

M1530.024

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université de 8 Mai 1945 – Guelma
Faculté des Mathématiques, d'Informatique et des sciences de la matière
Département des sciences de la matière

Memoire de fin d'étude

2^{eme} année master



Spécialité : physique de la matière condensée

Présenté par :

Menasria Hadjer

Etude de la cinétique de transformation dans le composé métallique Fe-Co nanostructuré

Sous direction de : H.Moumeni

Juin 2014

Résumé

Lorsque les dimensions des matériaux diminuent de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique, la taille et la forme des grains deviennent des paramètres essentiels pour la détermination de leurs propriétés. En effet, en dessous de 100 nm, le nombre d'atomes en surface devient non-négligeable vis-à-vis de celui en volume et de nouvelles propriétés physiques et chimiques de la matière apparaissent. Ainsi, l'intérêt grandissant de la communauté scientifique pour l'étude structurale des nanomatériaux est lié à leurs propriétés intéressantes qui sont dues au caractère nanométrique.

Les transformations de phases, des différentes formes cristallines, induites par broyage mécanique ont été étudiées de manière à tester le caractère dynamique de ce type de transformations et l'existence d'états stationnaires sous broyage.

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude expérimentale sur l'effet de la vitesse de chauffage sur les transformations de phases dans les poudres FeCo nanostructurées obtenues par broyage mécanique..

Pour cela, on a utilisé la méthode expérimentale de l'analyse calorimétrique différentielle DSC qui est une technique adéquate pour la détection et le suivi des transformations de phase à l'état solide, Nous avons calculé le paramètre cinétique de transformation de phase qui est l'énergie d'activation pour les alliages étudiés par la méthode de Kissinger.

Les mots clés : nanomatériaux, broyage mécanique, DSC, cinétique de transformation, énergie d'activation.

Sommaire :

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Les nanomatériaux et broyage mécanique haute énergie	
1.1. Définition.....	2
1.2. Les classifications des nanomatériaux.....	3
1.2.1. Classification de Siegel.....	3
1.2.2. Classification selon Niihara.....	3
1.3. Propriétés des nanomatériaux :	4
1.3.1. Propriétés mécaniques.....	4
1.3.2. Propriétés de transfert thermique.....	4
1.3.3. Propriétés magnétiques.....	4
1.4. Broyage mécanique (mécanosynthèse).....	5
1.4.1. Définition.....	5
1.4.2. Principe de broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse).....	5
1.4.3. Broyeur planétaire.....	6
1.4.4. Les paramètres de broyage mécanique.....	7
-L'énergie de broyeur.....	7
-L'atmosphère de broyage.....	7
-Le temps de broyage.....	8
-La température de broyage.....	8
CHAPITRE II : Transformation de phases à l'état solide	
2.1. Description du phénomène.....	9
2.2. Type de transformation de phase.....	9

3.9. Méthode	de	calcul	l'énergie
d'activation.....		26	
Conclusion générale.....			28
Listes des figures :			

	Titre	Page
Figure 1	Différentes familles des nanomatériaux.	2
Figure 2	Divers types de nanomatériaux selon Siegel.	3
Figure 3	Classification des composites nanostructures, selon Niihara.	4
Figure 4	Mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors du broyage mécanique.	6
Figure 5	principes du broyeur planétaire.	7
Figure 6	Mouvement des billes à l'intérieur des jarres.	7
Figure 7	Représentation à 2D d'un défaut triple désordonné : -a- structure ordonnée -b- défaut triple désordonné, Co sur les sites de Ga et lacunes sur les sites de Co.	12
Figure 8	Schéma d'une cellule de mesure DSC	16
Figure 9	Photographie d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle.	16
Figure 10	Flux de chaleur en fonction de température.	18
Figure 11	Diagramme d'équilibre du système Fe-Co.	21
Figure 12	Thermogramme DSC du mélange de poudre Fe ₅₀ Co ₅₀ chauffé à la vitesse 8°C/min.	23
Figure 13	Thermogramme DSC du mélange de poudre Fe ₅₀ Co ₅₀ chauffé à 12°C/min.	23
Figure 14	Thermo gramme DSC du mélange de poudre Fe ₅₀ Co ₅₀ chauffé à 16°C/min.	24
Figure 15	Superposition des thermogrammes DSC pour différentes vitesses de chauffage.	25
Figure 16	Droite due premier pic exothermique tracée par la méthode de Kissinger.	26
Figure 17	Droite du deuxième pic exothermique tracée par la méthode de Kissinger.	27

Introduction générale

Durant les dernières décennies, les matériaux nanostructurés (nanomatériaux) connaissent un grand intérêt scientifique et technologique, en raison de leurs propriétés physiques exceptionnelles qui diffèrent de celles des matériaux massifs de même composition [1]. De plus, l'étude des nanomatériaux a démontré qu'il était possible de maîtriser leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques en contrôlant la taille, la morphologie et la configuration des entités qui les composent [2]. Ces matériaux peuvent se présenter sous diverses formes selon la dimensionnalité du caractère nanostructure. On peut distinguer les nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructures et les alliages nanocristallins.

Le broyage mécanique haut énergie constitue un des modes d'élaboration de ces matériaux. Il permet d'une part la réalisation d'alliages par un mélange d'éléments chimiques à l'échelle atomique et d'autre part l'obtention de poudres nanostructures. De nombreux travaux ont permis de suivre les cinétiques et les mécanismes associés au phénomène de broyage dans le cas des systèmes métalliques et des oxydes. La transformation d'une phase à une autre exige généralement, lors de l'amorçage de la transformation, l'apparition de germes de la nouvelle phase. Ces germes, qui sont caractérisés par un rapport surface sur volume élevé, possèdent une enthalpie libre de formation plus élevée que celle de la phase en transformation.

Ce travail est consacré à l'étude des cinétiques de transformation, par analyse calorimétrique différentielle DSC, du mélange $Fe_{50}Co_{50}$ broyé pendant 40 h. Le mémoire est structuré en trois chapitres : une introduction et une conclusion. Le premier chapitre est une recherche bibliographique sur les nanomatériaux, le broyage mécanique haute énergie et les transformations de phases induites dans les structures nanométriques préparées par broyage mécanique. Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons aux transformations de phase à l'état solide. Le troisième chapitre est consacré aux techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation et une présentation des résultats obtenus.

Premier chapitre

Nanomatériaux et broyage mécanique haute énergie.

1 . Nanomatériau

1. 1. Définition

Un nanomatériau est un matériau possédant des propriétés particulières à cause de la taille des grains nanométrique. C'est un matériau composé de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres). Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits :

- Les particules nanostructurées.
- Les matériaux nano-structurés en surface
- Les matériaux nano-structurés en volume.

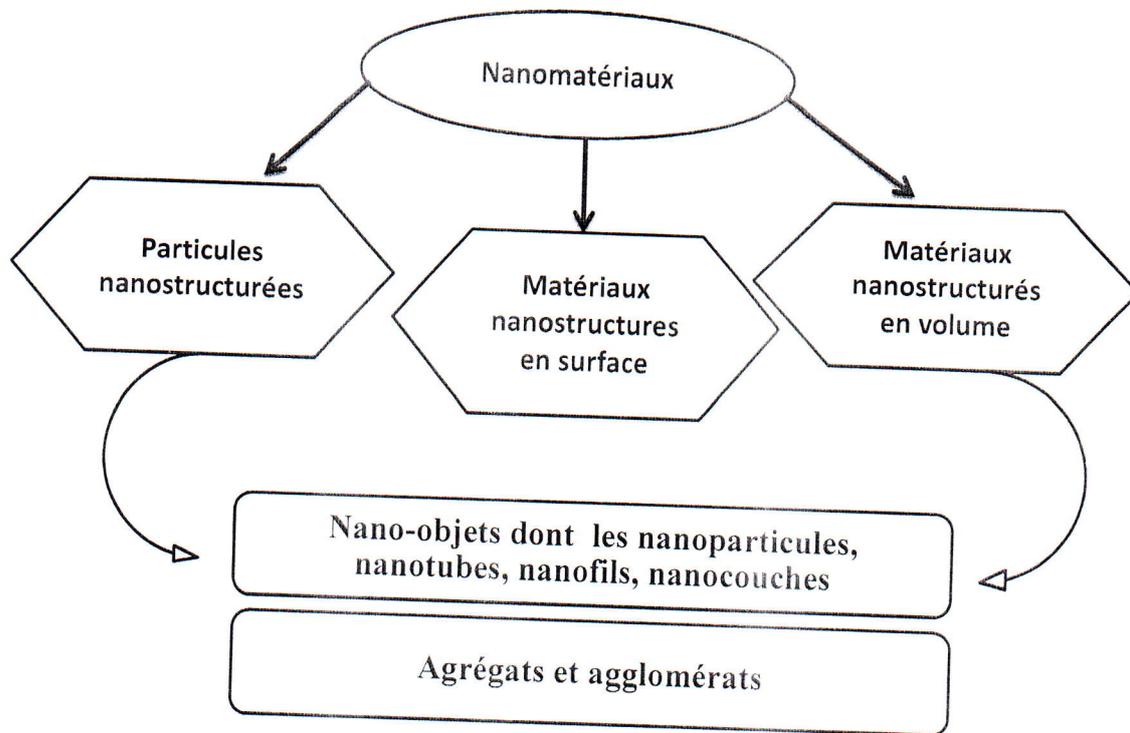


Figure 1. Différentes familles des nanomatériaux

1.2. Classification des nanomatériaux

Dans la littérature, on distingue plusieurs classifications des nanomatériaux. Elles sont fondées sur la dimension des phases nanométriques. On peut distinguer les particules dispersées, les couches minces, les nanograins assemblés en volume ou les systèmes composites monophasés ou multiphasés.

1.2. 1. Classification de Siegel

Selon Siegel [3] les matériaux nanocristallins se présentent sous forme d'amas ou d'agrégats (0), de multicouches (1), de monocouche superficielle ou incluses (2) ou encore sous forme des matériaux tridimensionnelles (3).

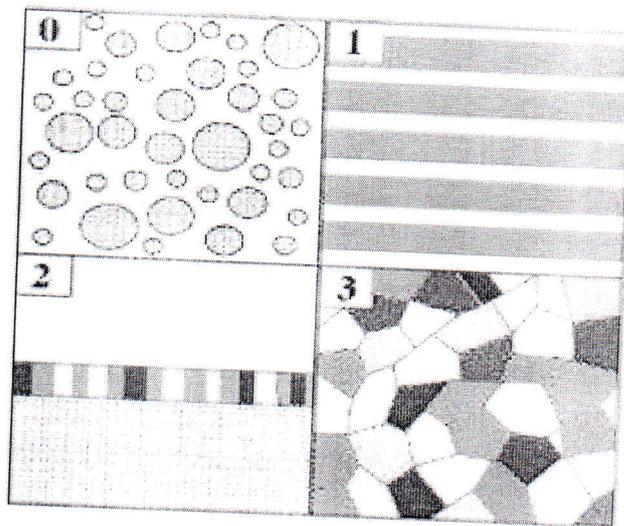


Figure 2 .Divers types de nanomatériaux selon Siegel.

1. 2. 2. Classification de Niihara

Niihara[4], suggère la répartition des nanocomposites en quatre sous-classes. La matrice n'est pas généralement à l'échelle nanométrique mais elle contient des particules à l'intérieur et le composite est dit alors de type intragranulaire. Si au contraire ces particules nanométriques se situent dans la zone des joints de grains, les composites sont de type intergranulaire. Il y a aussi des nanocomposites mixtes qui contiennent à la fois des particules intra et intergranulaire.

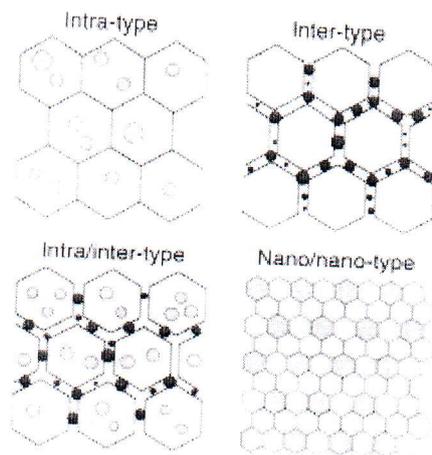


Figure 3 .Classification des composites nanostructures, selon Niihara.

1. 3. Propriétés des nanomatériaux

A la dimension nanométrique, la matière procure des propriétés exceptionnelles et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique. Les nanomatériaux présentent de nombreuses propriétés particulières dont les principales sont les suivantes :

1. 3. 1. Propriétés mécaniques

L'effet de la nanostructure peut se traduire par un phénomène de superplasticité. Les nanomatériaux peuvent ainsi permettre d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité, car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes.

1. 3. 2. Propriétés de transfert thermique

L'ajout des nanoparticules permet d'améliorer certaines propriétés avec de faibles fractions volumiques. Par exemple, l'ajout de nanoparticules d'alumine ou de fer ou de cuivre ou d'oxyde de zinc peut modifier la conductivité thermique de fluides caloporteurs (nanofluides).

1. 3. 3. Propriétés magnétiques

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux.

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 [5].

1. Broyage mécanique

1.4. 1. Définition

Le broyage mécanique haut énergie est une méthode mécanique qui permet la fabrication de poudre à grains nanométriques. Par cette technique, il peut également avoir des réactions chimiques entre des poudres cobroyées ou entre la poudre et l'atmosphère de broyage, il en résulte des transformations chimiques ou structurales [6]. Durant le broyage mécanique haut énergie, les particules de poudre sont prises au piège entre bille et bille ou entre bille et parois des jarres.

1.4. 2. Principe du broyage mécanique haute énergie

Au cours du processus de broyage, les particules de poudre s'écrasent entre les billes ou entre les billes et les parois de la jarre et s'allongent sous l'effet de la pression. L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température. Cette augmentation de la température peut être significative et favorise certaines transformations. Il a été montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs bille-bille ou bille-paroi de la jarre. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le deuxième comme étant un maximum au-delà duquel le système se recristallise partiellement[7]. Suite aux chocs mécaniques, les particules de poudre sont continuellement fracturées et soudées. Ces effets répétés conduisent à la formation de grains de plus en plus fins dans lesquelles prennent place des réactions à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial.

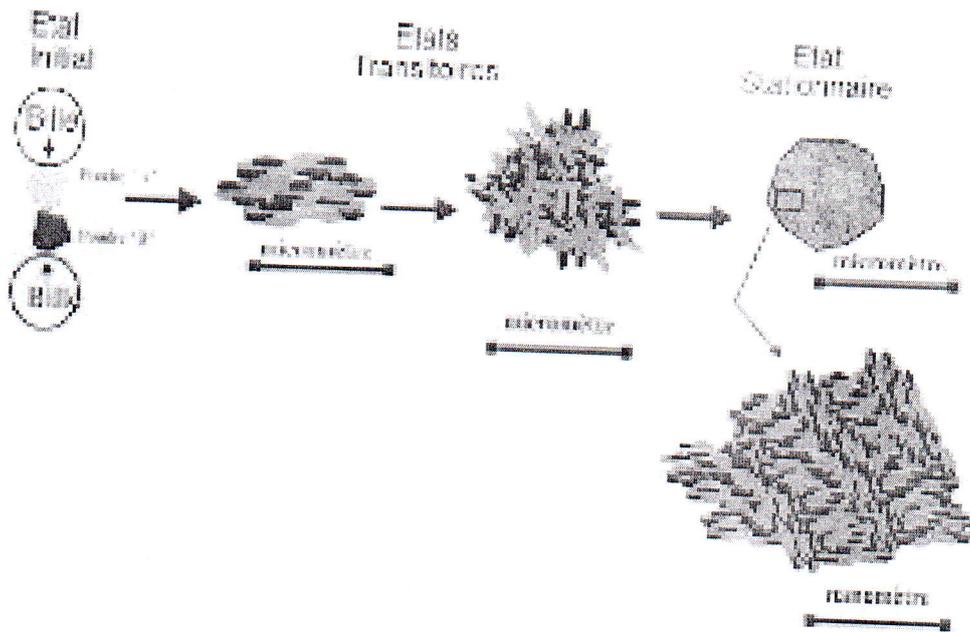


Figure 4 .Mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors du broyage mécanique.

Le broyage mécanique haute énergie permet d'obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur d'un broyeur, des poudres nanostructures résultant des déformations plastiques sévères. La déformation des particules de poudre est répétée jusqu'à ce que la composition désirée soit atteinte.

Les procédés de broyage qui permettant l'élaboration de nanoparticules par voie mécanique peuvent s'avérer être une alternative intéressante par rapport à d'autre procédés de synthèse par voie physique ou chimique. Contrairement aux autres méthodes d'élaboration, le broyage mécanique haute énergie permet d'obtenir de très grandes quantités de poudre. Le broyage mécanique est maintenant reconnu comme l'un des moyens de fabrication d'une large gamme de matériaux à grains fins.

1.4. 3. Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire est constitué d'un plateau animé d'un mouvement rotatif sur lequel on dispose deux jarres tournant autour de leurs axes dans le sens opposé au mouvement de rotation du plateau. Les forces centrifuges qui résultent de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs et de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructures.

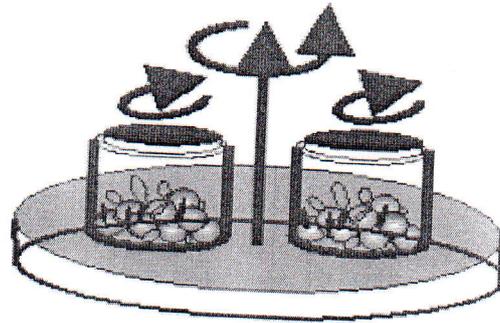


Figure 5 .principes du broyeur planétaire.

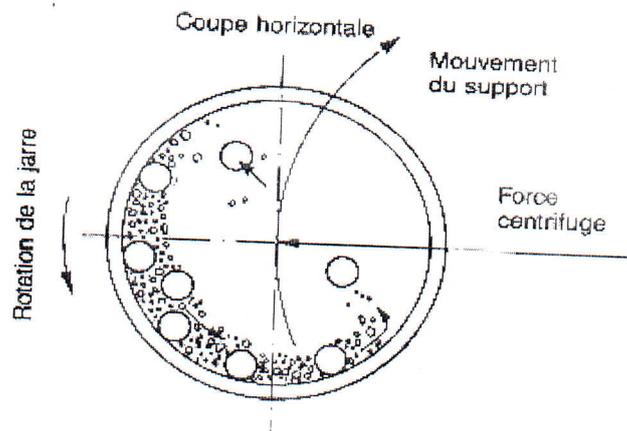


Figure6 .Mouvement des billes à l'intérieur des jarres.

1.4. 4. Paramètres du broyage mécanique

Le broyage mécanique est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres :

-Energie du broyeur

En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [8].

-Atmosphère du broyage

En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination mais aussi l'air, N_2 ou H_2 pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc.

Réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés.

-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 utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottement) et de la température de broyage [9].

-Température de broyage

Une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre les différentes particules des poudres broyées [10].

Deuxième chapitre

Transformations de phase à l'état solide.

2. Transformations en phase solide

2.1. Description du phénomène

En phase solide, les transformations de phase se font :

1. Par déplacement sur de petites distances. Ce sont les transformations « displacives », qui se font avec un changement de la structure cristalline (transformation allotropique). Lorsqu'un solide présente plusieurs structures cristallines différentes, accessibles par des variations de température ou de pression, sans que ses propriétés chimiques soient modifiées, on dit qu'il présente plusieurs formes allotropiques [11]. Les transformations allotropiques sont particulièrement importantes dans le cas des matériaux ferreux. Le broyage mécanique peut toutefois permettre des transformations de phases telles que des transformations allotropiques. Les sollicitations mécaniques permettent en effet d'obtenir des phases métastables, par exemple : Fe ($Fe\alpha$, $Fe\gamma$), Co (CFC \leftrightarrow hcp)...etc.
2. Par migration sur de grandes distances (diffusion). Ce sont des transformations « diffusives », précipitation ou mise en solution. La transformation eutectique se fait aux dépens d'une phase solide, on la désigne sous le nom de transformation eutectoïde. C'est par exemple, le cas de la solution solide du fer γ -cfc contenant 0,8% de carbone.

Les transformations en phase solide mettent « un certain temps » à se produire. Ce temps est d'autant plus long que la température est basse : les atomes ont moins de mobilité. Les transformations displacives sont bien évidemment plus rapides que les diffusives, les atomes ayant moins de chemin à parcourir.

La diffusion joue un rôle important dans les transformations de phases où interviennent des changements importants de structure. Cette catégorie, qui représente de loin la classe de transformations de phase la plus importante, procède, presque toujours, par un mécanisme de germination – croissance.

2.2. Types de transformation de phase

On distingue deux types de transitions : celles pour lesquelles, au point dit de transition, les deux phases, en présence l'une de l'autre, sont en équilibre, et celles pour lesquelles, au même point, on passe continûment d'une phase à l'autre, sans que les deux phases soient jamais en équilibre en présence l'une de l'autre. La fusion et la vaporisation sont

des transitions du premier type. La grande majorité des transitions magnétiques, quelques transitions ordre-désordre dans les alliages et les transitions superfluide et supraconductrice sont du second type.

-Les transitions de phase du premier type s'accompagnent toujours d'une discontinuité de l'entropie, ce qui se traduit par l'existence d'une chaleur latente de transformation.

- Les transitions de phase du second type sont sans chaleur latente, mais présentent en général, une anomalie de la chaleur spécifique au point de transition.

2.2. 1. Transformation hétérogène

Les changements de phases dans les métaux sont toujours des transformations « hétérogène », en raison notamment du rôle important des interfaces ou des distorsions locales consécutives à des fluctuations de composition.

2. 2.2. Transformation à croissance athermique

La transformation globale peut être thermo-activée ou non suivant le mode de germination.

On distingue donc :

1. des transformations athermiques où la fraction transformée ne dépend que de la variation de température à partir d'un seuil T_c .
2. Des transformations isothermes où la transformation se produit durant le refroidissement.

2.2. 3. Transformation croissance thermo activée

La diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes ou de lacunes dans le réseau cristallin (migration), provoqué par l'agitation thermique, dont la longueur est au moins égale à une distance interatomique. Les phénomènes de diffusion régissent la cinétique de nombreux processus métallurgiques tels que :

1. la solidification,
2. l'homogénéisation par recuit des alliages,

3. les transformations de phases (à l'exception des transformations martensitiques),
4. la précipitation,
5. la restauration,

2.2.4. Transformations homogènes

-Transformation par décomposition spinodale :

On considère une solution solide initialement homogène à la température T susceptible de donner lieu, dans un certain domaine de composition, à une modification conduisant à deux solutions solides limitées l'une est plus riche, et l'autre moins riche en l'un des éléments que l'alliage initial.

2.3. Transformations de phase au cours du processus de broyage

Le broyage mécanique haute énergie n'induit pas implicitement une transformation de phase.

La structure du composé de départ peut être conservée. Dans ce cas, on obtient une poudre nanostructure composée de grains cristallins avec des tailles moyennes de l'ordre de 10-20 nm et une forte présence des joints de grains.

Toutefois, au cours du processus de broyage des transformations de phases peuvent se produire [12]. Ces transformations proviennent, en général, des chocs mécaniques intervenant lors du broyage.

2.3.1. Broyage d'alliages et de composés

Benjamin [13] a décrit le processus de synthèse par voie mécanique comme une succession d'événements au cours desquels les particules se fracturent puis se ressoudent. Le produit final possède la composition du mélange initial et se présente généralement sous la forme de poudres constituées de particules microniques à grains nanométriques, dont la taille moyenne est de l'ordre de 10 nm et qui sont séparés par des joints de grains à faible désorientation.

2.3.2. Composés intermétalliques désordonnés

Le broyage mécanique haute 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 joint de grains telle que :

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

Le désordre atomique dans les intermétalliques se manifeste de trois manières différentes [14]. De plus, l'affinement des grains induit une croissance de la zone interfaciale et l'énergie libre du système s'élève.

Gialanella et al. [15] ont montré que le paramètre de maille peut augmenter légèrement (0,3. 0,8%) dans l'état désordonné si le désordre provient des anti-sites désordonnés tandis que le paramètre décroît s'il s'agit d'un désordre triple.

La transformation de l'intermétallique en solution solide ou amorphe par broyage mécanique est déterminée par l'énergie libre de la phase amorphe et la phase cristalline. Par exemple l'intermétallique se transforme en solution solide si l'enthalpie de l'état amorphe est plus grande que celle de la solution solide [16]. Ainsi si $\Delta G(\text{broyage}) > \Delta G_{a-c}$, une amorphisation se produit.

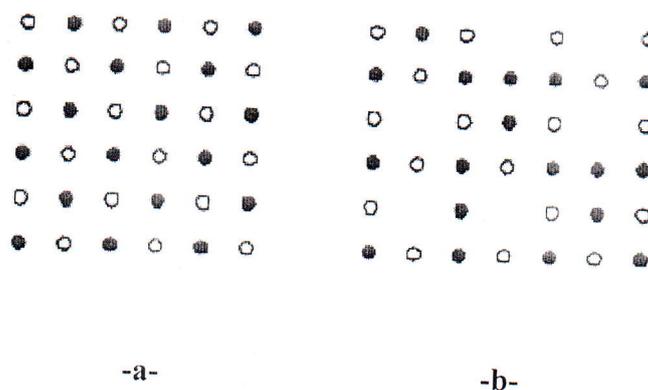


Figure 7. Représentation à 2D d'un défaut triple désordonné

-a- structure ordonnée

-b- défaut triple désordonné, Co sur les sites de Ga et lacunes sur les sites de Co.

2.3. 3. Amorphisation des poudres

L'amorphisation des poudres par broyage peut faire intervenir les deux processus exposés précédemment. En effet, si la charge initiale est constituée de deux poudres (ou plus) d'éléments simples ou composés, le broyage va permettre d'allier les poudres et peut mener à une phase amorphe. Si la poudre à amorphiser est un élément simple ou composé unique, le broyage mécanique peut permettre d'opérer une transition de phase de l'état cristallin vers l'état amorphe.

-Amorphisation par broyage mécanique

Yermakov et al. ont expliqué la formation d'alliages amorphes $\text{Co}_x\text{Y}_{(1-x)}$ par broyage mécanique par une combinaison de fractures et de déformations plastiques qui entraînent une élévation importante de la température locale des poudres qui serait alors supérieure à la température de fusion. Le liquide ainsi formé se refroidit rapidement, ce qui explique la présence d'une phase amorphe [17].

Yavari et al proposent une approche thermodynamique de la transformation basée sur la structure lamellaire A-B formée au cours du broyage par analogie avec l'amorphisation à l'état solide des multicouches [18]. Si dans ce dernier cas, l'amorphisation nécessite une grande chaleur de mélange négative et une forte dissymétrie entre les coefficients de diffusion, les auteurs assument que, dans le cas du broyage, les déformations intenses et la forte densité de défauts sont suffisantes pour accélérer l'interdiffusion et augmenter les énergies libres des poudres élémentaires par rapport à l'énergie libre de la phase amorphe et favoriser ainsi le processus d'amorphisation.

Le système considéré pourrait être décrit par la théorie des systèmes forcés qu'ils ont appliqué avec succès aux systèmes irradiés. Sous l'influence de l'énergie mécanique, le système explore alors des zones de l'espace des phases qu'il n'atteindrait pas sous la seule action de l'énergie thermique.

Gaffet et al ont observé l'amorphisation de systèmes à structure cristalline de type diamant, en particulier Si, Ge, GeSi et GaAs [19]. La transformation de phase est discutée sur la base d'une taille de cristallites atteinte lors du broyage comparable à celle des germes critiques. Ainsi, lorsque la dimension des cristallites atteint une première valeur critique, une expansion du paramètre cristallin est observée.

2.4. Modélisations des transformations de phases induites par broyage

Les principales théories élaborées pour rendre compte des transformations induites par des sollicitations mécaniques sont : l'effet Gibbs-Thomson et la théorie de Fecht. A ces théories basées sur l'équilibre thermodynamique s'ajoute la théorie de Martin et Bellon qui suggère que les matériaux broyés se trouvent dans des états dynamiques stationnaires hors équilibre.

2.4.1. Effet Gibbs-Thomson

L'effet Gibbs-Thomson est dû à la réduction de la taille des grains causée par le broyage [20]. Cette réduction de la taille provoque une surpression ΔP dans le grain donnée par la relation :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Où r est le rayon de l'agrégat microscopique et γ , l'énergie d'interface. Cette surpression augmente l'enthalpie libre et, par conséquent, diminue la température de fusion.

Cet effet rend compte de l'évolution des températures de fusion des composés en fonction de certains paramètres de broyage (durée du broyage, fréquence des chocs...). Par contre, il ne

fournit aucune explication relative aux transitions de phases qui se produisent dans certains cas.

2.4.2. Théorie de Fecht

Le modèle de Fecht [21] permet de rationaliser le phénomène de fusion induit par l'introduction des défauts dans le cristal. Ce modèle, basé sur la thermodynamique d'équilibre, suppose que les défauts (trous, dislocations...) font partie intégrantes de la structure cristalline. Ces défauts peuvent être introduits par des sollicitations externes telles que l'irradiation ou le broyage.

Habituellement, le critère thermodynamique traduisant la fusion s'écrit :

$$\Delta G = G_{\text{liq}} - G_{\text{sol}} = 0$$

Avec :

G_{liq} : enthalpie libre de la phase liquide

G_{sol} : enthalpie libre de la phase solide.

2.4.3. Théorie des alliages forcés

La théorie des alliages forcés de Martin et Bellon a d'abord été développée pour l'étude des transformations de phases d'alliages métalliques sous irradiation [22]. Elle a par la suite été étendue aux transitions de phases d'alliages induites par sollicitations mécaniques.

Dans le cas simple de transformations contrôlées par la diffusion, cette exploration se fait au moyen de sauts thermiquement activés des atomes. La fréquence de ces sauts dépend de l'environnement atomique qui est lui-même influencé par les mouvements des atomes. Dans ce cas, la configuration d'équilibre du système est décrite par un profil de concentration qui est une solution stationnaire de l'équation de diffusion appropriée [22].

La théorie des alliages forcés ne fait aucune hypothèse quant à la nature des états stationnaires atteints. Elle peut donc aussi bien s'appliquer à l'amorphisation qu'aux transformations polymorphiques.

Troisième chapitre

Méthodes d'analyse des transformations de Phases
et résultats expérimentaux

La stabilité thermique des matériaux nanocristallins est nécessaire pour des raisons technologiques et scientifiques. Du point de vue technologique, la stabilité thermique est importante pour la consolidation des poudres nanocristallines sans croissance de la microstructure. Du point de vue scientifique, il serait intéressant de contrôler la croissance des grains dans les matériaux nanocristallins et voir si elle est similaire ou différente de celle des matériaux conventionnels à gros grains. Des connaissances supplémentaires concernant les vitesses de nucléation et croissance des grains sont nécessaires pour dresser un bilan des traitements thermiques appropriés afin d'obtenir les tailles nanométriques désirées.

3. L'analyse thermique simple

L'analyse thermique simple où directe est l'une des méthodes utilisant les effets thermiques accompagnant les transformations des métaux et alliages pendant un échauffement où un refroidissement. Ainsi, c'est la première méthode physique utilisée pour la détection des changements de phase au cours de l'évolution d'un système en fonction de la température.

Ce procédé a débuté quand les thermocouples ont été introduits dans les laboratoires comme un instrument de mesure des températures. Cette méthode permet de :

- Tracer les liquidus et solidus des diagrammes d'équilibres.
- Déterminer la composition d'un alliage.

3.1. Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle communément appelée DSC est une technique déterminant la variation du flux de chaleur perdu ou absorbé par un échantillon soumis à un cycle de températures sous atmosphère contrôlé. 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.

En pratique, on place deux creusets sur une balance précise l'un des creusets contient le matériau à étudier (l'échantillon), l'autre contient un matériau servant de référence comme le montre la figure. Les deux creusets sont placés dans un four et chauffés suivant un cycle de température défini par les valeurs minimale et maximale de la température ainsi que la vitesse de montée en température.

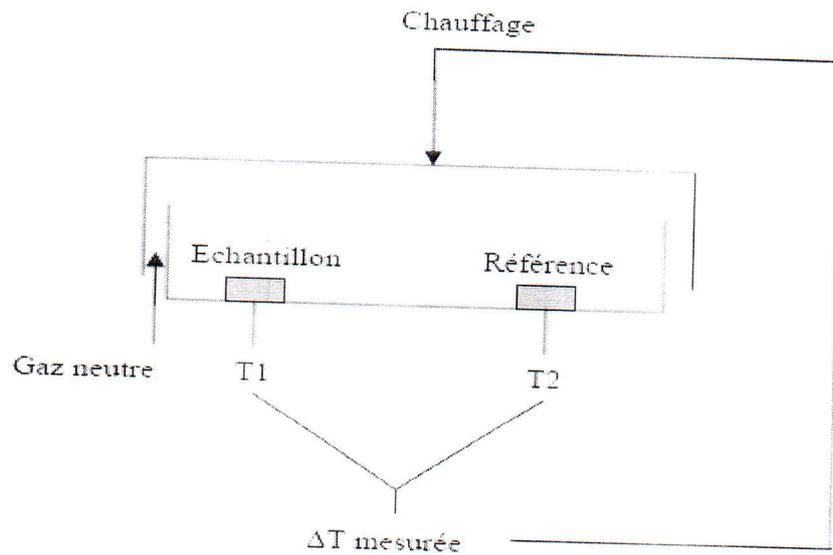


Figure 8. Schéma d'une cellule de mesure DSC.

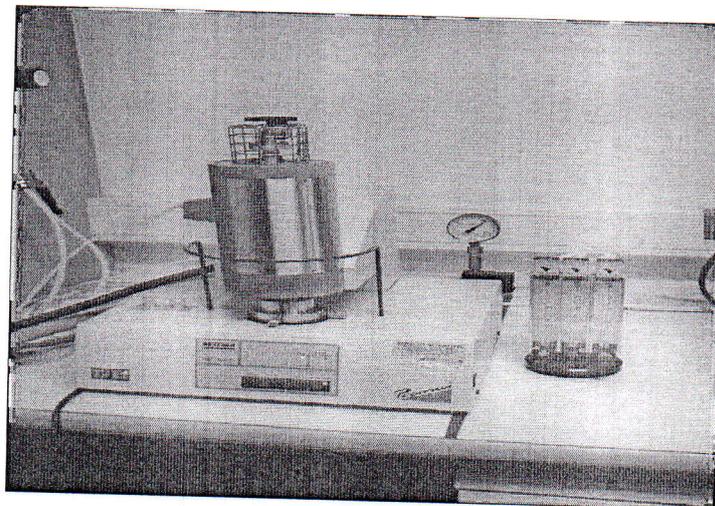


Figure 9. Photographie d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle

L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et la référence donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur telles que les transitions ordre désordre magnétiques (température de Curie), cristallographiques (réaction de mise en ordre, changements de phases, recristallisation).

Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie d'activation des réactions qui se produisent.

Elle peut être aussi, utilisée pour effectuer des mesures d'isothermes pour étudier les cinétiques des transitions. La mesure de dQ/dT en fonction du temps nous permet d'étudier l'énergie d'activation des transitions.

Pendant une réaction enregistrée par DSC on distingue deux genres de pics :

- Un pic exothermique (formation d'une phase) au-dessus de la ligne de base.
- Un pic endothermique (dissolution d'une phase) en-dessous de la ligne de base.

3.2. Principe de la méthode

L'appareil fonctionne selon le principe de la compensation des puissances. A la suite de la réaction d'isomérisation (exothermique) il se produit une différence de température entre l'échantillon et la référence, pour la combler la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que de façon continue et automatique la tête de mesure de la référence s'ajuste grâce à la puissance de chauffe.

La DSC permet de déterminer la température à laquelle se produit la transformation et d'en quantifier la chaleur dégagée ou absorbée.

Il consiste à comparer la température du composé étudié à celle d'un composé de référence lors d'une élévation de la température à vitesse constante ou lors d'une isotherme [23]. Le matériau de référence est un composé ne subissant pas de transition de phases dans la gamme de températures retenue. Les appareils disponibles au laboratoire fonctionnent suivant le principe de l'analyseur thermique différentiel.

L'échantillon et la référence sont placés dans un même four dont la température varie linéairement avec le temps. L'appareil calcule le flux de chaleur à partir de la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence. Lorsque l'échantillon subit une transition de phases, un pic de température est observé. Lors d'une fusion, par exemple, la chaleur fournie par la source provoque la fusion de la matière à température constante tandis que la température de la référence continue à s'élever. On observe alors une transition endothermique. Une transition vitreuse se manifeste par un saut du flux de chaleur.

3.3. Thermogrammes DSC

Les thermogrammes DSC présentent les changements de phase qui se traduisent par absorption ou dégagement de chaleur, ce qui se manifeste par un pic exothermique (endothermique) au cours de la réaction de mise en ordre (ou de désordre) sur les courbes DSC.

*** $\Delta H > 0$, réaction endothermique, absorption de chaleur.**

*** $\Delta H < 0$, réaction exothermique, dégagement de chaleur.**

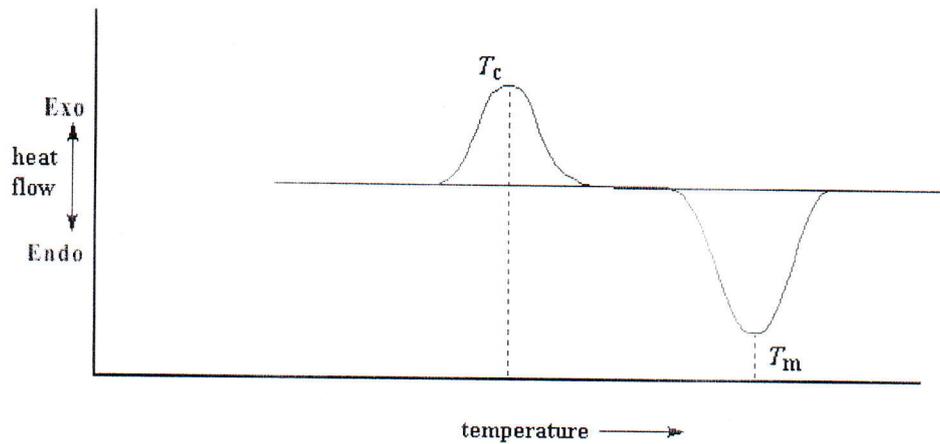


Figure 10 : Flux de chaleur en fonction de température.

3.4. Paramètres cinétiques

1. Détermination de l'énergie d'activation

La détermination des paramètres cinétiques et principalement de l'énergie d'activation, s'appuie sur différentes méthodes. Ces méthodes sont celles d'Ozawa Flynn et Wall, Kissinger, Akahira et Sunose (KAS) et de Boswel. Ces méthodes utilisent l'analyse isoconversionnelle qui est une méthode indépendante du choix du modèle cinétique et qui donne de précieuses informations sur les énergies d'activation.

3.5. La cinétique de transformation

La cinétique de transformation (précipitation et dissolution des précipités) est toujours liée aux concepts d'énergies d'activation et de l'ordre de réaction [24].

Des études de la précipitation dans les alliages sursaturés au cours du chauffage ont été réalisées par l'analyse calorimétrique an isotherme. 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.

Les transformations de phase isotherme et an isotherme à l'état solide se font par germination et croissance. La cinétique de transformation dans les conditions isothermes obéissant à la théorie de JOHNSON-MEHL-AVRAMI (JMA) permettant de calculer le degré d'avancement de la transformation en fonction de temps [25]:

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

$$t = \left(\frac{1}{K}\right) [-\ln(1-\chi)]^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (1')$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots \dots \dots (2)$$

χ : Fraction de transformée

n : Ordre de réaction

K_0 : Facteur pré-exponentiel

E : Energie d'activation efficace

R : Constante des gaz

T : Température.

La base théorique pour l'interprétation des données de DSC est donnée par une théorie formelle de cinétique de transformation comme la fraction volumique, χ , précipitée ou dissolvait dans un temps, t , par l'équation de J-M-A.

➤ **Equation de Kissinger**

De façon générale, les méthodes anisothermes impliquent que les réactions élémentaires sont reliées au degré d'avancement de la réaction.

Les énergies d'activation de cristallisation et de transition vitreuse ont été estimées par la méthode de Kissinger. Cette méthode provient de l'équation cinétique fondamentale:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = K(T) f(\chi) \dots \dots \dots (3)$$

$\frac{dx}{dt}$: Le taux de transformation de la fraction transformée " χ "

$f(\chi)$: une fonction caractéristique du processus étudié.

$K(T)$: une constante fonction du temps " t " qui dépend de la température de façon exponentielle de type Arrhenius :

$$K(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{K_B \cdot T}\right) \dots \dots \dots (2)$$

K_B : La constante de Boltzmann.

Les théories de Kissinger, Ozawa, Matusita et Sakka sont principalement adaptées aux études de cristallisation réalisées par Analyse Thermique Différentielle (ATD) ou par étude de Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) intervenant des vitesses de températures $V = \frac{\partial T}{\partial t}$.

La méthode de Kissinger permet le calcul de l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique (T_m) en fonction de la vitesse V de chauffage :

$$\ln\left(\frac{V}{T_m^2}\right) = C - \frac{E}{RT_m} \dots \dots \dots (4)$$

E_a est l'énergie d'activation de la cristallisation, R est la constante des gaz parfaits et C une constante.

Cette méthode est aussi basée sur l'évolution de la température T_m du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse V de chauffage. La courbe représentative de $\ln(V/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ est une ligne droite approximative avec une pente de $(-E_{act}/R)$.

3.6. Les poudres élémentaires utilisées

3.6.1 . Fer

Le Fe est ferromagnétique dans la phase cubique centrée (cc) ($T < 910^\circ\text{C}$ et $T > 1400^\circ\text{C}$), ou antiferromagnétique dans sa phase cubique face centré (cfc) (phase γ -Fe pour $T > 910^\circ\text{C}$, ou stabilisée sous contrainte avec un autre matériau à température ambiante).

- Quelques propriétés physiques d'élément fer :

Nom	Fer
Symbole	Fe
Numéro atomique	26
Série chimique	Métaux de transition
Couleur	Blanc argenté ; reflets gris
Capacité calorifique	0,5 kJ/kg/°C

3.6.2 . Cobalt

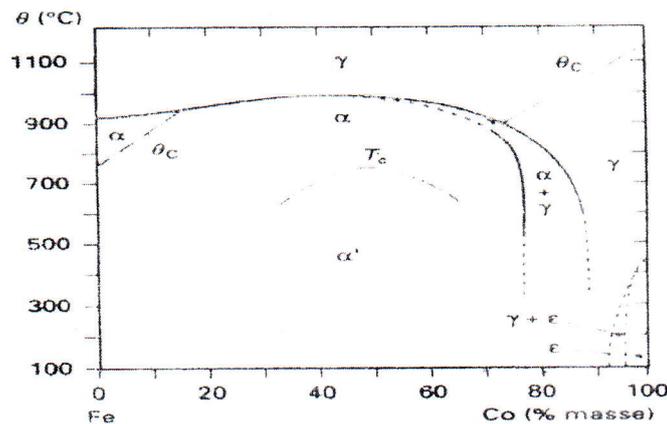
Le cobalt est un métal dur et ductile. Contrairement au fer, le désordre structural exalte le ferromagnétisme du cobalt, parce que le Co est un élément ferromagnétique plus fort que le Fer. Les poudres nanocristallines obtenues par broyage mécanique haute énergie du Co pur montrent une expansion du réseau [26]. Les transformations allotropiques du Co cfc \rightarrow hcp et hcp \rightarrow cfc sont mises en évidence autour de la température $T = 420^\circ\text{C}$ [26, 27, 28].

3.6. 3.Diagramme d'équilibre

Le diagramme d'équilibre du système binaire Fe-Co est présenté sur la figure. Le cobalt et le fer sont solubles en toutes proportions et forment des solutions solides de substitution sur tout le domaine de concentration. A température ambiante et jusqu'à 75 at.% Co, le fer et le cobalt forment des solutions solides de structure CC.

Cette solution solide CC est ordonnée de type B2 (phase α) à température inférieure à 730°C : les atomes se placent préférentiellement à côté d'un atome de nature différente (par exemple, pour la concentration 50-50 un atome de fer est placé au centre de la maille et les atomes de cobalt aux sommets). Lorsque la température augmente, la solution solide se désordonne et devient de type A2 (phase α') : les atomes se placent indifféremment sur les différents sites de la maille.

Pour une concentration en cobalt de 90 at.% Co, des solutions solides de type γ ont une structure CFC. Dans le domaine de températures inférieures à 730°C, la composition équiatomique forme un super réseau CC.



α : Structure cubique centrée désordonnée.
 α' : Structure cubique centrée ordonnée
 ϵ : Structure hexagonale compacte
 γ : Structure cubique à faces centrées
 T_c : Température critique de la transformation ordre-désordre
 θ_c : Température de Curie

Figure 11. Diagramme d'équilibre du système Fe-Co.

Il a été observé dans plusieurs systèmes, que durant le chauffage des alliages à solutions solides nanocristallines métastables, une augmentation limitée des grains se produit pendant que les atomes solutés ségrégent aux joints de grains. La ségrégation aux joints de grains peut alors faire baisser suffisamment l'énergie spécifique des joints de grains afin de réduire la

force motrice et limiter davantage la croissance des grains. Cet effet a été illustré clairement dans les alliages $Pd_{1-x}Zr_x$ [29]. Pour $x = 0,1$, où il s'agit d'une solution solide à l'équilibre, l'alliage présente un grossissement des grains significatif à partir de 325°C . Toutefois, dans le cas de la solution solide métastable ($x = 0,2$), le grossissement des grains devient important à partir de 500°C . Ceci suggère une stabilisation thermodynamique. Ainsi, la séparation des solutés dans les joints de grains nanocristallins est responsable de la stabilisation des grains dans les solutions solides nanocristallines métastables et sursaturées.

3.7 .Appareil utilisé

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de suivre les évolutions des matériaux dans le temps dans des conditions thermiques prédéfinies et sous atmosphère contrôlée.

Pour toutes les mesures calorimétriques différentielles nous avons utilisé un appareil SETARAM sous atmosphère d'argon avec des vitesses de chauffage de $8, 12$ et $16^\circ\text{C}/\text{min}$ dans le domaine de température ($30-700$) $^\circ\text{C}$. Sous l'effet d'un programme en température qu'il soit lié à un chauffage ou à un refroidissement, les transformations mises en jeu dans un matériau sont accompagnées d'un échange de chaleur.

3.8 .Etude expérimentale

La poudre Fe-Co broyée pendant 40 h est insérée dans un creuset en platine et chauffée dans le domaine de températures comprises entre 30 et 700°C . En utilisant différentes vitesses de chauffage : $8, 12$ et $16^\circ\text{C}/\text{min}$. Les courbes DSC enregistrées pour différentes vitesses sont présentées sur les figures suivantes.

Le thermogramme DSC du mélange de poudres $Fe_{50}Co_{50}$ broyé pendant 40 h et chauffé à une vitesse de montée de $8^\circ\text{C}/\text{min}$ (figure 12) présente un large pic exothermique surmonté de trois pics prononcés dont les maximums se situent à différentes températures : 295°C , 355°C et 496°C .

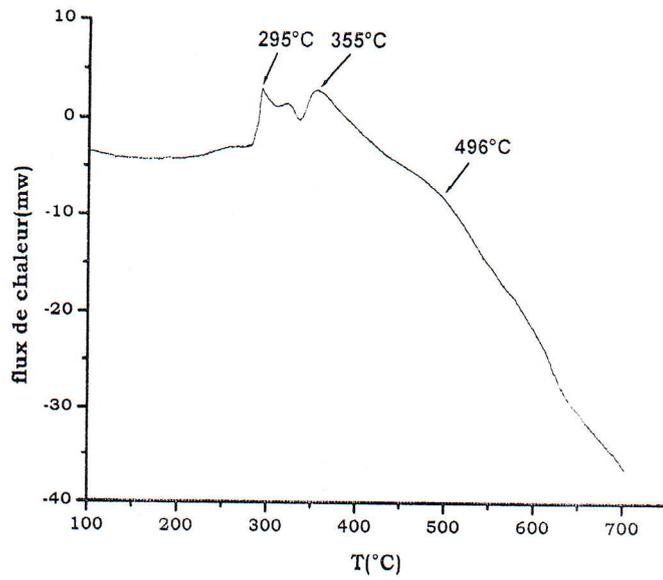


Figure 12. Thermogramme DSC du mélange de poudre Fe₅₀Co₅₀ chauffée à la vitesse 8°C/min.

Pour une vitesse de chauffage de 12°C/min (figure 13), on remarque également la présence d'une large bande exothermique située entre 50 °C et 700°C qui contient un pic situé autour de la température T=301°C mais moins intense que ceux observés sur le thermogramme de la poudre chauffée à la vitesse 8 °C /min.

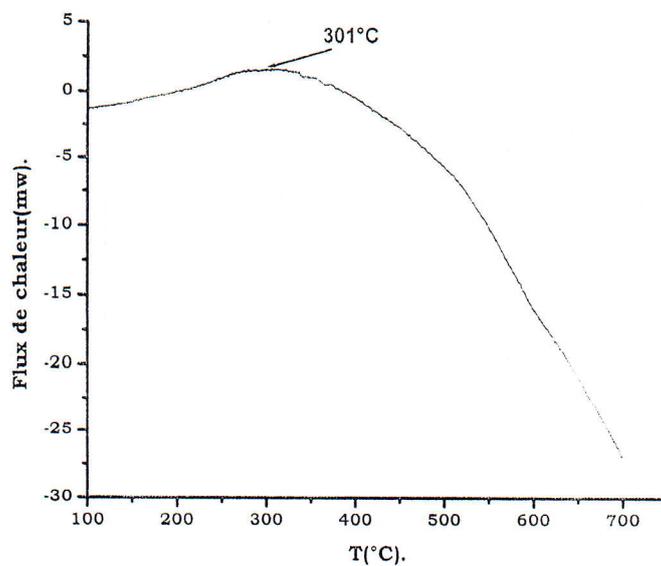


Figure 13. Thermogramme DSC du mélange de poudre Fe₅₀Co₅₀ chauffée à 12° C/min.

Avec l'augmentation de la vitesse de chauffage à 16°C/min, on observe un comportement identique aux précédents caractérisé par la présence de la large bande située entre 50°C et 700°C, avec un pic autour de 360°C.

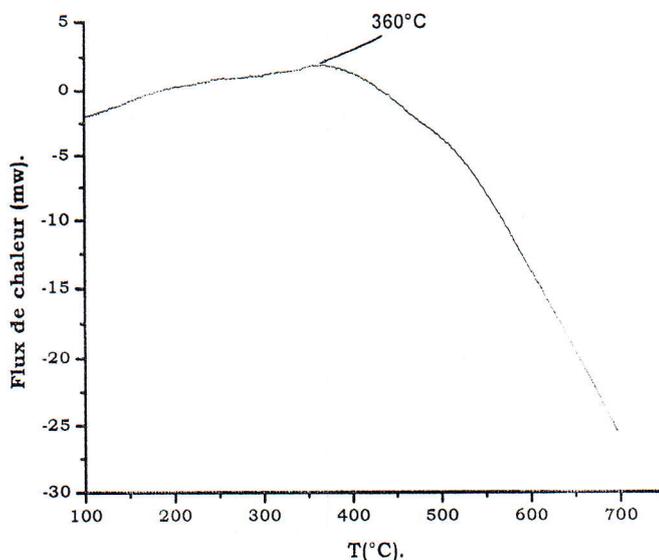


Figure 14. Thermo gramme DSC du mélange de poudre Fe₅₀Co₅₀ chauffée à 16°C/min.

Les évolutions structurales des matériaux étudiés par DSC montrent que la formation des particules des phases cristallines se manifeste par l'apparition des pics exothermiques.

La large réaction exothermique qui s'étale sur un domaine de température refléchet l'état hors équilibre des poudres broyées induit par le processus de broyage à travers les déformations plastiques sévères et l'introduction de plusieurs types de défauts (dislocations, joints de grains, lacunes, défauts d'empilement). Le pic exothermique étalé recouvre en fait plusieurs pics exothermiques qui se manifestent plus ou moins dans tous les thermogrammes DSC.

Théoriquement, lorsqu'un composé intermétallique totalement désordonné est chauffé, trois principaux effets exothermiques sont attendus : (i) la relaxation des défauts de structure et des contraintes ; (ii) le développement d'une mise en ordre atomique; et (iii) le grossissement des grains de l'état nanocristallin à l'état microcristallin.

Kuhrt et al. ont observé une large réaction exothermique pour les poudres Fe₆₀Co₄₀ préparées par broyage mécanique dans un broyeur planétaire type P5 avec un rapport masse billes/masse poudres de 14:1. Cette réaction, située dans le domaine de température (350-650)°C, a été

attribuée à la croissance des grains et à la relaxation des défauts générés par le processus de broyage [30].

Les analyses par DSC des poudres broyées pendant 20 h effectuées jusqu'à 1100°C confirment la formation de la solution solide Fe(Co). Dans le domaine de températures 100-550°C, on constate la présence de larges pics exothermiques attribués au rétablissement de la structure, la relaxation des contraintes et la croissance des grains [31].

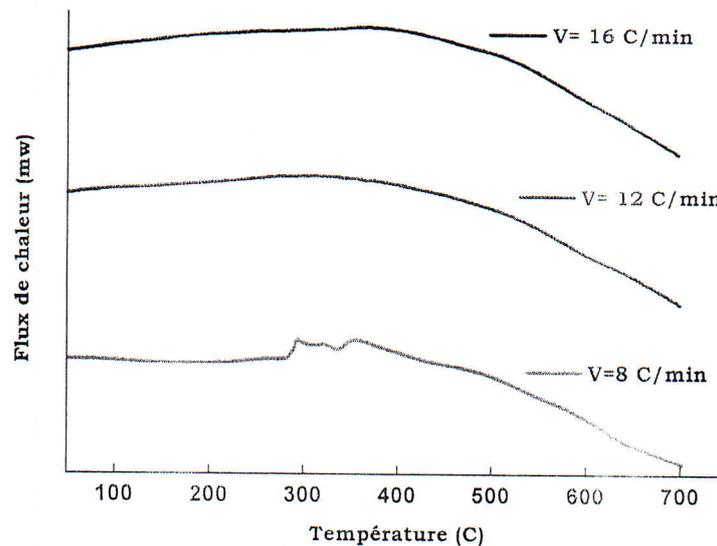


Figure 15. Superposition des thermogrammes DSC pour différentes vitesses de chauffage. Quand les composés préparés par broyage mécanique sont chauffés à des températures élevées dans un calorimètre différentiel programmé, les réactions à l'état solide peuvent être activées entraînant, ainsi, l'apparition de pics exothermiques. A travers la caractérisation des poudres chauffées à différentes températures, les pics exothermiques des courbes DSC peuvent être reliés à des réactions. Une fois la réaction correspondant à chaque pic exothermique est identifiée, ce pic peut être utilisé pour extraire les informations relatives aux cinétiques de réaction. La température du début du pic exothermique représente la température critique qui active les réactions pour une vitesse de chauffage donnée, alors que la température du maximum du pic représente la température à laquelle les vitesses de réactions atteignent les valeurs maximales.

3.9 .Calcul de l'énergie d'activation

La méthode de Kissinger permet le calcul de l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique (T_p) en fonction de la vitesse de chauffage V :

$$\ln\left(\frac{V}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + c$$

C : une constante,

R : la constante des gaz parfaits.

La méthode de Kissinger consiste à tracer $\ln\left(\frac{V}{T_p^2}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ pour différentes vitesses de chauffage. L'énergie d'activation peut être calculée à partir de la pente de la courbe de régression linéaire des données expérimentales. L'énergie d'activation E_{act} est obtenue à partir de la pente de la droite $\ln\left(\frac{V}{T_p^2}\right)$ en fonction de $(1/RT_p)$.

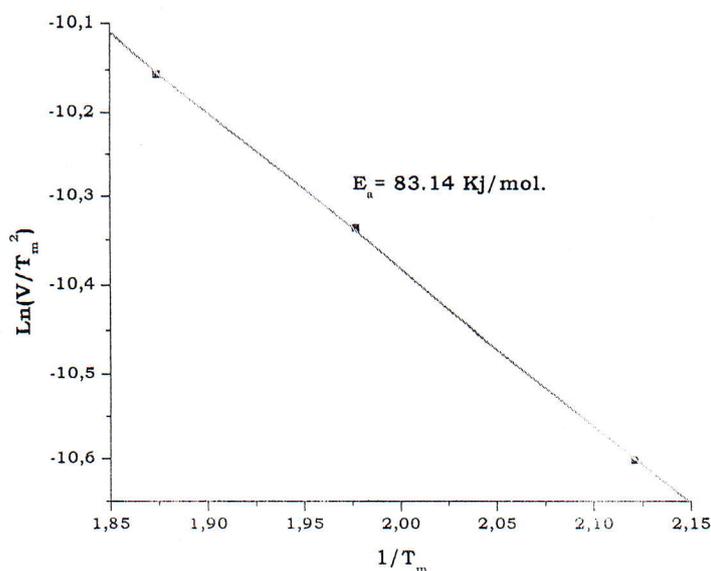


Figure 16. Droite du premier pic exothermique tracée par la méthode de Kissinger.

Dans cette domaine $290^\circ\text{C} \leq T \leq 365^\circ$: une réaction exothermique a été attribuée à croissance des grains et une forte déformation plastique et l'introduction des défauts à cause de l'augmentation de l'énergie d'activation ($E_a = 83.14 \text{ kJ/mol}$).

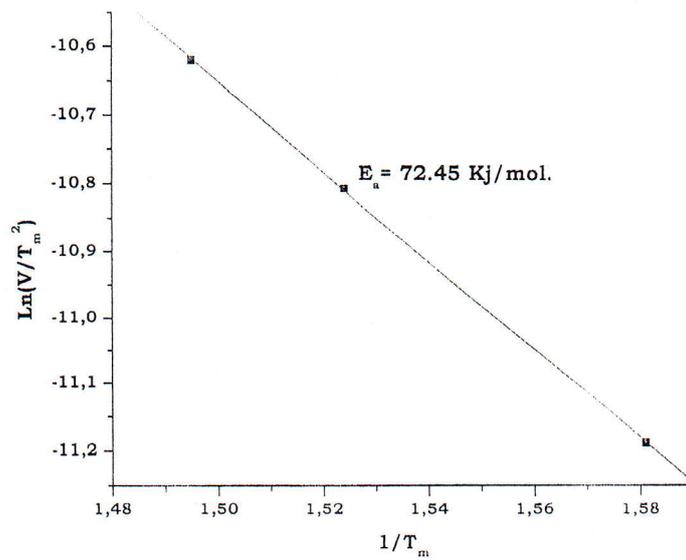


Figure 17. Droite de deuxième pic exothermique tracée par la méthode de Kissinger.

A température entre 480°C et 550°C : dans ce cas on observe la transformation allotropiques du cobalt CFC ↔ HCP et la diffusion du Co dans le réseau de Fe attribué la diminution de l'énergie d'activation ($E_a = 72.45 \text{ kJ/mol.}$).

Conclusion

Le broyage mécanique est une technique intéressante qui permet d'obtenir des poudres avec des grains de taille nanométrique. C'est un processus complexe qui dépend de nombreux facteurs. Il permet de synthétiser des phases qui dans des conditions normales sont stables à haute pression et à haute température et de réaliser des réactions à l'état solide qui permettent par exemple de préparer des solutions solides difficiles à obtenir par les techniques conventionnelles.

Ce processus permet d'induire des transformations de phase à l'état solide telles que l'amorphisation, les transformations allotropiques et les transformations ordre-désordre.

Les transformations de phases peuvent être étudiées de différents points de vue, essentiellement par caractérisation de l'évolution structurale et morphologique et détermination de leurs cinétiques. La stabilité thermique peut être suivie par la méthode de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les thermogrammes DSC du mélange de poudres $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ broyé pendant 40 h présentent plusieurs pics exothermiques qui indiquent une complexité des processus de transformations structurale et microstructurale mises en jeu au cours de l'augmentation de la température à différentes vitesses. Les résultats de l'analyse calorimétrique, en se basant sur la méthode de Kissinger, pour le calcul de l'énergie d'activation ont donné des valeurs de l'ordre de 83.14 kJ/mol et 72.45 kJ/mol.

References bibliographiques

- [1]Fecht H., Nanophase. J., Hadjipanayis G.C. and Siegel R. W., Kluwer Academic Publishers, (1994) 125.
- [2]Gleiter H., Prog. Mater. Scin. 33 (1989) 223.
- [3]R.W.Siegel: what do you really know about the atomic-scale structure of nanophase materials? J.phy.Chem.Solids55, pp.1097.1106, (1994)
- [4]K: Niihara: the certinial memorial, Issus 99, pp.974, (1991)
- [5]User, chapitre I le défi du XXIème siècle : les nanomatériaux. (2009)
- [6]S.Begin-Colin, F.Wolf,G.Lecaer. J.physIII.7 (1997)
- [7]C.Suryanarayane, progrès, Mater. SCI 46 (2001)
- [8]C.C Koch and J.D whittenberger, Intermetallics 4. 339-355 (1996)
- [9]E.Gaffet and G.leCaer, "Mechanical processing for nanomaterials".Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H.S.Nawla, Vol.x, (2004)
- [10]Y.S.Kwon, K.B. Gerasimov and S.K.Toon, J. Alloys. Comp.346, 276-281 (2002)
- [11]« Métallurgie1- Métallurgie Structurale » Ch.Bouchy. F. obin. Libraire Armand Colin, paris (1971)
- [12]L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Mashio and E. Pagani presented at EPDIC V (1997)
- [13] Benjamin J.S. Metall. Trans., 1, 2943 (1970)
- [14]H. P. Klug and L. E. Alexander. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed. New York: Wiley (1974)
- [15]S. Gialanella, S. B. Newcomb, R. W. Cahn In: Yavari AR Editor. Ordering and Advances in alloys. p. 67-78. (1992)
- [16]M. Oehring, R. J. Bormann Physique C4;51 169-74. (1990)
- [17]Yermakov A.E., Yurchikov E.E., Barinov V.A. Phys. Met. Metall.. 52,(1981)
- [18]Yavari A.R., Desré P.J. Phys. Rev. Lett., 65(20), 2571 (1990)

- [19] Gaffet E., Malhouroux N., Abdellaoui M., Malchère A. La revue de Métallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux, Mai, p 757 (1994)
- [20] A. Keller, M. Hikosaka, S. Rastagi, A. Toda, P. J. Barham. and G. Goldbeck-Wood, an approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and Ostwald's rule stages. Journal of Materials Sciences **29**, 2579 (1994)
- [21] H. J. Fecht, Defect-induced melting and solid state amorphisation, Nature **356**, 133(1992)
- [22] G. Martin, Phase stability under irradiation: Ballistic effects, Phys. Rev B **30**, 1424(1984)
- [23] P. Papon and J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*, 1990)
- [24] A. Gaber, N. Afify, A. Gadallah, A. Mossad, H. Temp. H Per., **31**, 1999. pp. 613-625
- [25] P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer, Physique des transitions de phase, Dunod Paris 1999, pp.211-230
- [26] Huang J.Y., Wu Y. K., Ye H.Q. and Lu K., Nanos. Mater. **6** (1995)
- [27] Fenineche N. E., El Kedim O. and Gaffet E., Met. Nano. Mat. **7** (2000)
- [28] Sort J., Mateescu N.M., Nogués J., Surinach S. and Baro M.D., Metas. Nanoc. Mater. **12** (2002)
- [29] Krill C E, Klein R, Janes S and Birringer R 1995 *Mater. Sc. Forum* **443** 179.
- [30] Kuhrt C, Schultz L 1992 *J. Appl. Phys* **71(4)** (1896)
- [31] N. Poudyal, C. Ronga, Y. Zhang, D. Wang, M.J. Kramer, R. J. Hebert, J. Ping Liu, 2012, J. alloys and compounds **521**, 55-59.

