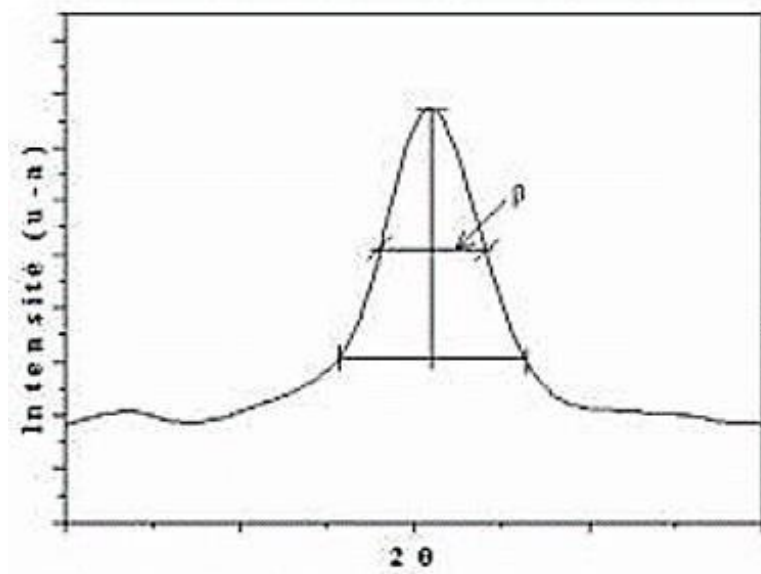


Figure. III.6. Illustration montrant la définition de β à partir du pic de Diffraction des rayons X.

Applications de la méthode Rietveld

III.3.1.7.1. Quantification sans étalon

Par broyage mécanique on obtient généralement des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres qui résulte en un élargissement important des pics de diffraction. Pour contourner ces problèmes expérimentaux, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld [3,4]. La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld.

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètre à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe.

Avec cette méthode, on peut simuler un mélange de plusieurs phases. La proportion de chaque phase étant un des paramètres à affiner, la méthode de Rietveld permet donc de faire de la quantification. Cette méthode est dite « sans étalon » car, contrairement aux méthodes quantitatives classiques, il est inutile d'étalonner l'appareil en passant des échantillons de composition connue. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque les phases ont des pics proches avec de nombreuses superpositions. Par contre, contrairement à une méthode quantitative classique (basée sur la surface ou la hauteur de quelques pics par phase), la méthode de Rietveld impose une mesure sur une grande plage angulaire (typiquement de 20 à 90 °) et avec un bon rapport signal sur bruit, donc un temps d'acquisition relativement long (plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures selon le rapport signal sur bruit).

Détermination et affinement de structure

On peut utiliser la méthode de Rietveld pour déterminer la structure d'un cristal ; c'est une méthode alternative aux clichés de Laue sur des monocristaux.

La première étape consiste à déterminer la symétrie du cristal à partir de la position des pics : le réseau de Bravais puis le groupe d'espace. Il existe des programmes dédiés qui procèdent en

général par essai-erreur : le programme passe en revue les différents groupes d'espace possibles et détermine le groupe d'espace qui correspond le mieux. On détermine également les paramètres de maille. Cette étape est appelée indexation, chaque pic du diffractogramme étant alors associé à un plan cristallographique d'indices de Miller (hkl).

La méthode de Rietveld est ensuite utilisée pour déterminer la position de chaque atome au sein de la maille. Pour aider le programme à converger, on peut indiquer des contraintes :

- forcer la position de certains atomes, avec une tolérance ;
- forcer des atomes à rester groupés comme des sortes de molécules, on parle de « corps rigides » (rigid body).

Dans la méthode dite du **recuit simulé** (simulated annealing), on place les atomes au hasard puis on laisse l'algorithme converger ; on refait cette opération plusieurs fois et l'on choisit la solution donnant le plus faible facteur de fiabilité.

Correction des élargissements expérimentaux

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline. Le terme de cristallites est généralement utilisé pour désigner ces domaines de cohérence. Dans ce qui suit, on parlera de la taille des cristallites que l'on distinguera de la taille des grains, terme fréquemment utilisé. En général, on s'accorde à dire qu'un grain est soit un agrégat de cristallites soit une cristallite unique. La taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, peut-être la taille des domaines mais aussi la distance moyenne entre les défauts structuraux.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres:

- ❖ **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

- ❖ **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.
- ❖ **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .

La détermination de la taille des cristallites et des microdéformations nécessite la déconvolution du profil expérimental. La résolution expérimentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement.

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

Le premier, c'est l'élargissement des raies dues à un effet de taille fine des domaines de diffraction cohérente, ou taille de cristallite à l'intérieur des particules. En général, la taille des cristallites est déterminée, en première approximation, en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale de la formule de Scherrer (III.4). Cette relation montre que l'élargissement, caractérisé par la largeur intégrale, est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente.

La deuxième cause est l'effet de distorsion qui a plusieurs origines qui se résument à la présence de défauts cristallins tels que les dislocations, lacunes, fautes d'empilement, dilatations ou contractions thermiques. Ainsi, quelles que soient leurs natures, leur présence se traduit par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne $\langle d \rangle$ entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les deux effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique. L'observation d'une asymétrie aurait pour origine les conditions expérimentales, comme la divergence axiale du faisceau et la taille de la fente de détection, ainsi que l'existence des défauts d'empilement.

Pour les profils gaussiens et lorentzien, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentale et instrumentale.

L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques i) Instrumentales du diffractomètre ou sa courbe de résolution et ii) De l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, positions des atomes dans le réseau et paramètre d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de microdéformations).

Profil instrumental

Le profil des raies de diffraction résulte de la convolution du profil intrinsèque à l'échantillon et ceux induits par les différents éléments de l'appareil. La fonction décrivant l'évolution de cette dernière contribution à la largeur des raies, en fonction de l'angle de Bragg, s'appelle fonction de résolution. C'est d'ailleurs un critère important pour tester la qualité d'un montage de diffraction et pour le comparer à d'autres (**Fig. III.6**).

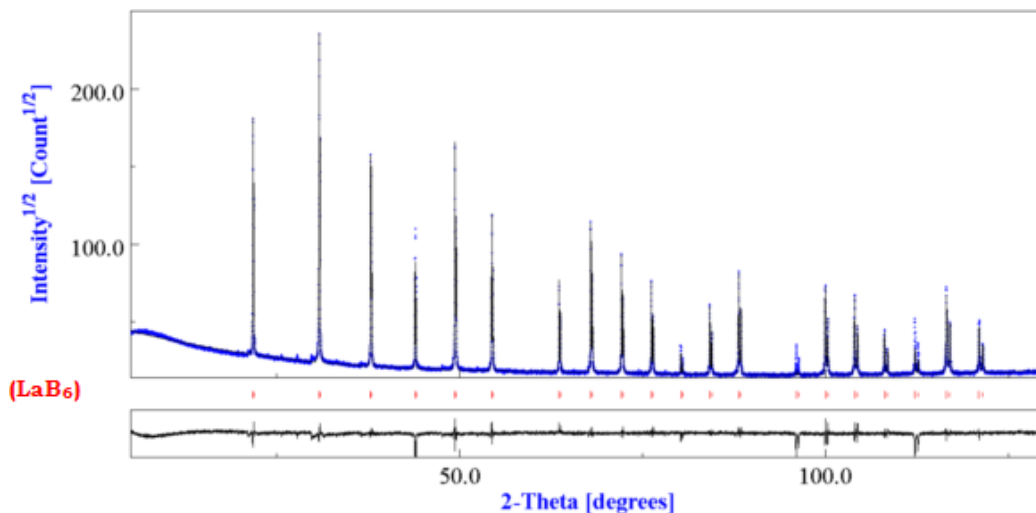


Figure. III.7. Affinement Rietveld du spectre de calibration LaB6.

Les paramètres de profil de raie intrinsèques à l'instrument sont issus de l'analyse du diffractogramme réalisé sur une pastille d'hexaborure de Lanthane LaB_6 . Cet échantillon standard contient des particules de LaB_6 de grande taille, de l'ordre du micron, au sein desquelles les contraintes sont négligeables. Lors de l'affinement du diffractogramme avec le programme Rietveld, les paramètres de taille et de microdéformations sont fixés à zéro, indiquant au programme qu'il s'agit d'une caractérisation instrumentale et qu'ainsi aucune contribution de l'échantillon à l'élargissement de raies n'est à prendre en compte. Les raies

sont ajustées à l'aide d'un profil pseudo-Voigt, défini comme une combinaison linéaire d'une gaussienne avec une proportion η et d'une lorentzienne avec une proportion $(1-\eta)$.

L'évolution angulaire des demi-largeurs à mi-hauteur est obtenue en ajustant les paramètres (U, V, W) dans la relation de Caglioti et al [5] :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{III.9})$$

L'asymétrie et la proportion de gaussienne sont chacune obtenue par extrapolation linéaire et définie par une valeur en $2\theta = 0$ et une pente pour leur détermination en $2\theta \neq 0$ (Tab. III.3). Notons que le premier paramètre gaussien, correspondant au paramètre η , est de 90%, indiquant un profil instrumental quasi-gaussien. Les paramètres instrumentaux seront par la suite fixés lors du traitement des diffractogrammes des poudres broyées.

Tableau. III.3. Paramètres instrumentaux issus de l'analyse du diffractogramme de l'échantillon standard LaB6.

Paramètre d'asymétrie	320.93
Paramètre d'asymétrie	-2.48
Paramètre Caglioti U	7.73 E-4
Paramètre Caglioti V	2.43 E-4
Paramètre Caglioti W	16.02 E-3
Paramètre Gaussien 1	519.09 E-3
Paramètre Gaussien 2	3.29 E-3

Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les analyses radiocristallographiques est un montage de type Debye-scherrer en transmission. Le montage utilisé est un diffractomètre **Bruker D8** équipé d'un tube avec une anode en Cuivre et d'un monochromateur courbé en graphite dans le faisceau secondaire qui sépare les composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du faisceau de départ. Le logiciel relié au diffractomètre trace alors la courbe donnant l'intensité en fonction de 2θ . Un temps d'acquisition de 2s par pas angulaire de 0.02° dans la gamme angulaire $20^\circ-120^\circ$. Le diffractomètre (**Bruker D8**) et le schéma de l'appareillage sont présentés, sur la **figure III.8** ci-dessous :

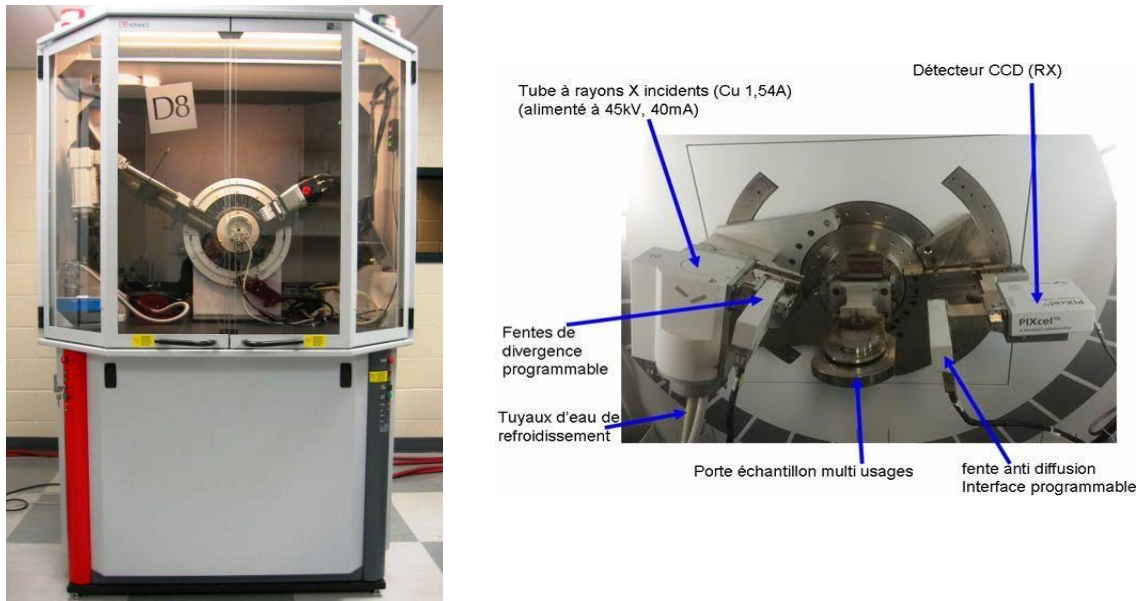


Figure III.8. Diffractomètre Bruker D8.

Les diffractogrammes en configuration de Bragg Brentano (diffraction) ont été obtenus sur un diffractogrammes de type **Bruker D8** au laboratoire de département de **Bejaïa** avec une tension de 40 Kev et une tension de 30mA fonctionnant en géométrie horizontale dans une configuration de $\Omega=2\theta$, une longueur d'onde de $\lambda=1.54056\text{Å}$ est utilisés pour obtenu les données dans la gamme de $20^\circ < 2\theta < 120^\circ\text{Å}$ avec une pas de 0.02° et un temps de comptage/point de 2 secondes (Nombre de point : 4000), pour minimiser le bruit de fond, et d'autre part recueillir toutes les informations contenues dans la forme, la largeur et le profil des raies. Dans le tableau ci-dessous, sont indiqués les paramètres d'acquisition. Pour chaque acquisition, une même quantité de poudre est utilisée dans la coupole de diffraction.

Tableau. III.4. Paramètres d'acquisition des diffractogrammes des poudres.

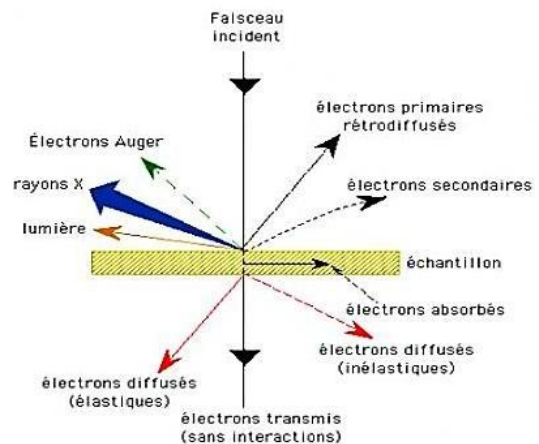
Longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$	0.154056 nm
$2\theta_{\text{initial}}$	20°
$2\theta_{\text{final}}$	100°
Pas (en 2θ)	0.02°
Nombre de point	4000 (pas 0.02°)
Comptage /point	2 S

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique permettant d'étudier la topographie tridimensionnelle de surface d'un matériau, grâce à l'obtention d'images à fort grossissement de cette surface. Lors de cette analyse, une source d'électrons est focalisée, à l'aide de lentilles magnétiques et sous un vide primaire ($\sim 7.5 \cdot 10^{-3}$ mTorr), sur l'échantillon. Ces électrons interagissent alors avec les atomes de l'échantillon, engendrant un nombre important de réactions, telles que l'éjection d'électrons ou de photons de la surface. Une fraction de ces électrons émis peut être collectée par différents détecteurs appropriés et est utilisée afin d'extraire des informations concernant la microstructure et la topologie de la surface sous forme d'images. La **figure III.9** donne une représentation schématique de l'optique en microscopie MEB.



(a)



(b)

Figure III.9. (a) Microscope électronique à balayage JEOL 6300 (b) schéma de principe d'un Microscope MEB.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- champ d'émission 1-30kV,
- résolution nominale inférieure à 2nm pour les fortes tensions et inférieure à 8 nm à 1kV.
- Equipé d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons Rétrodiffusés, détecteur d'électrons Auger et d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry).

L'échantillon est soumis à un bombardement d'électron (Figure II.3). Les informations fournies (électron secondaire, électron Rétrodiffusé, électron Auger, rayon X,..) peuvent varier d'un point à l'autre de la surface, d'où la nécessité de faire l'étude en plusieurs de là surface. Typiquement, comme le schématise la **figure III.9**, un microscope électronique à balayage est constitué de :

- Une colonne électronique, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (« condenseurs »), un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique du faisceau. Cette colonne est maintenue sous vide à un niveau minimum de 10^{-3} Pa.
- Une chambre « objet », où est introduit l'échantillon
- Un ensemble de détecteurs qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible.
- Un système de visualisation des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon.
- Un ensemble de pilotage et de contrôle informatique, généralement du type compatible PC, l'imagerie étant numérique.

Les changements de la morphologie des particules de poudres, en fonction du temps de broyage ont été suivis, par un microscope électronique à balayage (**JEOL 6300**) avec un détecteur d'électrons secondaires sous une tension maximale de 25 KV. L'étude des changements de la morphologie des particules de poudres assujetties aux effets répétés de fracture et de soudage permet de rendre compte de la progression du processus de mélange entre les poudres de départ d'une part, et des différents stades mis en jeu au cours du broyage, d'autre part. Ces derniers sont caractérisés par les modifications de la taille, de la forme des particules de poudres et de leur distribution.

Caractérisation par Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par broyage à haute énergie, nous avons réalisé des mesures magnétiques en fonction du champ appliqué à température ambiante dans un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) « Vibrating Sample Magnetometer » ayant un aimant 1 T. au Centre de Recherche en Technologies Industrielles, Cheraga.

Ses principales caractéristiques sont :

- Résolution : $5 \cdot 10^{-7} \text{ A.m}^2$ ($5 \cdot 10^{-5} \text{ uem}$).
- Gamme de champs magnétiques appliqués : $\pm 10,8 \text{ T}$.
- Gamme de températures : 1,5 K à 300 K.
- Stabilité de la température : 0,01 K.
- Précision sur la température : $dT = (0,200 \pm 0,002) \text{ T}$ (en kelvins).

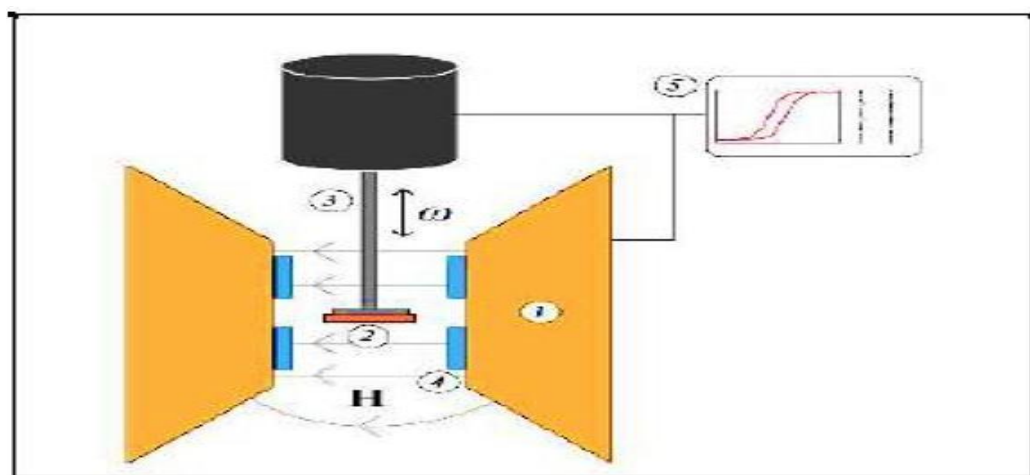


Figure. III.10. Principe de VSM.

Le principe de la mesure est schématisé sur la **figure III.10**. Cet appareil, au fonctionnement entièrement automatique, est piloté par ordinateur. Il se compose d'un cryostat isolé thermiquement à l'aide d'un isolant à base d'aluminium. La régulation numérique de la température se fait par le biais d'un thermomètre en carbone en couche mince non magnéto-résistant, alimenté par une tension constante par la méthode des quatre fils ; il permet de réguler et de mesurer la température dans la gamme 1,5 K – 300 K avec une stabilité de 0,01 K. Le système de variation thermique est à flux d'hélium gazeux.

Le principe de cet appareil repose sur une mesure du flux induit F dans un bobinage par un déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer verticalement à une fréquence f un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. De plus, il a été montré que la distribution et l'environnement local du dopant (Fe) ont un effet significatif sur la structure magnétique. Ainsi les changements des propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins proviennent souvent de la microstructure et sont attribués à la fraction importante des atomes situées dans les joints de grains et les interfaces. En ce qui concerne le VSM, le VSM qui peut être utilisé pour la mesure des propriétés magnétiques de base des matériaux magnétiques, tels que la boucle d'hystérésis, car l'hystérésis étant l'une des caractéristiques importantes des matériaux magnétiques, la courbe de réchauffement, le réchauffement / refroidissement courbe, courbe de refroidissement et les variations de la température que le temps s'en va, alors nous obtiendrons des paramètres magnétiques telles que la résistance de l'aimantation saturée, force gauche de l'aimantation, la force coercitive, le maximum de produit de l'énergie magnétique, la température de Curie et la conductivité magnétique (la conductivité magnétique initial est inclus).

Il peut également mesurer les matériaux magnétiques, tels que la poudre, les particules, les films, le liquide et le massif. Le VSM peut mesurer les changements de magnétique avec les changements de température de -196 °C à 900 °C . Le système VSM offre une grande liberté dans la mesure de l'aimantation puisqu'il permet de varier le champ magnétique de -1 à 1 T (-10 à 10 kOe), d'effectuer la rotation de l'échantillon autour de l'axe du porte-échantillon, ainsi que de positionner l'échantillon parallèlement ou perpendiculairement à l'axe du porte échantillon. Cela permet d'explorer plusieurs configurations de champs et de réponses magnétiques. L'acquisition des données et le contrôle des variables (champs, angles, températures) se fait automatiquement par le logiciel du fournisseur.

Références bibliographiques

- [1] **J. Eckert**, L. Schultz and K. Urban, Appl. Phys. Lett. 55 (1988), 117-11.
- [2] **JEAN BARRAUD**, Principe de Radiocristallographie, Masson et Cie, Paris (1960).
- [3] **H. Rietveld**. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." Journal of applied Crystallography 2.2 (1969): 65-71.
- [4] **D.T. Wiles**, R. A. Young. "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns." Journal of Applied Crystallography 14.2 (1981): 149-151.
- [5] **G. Caglioti**, A.T. Paoletti, F.P. Ricci. "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction." Nuclear Instruments 3.4 (1958): 223-228.

Chapitre IV

Etude morphologique des *poudres broyées*

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus sur les poudres de $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ élaborées par broyage mécanique à haute énergie en voie sèche dans un broyeur planétaire (Pulverisette 7). Les poudres micrométriques élémentaires de Nickel de Cobalt et de molybdène ont été broyées à différents temps de broyage, de manière à réduire la taille des grains. Les conditions générales de broyage sont décrites dans le [chapitre III](#).

En particulier, sont reportés les résultats structuraux, microstructuraux des nanopoudres réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et une analyse des profils de raies de diffraction de rayons X (DRX) des poudres broyées, en utilisant le programme X'Pert HighScore basé sur la méthode des moindres carrées.

Morphologie des particules de poudre

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse microscopique classique utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie des surfaces ainsi que la composition chimique de la plupart des matériaux, lors du broyage mécanique haute énergie. L'évolution générale de la morphologie des particules de la poudre $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ élaborées dans le broyeur planétaire, en fonction du temps de broyage est donnée par les micrographies des [figures IV.1](#) et [IV.2](#) obtenues par microscopie électronique à balayage MEB. L'observation des particules de poudres donne des informations sur la morphologie, la forme, la taille et la distribution des particules. Il a été bien établi que la fracture répétée et le soudage, qui sont les deux processus essentiels impliqués durant le broyage, tendent à accroître la surface de contact entre les deux constituants à broyer, conduisant à la formation de solutions solides à basses températures.

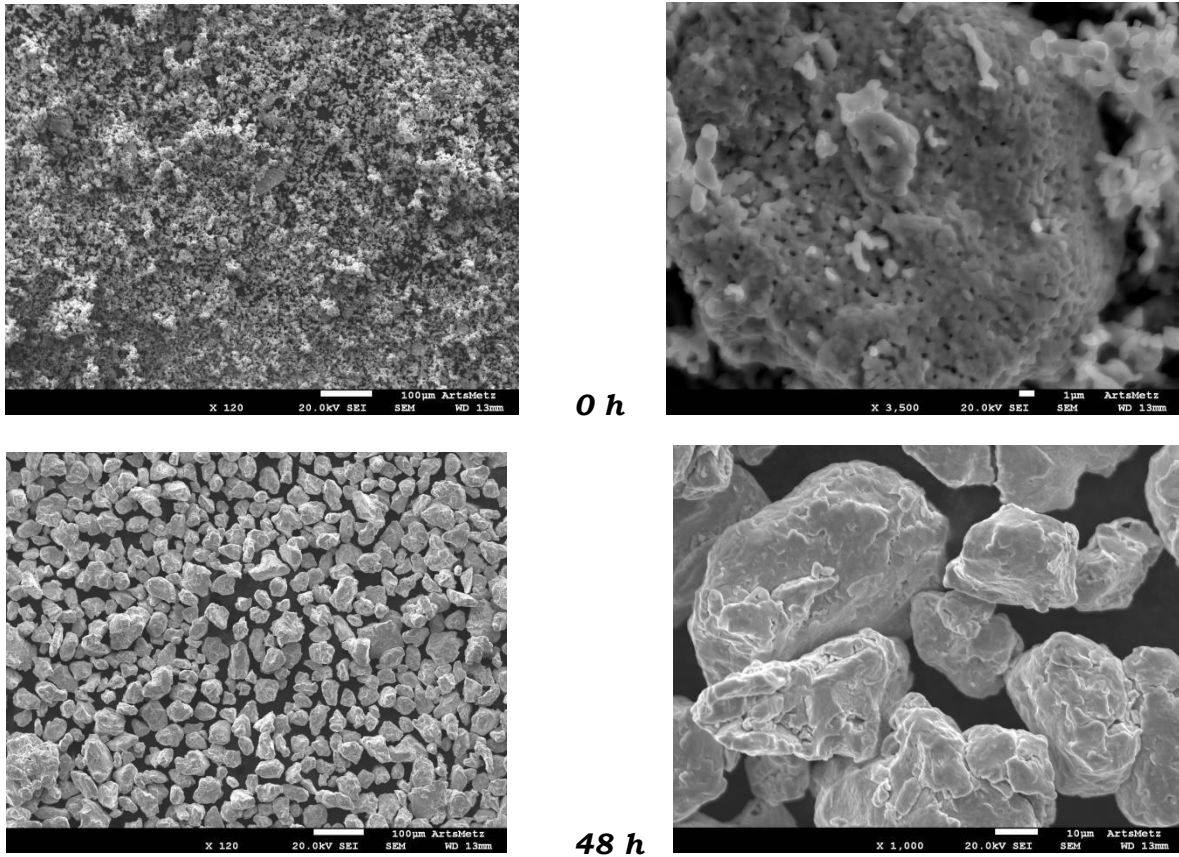
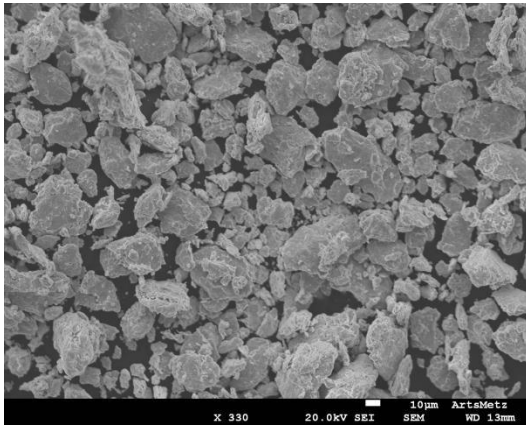


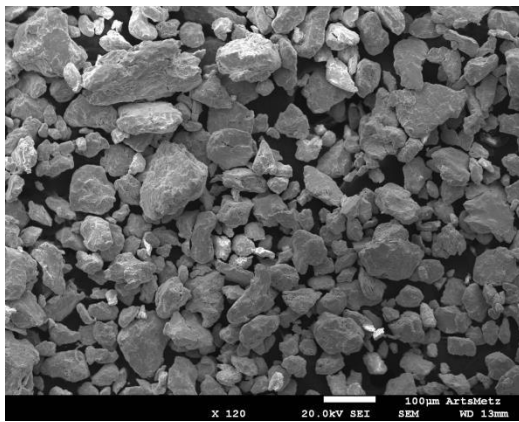
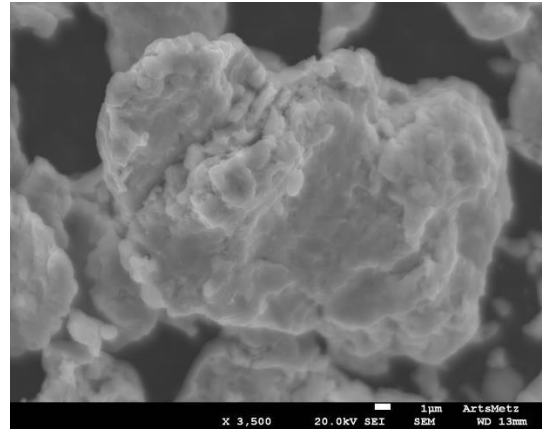
Figure IV.1. Evolution morphologique du composé $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ en fonction du temps de broyage (0 et 48h).

Avant broyage, les particules de poudre du Ni et de molybdène Mo apparaissent sous forme approximativement sphériques et arrondies tandis que celles du Co sont allongées, très fines et étirées avec une taille moyenne de l'ordre de $3\mu\text{m}$ collées sur les agglomérats de particules de Nickel (**Figure IV.1**).

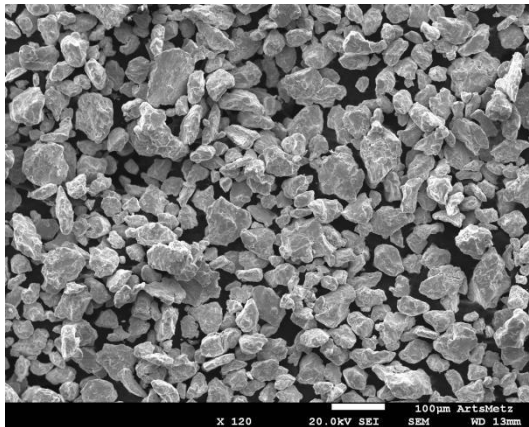
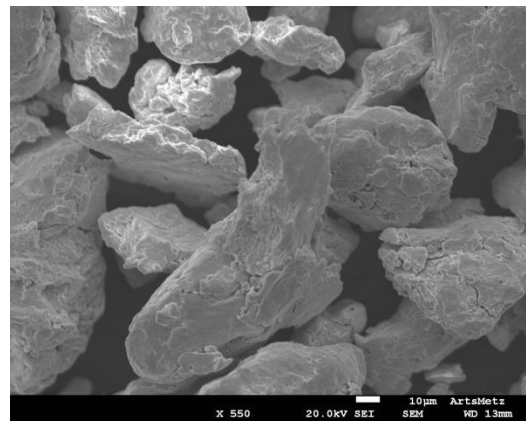
Après 48 heures de broyage, la morphologie des particules du composé $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ montre la présence d'une structure lamellaire avec l'existence de quelques cavités. Ces dernières sont parmi les caractéristiques des particules de poudres du Nickel [1].



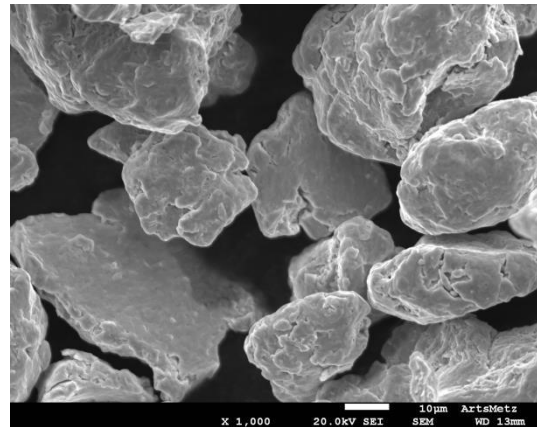
2 h



6 h



12 h



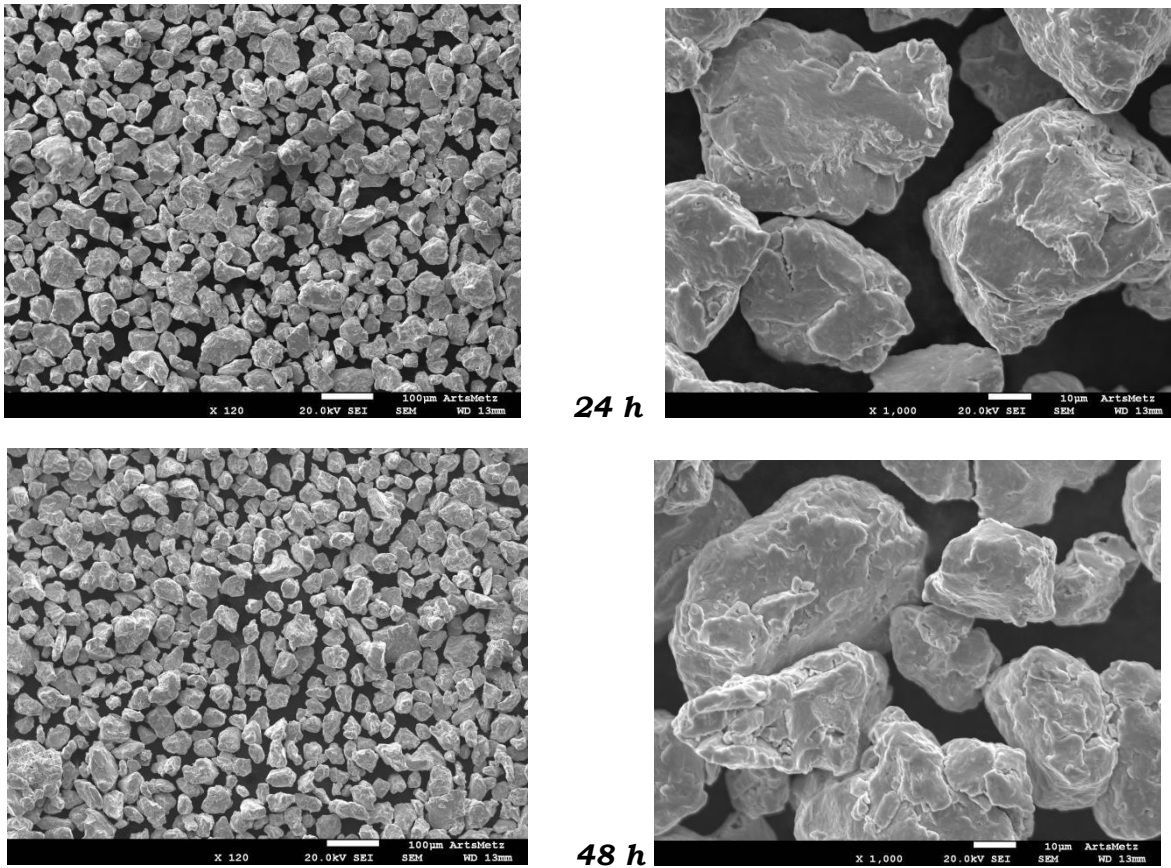


Figure IV.2. Evolution morphologique du composé $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ après différents temps de broyage: 2h, 6h, 12h, 24h et 48h.

Après 2 h de broyage, on constate l'existence de différentes tailles (fines et grosses) des particules de poudres. Les particules ductiles sont aplaties par les collisions bille-poudre- bille et bille-poudre-paroi de la jarre par un processus de micro-forgeage. La morphologie peut être décrite comme étant un ensemble de grosses particules montrant que le phénomène de soudure est prépondérant ce qui traduit la présence de grosses particules de l'ordre de $230\ \mu\text{m}$. L'effet de soudage est provoqué par l'élévation de la température liée à la grande énergie d'impact. Ceci peut être expliqué par le fait que les poudres sont très plastiques, souples, tendres et cèdent à de très basses contraintes. Par conséquent, leur tendance à se souder ensemble et former des grosses particules est donc élevée. Par ailleurs, il est important de noter la présence de la structure lamellaire.

En effet, dans la plupart des composés à base de nickel élaborés par broyage mécanique, la microstructure lamellaire observée a été assignée à l'interdiffusion des éléments purs ainsi qu'au pourcentage assez important du nickel qui est connu par sa structure ductile [1,2].

Au cours du processus de broyage mécanique, les particules de poudres sont sujettes à des phénomènes répétés de fracture, soudage à froid et ressoudage. Les poudres sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fracture et de soudage ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille des particules résulte de la compétition entre ces deux phénomènes, les sévères déformations plastiques engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels et linéaires, conduisent à un échange permanent de matières entre les particules par le processus de diffusion.

Après 6 h de broyage, les particules de la poudre ont une forme et de taille irrégulières traduite par l'apparition de grosses particules, peut être expliqué par la dominance du phénomène de soudage. A ce stade, le processus de soudage est prédominant par rapport au processus de fracture. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente jusqu'à 12 h de broyage, on observe un affinement considérable de la taille des particules, avec toutefois la présence d'autres plus grosses, traduisant la dominance du processus de fracture. Une réduction importante de la taille des particules est observée. Le broyage prolongé jusqu'à 48 h montre que la forme et la taille des particules de poudre sont plus ou moins homogènes correspondant à un état stationnaire caractérisé par un équilibre entre la fracture et le soudage. Les paramètres clés qui entrent en jeu lors des processus de broyage sont la taille et la morphologie des particules. Il existe différentes techniques de mesure de la taille des particules et d'obtention des distributions granulométriques. La grande énergie d'impact dû à la vitesse de broyage élevée entraîne l'augmentation de la température locale qui favorise le processus de soudage. L'affinement structural à des temps de broyages plus longs s'accompagne de la disparition des lamelles par des actions répétées d'aplatissement, de fracture et de soudage. Pendant les chocs entre des particules et la paroi des jarres, la fracture et le soudage sont deux facteurs essentiels qui produisent un échange permanent de matière entre les graines de la poudre. La morphologie des particules s'homogénéise progressivement, et à 48 h de broyage, l'image (MEB) montre une large distribution de la taille et de la forme des particules en raison de la compétition entre la fracture et le soudage à froid (**Figure. IV.2**).

Analyse de la composition chimique

En mécanosynthèse un vrai problème qu'on peut rencontrer est le potentiel de contamination significative des moyens de broyage (billes et jarres) ou de l'atmosphère ainsi que la formation de phases non désirées telles que les oxydes et les carbures.

Les mesures de la composition des poudres pour les différents temps de broyage ont été déterminées par spectroscopie en énergie dispersive (EDS) à 20 kV, utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 6360 équipé d'un analyseur EDS. Nous présentons sur la **figure IV.3** les spectres (EDS) et la composition chimique globale correspondante des poudres nanocristallines de $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ après plusieurs temps de broyage. Par cette analyse, nous avons pu vérifier que la composition chimique des particules de poudre varie légèrement d'un échantillon à un autre.

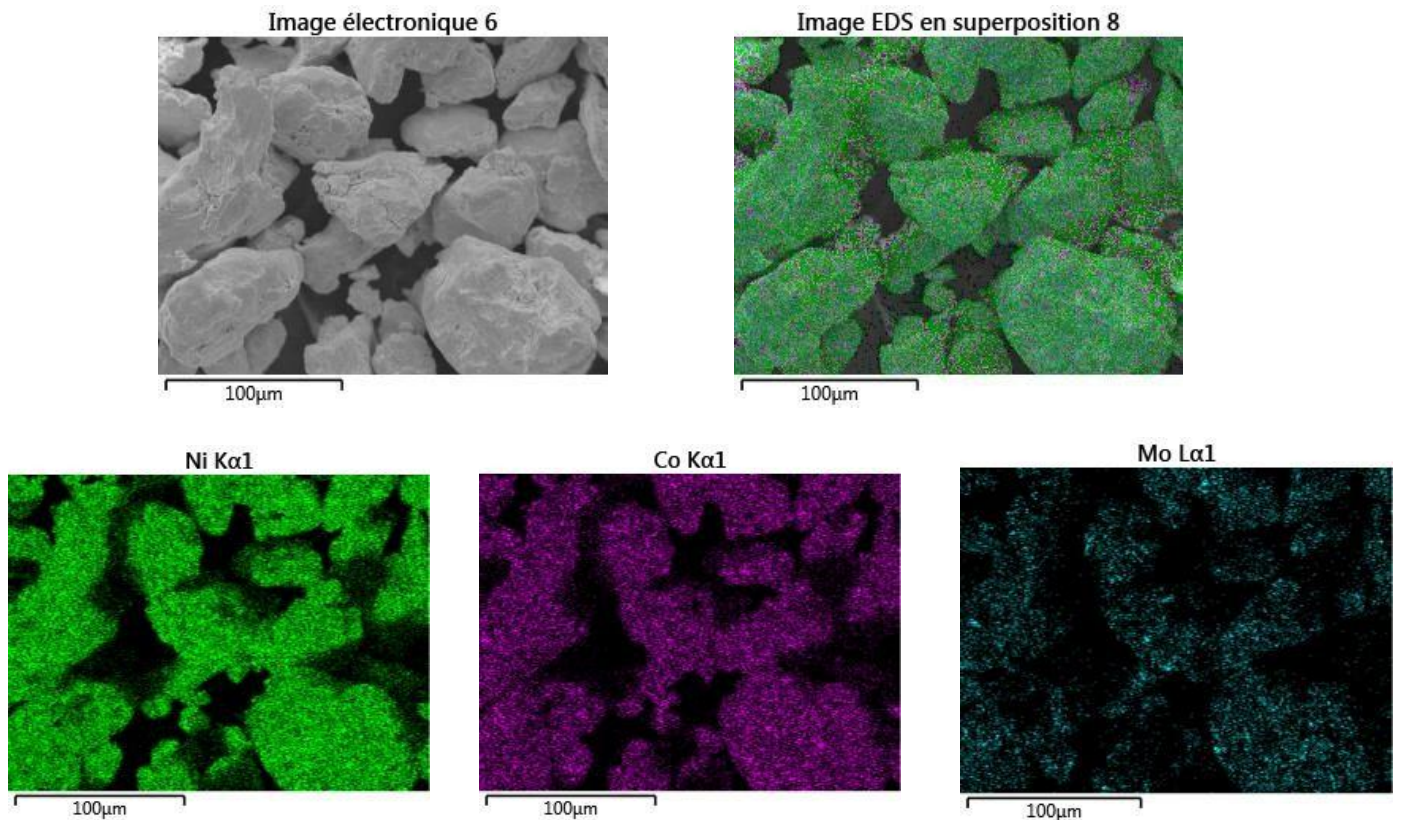
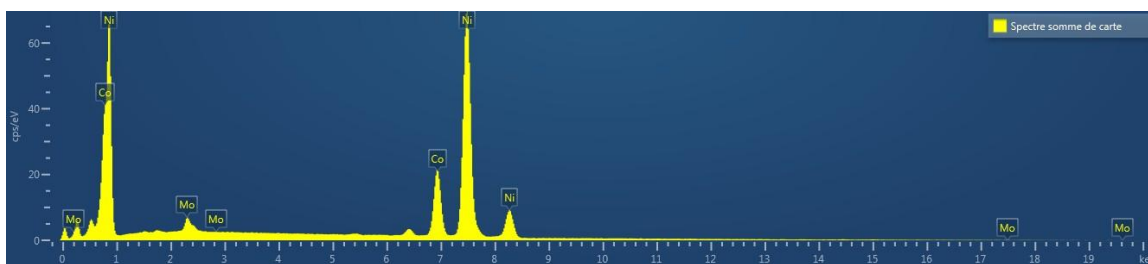
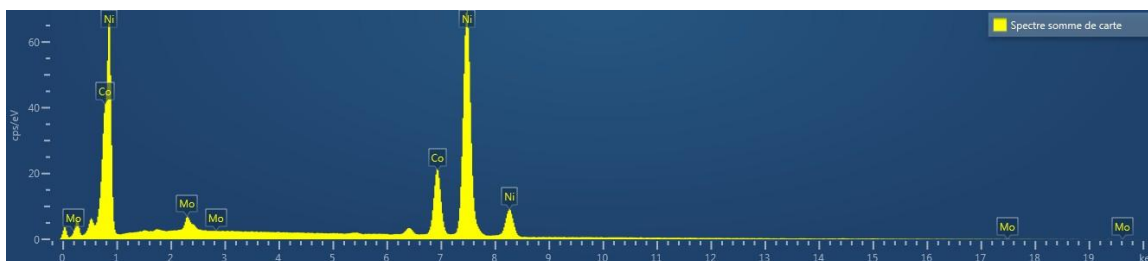


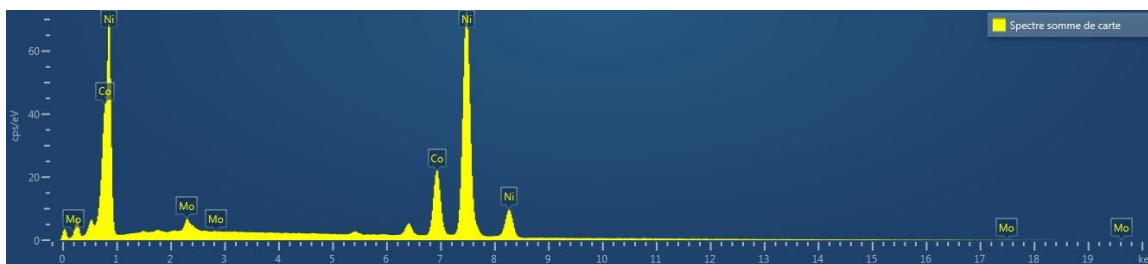
Figure IV.3. Cartographie EDS et compositions atomiques des nanopoudres après 48h de broyage.



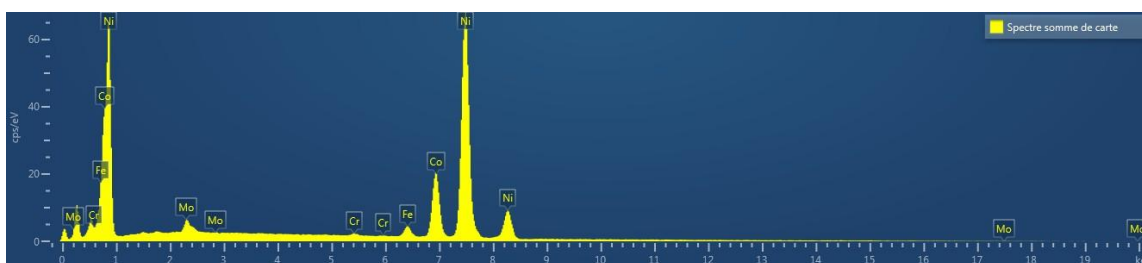
2h



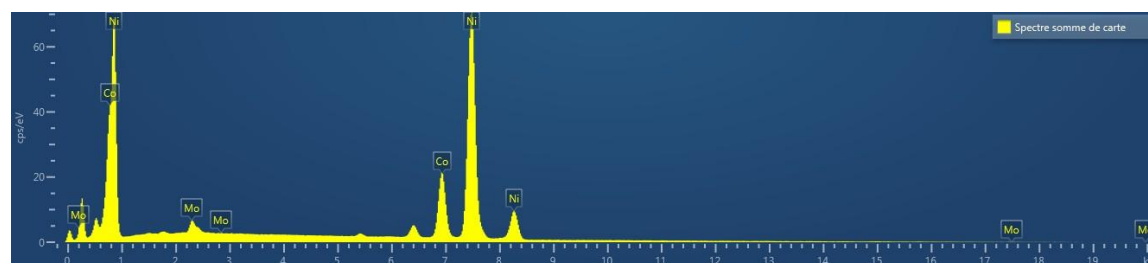
6h



12h



24h



48h

Figure IV.4. Composition des particules de $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ avant et après le broyage.

Références bibliographiques

- [1] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri. "Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured Fe₅₀Ni₅₀." *Catalysis today* 113.3-4 (2006): 235-239.
- [2] C. Suryanarayana, *Prog. in Mat. Sci.* 46 (2001), 1.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Les alliages à base cobalt et de nickel nanocristallins ont attiré l'intérêt en raison de leurs propriétés physiques améliorées par rapport à celles des matériaux conventionnels cristallins telles que leur résistance à l'usure magnétique, à la corrosion et à la chaleur élevée. Mais il n'en demeure que peu de travaux ont été réalisés sur les alliages ternaires Co-Ni-Mo élaborés par broyage mécanique haute énergie. C'est dans cette optique que s'insère cette recherche qui comprend une étude globale sur la morphologie et structure des poudres obtenues. Une étude thermique, cinétique et magnétique a fait également l'objet de cette étude.

Des mélanges de poudres $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{17}\text{Mo}_3$ ont été réalisés par broyage à haute énergie pour des temps de broyage allant jusqu'à 48 heures dans un broyeur planétaire de type Fritsch «Pulvérisette 7» à partir des éléments purs de cobalt et de nickel. La granulométrie des poudres de départ est de l'ordre de (1 - 8) μm pour le cobalt (pureté 99,99 %), et de (5 - 12) μm pour le nickel (pureté 99,8%). Ce mélange de poudre a été mis dans deux jarres scellées sous atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation.

L'étude de la variation morphologique des poudres, a été suivie par MEB. Avant broyage la poudre de nickel se présente sous forme de sphère de taille de l'ordre 4 μm , tandis que la poudre de cobalt se présente sous forme de très fines particules entremêlées. Au début de broyage les poudres sont aplaties. Les plaquettes de particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les espaces inter-lamellaires diminuent et la densité de défauts augmente. Pour des temps de broyage plus longs, un vrai alliage se forme à l'échelle atomique avec la formation de solutions solides.

Afin de montrer l'influence de temps de broyage sur les propriétés structurales on a exploré le broyage est interrompu toutes les 30 min pendant 15 min, afin d'éviter une élévation trop importante de température à l'intérieur des jarres. Le rapport masse billes/masse poudres est de 30 / 2 et la vitesse de rotation des jarres est de l'ordre de 350 tr / min.