

11/530.025

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Deuxième Année Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

*Présenté par :*

**Haoues Salima**

---

**Analyse par DSC et cinétique de formation de la poudre de  
Fer pur nanostructurée**

---

Sous la Direction de : **Moumeni Hayet**

**Juin 2014**

# Remerciements

j'ai effectuée ce travail de mémoire de master au département de physique de la faculté des sciences de la matière l'université geulma à travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre promoteur.

« **MME. HAYET. MOUMENI** pour l'intéressante documentation qu'il a mise à notre disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et aisances qu'il nous a apportées durant notre étude et réalisation de ce projet. Nous exprimons également notre gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire. Sans omettre bien sûr de remercier profondément à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation du présent travail Par :

**HAOUES SALIMA**





# Dédicace

Au nom de Dieu le clément et le Miséricordieux et en termes  
d'amour et de fidélité, je dédie ce présent mémoire :

Aux deux êtres les plus précieux au monde Ma MERE et  
mon PERE que dieu les protège

A ceux qui m'ont entouré et soutenu

A mon mari, Pour mon fils précieux : mouslem

A mes frères et ma sœur

Ainsi qu'aux deux familles : haoues et harbi

Ma famille et tous les jeunes enfants

A mes professeurs, Je remercie tous les amis et tous les  
Enseignants du Département de Physique de la Faculté des

Sciences de l'Université 08 mai 1945 Guelma

et tous ceux qui de près ou de loin,

ont permis la réalisation de ce travail.

# MERCI

# Sommaire

Introduction générale..... 1

## Chapitre 1. Revue bibliographique

1. Généralités sur Les Nanomatériaux.....3

1. 1. Définition.....3

1. 2. Classement des nanomatériaux.....3

1. 3. Les familles des nano-objets.....4

1. 4. Propriétés physiques des nanomatériaux.....4

1.4.1. Propriétés structurales.....4

1.4.2. Propriétés thermiques.....4

1.5. Méthode d'Élaboration des nanomatériaux.....5

2. Théorie générale des cinétiques de transformation.....6

2.1. Description du comportement global des transformations de phases par la théorie d'Avrami.....6

2.2. L'équation d'Arrhenius .....9

2.3. Cinétique de transformation par DSC.....9

2.4. Les paramètres cinétiques.....10

2.4.1. L'énergie d'activation .....10

2. 5. Les méthodes cinétiques (étude de l'Analyse isoconversionnelle) .....11

2.5.1. Méthode de Friedman .....12

2.5.2. Méthode de Kissinger -Akahira- Sunose (KAS).....12

## Chapitre 2. Mécanosynthèse & Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

### Broyage mécanique

2. 1. Définition de broyage mécanique..... 13

2. 2. Principe du broyage mécanique..... 13

2. 3. Différents types de broyeurs.....14

2.3.1. Broyeur attriteur.....15

2. 3.2. Broyeur vibratoire..... 15

2. 3.3. Broyeur planétaire..... 15

2. 4. Paramètres impliqués dans le broyage mécanique .....	16
2. 5. Types de matériaux soumis au broyage.....	16
2. 6. Formation des phases par broyage mécanique.....	17
2. 7. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	18
2. 7. 1. Définitions.....	18
2. 7. 2. Théorie.....	18
2. 7. 3. Principe.....	19
2. 7. 4. Matériel.....	20

### Chapitre 3. Résultats et discussion

3. 1. Elaboration des poudres .....	22
3. 2. Conditions d'élaboration.....	22
3. 3. Broyeur planétaire P7.....	22
3. 4. Présentation et propriétés de l'élément étudié.....	23
3. 4. 1. Le Fer pur.....	23
3. 4. 2. Différentes phases.....	24
3. 4. 3 Propriétés physiques du fer .....	25
3. 4. 4. Structures cristallines.....	25
3. 4. 5. Propriétés du Fer pur nanocristallin.....	25
3. 5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	26
3. 5. 1. Etude des poudres nanostructurées par DSC.....	26
3. 5. 2. Appareil utilisé .....	26
3. 5. 3. Présentation des termogrammes .....	27
3.5.4. Détermination de l'énergie d'activation .....	31
Conclusion	
Références bibliographiques	
Résumé	

Liste des figures

Figure	titre	page
Figure. 1. 1	Variation isotherme de la fraction volumique $f$ de la phase transformée en fonction du logarithme du temps $t$	6
Figure. 1. 2	Représentation de la variation de la fraction volumique en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant $n$ [15].	7
Figure. 1. 3	Profil énergétique d'une réaction élémentaire exothermique	11
Figure. 2. 1	Représentation schématique des particules de poudre piégées entre deux billes.	14
Figure. 2. 2	Schéma de principe de la DSC	20
Figure. 3. 1.	Principe de mise en rotation des jarres (a). Mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).	23
Figure. 3. 2	Représentation schématique de la maille élémentaire du fer $\alpha$ cubique centré	24
Figure. 3. 3	Représentation schématique de la maille élémentaire du fer $\gamma$	24
Figure. 3. 4	L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle à balayage utilisée (DSC SETARAM)	27
Figure. 3. 5	Thermo gramme DSC obtenu avec une vitesse de chauffage de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$	28
Figure. 3. 6	Thermogramme DSC obtenu avec une vitesse de chauffage de $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$	28
Figure. 3. 7.	Thermogramme DSC obtenu avec une vitesse de chauffage de $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$	29
Figure. 3. 8	Superposition des courbes de DSC de la poudre de fer pur obtenues avec les vitesses $8, 12, \text{ et } 16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .	30

Figure. 3. 9	Courbe de $\text{Ln} \left( \frac{\beta}{T_p^2} \right)$ en fonction de $\left( \frac{1}{RT_p} \right)$ pour le pic exothermique	33
--------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----



**INTROUDUCTION**

## Introduction générale

Les nanomatériaux constituent une classe très particulière dans le domaine des matériaux. Ils recèlent une proportion atomique importante comprise dans les surfaces (nanoparticules), les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées). Pour cela, ils possèdent des propriétés physiques différentes de celles des matériaux microcristallins et revêtent un aspect fondamental important [1].

L'intérêt grandissant de la communauté scientifique pour l'étude structurale des nanomatériaux au cours de cette dernière décennie est lié aux applications potentielles extrêmement variées. Ces matériaux intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, la métallurgie....etc. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques, par comparaison à celles du matériau massif.

L'élaboration de ces matériaux à nano grains repose sur trois voies différentes : physique, chimique et mécanique.

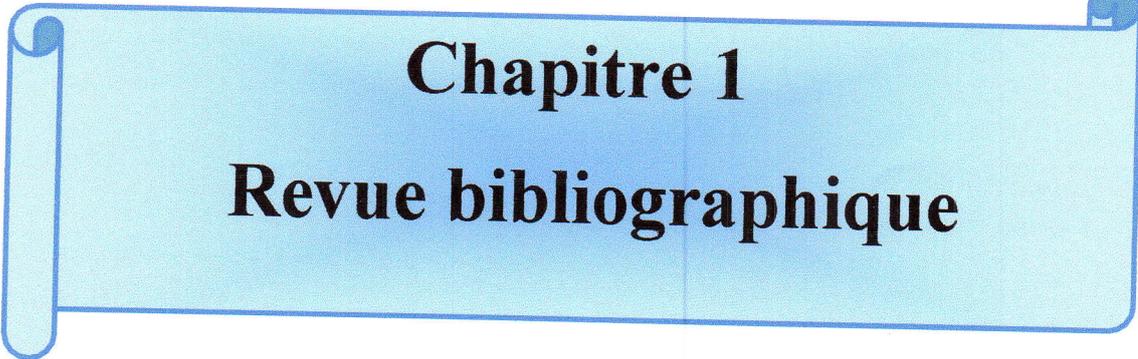
Le broyage mécanique est une méthode mécanique utilisée pour la préparation des nanomatériaux sous forme de poudre. Au cours du processus de broyage, une déformation plastique est appliquée sur la poudre, il se produit alors une diminution de la taille des grains de la poudre à cause de l'augmentation de la densité des défauts et des joints de grains due aux phénomènes répétés de fracture et de soudage.

Pour étudier les variations des propriétés des poudres nanostructurées obtenues par broyage mécanique avec l'augmentation de la température, nous avons fait des mesures de calorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimetry DSC) avec différentes vitesses de chauffage. Par cette méthode, la température d'un échantillon est mesurée et comparée avec la température d'une référence qui ne manifeste pas des transformations dans l'intervalle de température choisie. L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et la référence nous donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur. Les transformations qui peuvent avoir lieu sont par exemple les transitions ordre – désordre magnétiques, les réactions de mise en ordre, les changements de phases et la recristallisation et bien d'autres. Cette

technique a été utilisée pour caractériser les poudres obtenues par broyage mécanique parce qu'elles sont dans des conditions hors équilibre et à l'échelle nanométrique.

Les transformations de phase à l'état solide jouent un rôle important dans la production d'un grand nombre de matériaux. Par conséquent, un grand intérêt existe pour la description générale de la cinétique de ces transformations. La cinétique de transformation est reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction. Des méthodes cinétiques utilisent l'analyse isoconversionnelle et donnent des informations sur les énergies d'activation.

Ce mémoire est scindé en trois chapitres dont le premier porte sur une synthèse bibliographique comportant des généralités sur les nanomatériaux, les cinétiques des transformations de phases et les méthodes de calcul des paramètres cinétiques. Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation en passant en détail le processus de broyage mécanique et l'analyse thermique des poudres par DSC. Le troisième chapitre est une présentation détaillée de l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations. Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale et une liste des références bibliographiques utilisées.



**Chapitre 1**  
**Revue bibliographique**

# Chapitre 1.

## Revue bibliographique

Ce chapitre représente une synthèse sur les nanomatériaux associée à une description générale des fondements de la cinétique des transformations de phases et les méthodes utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques liés à ces transformations.

### 1. Généralités sur les nanomatériaux

Lors de la dernière décennie un intérêt croissant a été prêté aux matériaux nanostructurés qui constituent une nouvelle classe de matériaux présentant non seulement un intérêt sur le plan fondamental permettant la compréhension des mécanismes qui gouvernent la croissance, la structure et les propriétés de ces matériaux, mais offrant également la perspective de réaliser des matériaux aux propriétés contrôlables et très souvent intéressantes pour de nombreuses applications[2].

#### 1.1. Définition

Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre (un nanomètre =  $10^{-9}$  m) ou à un millionième de millimètre.

Les nanomatériaux sont constitués de grains contenant au plus quelque dizaines de milliers d'atomes et dont les dimensions ne dépassent pas 100 nanomètres. Ils présentent des propriétés améliorées et spécifiques à la dimension nanométrique.

#### 1. 2. Classement des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés, selon leurs formes, en quatre familles différentes [3] :

- Matériaux de dimension 0: matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- Matériaux de dimension 1: matériaux sous forme de nano fils ou de nanotubes.
- Matériaux de dimension 2: matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements obtenus par projection plasma ou par voie électrochimique

- Matériaux de dimension 3: matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

### 1. 3. Les familles des nano-objets

Les nano-objets sont utilisés soit en tant que tels, soit en vue d'élaborer des matériaux. Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits [4] :

- les matériaux nano chargés ou nano renforcés.
- les matériaux nanostructurés en surface.
- les matériaux nanostructurés en volume.

### 1. 4. Propriétés physiques des nanomatériaux

#### 1. 4. 1. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales et morphologiques nécessite des techniques de caractérisation appropriées à la taille nanométrique. La mesure de la dimension des cristallites par exemple s'effectue par plusieurs techniques de caractérisation telle que diffusion Raman à basse fréquence et aussi la diffusion des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique à transmission haute résolution.

Ces techniques peuvent fournir des informations sur la structure, les défauts du réseau, la distribution des tailles et la dimension des nano cristaux [5, 6, 7].

#### 1. 4. 2. Propriétés thermiques des nanomatériaux

La température de fusion d'un matériau peut considérablement diminuer lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique. Dans le cas du Fe dont la température de fusion est d'environ 1600°C, la température de fusion des nano cristaux du même matériau varient entre 1400° et 400°C lorsque la taille des cristallites du Fe décroît de 5 à 1 nm [8]. La diminution de la température de fusion est liée à la présence d'un nombre important des atomes en surface. Ceci abaisse le nombre de coordination moyen par atome, donc l'énergie de liaison moyenne [9].

L'ajout de nanoparticules permet d'améliorer certaines propriétés thermiques avec de faibles fractions volumiques. En effet, l'introduction de nanoparticules de fer ou de cuivre peut modifier la conductivité thermique. Par exemple, un ajout de 0,2 % en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10 % de la conductivité thermique [10].

L'expansion thermique varie en fonction de la composition et la technique de préparation de l'alliage. Le coefficient d'expansion thermique des matériaux nanocristallins est plus grand que celui des matériaux à gros grains à cause du grand

volume interfacial présent dans les nanomatériaux. En effet, les mesures des valeurs du coefficient d'expansion thermique du Cu, Pd, Ni, confirment cette hypothèse. Pour le Cu nanocristallin de taille de grains égale à 8 nm, préparé par condensation sous gaz inerte, la valeur du coefficient d'expansion thermique, qui est de l'ordre de  $31.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , est égale à deux fois celle du cuivre monocristallin [11]. Pour les alliages Ni-P nanocristallins ayant différentes tailles de grains, obtenus par cristallisation de l'alliage amorphe à différentes températures, le coefficient d'expansion thermique diminue avec l'augmentation de la taille des grains [12].

La chaleur spécifique reflète l'aptitude d'un corps à s'échauffer lorsqu'on lui fournit de l'énergie. Elle dépend de la température et tend vers zéro pour les basses températures et tend vers une valeur à saturation à hautes températures

À température ambiante, la chaleur spécifique dans l'état nanocristallin est beaucoup plus élevée que celles des polycristaux à gros grains et matériaux amorphes de même composition [11]. La chaleur spécifique d'un matériau est liée à l'entropie de vibration et de configuration qui sont très sensibles à la configuration des proches voisins. De ce fait, l'augmentation de la chaleur spécifique des matériaux nanocristallins est attribuée à la petite taille de grains et par conséquent, au grand nombre d'interfaces. Ainsi, la croissance des grains peut réduire la chaleur spécifique du matériau nanocristallin.

### 1. 5. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme.

Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de « Top-Down » c'est-à-dire de haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction la taille des objets existants. Une approche inverse qualifiée de « Bottom up » ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [13] .

Les procédés actuels permettant l'élaboration des nano-objets sont classés en trois grandes catégories :

- Élaboration par voie physique.
- Élaboration par voie chimique.
- Élaboration par voie mécanique.

## 2. Théorie générale des cinétiques de transformation

La cinétique de transformation de phase est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction.

### 2.1. Théorie de Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK)

Les cinétiques de transformation de phases qui procèdent par un mécanisme de germination obéissent généralement à une loi de transformation proposée par Avrami. Le traitement d'Avrami donne une équation qui permet de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases en fonction du temps.

L'apparition et le développement d'une nouvelle phase  $\beta$  au sein d'une phase  $\alpha$  préexistante peuvent être imaginés de la manière suivante : initialement, un germe apparaît au sein de la phase mère  $\alpha$ . Ce germe constitue un élément de la phase  $\beta$ . Dans une deuxième étape, les germes croissent aux dépens de la phase  $\alpha$  et contribuent à l'évolution de la transformation [14].

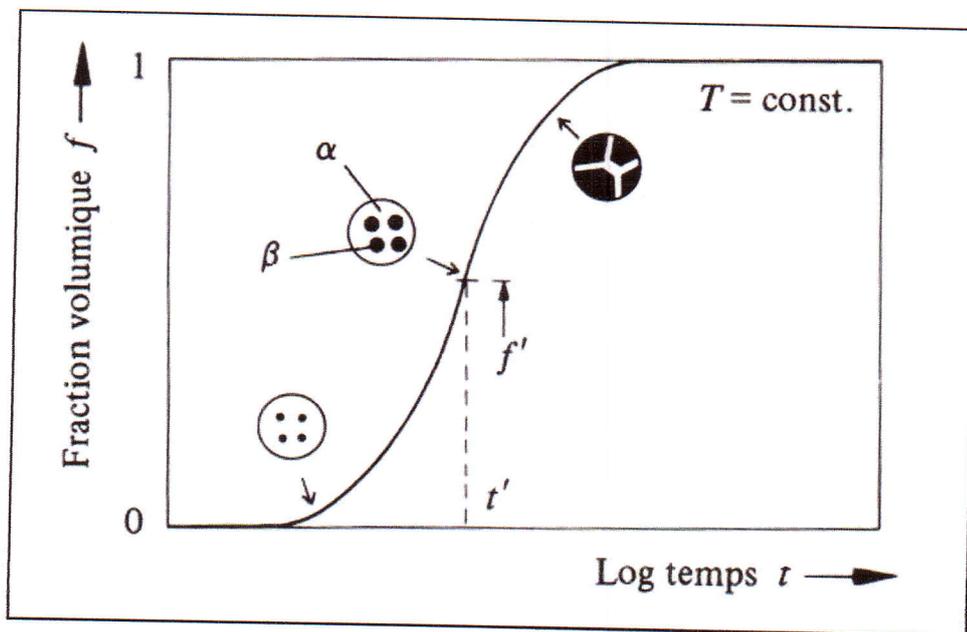


Figure. 1. 1. Variation isotherme de la fraction volumique  $f$  de la phase transformée en fonction du logarithme du temps  $t$  [14].

On peut imaginer une croissance uniforme (croissance sphérolithique) suivant trois directions de l'espace. Ainsi, un germe apparu à l'instant  $t = 0$  aura atteint, au temps  $t$  ultérieur, un volume  $v$ :

$$v = \frac{4}{3} \pi (R)^3 \dots \dots \dots (1)$$

Où :  $R$  est le rayon du germe de forme sphérique à l'instant  $t$ . Le rayon  $R$  est lié à la vitesse de croissance  $V$  et le temps  $t$  par la relation :

$$R = vt \dots \dots \dots (2)$$

Le volume du germe à l'instant t aura pour expression :

$$v = \frac{4}{3} \pi V^3 t^3 \dots \dots \dots (3)$$

Un grain de la phase  $\beta$  qui commence à se développer après un temps  $t = \tau$  aura atteint au temps  $t > \tau$ , un volume :

$$v = \frac{4}{3} \pi V^3 (t - \tau)^3 \dots \dots \dots (4)$$

La croissance de la nouvelle phase s'effectue librement durant les premiers temps de la transformation. Ce comportement se modifie à un certain taux de conversion lorsque les phases en croissance entrent en contact les unes avec les autres. En tenant compte de cette caractéristique et en se basant sur les lois de germination et croissance, on obtient une équation générale qui donne le taux de conversion (fraction volumique  $\chi$ ) en fonction du temps de transformation :

$$\chi = 1 - \exp(-kt^n) \dots \dots \dots (5)$$

Cette relation est appelée équation de JMAK.

Où k est la constante globale de la vitesse de transformation. Connaissant la loi de variation de k en fonction de la température, on peut calculer le temps nécessaire pour atteindre à une température donnée un taux de conversion déterminée (1, 50, 90%,.....).

n : coefficient de JMAK, varie de 1 à 4 suivant le type de transformation.

Dans le cas des transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation; les paramètres n et k sont significatifs des mécanismes de croissance ou de germination et croissance. Sous cette forme,  $\chi(t)$  varie entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (Figure.1. 2).

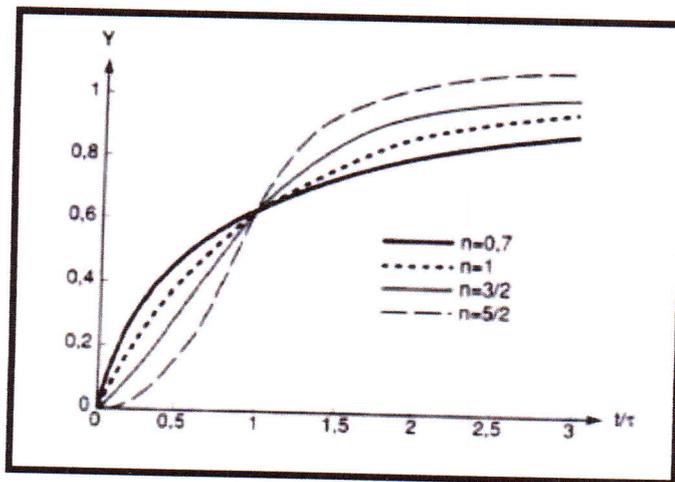


Figure. 1. 2. Représentation de la variation de la fraction volumique en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant n [15].

On distingue sur ce type de courbes 3 stades différents:

- Le premier est appelé temps d'incubation. Son extension dépend bien évidemment de la sensibilité de la méthode d'observation ou de la mesure. Sa durée diminue généralement quand la température augmente,
- Le deuxième correspond à un régime en  $t^n$  caractéristique de la cinétique et des mécanismes contrôlant la transformation,
- Le troisième est lié à un ralentissement dû à l'interférence des champs de diffusion autour des particules ainsi qu'à leur coalescence.

Le développement de l'équation de JMAK conduit à :

$$X(t) = 1 - \exp(-kt)^n \dots\dots\dots (6)$$

$$1 - \chi = \exp(-kt)^n \dots\dots\dots (7)$$

$$\ln(1 - \chi) = (-kt)^n \dots\dots\dots (8)$$

$$\ln \frac{1}{1 - \chi} = kt^n \dots\dots\dots (9)$$

$$\ln \left( \ln \frac{1}{1 - \chi} \right) = n \ln(kt) \dots\dots\dots (10)$$

$$\ln \left( \ln \frac{1}{1 - \chi} \right) = n \ln(k) + n \ln(t) \dots\dots\dots (11)$$

On pose alors,  $Y = \ln \left( \ln \frac{1}{1 - \chi} \right)$  et  $X = \ln(t)$

L'équation de JMAK est vérifiée si  $Y = f(X)$  présente une forme linéaire permettant la détermination des valeurs des coefficients  $n$  et  $k$ .

Afin de mieux comprendre l'interprétation que l'on peut donner à partir des valeurs de ces coefficients et en particulier la valeur du coefficient  $n$  caractéristique du mécanisme de la transformation.

Il est intéressant de rappeler brièvement les hypothèses et les principes de calcul aboutissant à l'approximation de JMAK pour les différents mécanismes simples de transformation de phase. La précipitation peut être gouvernée soit par la germination soit par la croissance.

Dans le cas de la germination sur les joints de grains, si celle-ci est assez rapide, les sites de germination sur la surface du joint sont saturés bien avant que le volume du grain ne soit rempli de précipités. L'exposant est alors caractéristique de la croissance, ce cas de figure conduit généralement à un coefficient de JMAK situé autour de 1.

Dans le cas où la croissance domine dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface soit par la diffusion.

On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface (que peu d'atomes de soluté peuvent traverser simultanément) ; lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut alors se produire.

## 2. 2. L'équation d'Arrhenius

La manière générale de traiter la complexité des réactions thermiquement activées est que le taux de transformation pendant une réaction soit le produit de deux fonctions, l'une dépendant seulement de la température T et l'autre dépendant seulement de la fraction transformé  $\chi$  notée  $f(\chi)$  :

$$\frac{d\chi}{dt} = f(\chi) k(t) \dots \dots \dots (12)$$

La fonction dépendant de la température suit généralement une loi de type Arrhenius :

$$K = k_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \dots \dots \dots (13)$$

$E_{act}$  : est l'énergie d'activation de la réaction.

T : Température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits.

Ainsi, pour décrire l'évolution de la réaction pour toutes les températures et pour tous les programmes température-temps, la fonction  $f(\chi)$ , le constant  $k_0$  et l'énergie d'activation,  $E_{act}$ , doivent être déterminées. Généralement la fonction de réaction  $f(\chi)$  est inconnue avant les analyses [16].

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phase soient généralement complexes, l'équation de JMAK est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas et permet de mieux cerner les mécanismes mis en jeu

## 2. 3. Cinétique de transformation par DSC

L'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux exige la compréhension de l'évolution microstructural comme la cinétique de précipitation dans les alliages. Pour cela, plusieurs études ont été conduites sur la caractérisation microstructurale.

La cinétique de transformation est toujours liée aux concepts d'énergies d'activation et de l'ordre de réaction [17].

Les cinétiques globales, c'est à dire l'évolution temporelle du volume de la phase transformée caractérisé par un taux de transformation peuvent être obtenues par différentes méthodes expérimentales comme la DSC, dilatométrie, etc.

Par ailleurs, il est admis que l'énergie d'activation du processus de croissance qui se fait par diffusion, souvent en volume ne diffère pas trop de l'énergie d'activation de la

diffusion de l'atome de soluté considéré dans la matrice. Ainsi, l'énergie d'activation mesurée à partir d'un diagramme de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), permet en comparaison avec l'énergie d'activation de la diffusion de différents atomes solutés présents dans la matrice, de déterminer lequel ou lesquels sont impliqués dans la réaction.

Des études de la précipitation dans les alliages sursaturés au cours du chauffage ont été réalisées par l'analyse calorimétrique an isotherme [17]. Dans la méthode an isotherme l'échantillon est chauffé avec une vitesse de chauffage constante et l'évolution de la chaleur est ainsi enregistrée en fonction de la température. La transformation de phase isotherme et an isotherme à l'état solide se fait par germination et croissance. La cinétique de transformation dans les conditions isothermes obéissant à la loi de JMAK qui permet de calculer le degré d'avancement de la transformation en fonction du temps.

## **2. 4. Paramètres cinétiques**

### **2. 4. 1. Energie d'activation**

Le profil énergétique d'une réaction représenté à la figure 1. 3. renseigne sur les transformations d'énergie qui ont lieu pendant son déroulement. La réaction élémentaire dont le profil énergétique est présenté ici est dite exothermique car l'état final caractérisé par les produits de la réaction est plus bas que l'état initial (les réactifs) : le système a cédé plus d'énergie qu'il n'en a absorbé. Cette variation globale d'énergie potentielle correspond à la variation d'enthalpie entre les réactifs et les produits, appelée enthalpie de réaction ( $\Delta H$ ). Par ailleurs, pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit acquérir un minimum d'énergie (phase d'activation) pour initier la réaction: c'est l'énergie d'activation ( $E_{act}$ ). Le système passe ainsi par un maximum d'énergie et se trouve dans un état dit état de transition, qui correspond au moment où les réactifs forment un agrégat, appelé complexe activé, au sein duquel les liaisons sont en train de se rompre et de se former. Puis le système évolue vers son état final (phase de désactivation) dont l'énergie potentielle peut être inférieure à celle de départ (réaction exothermique avec dégagement de chaleur) ou supérieure (réaction endothermique avec absorption de chaleur).

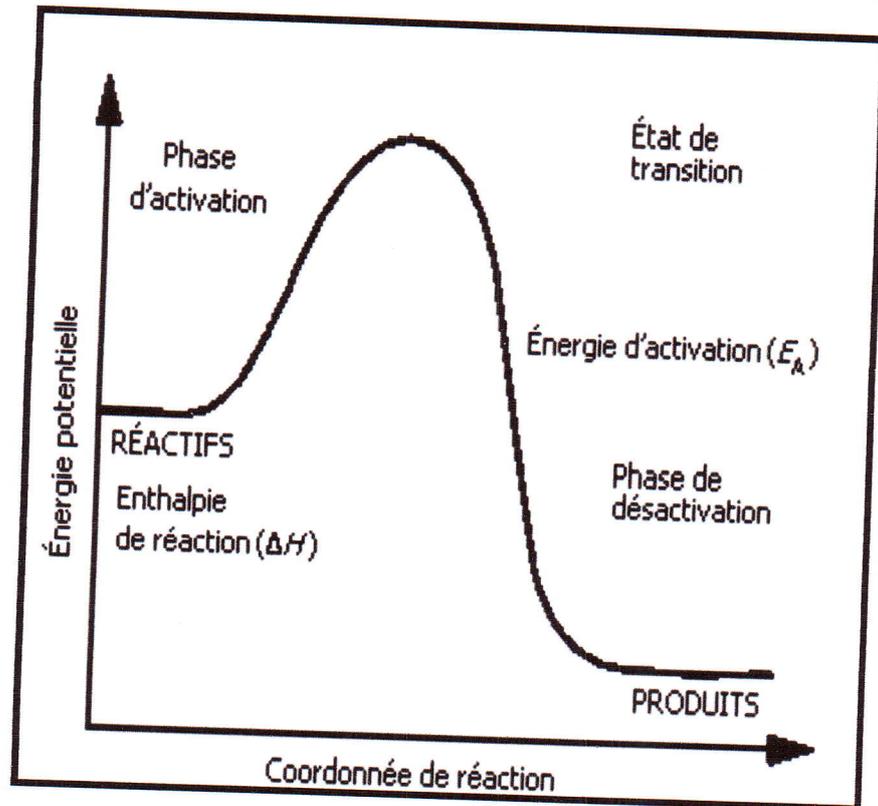


Figure. 1. 3. Profil énergétique d'une réaction élémentaire exothermique [23].

**2. 5. Les méthodes cinétiques (étude de l'analyse isoconversionnelle)**

En supposant l'indépendance des variables température et conversion, le comportement cinétique est décrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = A_{\chi} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{act}}{RT} \right] \cdot f(\chi) \dots \dots \dots (14)$$

$f(\chi)$  est une fonction cinétique.

$A_{\chi}$  et  $E_{act}$  sont les paramètres d'Arrhenius qui varient avec la conversion  $\chi$ . La forme intégrale de  $f(\chi)$  est notée  $g(\chi)$  :

$$g(\chi) = \int_0^{\chi} \frac{1}{f(\chi)} d\chi \dots \dots \dots (15)$$

L'analyse isoconversionnelle décrit l'évolution de l'énergie d'activation  $E_{act}$  avec  $\chi$  sans faire d'hypothèses sur  $A_{\chi}$  et  $f(\chi)$ . Cette évolution peut être interprétée en termes de mécanisme réactionnel permettant de choisir le modèle cinétique à appliquer de manière moins empirique. Si  $E_{act}$  est constante, le mécanisme réactionnel global est simple avec une cinétique à une énergie d'activation, sinon, le mécanisme réactionnel est complexe, nécessitant un modèle à plusieurs énergies d'activation

### 2. 5. 1. Méthode de Friedman

En utilisant le logarithme de l'équation (15), nous pouvons réécrire :

$$\ln \left[ \frac{\partial \chi}{\partial t} \right] \chi = \ln [A_{\chi} \cdot f(\chi)] \left[ \frac{E_{\chi}}{RT_{\chi}} \right] \dots \dots \dots (16)$$

La méthode de Friedman est simple à utiliser et ne fait aucune approximation. Par contre, elle est sensible au bruit de mesure expérimental, si bien que d'autres méthodes ont dû être développées pour y remédier. Ces méthodes sont appelées méthodes intégrales [18].

### 2. 5. 2. Méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de l'énergie d'activation pour les processus de précipitation et de dissolution dans les conditions an-isothermes.

La méthode proposée par Kissinger est utilisée pour déduire l'énergie d'activation ( $E_{act}$ ) du processus de transformation. L'équation utilisée est de la forme suivante :

$$\ln \left( \frac{v}{RT_p^2} \right) = c - \frac{E_{act}}{RT_p} \dots \dots \dots (17)$$

La pente de la courbe traduisant la variation de  $\ln \left( \frac{v}{T_p^2} \right)$  en fonction de  $\frac{1}{RT_p}$  est l'énergie d'activation [19].

Cette équation est largement utilisée pour l'analyse de transformation structurales aussi diverses que la déshydrogénation de nano tubes de carbone, la cristallisation des verres [20].



**Chapitre 2**  
**Mécanosynthèse &**  
**Calorimétrie différentielle**  
**à balayage (DSC)**

## Chapitre 2.

# *Broyage mécanique & Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*

Ce chapitre est une présentation des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Dans la première partie, nous allons aborder le processus de broyage mécanique haute énergie qui est la technique d'élaboration des poudres nanocristallines. La seconde partie est réservée à la méthode de Differential Scanning Calorimetry (DSC).

### **2. 1. Définition du broyage mécanique**

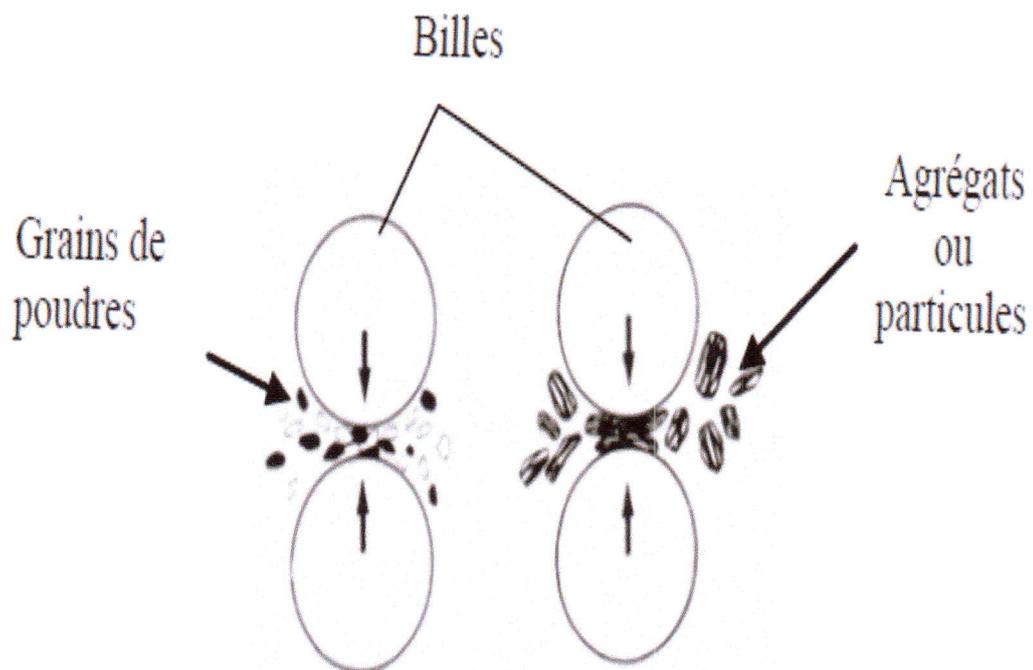
Le broyage mécanique est une technique d'élaboration utilisée pour la préparation des nanomatériaux avec une grande quantité. Dans cette méthode une déformation mécanique est appliquée sur la poudre, en utilisant des billes pour créer des collisions avec les grains formant la poudre. Il se produit alors une diminution de la taille des grains de la poudre à cause de l'augmentation de la densité des joints de grains due aux collisions. L'avantage essentiel de cette technique est de permettre l'obtention de nano précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. L'inconvénient de cette méthode réside dans la facilité de la contamination par l'atmosphère (humidité, oxygène, azote) d'une part, et d'autre part par les outils de broyage utilisés. Pour minimiser cette contamination, il faut diminuer le temps de broyage et travailler dans un milieu inerte et éviter les endroits humides.

### **2. 2. Principe du broyage mécanique**

Le broyage mécanique consiste à agiter une jarre contenant des billes et de la poudre. Cette poudre peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'éléments préalliés. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec les parois de la jarre, les grains de poudre sont écrasés (Fig. 2. 1). Ces grains sont ensuite alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture.

Au cours du broyage, les particules de poudres sont soumises à un impact fortement énergétique par les billes à l'intérieur des jarres. Sous l'effet des chocs répétés billes-

poudre-billes et billes-poudre-paroi de la jarre, les phénomènes de fracture, soudage, ressoudage et désagrégation prennent place simultanément. A chaque collision, les particules de poudres qui sont au contact avec les billes et/ou la paroi de la jarre subissent et absorbent le choc. La particule ainsi piégée entre deux billes ou entre une bille et la paroi de la jarre subit des forces de compression et de cisaillement [21,22].



**Figure. 2. 1. Représentation schématique des particules de poudre piégées entre deux billes.**

### 2. 3. Différents types de broyeurs

Tous les types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans les quelles 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 construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure pour éviter la contamination. Les caractéristiques physiques des principaux broyeurs utilisés tel que, l'attriteur, le vibratoire, le planétaire sont regroupées dans le tableau 1. Ces paramètres présentent une influence importante sur la nature du produit final et les propriétés de la nanostructure obtenue.

Paramètres	Attriteur	Vibrant	Planétaire
Vitesse des billes (m/s)	0-0.8	<3.9	2.5-4.0
Energie cinétique	<10	<120	10-400
Mouvement de billes	frottement	Frottement+choc	choc
Puissances des chocs	<0.001	<0.24	0.01-0.8
Température moyenne de l'enceinte (°C)	150	60	50-120
Atmosphère	gaz	gaz	gaz

**Tableau 2.1. Caractéristiques des différents types de broyeurs**

### 2. 3. 1. Broyeur attriteur

Le broyeur attriteur est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical muni d'un axe agitateur, sur lequel sont fixés des barres perpendiculairement. Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. Les broyeurs attriteurs sont utilisés pour le broyage à basse énergie et pour la synthèse d'une grande quantité de poudre de 0.5 à 40 kg [22].

### 2. 3. 2. Broyeur vibratoire

Ce type de broyeur est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes et la poudre à broyer. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000).

### 2. 3. 3. Broyeur planétaire

Le principe du broyeur planétaire réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose des jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé. 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 les parois de la jarre. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc. Selon les cas, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut être observée. Pour éviter cela, il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que les matériaux à broyer [23, 24].

## 2. 4. Paramètres du broyage mécanique

Le broyage mécanique haute énergie est un processus complexe et implique une optimisation du nombre de variables pour obtenir le produit final. Certains de ses paramètres ont un impact sur la nature du produit final. Les poudres issues de la synthèse dépendent de plusieurs paramètres :

- Le type de broyeur, qui détermine le mouvement des billes et donc la façon dont la pression va s'appliquer sur la poudre (frottement, choc).
- Le couple bille-jarre, dont la composition induit ou non une réaction chimique avec la poudre, dont la dureté détermine la puissance du broyage, de même que le nombre et le diamètre des billes.
- Les caractéristiques de la poudre, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie initiale ou la dureté dont va dépendre la déformation subie (plastique, élastique, non déformé).
- Les conditions expérimentales, qui varient suivant le rapport massique bille/poudre, la vitesse atteinte par la jarre et les billes, la température ou l'atmosphère du broyage.

## 2. 5. Types de matériaux soumis au broyage

L'élaboration d'un nouveau composé, à partir des éléments de départ, par broyage mécanique haute énergie a comme base les processus répétés de fracture et de soudage assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité de poudre entre elle et entre les billes et les parois de la jarre [25]. La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés. Quand le produit final est obtenu, un équilibre est établi entre les processus de soudage et de fracture, ce qui conduit à l'obtention d'une valeur constante pour la taille des particules. Dans la littérature, Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits et qui ont été regroupés en trois grandes catégories:

Systèmes ductile – ductile,

Systèmes ductile – fragile,

Systèmes fragile – fragile.

### ➤ **Système ductile – ductile**

Au début, les particules s'aplatissent, et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées avec le prolongement du

processus de broyage, et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange des poudres se fait à l'échelle atomique [26].

➤ **Système ductile – fragile**

Dans la première étape du broyage, le composé ductile est laminé alors que le composé fragile est fragmenté. Par la suite, on observe l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. 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) [26].

➤ **Système fragile – fragile**

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique, mais sous l'influence de la température, 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). Quand un constituant est devenu ductile, le processus a lieu comme pour les systèmes fragiles – ductile [26].

## 2. 6. Formation des phases par broyage mécanique

Les processus de soudure et de fracture des poudres assurent l'échange de matière entre particules dans le processus de broyage, conduisant en final à un mélange atomique entre les atomes des éléments de départ. Le mélange au niveau atomique est assuré par le mécanisme de la diffusion à froid (à la température ambiante) des atomes du soluté dans le réseau du solvant à travers les défauts et les dislocations créés pendant l'action mécanique [27]. L'énergie introduite dans les poudres peut conduire à la formation de nouvelles phases (amorphes, composés intermétalliques).

La différence entre les procédés classiques et le broyage mécanique haute énergie est le fait que dans ce dernier les transformations de phases ont lieu dans un processus dynamique sous l'action continue des déformations plastiques et de la chaleur générée par les phénomènes répétés de chocs et de frottements.

Lors du broyage mécanique haute énergie, les particules de poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées. A chaque collision, une certaine quantité de poudre (environ 1000 particules) sont piégées entre les billes. La force de l'impact déforme les particules entraînant une fracture. La nouvelle surface ainsi créée est capable d'accepter le ressoudage ce qui conduit à la croissance de la taille des

particules. En utilisant des matériaux malléables, ductiles, souples, cassants et fragiles, la tendance des particules à se souder et à former de grosses particules devient importante. En régime stationnaire, on obtient sans difficulté des poudres nanostructurées constituées de grains orientés différemment et une forte proportion de joints de grains due à la taille finale des grains. Cette taille finale dépend plus des constantes mécaniques caractéristiques du matériau que des conditions de broyage. Ces derniers paramètres influencent généralement la cinétique et éventuellement l'épaisseur des joints de grains qui est typiquement de une à quelques couches atomiques.

Le broyage haut énergie introduit une forte énergie libre dans le matériau pendant le processus. Cette énergie peut être stockée sous forme de désordre anti-site ou de joints de grains telle que :

$$\Delta G (\text{broyage}) = \Delta G (\text{désordre}) + \Delta G (\text{joint de grain}).$$

## 2. 7. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

### 2. 7. 1. Définitions

L'analyse calorimétrique différentielle (D.S.C.) : Differential Scanning Calorimetry suivant la terminologie anglo-saxonne est une technique conçue pour déterminer les enthalpies des phénomènes thermiques tels que les changements d'état physique ou les réactions chimiques, en mesurant le flux de chaleur différentielle nécessaire pour maintenir l'échantillon du matériau et une référence inerte à la même température.

### 2. 7. 2. Théorie

La DSC est une méthode d'analyse thermique qui permet l'étude des réactions de décomposition. Ces réactions ne peuvent être envisagées que sur des quantités très faibles. Cette méthode est aujourd'hui l'une des plus utilisées. Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie d'activation des réactions.

Par cette méthode, la température d'un échantillon est mesurée et comparée avec la température d'une référence qui ne manifeste aucune transformation dans l'intervalle de température choisie. L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et la référence nous donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur (transitions ordre – désordre, magnétiques, cristallographiques : réaction de mise en ordre, changements de phases, recristallisation. En effet, cette méthode d'analyse thermique consiste à mesurer la différence entre le flux de chaleur de l'échantillon et la substance inerte (référence) alors qu'ils sont

soumis à un même programme thermique. La mesure obtenue est un flux de chaleur en fonction de la température  $T$  (programme en chauffage et/ou refroidissement continu) ou du temps  $t$ . Plus exactement on mesure une puissance, le dégagement de chaleur par unité de temps,  $dQ/dt$  [28].

Cette technique est utile pour caractériser les poudres obtenues par broyage mécanique parce qu'elles sont obtenues dans des conditions hors équilibre et à l'échelle nanométrique. Elle est donc utile pour savoir quelle est leur température de recristallisation et éventuellement pour voir l'influence des contraintes introduites au cours du processus de broyage.

### 2. 7. 3. Principe

La DSC est une technique déterminant la variation du flux de chaleur perdu ou donné par l'échantillon à la suite de l'augmentation de la température sous atmosphère contrôlée. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation du produit s'accompagne d'un échange de chaleur. La DSC permet de déterminer la température à laquelle se produit la transformation et d'en quantifier la chaleur dégagée ou absorbée.

Le principe de la DSC consiste à chauffer l'échantillon dans un four doté d'un dispositif régulateur permettant une élévation de la température à vitesse constante. Le four contient deux récipients :

- le récipient témoin pour l'échantillon
- le récipient de référence : il contient une capsule en aluminium qui compense la masse de l'échantillon [29].

Chaque récipient contient un thermocouple en platine relié à un ordinateur (Fig. 2. 2) qui calcule la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence, et les convertit en flux d'énergie. Le flux de chaleur à température donnée  $T$  est exprimé en unité de chaleur/unité de temps, et la valeur de  $\Delta H$  d'une transformation peut être obtenue par l'aire du pic de la courbe  $d\Delta H/dt = f(T)$  entre deux températures différentes  $T_1$  et  $T_2$  :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} d\Delta H/dtdT$$

La chaleur spécifique  $C_p$  de l'échantillon est directement proportionnelle au flux de chaleur  $d\Delta H/dt$ . Elle est donnée par la relation :

$$d\Delta H/dt = mc_p dT_p/dt$$

$m$  : représente la masse de l'échantillon.

$dT_p/dt$  : vitesse de chauffage programmée.

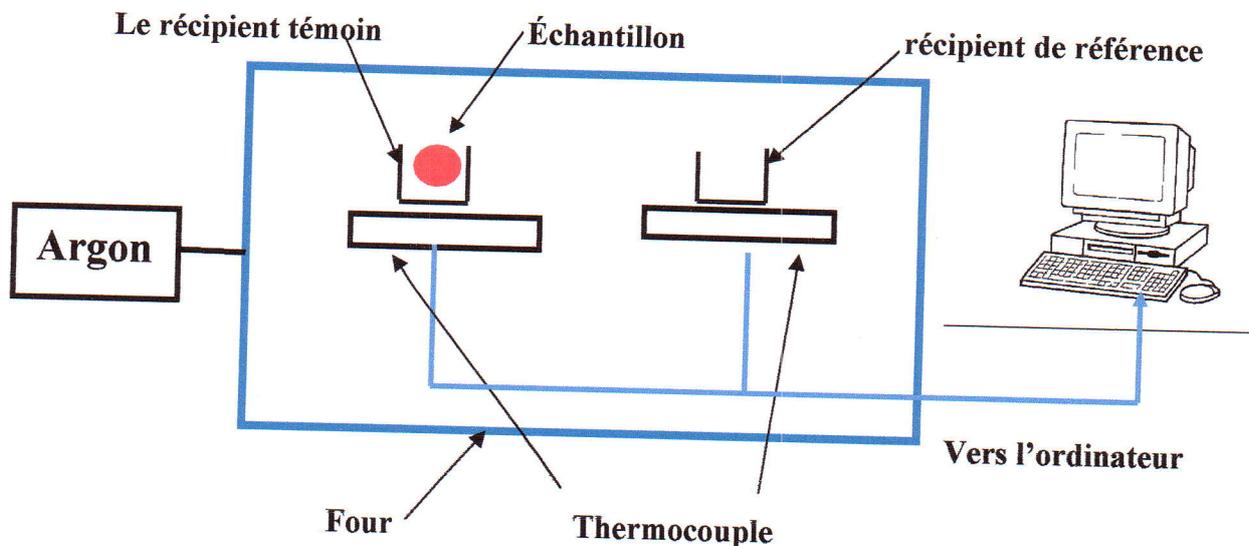


Figure. 2. 2. Schéma de principe de la DSC

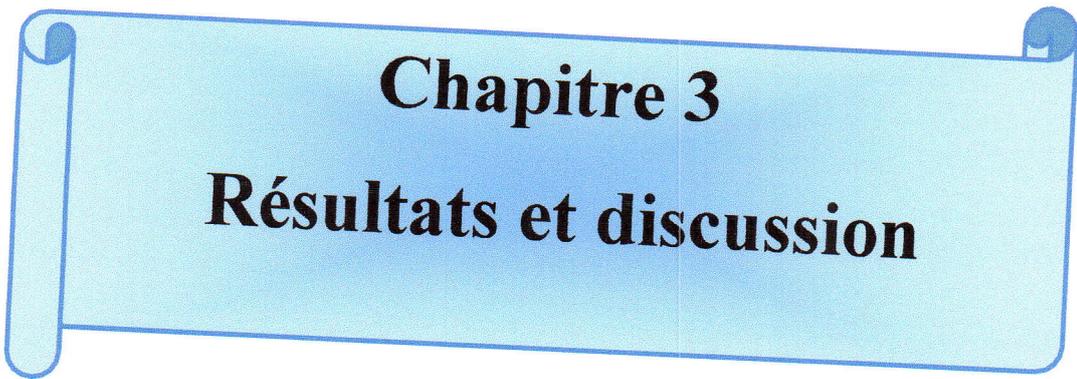
#### 2. 7. 4. Matériel

Les appareils de DSC fonctionnent globalement sur le même principe. La distinction se fait sur :

- le domaine de température de l'analyse,
- la possibilité de faire une analyse sous gaz inerte ou sous pression,
- le type de capteur utilisé pour la mesure (capteur plan ou capteur de type Calvet),
- la sensibilité de l'appareil,
- la stabilité de la ligne de base....

En ce qui concerne le type de capteurs utilisé pour la mesure de température, il existe des capteurs dits " capteur plan " et des capteurs dit " capteur Calvet

- les capteurs plans sont des capteurs qui sont placés sous les cellules de test (cellule de référence et cellule de l'échantillon). Ils sont parfois en très grand nombre, répartis sur l'ensemble de la surface des cellules.
- les capteurs Calvet sont des thermocouples enroulés autour des cellules de test. La mesure qui est faite avec les capteurs de type Calvet est plus précise puisqu'elle permet de capter près de 90 % du flux de chaleur émis alors que dans le cas de capteurs plan, seuls 40 % du flux sont enregistrés.



**Chapitre 3**  
**Résultats et discussion**

## Chapitre 3.

### Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter les conditions d'élaboration des poudres nanocristallines et l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par Analyse calorimétrique différentielle.

#### 3.1. Elaboration des poudres

Le broyage mécanique est une technique d'élaboration hors équilibre basée sur les sollicitations mécaniques et les déformations plastiques répétées permettant le mélange, à l'échelle atomique, de poudres d'éléments purs ou combinés. Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous forme de poudre avec des cristallites ayant une taille nanométrique. Sous l'action de chocs répétés, les solides broyés peuvent développer une structure d'équilibre métastable dépendant, de la composition du matériau, de la température et de l'intensité de la sollicitation.

Le broyage mécanique offre 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 [30].

#### 3.2. Conditions d'élaboration

L'élaboration des poudres a été réalisée dans un broyeur planétaire de type Fritsch pulverisette 7 (P7), en utilisant deux jarres en acier et 3 billes de 15mm de diamètre.

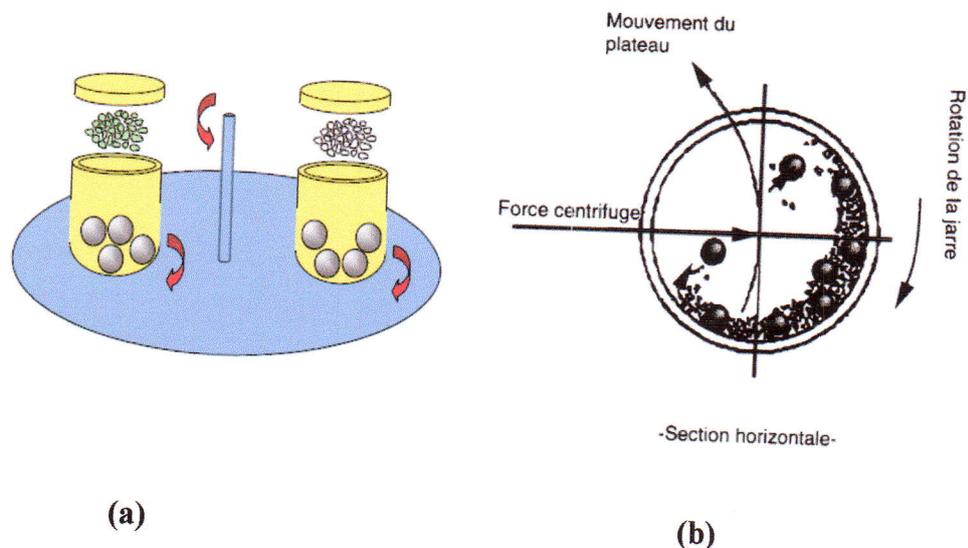
Au cours du processus de broyage, la vitesse de rotation des jarres a été fixée à 400 tour/min et le rapport masse poudre / masse bille (RPB) de 1 : 20. Afin d'éviter le phénomène d'oxydation des poudres, la préparation des poudres a été effectuée sous atmosphère d'argon. Le processus de broyage a été interrompu pendant 30 min après 1 h de broyage dans le but d'éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres.

#### 3.3. Broyeur planétaire P7

Le broyeur en question est un broyeur « Pulverisette 7 » de marque Fritsch. Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose deux jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé (figure 3.1). 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 simultanément soumises à des effets de friction et de choc.

Dans cette configuration, la vitesse des jarres, fixée par un index de rotation allant de 1 à 10, est le double de la vitesse du plateau. Les jarres peuvent ainsi atteindre une vitesse de l'ordre de 20 tours par seconde et la force centrifuge qui en résulte permet d'atteindre une valeur d'environ 12 fois la gravité terrestre. Selon les cas, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut être observée. Si cela est possible, il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que les matériaux à broyer. Divers matériaux sont disponibles tels que l'acier, le carbure de tungstène, l'agate ou la zircon [31].



**Figure. 3. 1. Principe de mise en rotation des jarres (a). Mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b). [31].**

### 3. 4. Présentation et propriétés de l'élément étudié

#### 3. 4. 1. Le Fer pur

Le fer est un élément chimique métallique blanc argenté, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'addition, il forme les aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur. Le fer le plus pur qui peut s'obtenir actuellement contient

99,999% Fe.

### 3. 4. 2. Différentes phases

Le fer peut exister sous deux formes cristallines :  $\alpha$  et  $\gamma$

**Le fer alpha (Fe- $\alpha$ ):** C'est l'état stable du fer pur en dessous de 906 °C. Il présente la structure cubique centrée et est ferromagnétique jusqu' à 768 °C, il est doux, très malléable et très magnétique.

Dans l'intervalle de températures comprises entre 1403 °C et e le point de fusion 1600°C, il est désigné souvent par la lettre  $\delta$  le fer delta (Fe- $\delta$ ).

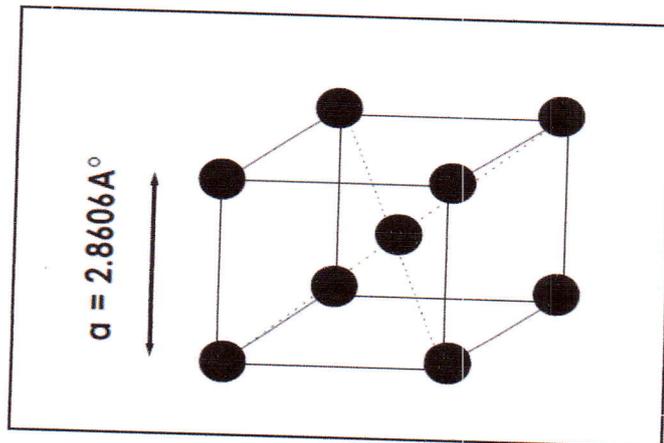


Figure. 3. 2. Représentation schématique de la maille élémentaire du fer  $\alpha$  [32].

**Le fer gamma (Fe- $\gamma$ )** a une structure cristalline cubique à faces centrées. Il est stable entre 906 °C et 1503 °C et est non magnétique. En présence de carbone ou du nickel, sa stabilité est réduite

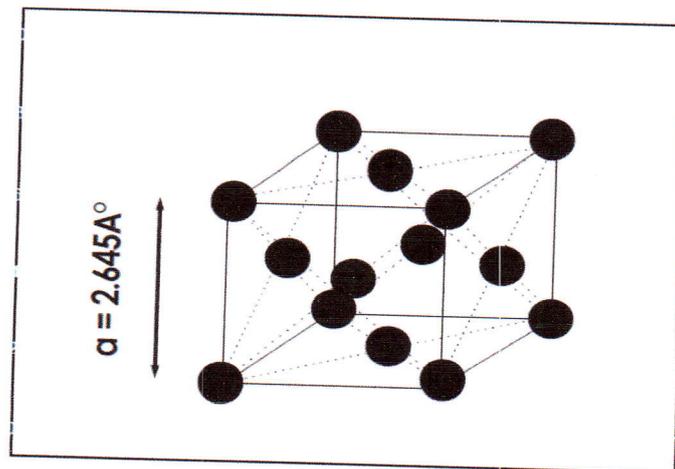


Figure. 3. 3. Représentation schématique de la maille élémentaire du Fer  $\gamma$  [32].

### 3. 4. 3. Propriétés physiques du fer

Quelques propriétés physiques du fer sont présentées dans le tableau 3. 1.

Propriété	Fer	Unité
Masse atomique	55,84	g mole <sup>-1</sup>
Réseau cristallin	CC ou CFC	
Densité	7,87	g cm <sup>-3</sup>
Module de Young	210×10 <sup>3</sup>	MPa
Chaleur spécifique	460	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Chaleur de fusion (chaleur)	272	J g <sup>-1</sup>
Température de fusion	1600	°C
Conductivité thermique	75	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Conductivité électrique	10×10 <sup>6</sup>	m <sup>-1</sup> Ω <sup>-1</sup>
Masse volumique	8000 à 8100	kg/m <sup>3</sup>
Electronégativité	1.8	
Moment magnétique	2.274	(μB)/atome
Rayon métallique	1.27	Å
Numéro atomique (Z)	26	

Tableau. 2. 2. Propriétés physiques du Fer pur

### 3. 4. 4. Structures cristallines

Dans ce travail, c'est la forme stable représentée par la structure du fer  $\alpha$  à la température ambiante, qui nous intéresse. La maille du fer est cubique centrée (figure 3.2). Les atomes occupent les sommets et le centre du cube. La coordination est de 8, il y a deux atomes par maille élémentaire et les directions de densité maximale sont les quatre diagonales (111) du cube. Il résulte que les plans de densité atomique maximale sont les plans [110] qui ne sont pas des plans d'empilement compact. La structure du fer  $\alpha$  est généralement décrite dans le groupe d'espace  $Im\text{-}3m$  et son paramètre de maille de référence est  $a_0 = 2.866 \text{ \AA}$  [33].

### 3. 4. 5. Propriétés du Fer pur nanocristallin

L'analyse structurale par diffraction des RX de la poudre de Fer broyée dans les conditions citées précédemment a révélé une expansion du réseau cristallin caractérisée par l'augmentation du paramètre cristallin en fonction du temps de broyage [34]. La variation du paramètre cristallin avec le temps de broyage, est liée aux variations des

distances interatomiques dues aux contraintes internes, aux dislocations et autres formes de défauts et désordres atomiques, introduits suite aux phénomènes répétés de fracture, soudage et ressoudage des particules de poudre durant le processus de broyage mécanique haute énergie. Les changements de la microstructure sont caractérisés par une diminution de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique (12 nm), l'augmentation des contraintes internes et de la densité des défauts tels que les dislocations [34].

Par ailleurs, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur la poudre de fer pur broyée dans un broyeur de type P0 à différentes températures de broyage avec une intensité d'environ  $1000 \text{ m/s}^2$  [35]. Grâce à la méthode de Williamson-Hall, ils ont déterminé une taille moyenne des domaines diffractants et un taux moyen de déformations. Ils ont alors montré que, lorsque la température de broyage s'accroît de l'ambiante à  $160^\circ\text{C}$ , la taille des cristallites augmente, à l'état stationnaire (de 23 nm à 30 nm), et, parallèlement, le taux de déformations diminue (de  $\sim 0,57\%$  à  $\sim 0,43\%$ ). Ainsi, il a été conclu qu'il existe une corrélation entre la restauration et la température de broyage,  $T$ , et que plus la température  $T$  augmente moins l'état stationnaire contient de défauts.

### **3. 5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).**

#### **3. 5. 1. Étude des poudres nanostructurées par DSC.**

Pour étudier la variation des propriétés des poudres broyées avec l'augmentation de la température, nous avons fait des analyses par calorimétrie différentielle (DSC). Dans cette expression le mot analyse sous-entend en réalité qu'il s'agit d'analyse thermique, c'est-à-dire de l'exploration d'une propriété d'une substance en fonction de la température

#### **3. 5. 2. Appareil utilisé**

L'analyseur est du type SETARAM DSC (Fig.3.4) équipé d'un processeur d'une cellule de mesure et d'un traceur qui permet la détermination des températures de transformation de phases, de la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$ . Les vitesses de chauffage peuvent être réglées. Les creusets utilisés sont en platine. Le calorimètre fonctionne avec un logiciel donnant accès à toutes les fonctions de l'appareil.

La masse des échantillons a été choisie la plus proche possible de celle de la référence. Les échantillons ont à chaque essai été déposés de façon à maximiser la surface de contact entre l'échantillon et le fond du creuset.

Sur un enregistrement on distingue les thermogrammes DSC représentés par une courbe ayant pour ordonnée le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon et pour abscisse la température  $T$  (ou occasionnellement le temps). Un pic endothermique implique une absorption de plus de puissance par l'échantillon, il est indiqué, par convention, par une flèche dirigée vers le bas. Par conséquent, l'effet exothermique lié à un dégagement de la chaleur est indiqué par une flèche dirigée vers le haut.



**Figure. 3. 4. L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle à balayage utilisée (DSC SETARAM)**

### **3. 5. 3. Présentation des thermogrammes**

Le cycle thermique appliqué avec différentes vitesses de chauffage (8, 12 et 16 °C/min) consiste en un chauffage jusqu'à la température 500°C suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec les mêmes vitesses. Les différents thermogrammes obtenus sur la poudre de Fe pur broyée pendant 40 h sont représentés sur les figures suivantes (3.5, 3.6, 3.7)

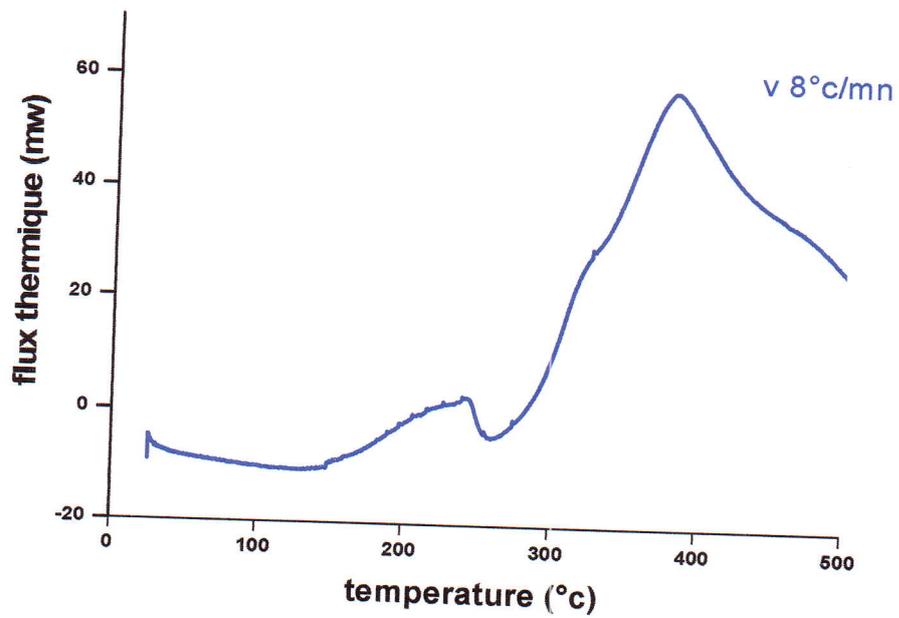


Figure. 3. 5. Thermo grammes DSC obtenus par une vitesse de chauffage de 8 °C/min

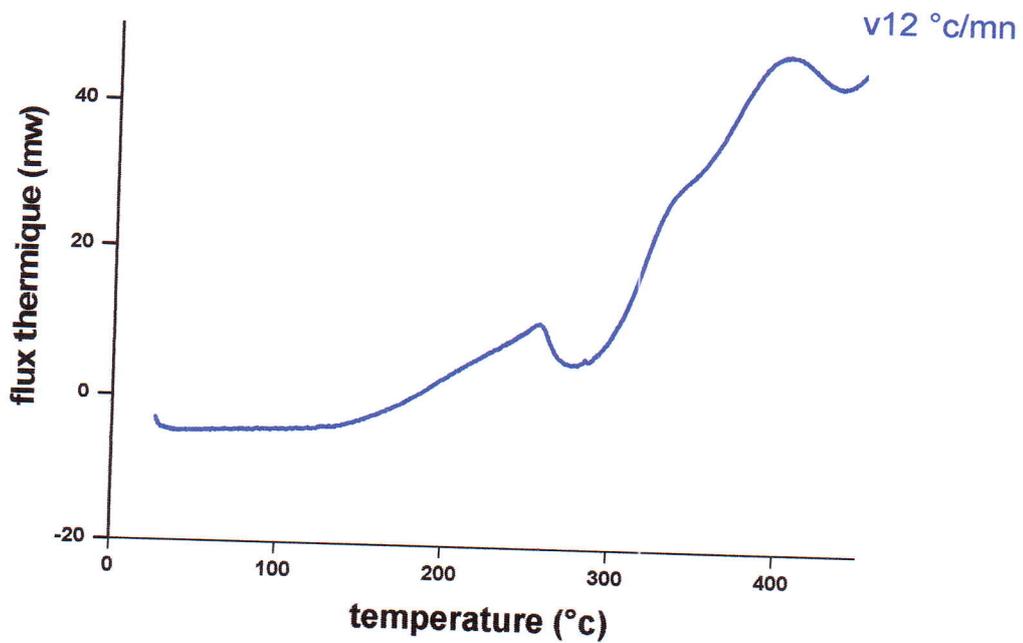
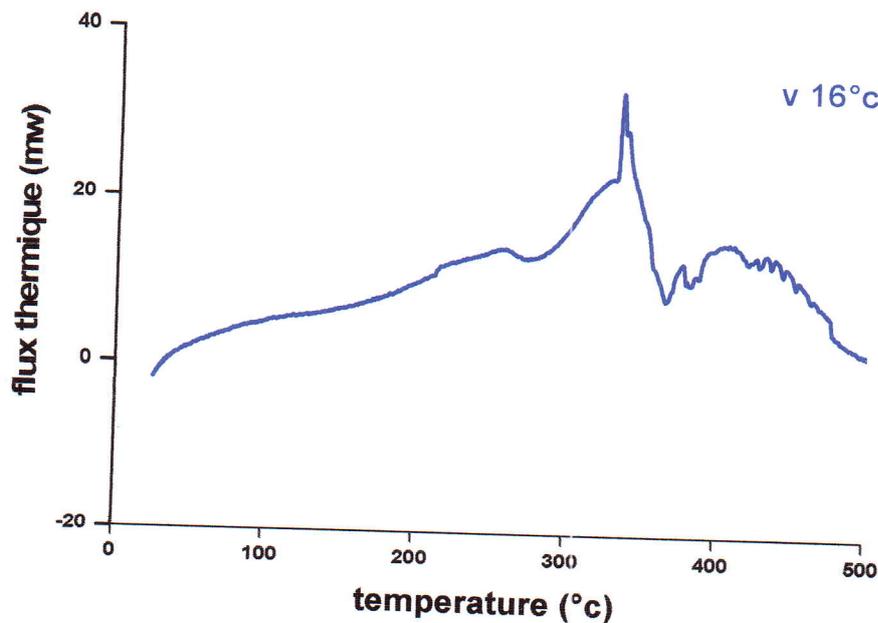


Figure. 3. 6. Thermogramme DSC obtenu par une vitesse de chauffage de 12°C/min



**Figure. 3. 7. Thermogrammes DSC obtenus par une vitesse de chauffage de 16°C/min**

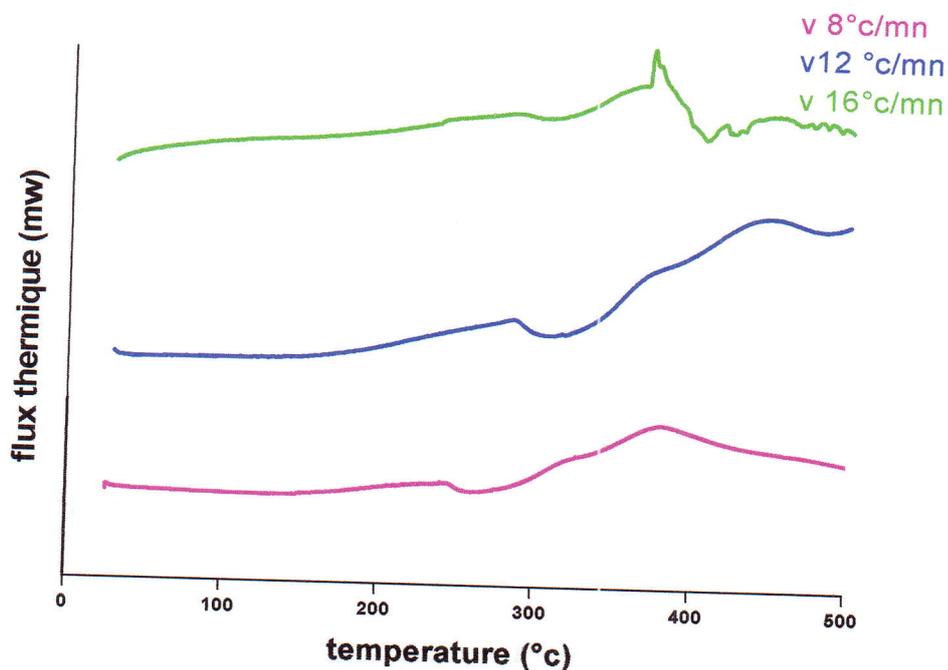
Pour une vitesse de chauffage de 8 °C/min (Fig.3.5), On remarque la présence d'un large pic exothermique dans la température [280-500°C]. En augmentant la vitesse de chauffage à 12°C/min (Fig.3. 6) la bande exothermique demeure présente avec la présence de trois pics exothermiques dont les maximums sont situés aux températures [256, 334 et 401°C] Le thermogramme obtenu pour une vitesse de chauffage de 16°C/min (Fig.3.7) présente également trois pics exothermiques dont les valeurs maximales de température sont alentours de [333, 376 et 405°C]

Pour tous les thermogrammes étudiés, la bande exothermique étalée, situé dans le domaine de température (280-500) °C, est principalement dû au rétablissement de la structure cristalline, à la relaxation des contraintes, grossissement des grains et la restauration des défauts. En effet, il est bien établi qu'au cours du processus de broyage mécanique, la déstabilisation des phases cristallines se produit via l'accumulation des défauts structuraux tels que les lacunes, les interstices, les dislocations et les joints de grains [36]. Moelle et al. ont observé, pour les poudres de fer pur broyées pendant 5 et 25 h dans un Spex 8000 avec un rapport massique billes/poudres de 5:1, un large pic exothermique situé dans le domaine de température 250- 300°C [37].

Pour les poudres de fer pur broyées dans un broyeur planétaire avec un rapport massique billes/poudres de 30:1, les auteurs ont observé un pic exothermique avec une

longue queue qui disparaît après 20 h de broyage. Le pic exothermique devient de plus en plus prononcé après 80 h de broyage, puis s'élargit de nouveau avec la progression du processus de broyage. Toutefois, sa position reste presque inchangée. L'apparition du pic exothermique pour  $t < 20$  h est à l'origine de la relaxation des défauts avec une faible contribution de la croissance des grains. Ces auteurs ont trouvé que la variation de l'enthalpie stockée (aire sous le pic) avec le temps de broyage montre une augmentation au début jusqu'à atteindre un maximum de l'ordre de  $0,82 \pm 0,15$  kJ/mol après 80 h puis diminue légèrement vers une valeur de l'ordre de  $0,46 \pm 0,10$  kJ/mol après 140 h de broyage [38].

La superposition des différents thermogrammes, présentée sur la figure (3.8) montre que les pics sont généralement intenses et se déplacent vers les hautes températures



**Figure. 3. 8.** Superposition des courbes de DSC d'un échantillon de fer pur obtenues avec les vitesses 8,12, et 16 °C/min.

On constate également l'augmentation du flux thermique avec l'augmentation de la température qui est probablement liée au changement de la microstructure des particules de poudre broyée. Ceci est dû à une relation de proportionnalité entre le flux thermique et la température jusqu'à une certaine valeur. Ainsi, la température augmente, le flux

dégagé augmente aussi conduisant à la relaxation des contraintes et la croissance des grains. Ceci suggère qu'une grande quantité des défauts ont été introduits dans les échantillons obtenus par broyage mécanique. Aussi, les particules de fer pur broyé soumises à l'influence de l'effet de chauffage dégagent de l'énergie interne qui a été emmagasinée dans les grains et les joints de grains au cours du processus de broyage.

La réduction continue de la taille des grains et par conséquent l'augmentation de l'aire des joints de grains et l'expansion du réseau cristallin peuvent contribuer à l'augmentation de l'énergie libre du système. Il a été montré que l'énergie stockée durant le broyage mécanique haute énergie pouvait atteindre des valeurs de l'ordre de 40% de l'enthalpie de fusion [39].

### 3. 5. 4. Détermination de l'énergie d'activation

La détermination des paramètres cinétiques et principalement de l'énergie d'activation, s'appuie sur différentes méthodes. Parmi ces modèles, citons celui de Kissinger souvent utilisé car il permet d'effectuer les calculs des paramètres cinétiques. La détermination de l'énergie d'activation n'est pas seulement la première étape pour déterminer les paramètres cinétiques, mais elle mène aussi à une meilleure compréhension des mécanismes des réactions thermiquement activées. Les énergies d'activation des réactions peuvent être dérivées d'un ensemble d'expériences DSC exécutées à différentes vitesses de chauffage.

La méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) repose sur l'hypothèse qui suppose qu'au cours de la montée en température, la réaction passe par un maximum avant de décroître, grâce à la relation suivante :

$$\ln \left( \frac{v}{T_p^2} \right) = c - \frac{E_{act}}{RT_p}$$

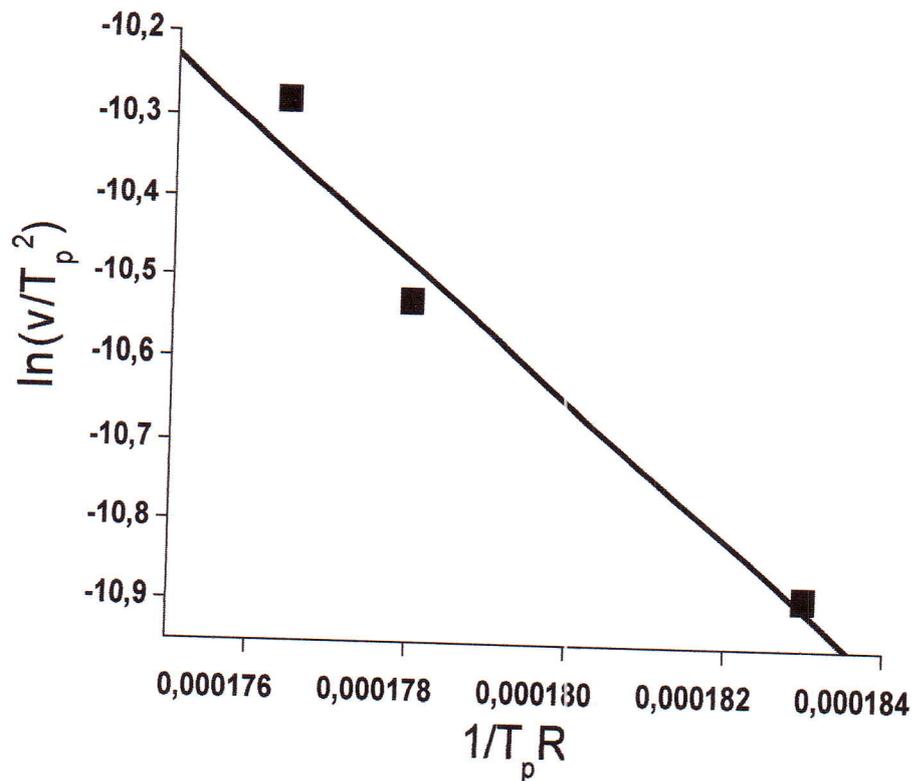
Pour chaque vitesse de montée en température, nous avons déterminé la température  $T_p$  pour laquelle la transformation est maximale. L'avantage évident de cette méthode est sa simplicité puisqu'elle ne nécessite aucune connaissance, ni même hypothèse sur la fonction cinétique.

En traçant les variations de  $\ln \left( \frac{v}{T_p^2} \right)$  en fonction de l'inverse de la température maximale du pic observé sur les thermogrammes, on obtient une droite (Fig. 3.9) dont la pente est directement liée à la valeur de l'énergie d'activation. Une énergie d'activation d'une valeur de l'ordre de **87.14 KJ/mol** est alors obtenue. Cette valeur est relativement proche de celle obtenue par Malow et al et a été attribuée à la croissance

des grains. Dans le cas du fer nanocristallin, la croissance des grains présente deux régions de températures de recuit bien distinctes :  $T > 500\text{ °C}$  et  $T < 500\text{ °C}$  où les énergies d'activation de la croissance des grains sont bien différentes [40].

La région des hautes températures ( $T > 500\text{ °C}$ ) est caractérisée par une énergie d'activation de  $248\text{ kJ/mol}$  comparable à celle de la croissance des grains dans le fer pur polycristallin qui est de l'ordre de  $249\text{ kJ/mol}$ . La région des plus basses températures ( $T < 500\text{ °C}$ ) représente un régime qui nécessite une énergie d'activation égale à  $125\text{ kJ/mol}$  plus faible que l'énergie d'activation de diffusion aux joints de grains  $Q_j = 174\text{ kJ/mol}$  et celle aux grains  $Q_g = 251\text{ kJ/mol}$ , dans le cas du fer. Ces résultats montrent que la croissance des grains du fer nanocristallin à  $T > 500\text{ °C}$  est similaire à celle des grains de fer pur polycristallin. Par contre, à  $T < 500\text{ °C}$  elle se fait selon un autre mécanisme qui doit tenir compte des anisotropies de l'énergie des joints de grains [41].

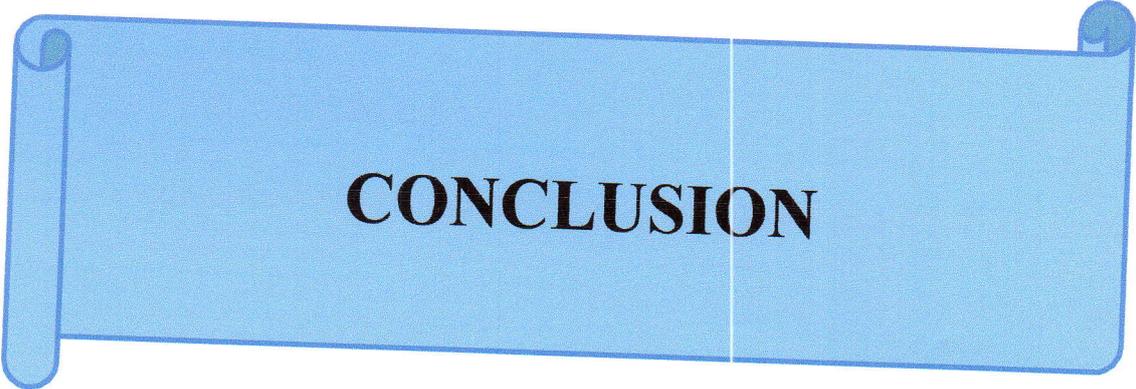
, de l'énergie d'activation de diffusion du soluté dans le solvant [42]. ainsi que de la porosité des particules d'autres phases présentes dans la matrice [43]. Plusieurs facteurs peuvent influencer la mobilité dans les joints de grains et par conséquent, la croissance des grains des alliages nanocristallins, tels que les pores, les phases secondaires et l'ordre chimique. Les observations expérimentales montrent que la croissance des grains dans les matériaux nanocristallins, préparés par différentes méthodes, est négligeable jusqu'à des températures raisonnablement élevées [44]. Cette résistance à la croissance des grains nanocristallins est due à la faible force motrice de la croissance. Il a été observé, dans différents systèmes, que le traitement thermique des alliages nanocristallins composés d'une solution solide métastable permet une croissance limitée des grains pendant la ségrégation des atomes du soluté dans les joints de grains. Cette ségrégation abaisse suffisamment l'énergie spécifique du joint de grains et réduit la force motrice, ce qui limite la croissance des grains.



**Figure. 3.9. Courbe de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{RT_p}\right)$  pour le pic exothermique**

Les énergies d'activation de la diffusion dans les nanocristaux sont environ trois fois plus faibles que celles des cristaux de taille micrométrique. Pour le cuivre, par exemple, l'énergie d'activation est de 0,64 eV au lieu de 2,0 eV. Ce résultat est en accord avec un modèle de diffusion par substitution aux joints de grains. Ainsi, à cause de la grande mobilité aux joints, la croissance des grains se produit à des températures relativement faibles dans l'ensemble.

Les nanomatériaux sont thermodynamiquement instables à cause de la présence d'une grande fraction d'atomes dans les joints de grains [45]. En effet, la croissance des grains est un aspect crucial de la stabilité thermique des nanocristaux solides. Il existe une grande tendance de conversion des nanomatériaux en matériaux à gros grains avec moins d'interfaces. Par conséquent, la stabilité des nanomatériaux est très importante pour conserver leurs structures et leurs propriétés uniques.



**CONCLUSION**

# Conclusion

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire est une contribution à l'étude de la cinétique des transformations du fer pur nanostructuré obtenu par broyage mécanique, dans un broyeur planétaire de type Fritsch pulvérisette 7 (P7). La caractérisation des poudres obtenues a été réalisée par DSC.

Des poudres de Fer pur broyées pendant 40 h ont été soumises à des cycles de chauffage de la température ambiante jusqu'à 500 C avec différentes vitesses de chauffage : 8, 12 et 16 C. Les thermogrammes obtenus présentent des bandes exothermiques élargies présentant des pics exothermiques caractéristiques des transformations de phases produites sous l'effet de l'augmentation de la température liées essentiellement à la croissance des grains.

La cinétique de transformation est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation qui a été déterminée en utilisant la méthode de Kissinger. On a trouvé que la valeur moyenne de cette énergie est égale à **87.14 KJ/mol**.

## Références Bibliographiques

- [1]. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, 2004,
- [2]. R.W. Siegel: What do you really know about the atomic-scale structure of nanophase materials? J. Phy. Chem. Solids 55, pp. 1097-1106, 1994.
- [3]. Les Nanomatériaux, "Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement", AFSSET, France (2006).
- [4]. D. Charlac'h, Y. Hemery, Etude prospective sur les nanomatériaux, DIGITIP synthèse, France (2004).
- [5]. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, "Nanocomposite Science and technology", Wiley – VCH (2003).
- [6]. Françoise Paille, thèse de doctorat, Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS : caractérisation structurale et propriétés optiques université Lyon1(1997)
- [7]. Virginie Albe, thèse de doctorat d'état, Montpellier II, (1997).
- [8]. Y.Kayaunuma, Solid state comm.,59, 405 (1985). : Y.Kayaunuma, Solid state comm .59, 405 (1985).
- [9]. Nicolaepinna, thèse de doctorat d'état, Univ Lyon I , (2002)
- [10]. P. Reiss, J. Bleuse et A. Pron, Nano lett.2.781 (2002)
- [11]. C. Suryanarayana, Intermetallics, 3, 153-160 (1995).
- [12]. Soraya, Zerroual, Thèse de Magister, Univ.Mentouri, Algérie, 2000
- [13]. A.K.Galwey, M.E.Brown, "Thermal Decomposition of ionics solids", Elsevier, Amsterdam, 1999
- [14]. B.Delmon, "Introduction à la cinétique hétérogène", Technip, Paris, 1969
- [15]. T.J.W.d. Bruijn, W.A.d. Jong, and P.J.V.D. Berg, "Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments", Thermochem. Acta, 45, pp. 315-325 (1980).
- [16]. P.Krüger, "on the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami Crystallization kinetics", J. Phys. Chem. Solids, 54 (11),pp.1549-1555 (1993).
- [17]. A. Guittoum, thèse de doctorat, Université de Sétif, 2008.

- [18]. H.L. Friedman, J. Polym. Sci, Vol 6, p. 183 (1964).
- [19]. H.E. Kissinger, *Analyt. Chem*, 29, 1702 (1965).
- [20]. T. Akahira and T. Sunose, *Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes*, p. 246, (1969).
- [21]. S. Galdeano, Thèse de Doctorat, Paris7, 2001.
- [22]. R. Watanabe, H. Hashimoto and G. G. Lee, *Mater. Trans.* 36 (1995) 102-109
- [23]. N. Boukherroub, mémoire de magister, Université de Boumerdes, 2010
- [24]. M. Abdellaoui and E. Gaffet, *J. Alloys. Comp.* 209 (1994) 351-361
- [25]. D. L. Zhang, *Progress Mater. Sci.* 49 (2004) 537-560.
- [26]. C. C. Koch and J. D. Whittenberger, *Intermetallics* 4 (1996) 339-355
- [27]. W. C. Johnson, J. K. Lee and G. J. Shiflet *Acta. Mater.* 54 (2006) 5123-5133
- [28]. Rahal badis Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2011)
- [29]. A. Boushaba, Mémoire de MAGISTER. Université de Constantine, 2005
- [30]. Michel Diodt, "Technique de l'ingénieur", R.2970. "Capacités thermiques", (1993).
- [31]. J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1988) 117-119.
- [32]. Valentin POLONSKI dans *Métallographie et traitements thermiques des Métaux*, édition Mir, 137 (1987).
- [33]. Grafoute M., Thèse de Doctorat, Université du Maine (2004), France
- [34]. Moumeni H., Alleg S. and Greneche J.M, *Alloy. Comp.* 386 (2005) 12-19.
- [36]. Alleg S, Azzaza S, Bensalem R, Suñol JJ, Khene S, Fillion G (2009) Magnetic and Structural studies of mechanically alloyed (Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>)<sub>62</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>30</sub> powder mixtures. *J. Alloys Compd.* 482: 86-89.
- [37]. Moelle, C. H. and Fecht, H. J., *Nanostruc. Mater.* 1995, 6, 421424.
- [35]. D.M. Goodrich and M. Atzmon, "Microstructural evolution in ball-milled iron powder", *Mat. Sci. For.* **225-227** (1996), 223-228
- [38]. Zhao Y.H, Sheng H. W. and Lu K., *Acta. Mater.* 49 (2001) 365.
- [39]. Fecht H., Hadjipanayis G.C. and Siegel R. W., Kluwer Academic Publishers, (1994) 125.

- 
- [40]. T.R. Mallow, C.C. Koch, *Acta Mater.* 45 (5) (1997) 2177.
- [41]. Shin, M. W., Hare, T. M., Kingon, A. I. and Koch, C.C., *J. Mater. Res.*, 1992, 12, 31943201.
- [42]. Cahn, J. W., *Acta metall.*, 1962, 10, 7899798.
- [43]. Burke, J. E., *Trans. AIME*, 1949, 180, 73-91
- [44]. Siegel R. W. **1992** *J. Mat. Interfaces: Atomic Level Structure and Properties*, eds. D. Wolf and S. Yip Chapman & Hall, London, UK, 431
- [45]. Tjong S. C. and Chen H., **(2004)** *Mater. Sci. Eng.* **R 45** 1-88.

# Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de la cinétique de transformation de la poudre nanostructurée de fer pur obtenue par broyage mécanique haute énergie.

La méthode expérimentale de caractérisation utilisée est l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Tous les thermogrammes à différentes vitesses de chauffage présentent une large bande exothermique caractéristique de la croissance des grains .

La superposition des thermogrammes obtenus a montré un décalage vers les hautes températures des effets observés.

Nous avons calculé le paramètre cinétique de transformation de phases : l'énergie d'activation pour le fer pur par la méthode de calcul Kissinger Akahira et Sunose (KAS) cette énergie est égale à **87.14 KJ/mol.** La valeur obtenue est de l'ordre de attribue la croissance de graine

 Mots Clés : Broyage mécanique haute énergie, Poudre nanostructurée, Fer pur, analyse calorimétrique différentielle, énergie d'activation.