

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar –Annaba university  
Université Badji Mokhtar –Annaba



إعانة - جامعة باجي مختار

Faculté des Sciences

Année 2002

Département de Physique

## MEMOIRE

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

# CARACTERISATION DE COMPOSES FeCr ELABORES PAR MECANOSYNTHESE

Option

Physique des matériaux

Par

Saoussen TRIA

DIRECTRICE DE MEMOIRE : Safia ALLEG

M.C.

U. Annaba

### DEVANT LE JURY

PRESIDENT : B. BOUZABATA

Prof.

U. Annaba

EXAMINATEURS : A. TRIKI

M.C.

U. Annaba

S. BOUDEBANE

Phd.

U. Annaba

INVITE : A. OTMANI

C.C.

U. Skikda

# Abstract

Mechanical alloying is a dry and high energy milling process to synthesize materials (composites, alloys...), from a mixture of elemental powder or alloying particles. Mechanical alloying can be described as repeated cold welding between particles and fracturing of the particles.

In order to study the mechanism of alloy FeCr formation by mechanical alloying as a function of the milling time, we have prepared two compositions ( $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ ,  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ ) in planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 7), from elemental Fe and Cr powders, using steel containers and balls ( $n = 5$ ,  $\varnothing = 12\text{mm}$ ). The vial rotation speed was 750 rpm. The ratio of the weight of the balls to the weight of the powder  $R = 3/35$ . The milling was interrupted after 1h of milling during 30 mn to avoid the increase in the temperature inside the vial. Obtained powders were characterised by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and Mössbauer spectrometry.

Scanning microscopy micrographs show the progressive changes in morphology of the ball milling particles. At the initial stage of ball milling, the powder particles are flattened and show a wide range of sizes. For longer milling time a considerable refinement is observed.

X-ray diffraction patterns shows that after 1h of milling, diffraction lines of bcc-Fe and bcc-Cr are still resolved. While, the Bragg peaks become broader with increasing milling time and forms one peak after 6h of milling leading to a formation of bcc solid solution with a lattice parameter close to  $a_1 = 2,8744 \text{ \AA}$  for the  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  compound and  $a_2 = 2,8802 \text{ \AA}$  for the  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  compound after 24h of milling. The average grain size is about 9 nm for the two compositions. It is about 7 nm after 48h of milling for the  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  compound.

The broadening of the absorption lines of the Mössbauer spectra as a function of the milling time can be attributed to the structural disorder due to the inter diffusion of Fe and Cr. This is confirmed by the shift of the hyperfine field distribution (HFD) to the smaller fields. After 24h of milling, the hyperfine field distribution curves of the two compositions which are binomial are consistent with an homogenous disordered solid solution. The formed FeCr alloys have compositions comparable to those of starting constituents such as  $\text{Fe}_{86,5}\text{Cr}_{13,5}$  and  $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_{22}$ .

Further milling times in the case of the  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  compound, leading to the demixtion of the solid solution (Fe,Cr). This can be confirmed by the shift of HFD's towards higher fields and by the increase of the average hyperfine field.

# Résumé

La mécanosynthèse est un procédé de synthèse de matériaux (composés, alliages, etc) en générale à sec, à partir d'un mélange de poudres d'éléments purs ou combinés dans un broyeur à haute énergie. Elle peut être décrite comme étant une succession de phénomènes de fractures et de soudages pour des poudres.

Dans le but d'apporter une contribution à l'étude du mécanisme de formation des composés FeCr par mécanosynthèse en fonction du temps de broyage, nous avons procédé à l'élaboration de deux compositions ( $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et le  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ ) dans un broyeur planétaire de type Fritsch Pulvérisette P7, à partir des poudres élémentaires pures de Fe et de Cr, en utilisant des billes ( $n_{\text{bille}} = 5$ ,  $\phi = 12$  mm) et deux jarres en acier. La vitesse de rotation des jarres est de l'ordre de 750 tours par minute. Le rapport de la masse des poudres sur la masse des billes est de 3/35. Le broyage est interrompu après chaque heure pendant 30 mn afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres. Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, par diffraction de rayons X et par spectrométrie Mössbauer.

L'observation au microscope électronique à balayage a montré qu'au début du broyage, les particules se présentent sous forme de plaquettes de dimensions irrégulières qui s'affinent progressivement avec l'augmentation du temps de broyage.

Les diffractogrammes de diffraction de rayons X montrent qu'après 1h de broyage, les pics de diffractions du Fe et du Cr sont résolus. Cependant, ils deviennent larges avec l'augmentation du temps de broyage et forment un seul pic après 6 h de broyage. Il est observé la formation d'une solution solide de structure c.c et de paramètre cristallin  $a_1 = 2,8744$  Å pour le mélange  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et  $a_2 = 2,8802$  Å pour le mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ , après 24 h de broyage. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 9 nm pour les deux mélanges. Elle est de l'ordre de 7 nm après 48 h de broyage pour le mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ .

L'élargissement des raies des spectres Mössbauer avec le temps de broyage peut être attribué aux désordre structural lié à l'inter diffusion des éléments de Fe et de Cr. Ceci est confirmé par le déplacement de la distribution du champ hyperfin vers les bas champs. Après 24 h de broyage, les distributions du champ hyperfin des deux mélanges sont de type binomiale caractéristiques d'une solution solide désordonnée. Les alliages (Fe,Cr) ainsi formés ont des compositions proches de celles des mélanges de départ à savoir le  $\text{Fe}_{86,5}\text{Cr}_{13,5}$  et  $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_{22}$ .

Le broyage prolongé dans le cas du composé  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ , conduit à la démixtion de la solution solide (Fe,Cr). Celle-ci peut être confirmée par le déplacement des distributions de champ hyperfin vers les hauts champs et par l'augmentation du champ hyperfin moyen  $\langle B \rangle$ .

## **Dédicace**



**A mes chers parents**

**A mes deux sœurs**

**A mon frère**

**A la famille Khelifi touhami  
en particulier hind  
A toute la famille**

# Remerciements

L'ensemble du travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides, Département de physique-Faculté des Sciences Université de Annaba (Algérie) et au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine-LE MANS (France), sous la direction du Docteur **Safia ALLEG** Maître de conférences à l'Université de Annaba. Je tiens d'abord à la remercier pour m'avoir accueilli dans son équipe et qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils qu'elle m'a prodigué, pour les discussions fructueuses qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également au professeur **B. Bouzabata**, de l'université de Annaba qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Je voudrais adresser mes remerciements au docteur **A. Triki** Maître de conférences à l'Université de Annaba pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté et pour son encouragement constant, ainsi que pour l'honneur qu'il me fait d'accepter de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs **S. Boudebane** chargé de cours (Phd) à l'université de Annaba et **A. Otmani** chargé de cours à l'université de Skikda, qui ont voulu accepter de participer au jury du mémoire.

J'adresse également mes remerciements à mon enseignant H. Ouafaï et Messieurs A. Bouachria, M. Mezeguiche et L. Brinis pour leur aide, leur soutien et leur encouragement.

J'exprime toute ma gratitude à F. Z. Bentayeb chargée de cours à l'Université de Annaba. Je lui suis très reconnaissante pour l'aide qu'elle m'a apportée lors de la caractérisation et je la remercie pour sa disponibilité. Je remercie très sincèrement N. Ayari pour son aide constante. Je ne saurais oublier toute l'équipe avec qui j'ai passé mes deux années de mémoire en particulier Hayet et Nadia.

Je remercie Monsieur A. Djekoun chargé de cours au département de physique-  
Université de Annaba pour l'aide qu'il m'a apporté lors de la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier plus particulièrement mes amies Saïda, Hassina, Chafia, Aïcha, Kawther,  
Sihem et Wassila.

# Liste des tableaux

Tab	Titre	Page
Tableau 1.1	Propriétés physiques des éléments purs du Fe et du Cr.	14

# Liste des Figures

Figure	Titre	N°
(1.1)	Schéma du broyeur attriteur (a) et représentation schématique du brassage poudre-billes (b).	4
(1.2)	Schéma du broyeur spex 8000.	5
(1.3)	Schéma des broyeurs planétaires P5 (a) et P7 (b).	7
(1.4)	Schéma du broyeur planétaire de type Pulvérisette 0 (P0).	7
(1.5)	Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille.	8
(1.6)	Principe de la mécanosynthèse.	9
(1.7)	Diagramme d'équilibre des alliages FeCr.	15
(1.8)	Diffraction de rayons X de la phase ? broyée pendant différents temps de broyage comparé à celui de l'échantillon CrFe trempé à partir de 880°C (HTP).	17
(1.9)	Spectres Mössbauer (a) et distributions de champs hyperfins associées d'un mélange 80% Fe+20%Cr après différents temps de broyage (b).	18
(1.10)	Structure en lamelle des mélanges Fe <sub>60</sub> Cr <sub>40</sub> (a) et Ag-Cu (b).	20
(1.11)	Morphologie du mélange Si-Ge.	21
(1.12)	Image en champ sombre d'une particule de poudre d'un mélange Fe <sub>60</sub> Cr <sub>40</sub> broyé pendant 12 h.	22
(2.1)	Principe de fonctionnement du broyeur planétaire P7 (a) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).	26
(2.2)	Structure hyperfine de l'effet Mössbauer dans le cas du <sup>57</sup> Fe.	29
(3.1)	Morphologie des poudres pures : Fe (a) et Cr (b) (G=200).	32
(3.2)	Morphologie de la poudre de Fe <sub>85</sub> Cr <sub>15</sub> après différents temps de broyage : (a) 1h, (b) 6 h, (c) 12 h et (d) 24 h (G=500).	33
(3.3)	Morphologie de la poudre de Fe <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> après différents temps de broyage : (a) 1h, (b) 6h, (c) 12h, (d) 24h et (e) 36h (G=500).	34
(3.4)	Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe <sub>85</sub> Cr <sub>15</sub> en	36

	fonction du temps de broyage.	
(3.5)	Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ en fonction du temps de broyage.	36
(3.6)	Evolution du pic de diffraction le plus intense en fonction du temps de broyage pour les mélanges $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ (a) et $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ (b).	37
(3.7)	Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage pour les mélanges $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ .	38
(3.8)	Evolution du paramètre cristallin en fonction du temps de broyage pour les deux mélanges $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ (a) et $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ (b).	40
(3.9)	Spectres Mössbauer pris à $T=300$ K (a), et distributions de champ hyperfin, $P(B)$ , associées pour le mélange $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ broyé pendant différents temps de broyage (b).	42
(3.10)	Spectres Mössbauer pris à $T = 300$ K (a), et distributions de champ hyperfin, $P(B)$ , associées pour le mélange $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ broyé pendant 1h, 6h, 12h et 24h (b).	44
(3.11)	Spectres Mössbauer pris à $T=300$ K (a), et distributions de champ hyperfin, $P(B)$ , associées pour le mélange $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ broyé pendant 24h, 36h et 48h (b).	45
(3.12)	Evolution du champ hyperfin moyen en fonction du temps de broyage pour les deux mélanges $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ (a) et $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ (b).	47
(3.13)	Evolution des pourcentages du Fe et du (Fe,Cr) en fonction du temps de broyage (a) $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ et (b) $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ .	49

# Liste des symboles

$I$  : Intensité.

$m_b$  : Masse des billes.

$m_p$  : Masse de la poudre.

$V_{max}$  : Vitesse de la bille lors de l'impact.

$f$  : Fréquence des chocs.

$\Delta T$  : Augmentation de la température.

$F$  : Flux d'énergie dissipée.

$\Delta t$  : Temps de déformation.

$V_r$  : Vitesse relative de la bille avant l'impact.

$\rho_p$  : Densité de la poudre.

$C_p$  : Chaleur spécifique.

$K_0$  : Conductivité thermique.

$\sigma_n$  : Contrainte normale.

c.c : Cubique centrée.

cfc : Cubique à face centrée.

$\phi$  : Diamètre des billes.

$n_{billes}$  : Nombre des billes.

$d$  : Paramètre de mélange.

$B_{hf}$  : Champ hyperfin moyen.

$B_{hf}^{st}$  : Champ moyen à l'état stationnaire.

$L$  : Taille moyenne des cristallites.

$\lambda$  : Longueur d'ondes.

$w$  : Largeur à mi-hauteur.

$\mu$  : Position du pic le plus intense.

$B$  : Champ magnétique.

$\mu_N$  : Moment magnétique nucléaire.

SQ : Séparation quadripolaire.

DI : Déplacement isomérique.

$P(B)$  : Distribution de champ hyperfin.

$\gamma_B$  : champ hyperfin moyen.

$\Delta$  : Largeur de raie.

t : Temps de broyage.

GA : Largeur naturelle.

c : Concentration en Cr.

RX : Rayons X.

M.E.B : Microscopie électronique à balayage.

HTP : Phase à haute température.

tr : Tour.

at : Atomique.

% : Pourcentage.

$\gamma$  : Phase riche en Fe.

$\gamma'$  : Phase riche en Cr.

$\sigma$  : Phase sigma (FeCr).

$\gamma_{Fe}$  : Fer gamma.

h : Heure.

°C : Celsius.

K : Kelvin.

mn : Minute.

mm : Millimètre.

Å : Angström.

$\mu m$  : Micromètre.

nm : Nanomètre.

g : Gramme.

T : Tesla.

Fe : Fer.

Cr : Chrome.

Ag : Argent.

Cu : Cuivre.

Mn : Manganèse.

V : Vanadium.

Si : Silicium.

Ge : Germanium.

Ar : Argon.

O : Oxygène.

N : Azote

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE 1 : Généralités</b>	
<b>1.1- INTRODUCTION</b>	3
<b>1.2- DEFINITION DE LA MECANOSYNTHESE</b>	3
<b>1.3- BROyeurs UTILISES EN MECANOSYNTHESE</b>	3
1.3.1- Le broyeur vertical	5
1.3.2- Le broyeur vibratoire	5
1.3.3- Le broyeur planétaire	6
1.3.4- Le broyeur horizontal contrôlé par une force magnétique	6
1.3.5- Le broyeur vibrant vertical	6
<b>1.4- PRINCIPE DU BROyAGE</b>	8
1.4.1- Mélange de poudres ductiles–ductiles	10
1.4.2- Mélange de poudres ductiles-fragiles	10
1.4.3- Mélange de poudres fragiles-fragiles	11
<b>1.5- PARAMETRES DE BROyAGE</b>	11
1.5.1- Le type de broyeur	11
1.5.2- Le rapport masse bille /masse poudre	11
1.5.3- L'intensité de broyage	12
1.5.4- La température	12
1.5.5- La contamination	13
1.5.5.1- La contamination par les outils de broyage	13
1.5.5.2- La contamination par les gaz	13
<b>1.6- LE SYSTEME Fe-Cr</b>	14

1.6.1- Propriétés physiques	14
1.6.2- Diagramme d'équilibre des alliages FeCr	15
1.6.3- Revue bibliographique sur les alliages (Fe,Cr) élaborés par mécanosynthèse	16
1.6.4- Morphologie des poudres	19
1.6.5- Cinétique de formation des alliages FeCr	22
<b>CONCLUSION</b>	<b>24</b>

## **CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales**

<b>2.1- ELABORATION DES ALLIAGES FeCr</b>	<b>25</b>
<b>2.2- BROYEUR PLANETAIRE DE TYPE P7</b>	<b>25</b>
<b>2.3- TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b>	<b>26</b>
2.3.1- Microscope électronique à balayage	26
2.3.2- Diffraction de rayons X	26
2.3.3- Spectrométrie Mössbauer	27
2.3.3.1- Définition	27
2.3.3.2- Interactions hyperfines	27
2.3.3.2.1 - Le déplacement isomérique	28
2.3.3.2.2- La séparation quadripolaire	28
2.3.3.2.3- Le champ hyperfin	28
2.3.3.2.4- La largeur de raie	29
2.3.3.2.5- L'intensité relative des raies	29
2.3.3.3- Enregistrement des spectres Mössbauer	30
2.3.3.4- Méthode d'ajustement des spectres	30

## **CHAPITRE3 : Résultats expérimentaux et interprétations**

<b>3.1- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE</b>	<b>31</b>
---	-----------

<b>3.2- DIFFRACTION DE RAYONS X</b>	<b>35</b>
3.2.1- Taille des grains	35
3.2.2- Paramètre cristallin	39
<b>3.3- SPECTROMETRIE MÖSSBAUER</b>	<b>41</b>
3.3.1- Mélange Fe <sub>85</sub> Cr <sub>15</sub>	41
3.3.2- Mélange Fe <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub>	43
<b>3.4- EVOLUTION DU CHAMP HYPERFIN MOYEN</b>	<b>46</b>
<b>3.5- PROPORTIONS RELATIVES</b>	<b>48</b>
<b>3.6- CONCENTRATION DES POUDRES</b>	<b>50</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>51</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>53</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>57</b>

# CHAPITRE 1

## Généralités

## INTRODUCTION GENERALE

La mécanosynthèse ou "Mechanical Alloying (MA)" est apparue vers les années 70, dans les laboratoires de "l'International Nickel Company", comme méthode d'obtention des superalliages à base de nickel renforcés par la dispersion d'oxydes, pour des applications dans les turbines à gaz, ainsi que d'autres alliages résistants à la chaleur [1-6]. Comme les oxydes ne peuvent être dispersés dans la phase liquide, une technique dont le processus est à l'état solide s'est avérée nécessaire.

La mécanosynthèse a connu un développement considérable durant les trois dernières décennies et a suscité un intérêt particulier lié à ses résultats prometteurs, aux grandes possibilités d'applications, aux valeurs scientifiques potentielles ainsi qu'à l'obtention de nanomatériaux [7]. Ces derniers sont des matériaux mono ou polyphasés dont la taille des grains varie entre 1 et 20 nm et peuvent se présenter sous diverses formes selon la dimensionalité du caractère nanostructuré. Ainsi, deux composantes structurales peuvent être définies : (i) la composante structurale ordonnée dans laquelle les atomes appartenant aux grains ont des environnements de proches voisins analogues à ceux qu'ils auraient dans un réseau cristallin, et (ii) la composante désordonnée dans laquelle les atomes aux interfaces présentent des distributions de voisinage qui changent de joint en joint.

De nombreux travaux [8-14] ont été consacrés à l'étude des mécanismes et cinétiques de formation des composés FeCr obtenus, par mécanosynthèse, à partir d'un mélange de poudres élémentaires. Cependant, la complexité du processus de synthèse par mécanosynthèse et l'influence des paramètres de broyage tels que le type de broyeur, le rapport massique poudre/bille, la vitesse de rotation des jarres et l'élévation de la température locale des grains de poudre font que les conclusions ne peuvent être généralisées.

Dans le but d'apporter une contribution à la compréhension et à l'étude du mécanisme de formation des composés FeCr par mécanosynthèse, nous avons procédé à l'élaboration de deux compositions, à savoir le  $Fe_{85}Cr_{15}$  et le  $Fe_{80}Cr_{20}$ . Le choix du système FeCr est motivé par le fait qu'il est à la base de beaucoup d'aciers inoxydables austénitiques, ferritiques et duplex utilisés dans l'industrie d'une part, et d'autre part, parce qu'il se prête bien à la mise en

évidence, par spectrométrie Mössbauer, des fluctuations de concentrations locales qui prennent place dans l'ensemble de l'échantillon au cours du broyage.

Le mémoire présenté dans le cadre de ce travail s'articule sur trois chapitres. Le premier chapitre présente de manière synthétique les définitions de la mécanosynthèse, le principe de broyage ainsi qu'une revue bibliographique des résultats obtenus dans le système FeCr. Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration des matériaux et aux techniques de caractérisation utilisées. Les résultats obtenus et leurs discussions font l'objet du troisième chapitre. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats.

## **1.1- INTRODUCTION**

Le broyage est l'une des anciennes activités utilisées par l'homme pour synthétiser des matériaux. Actuellement, le broyage sert à réduire la taille des particules de nombreux matériaux, à homogénéiser les poudres, à modifier la forme des particules et à produire des alliages amorphes, des composés intermétalliques ainsi que d'autres matériaux difficiles à synthétiser par des techniques conventionnelles [15]. Le broyage est aussi capable de produire des poudres dans un état hors équilibre, soit par accumulation d'énergie mécanique ou par accélération de la diffusion à travers les interfaces entre les éléments [16]. Cette technique peut être adaptée pour l'étude du changement structural dans des réactions à l'état solide, telles que les transformations de phases.

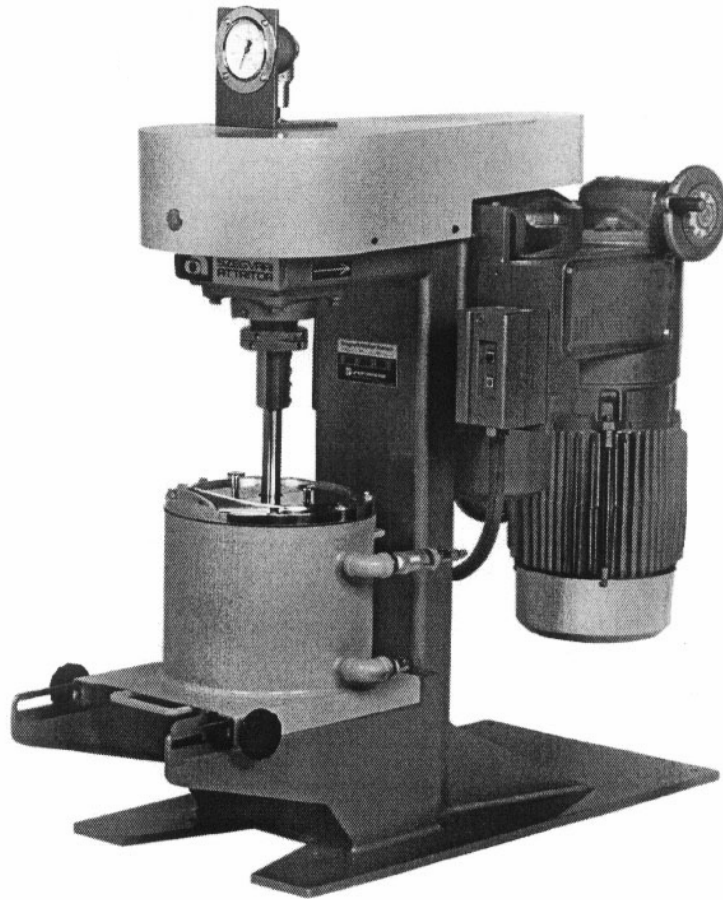
## **1.2- DEFINITION DE LA MECANOSYNTHESE**

La mécanosynthèse, qui est fondamentalement un procédé de broyage à haute énergie et à sec, constitue une technique très puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle atomique [8,17]. Le processus de synthèse par broyage a été décrit [8] comme étant une succession d'événements au cours desquels les particules se fracturent puis se ressoudent, ce qui permet la formation de structures de plus en plus fines, dans lesquelles prennent place des réactions à l'état solide jusqu'à l'obtention d'un produit final ayant la même composition que le mélange initial. Ce produit est constitué de particules avec des grains de taille nanométrique séparés par des joints de grains non négligeables et est indépendant de la structure et de la morphologie des poudres de départ.

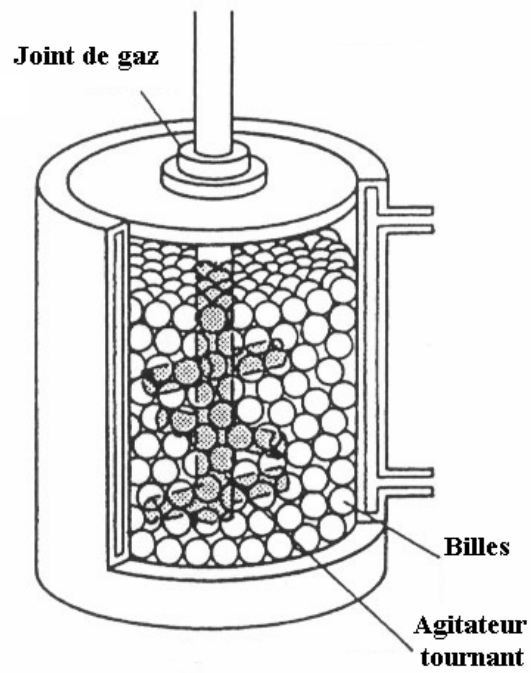
## **1.3- BROYEURS UTILISES EN MECANOSYNTHESE**

Les broyeurs sont largement utilisés dans l'industrie pour réduire la taille des particules de nombreux matériaux. Les broyeurs les plus répandus dans les laboratoires sont l'attriteur, le vibratoire, le planétaire ou l'horizontal.

(a)



(b)



**Figure 1.1 :** Schéma du broyeur attriteur (a) et représentation schématique du brassage poudre-bille (b).

### **1.3.1- Le broyeur vertical**

Le broyeur vertical est de type attriteur (figure 1.1). Il est constitué par une cuve traversée par un axe équipé de bras (vertical à cet axe) qui brassent les billes et les poudres. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tours par minute. Ce broyeur peut être utilisé pour la production d'un volume modéré de poudre avec un temps de broyage relativement court de l'ordre de quelques heures.

### **1.3.2- Le broyeur vibratoire**

Le principe de ce broyeur réside dans la mise en mouvement du contenu de la jarre (poudres + billes) dans trois directions orthogonales, à une vitesse de rotation de l'ordre de 1200 tr/mn, mais plus prononcé dans une direction avec une fréquence de l'ordre de 20 Hz. Ce type de broyeur connu généralement sous le nom de SPEX 8000 (figure 1.2), peut traiter une petite quantité de poudre dans un temps relativement court.



**Figure 1.2** : Schéma du broyeur spex 8000.

### **1.3.3- Le broyeur planétaire**

Les broyeurs planétaires sont les plus utilisés dans les laboratoires, car ils nécessitent une petite quantité de poudre (de l'ordre de quelques grammes). Ces broyeurs qui sont généralement de type 'Fritsch Pulverisette' P7 ou P5, fonctionnent selon le même principe mais diffèrent par leurs vitesses de rotation et leurs capacités (volume et nombre des jarres). Dans ce type de broyeurs, les jarres tournent autour d'un axe vertical dans le sens inverse du plateau qui les porte à une vitesse de l'ordre de 20 tours/seconde (figure 1.3). Les forces centrifuges créées par les rotations des jarres et du plateau sont appliquées au mélange de poudre et aux billes dans les jarres. Ainsi, les poudres sont fracturées et soudées sous une grande énergie d'impact.

### **1.3.4- le broyeur horizontal contrôlé par une force magnétique**

Ce broyeur fonctionne généralement en mode faible énergie [18]. Il a le même principe que le broyeur planétaire mais dont le mouvement des billes est contrôlé par un champ magnétique externe généré par des aimants ou des aimants permanents. Ce champ magnétique agit sur les billes ferromagnétiques.

### **1.3.5- le broyeur vibrant vertical**

Le broyeur vibrant vertical est de type P0 (figure 1.4) [19,20]. Son intensité qui est proportionnelle au dommage créé par la bille, a la dimension d'une accélération et est donnée par la relation suivante :

$$I = (m_b/m_p) V_{\max} f \quad (1.1)$$

avec  $V_{\max}$  : la vitesse de la bille lors de l'impact ;  $f$  : la fréquence des chocs ;  $m_b$  et  $m_p$  sont les masses des billes et de la poudre respectivement



(a)



(b)

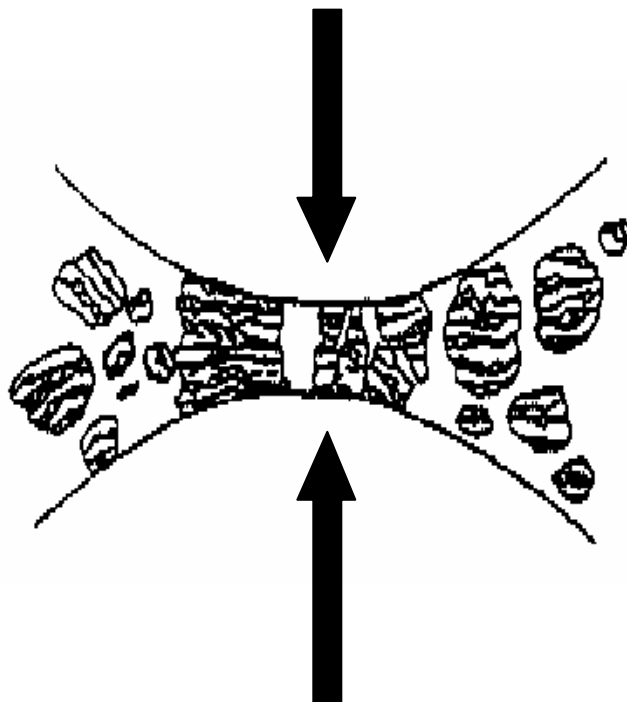
**Figure 1.3** : Schéma des broyeurs planétaires P5 (a) et P7 (b).



**Figure 1.4** : Schéma du broyeur planétaire de type pulvérisette 0 (P0).

## 1.4- PRINCIPE DU BROYAGE

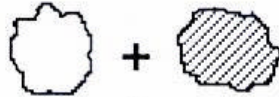
Lors de la rotation des jarres, les grains de poudres sont piégés et écrasés entre les billes et la paroi des jarres, puis s'allongent sous l'effet de la pression (figure 1.5). Les particules sont soumises à une déformation plastique accompagnée d'un durcissement et d'une augmentation de l'énergie locale du système à cause des nouvelles fractures des surfaces, suivis d'une augmentation locale de la température qui peut provoquer des transformations. Les grains de poudres subissent des processus de morcellement et de soudage successifs. Pendant chaque choc, des milliers de particules environ participent à cette action. Ainsi, les petits grains ont tendance à augmenter leur taille par ressoudage alors que les gros grains ont une grande probabilité d'être fracturés (figure 1.6). Les études faites sur l'augmentation de la température locale d'un grain de poudre soumis à un cisaillement intense [21-23], ont montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs bille-bille ou bille-paroi. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le second comme étant un maximum au-delà duquel le système se cristallise partiellement.



**Figure 1.5** : Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille.

# MECANOSYNTHESE

mélange initial de poudres



[durée de broyage appropriée]



poudres à nanograins

Figure 1.6 : Principe de la mécanosynthèse.

Les modélisations des déformations induites au cours du broyage [24] ont été basées sur le fait que deux poudres ne peuvent se souder que si elles ont été déformées plastiquement. Ainsi, si les poudres ont des duretés différentes, le soudage est retardé jusqu'à l'obtention d'une même dureté. Un autre type de modélisation a permis de décrire la morphologie des poudres sans tenir compte des changements de phase produits [25].

En se basant sur le fait que la structure et la taille des grains dépendent essentiellement des propriétés mécaniques des poudres initiales, il convient donc de classer les mélanges de poudres comme suit :

#### ***1.4.1 - Mélanges de poudres ductiles-ductiles***

Le broyage des poudres ductiles conduit à la formation d'une structure lamellaire alternée de deux éléments. Cette structure se développe en créant des interfaces nécessaires au mélange [26]. Les lamelles s'affinent en fonction du temps de broyage jusqu'à ce qu'elles ne soient plus détectables et l'espace interlamellaire diminue avec un broyage continu. L'homogénéité des poudres, mesurée par l'épaisseur moyenne des lamelles, est bien approchée par une fonction logarithmique du temps [9], et est obtenue après un long temps de broyage.

#### ***1.4.2- Mélanges de poudres ductiles-fragiles***

Au cours du broyage, les particules fragiles se fragmentent. Or, le broyage ne se réalise que lorsque les fragments deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance et que les éléments fragiles auront une certaine solubilité dans la matrice. Les fragments formés se mélangent aux particules ductiles. Dans le cas où les particules fragiles seraient insolubles dans la matrice, une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile se produit, tel est le cas des superalliages à base de nickel renforcés par la dispersion d'oxydes [8].

### ***1.4.3- Mélanges de poudres fragiles-fragiles***

Dans ce cas, le broyage ne conduit qu'à une réduction de la taille des particules sans un mélange réel des éléments. Cependant, dans certains cas, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être élaborées [4]. Il a été montré [27] qu'il est plus facile d'élaborer des alliages à partir de poudres ayant des propriétés voisines plutôt qu'à partir des poudres dont les propriétés sont complètement différentes.

## **1.5- PARAMETRES DE BROYAGE**

Le procédé de mécanosynthèse est complexe et le produit final dépend de plusieurs paramètres, à savoir les propriétés thermodynamiques des poudres et les conditions de broyage [19,28-32]. Les paramètres contrôlables lors de l'élaboration des alliages par mécanosynthèse sont : le type de broyeur, le rapport massique bille/ poudre et l'intensité de broyage. Cependant, d'autres paramètres sont incontrôlables et difficiles à maîtriser telles que la température et la contamination.

### ***1.5.1- Le type de broyeur***

Le type de broyeur utilisé détermine le mouvement des billes et par conséquent la façon dont la pression va s'appliquer sur la poudre (frottement, choc). En outre, la formation des alliages est généralement liée à l'énergie totale dégagée par les billes durant une série de collisions, qui dépend des outils de broyage (volume des jarres, diamètre et nombre des billes), de la vitesse de rotation des jarres ainsi que des caractéristiques des poudres élémentaires, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments et la dureté dont va dépendre la déformation créée (plastique, élastique) lors du broyage.

### ***1.5.2- Le rapport masse bille/ masse poudre***

L'énergie totale dégagée lors du broyage est liée au rapport masse bille/ masse poudre. Généralement, plus le rapport est grand, plus le processus de mécanosynthèse est rapide, car le nombre de collisions par unité de temps augmente avec l'augmentation du nombre de billes.

De plus, l'augmentation de la fréquence de collisions entraîne une augmentation de la température à l'intérieur des jarres et par conséquent un large processus de diffusion.

Dans une étude faite sur l'influence du rapport masse bille/ masse poudre en mécanosynthèse, Nui [33] a montré que la microdureté des poudres augmente continuellement avec l'augmentation du rapport massique à cause du rehaussement et de l'accélération de la déformation plastique des particules de poudres. Cependant, la vitesse de durcissement diminue avec l'augmentation du rapport massique.

### **1.5.3- L'intensité de broyage**

C'est un paramètre important en mécanosynthèse. L'intensité de broyage est une mesure de l'énergie de broyage qui est directement proportionnelle à la puissance générée au cours du processus de mécanosynthèse. Comme les particules de poudres sont sujettes à une grande énergie de collision, le produit final est influencé par l'intensité de broyage [34-36].

### **1.5.4- La température**

L'un des paramètres cruciaux du broyage est la température. En effet, l'élévation de la température locale d'un grain de poudre soumis à un cisaillement intense est difficile à mesurer. Il a été montré [16] que l'élévation de la température peut être estimée à partir de la relation :

$$\Delta T = F(\Delta t / K_0 \rho C_p) \tag{1.2}$$

où  $\Delta t$  est le temps de déformation ; F est le flux d'énergie dissipée tel que  $F = \sigma_n V_r$  avec  $\sigma_n$  la contrainte normale et  $V_r$  la vitesse relative de la bille avant l'impact ;  $\rho$  est la densité de la poudre ;  $C_p$  la chaleur spécifique et  $K_0$  la conductivité thermique.

L'élévation de la température au cours du broyage résulte de l'augmentation de la température locale et de la température des outils de broyage. Cette dernière dépend essentiellement du type de broyeur utilisé et des paramètres de broyage.

### **1.5.5- La contamination**

La contamination des poudres obtenues par mécanosynthèse, est difficile à éliminer. Elle provient essentiellement des outils de broyage et des gaz utilisés.

#### **1.5.5.1- La contamination par les outils de broyage**

Lors du broyage et sous l'effet des chocs répétés, on s'attend toujours à une contamination des poudres due à l'usure des outils de broyage. Cette dernière se traduit par la présence, dans la poudre broyée, d'une petite quantité de la matière des billes et des jarres qui peut être estimée à partir de la perte de masse des billes. Cette quantité est d'autant plus grande que la masse des poudres broyées est faible, car les chocs ne sont pas amortis par la poudre. Toutefois, la pollution est d'autant plus grande que la vitesse du plateau est grande (broyage intense). Quelles que soient la quantité de poudre, l'intensité et la nature des outils de broyage, la contamination ne peut être éliminée totalement. Différents matériaux peuvent être utilisés comme outils de broyage selon les poudres étudiées, dont les plus fréquents sont l'acier, le carbure de tungstène, l'agate et la céramique.

#### **1.5.5.2- La contamination par les gaz**

Le type de gaz (Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) utilisé lors du broyage a un effet non négligeable sur la nature du produit final. La plupart des broyages se font sous atmosphère inerte ou sous vide afin de limiter la contamination due au gaz régnant dans les jarres. Les surfaces créées au cours du broyage rendent la poudre très sensible à la contamination par l'azote et/ou l'oxygène, ce qui peut modifier le produit final.

## 1.6- LE SYSTEME Fe-Cr

### 1.6.1- Propriétés physiques

Les alliages élaborés par mécanosynthèse dépendent de la nature des poudres de départ et en particulier de leurs propriétés physiques. Les principales propriétés physiques des éléments purs du Fe et du Cr sont rassemblées dans le tableau 1.1.

Propriétés physiques	Eléments	
	Fe	Cr
N° atomique	26	24
Rayon atomique (nm)	0,172	0,185
Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	55,847	51,996
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	7,87	7,19
Electronégativité	1,8	1,6
Structure à 300K	cc	cc
Structure haute température	cfc	cc
Paramètre de maille (nm)	0,2866	0,2884
Structure Magnétique	ferromagnétique	Antiferromagnétique

**Tableau 1.1** : Propriétés physiques des éléments purs du Fe et du Cr.

Sachant que le Fe et le Cr sont immiscibles à température ambiante, le système FeCr constitue donc un prototype intéressant pour suivre le mécanisme de formation du mélange à l'échelle atomique par broyage des éléments purs dont l'enthalpie de mélange est positive ou nulle [10].

Les propriétés magnétiques des éléments purs du Fe et du Cr sont différentes. En effet, le Fe est ferromagnétique en dessous de 770°C, tandis que le Cr est antiferromagnétique à température ambiante. Ainsi, pour une concentration en Cr supérieure à 70 % at, les alliages FeCr sont paramagnétiques à température ambiante [37].

### 1.6.2- Diagramme d'équilibre des alliages FeCr

Le diagramme d'équilibre du système binaire FeCr a été déterminé expérimentalement par Williams [38] pour les basses températures. L'addition du Cr au Fe entraîne une modification du diagramme d'équilibre (figure 1.7).

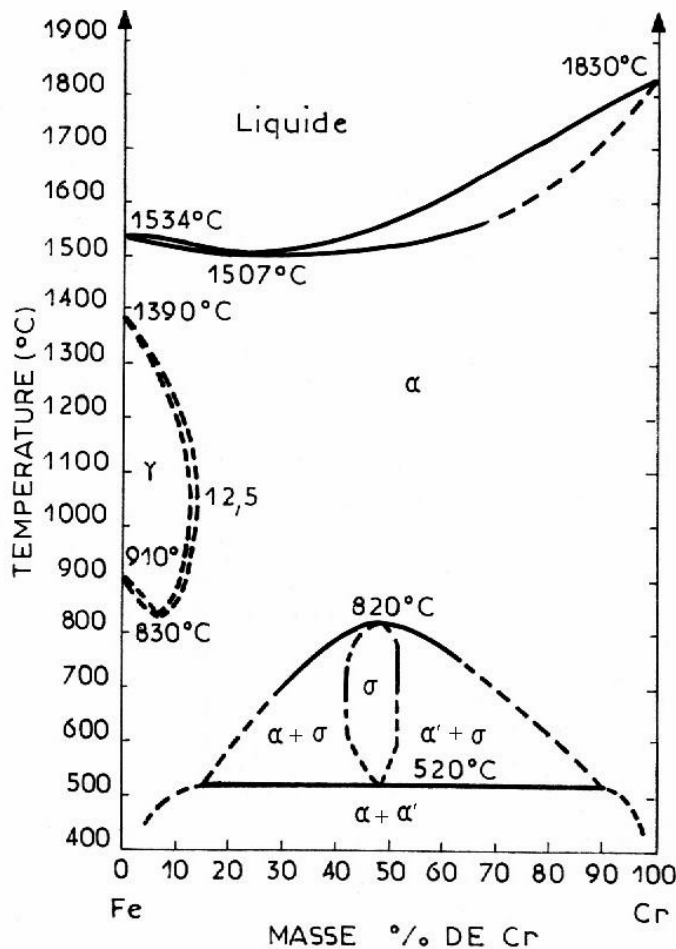


Figure 1.7 : Diagramme d'équilibre des alliages FeCr [39].

La partie gauche du diagramme présente une boucle,  $\gamma_{Fe}$ , de structure cubique à face centrée qui s'étend sur le domaine de température [830, 1390]°C, et qui n'est autre qu'une solution solide du Cr dans le Fe contenant 12 à 13 % Cr. Il existe donc un point de transformation de  $\gamma$  à  $\alpha$  au chauffage et de  $\alpha$  à  $\gamma$  au refroidissement. Les alliages à plus de 13 % Cr sont ferritiques et présentent une fragilisation irréversible par grossissement du grain en cas

de surchauffage. Il faut noter qu'à partir de cette composition, il n'y a plus de point de transformation.

A haute température, les alliages FeCr sont des solutions solides ( $\delta$ ). Cependant, lors des traitements thermiques compris entre 440 et 830°C et pour une composition proche de la composition équiatomique, une phase intermétallique peut se former. Cette combinaison intermétallique, Fe-Cr, dite phase  $\epsilon$  de structure tétragonale et de paramètres cristallins ( $a = 8,799 \text{ \AA}$  et  $c = 4,544 \text{ \AA}$ ), apparaît lors d'un maintien à une température comprise entre 520 et 820°C. Il existe ainsi, de part et d'autre du domaine de la phase  $\epsilon$ , deux domaines biphasés :

- ( $\delta + \epsilon$ ) où  $\delta$  est une solution solide (Fe,Cr) riche en Fe
- ( $\delta + \epsilon'$ ) où  $\epsilon'$  est une solution solide de (Fe,Cr) riche en Cr.

La phase  $\epsilon$  est connue pour sa transformation en solution solide lors du broyage [40-41].

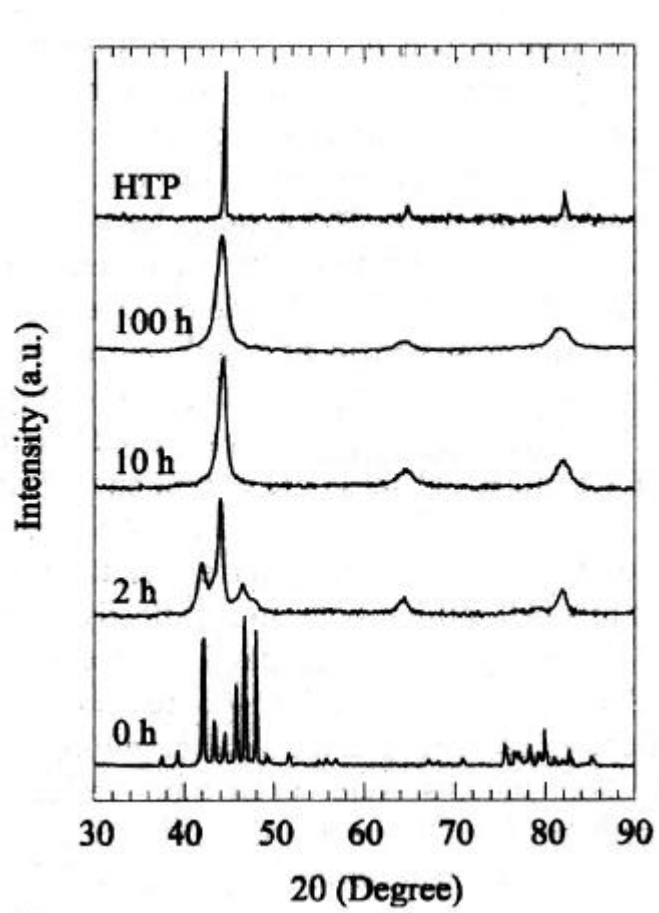
En dessous de la température de la décomposition de la phase  $\epsilon$ , il existe un domaine biphasé ( $\delta + \epsilon'$ ) correspondant à une démixtion de la phase  $\epsilon$  [42]. Cette dernière ne s'observe que pour des maintiens de très longue durée dans le domaine de température (450-550)°C. Les deux phases  $\delta$  et  $\epsilon'$  ont une structure cubique centrée, mais le paramètre cristallin de la phase  $\epsilon'$  est supérieur à celui de la phase  $\delta$  d'environ 0,2 %.

### 1.6.3- Revue bibliographique sur les alliages (Fe,Cr) élaborés par mécanosynthèse

Le broyage peut provoquer des transformations de phase. En effet, l'augmentation de la température locale des particules de poudres à l'intérieur des jarres et/ou le désordre structural provoqué par le processus de fracture et ressoudage peut conduire à la formation de phases stables et/ou métastables à basse température. Les phases métastables proviennent d'une déstabilisation énergétique des composés intermétalliques [43]. Le degré de désordre (accumulation de défauts structuraux), introduit par mécanosynthèse, augmente l'énergie libre des composés intermétalliques désordonnés par rapport à celle des phases précédentes. Dans ce cas, une transformation de phase se produit.

Il a été montré [41] que le broyage, à température ambiante, de la phase  $\epsilon$ -CrFe entraîne sa transformation en une solution solide de structure cubique centrée du Cr dans le Fe  $\delta$ , comparable à celle de la phase cc à haute température (HTP: high temperature phase), obtenue par trempe rapide dans l'eau à partir de 880°C. Cette transformation n'est pas due à

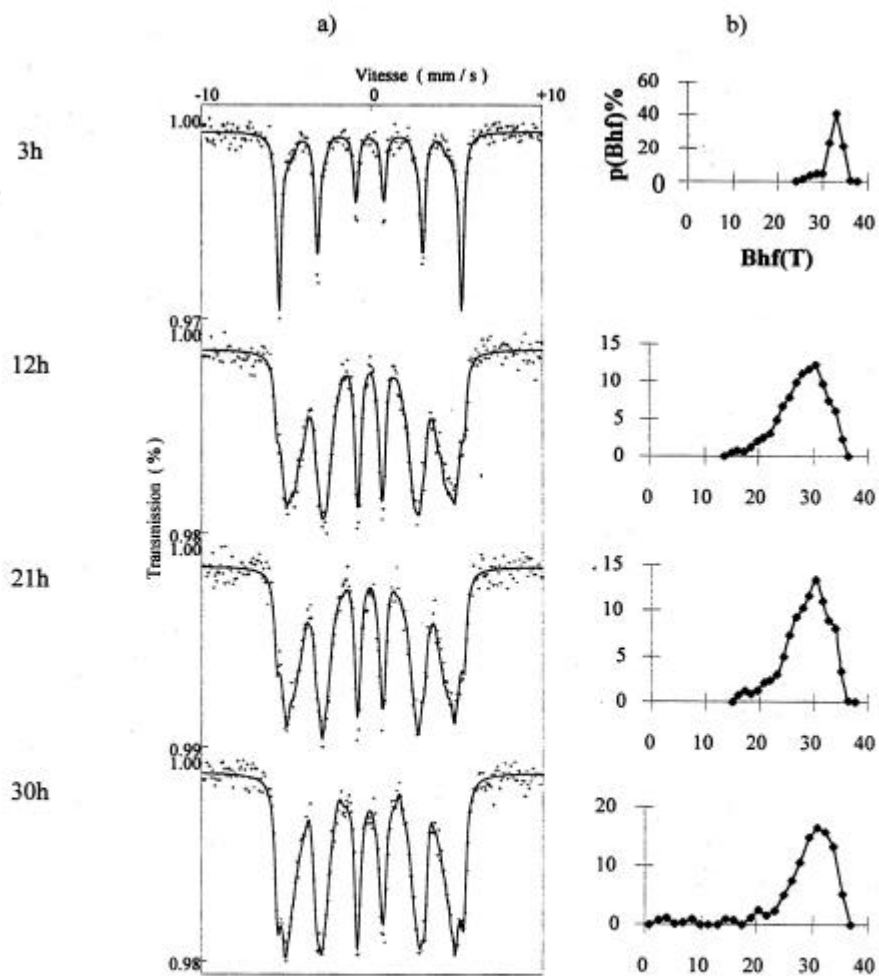
l'augmentation de la température locale, mais à l'augmentation du désordre atomique. En effet, les études expérimentales ainsi que les considérations théoriques ont montré que durant le broyage, les matériaux sont chauffés localement à des températures de l'ordre de 100 à 200°C. Quant à l'élargissement des pics de diffraction de rayons X des matériaux broyés par rapport à ceux du matériau trempé (figure 1.8), il est lié aux déformations induites lors du broyage et au caractère nanocristallin. Ainsi, les particules de poudres dont le diamètre est de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{m}$ , sont constituées de cristallites de l'ordre de 10 nm de sorte que les particules de poudre contiennent plus que  $10^9$  cristallites.



**Figure 1.8 :** Diffractogramme de rayons X de la phase  $\gamma$  broyée pendant différents temps de broyage comparé à celui de l'échantillon CrFe trempé à partir de 880 °C (HTP).

Lemoine et al. [44] ont expliqué la formation de l'alliage  $Fe_{20}Cr_{80}$ , à partir des poudres d'éléments purs de Fe et de Cr, élaboré dans un broyeur de type P5, en suivant l'évolution du pourcentage de la contribution magnétique en fonction du temps de broyage. Ce dernier diminue avec l'augmentation du temps de broyage et atteint une valeur nulle après 9h de broyage, c'est-à-dire après la formation de l'alliage. La pente calculée à partir de la contribution magnétique est égale à  $0,12 \% h^{-1}$ . Ce résultat est en accord avec celui de Le Caër et al. [45] qui ont trouvé une pente de l'ordre de 0,135 pour l'alliage  $Fe_{30}Cr_{70}$  avec des conditions de broyage différentes.

Pour le mélange  $Fe_{80}Cr_{20}$  [10,11], la formation de l'alliage a été suivie par l'évolution des spectres Mössbauer et des distributions de champ hyperfin en fonction du temps de broyage (figure 1.9).



**Figure 1.9 :** Spectres Mössbauer (a) et distributions de champs hyperfins associées d'un mélange 80%Fe+20% Cr après différents temps de broyage (b).

L'élargissement des raies des spectres Mössbauer et le déplacement des distributions de champ hyperfin vers les bas champs sont liés à l'inter diffusion des éléments du Fe et du Cr. La formation de la solution solide  $Fe_{80}Cr_{20}$  est obtenue après 30 h de broyage et est caractérisée par une distribution du champ hyperfin de type binomiale.

Koyano et al. [46] ont élaboré des composées  $Fe_{1-x}Cr_x$  (avec  $x= 20, 50$  et  $70$  % at. Cr) à partir de poudres pures de Fe et de Cr, dans un broyeur planétaire de type P5. La diffraction de rayons X a confirmé la formation d'une phase unique de structure cc pour les différentes compositions. La spectrométrie Mössbauer du  $^{57}Fe$  et les mesures magnétiques des poudres de  $Fe_{80}Cr_{20}$  et de  $Fe_{50}Cr_{50}$  ont montré que la formation de la phase  $\gamma$  a été complète au bout de 100 h de broyage environ, temps relativement court par rapport à celui du composé  $Fe_{30}Cr_{70}$ . Cette différence a été attribuée à l'énergie d'activation de diffusion des éléments de Fe et de Cr [47], sachant que la diffusion du Cr dans le Fe est plus rapide que celle du Fe dans le Cr.

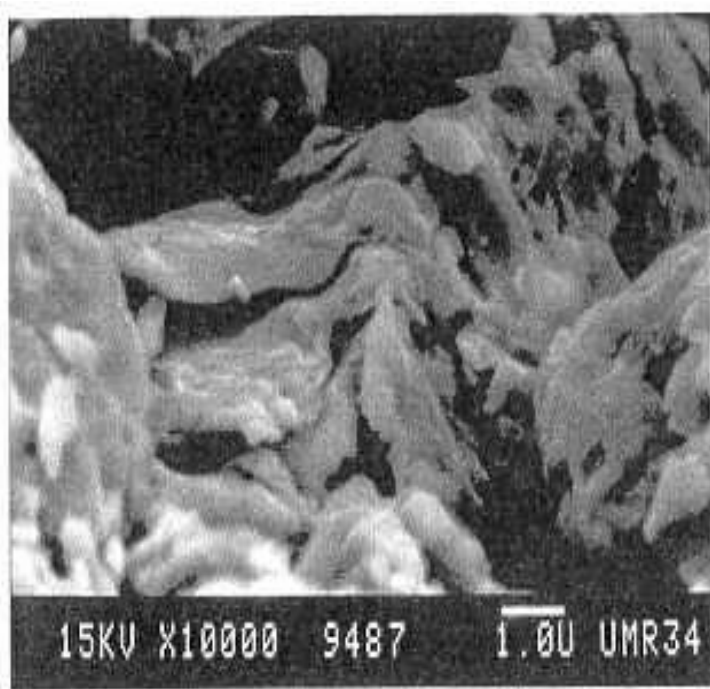
Lors de l'étude du composé  $Fe_{50}Cr_{50}$ , élaboré par mécanosynthèse dans un broyeur planétaire, Otmani et al. [48] ont constaté que la formation de la phase homogène se fait en deux étapes. Au cours de la première étape, il y a formation d'une structure lamellaire, typique des matériaux obtenus par mécanosynthèse pour les éléments ductiles-ductiles [26], avec une réduction de la taille des grains. Au cours de la seconde étape, il y a formation d'une phase homogène après la diffusion des atomes de Fe dans le réseau désordonné du Cr. Après 150 mn de broyage, le produit final obtenu est proche de la composition  $Fe_{40}Cr_{60}$  en plus d'une faible quantité de Fe de l'ordre de 3 % qui n'a pas réagi avec le Cr.

#### ***1.6.4- Morphologie des poudres***

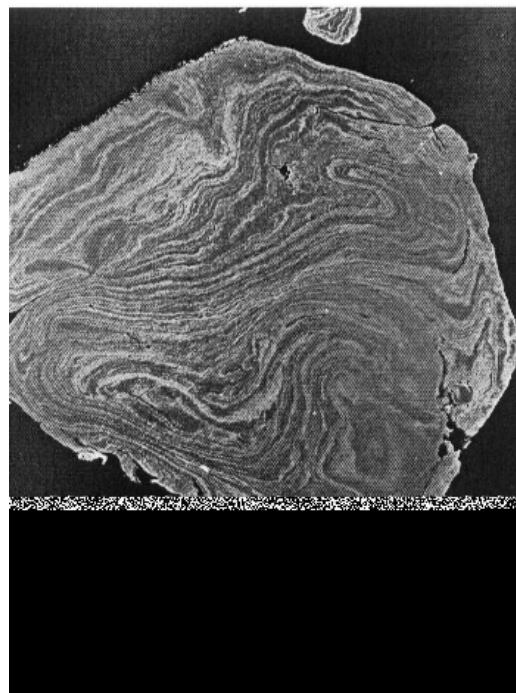
De nombreux travaux [8-14] ont été consacrés à l'explication des mécanismes et cinétiques de formation des alliages FeCr obtenus par mécanosynthèse. Il a été montré [9] qu'au début du broyage, il y a formation de couches d'enrobage des billes et de particules de différentes tailles plus grosses et plus fines que la poudre de départ. Sous l'effet du phénomène de soudage, il y a une augmentation des grosses particules (plaquettes) qui sont constituées de lamelles alternées des éléments de départ au dépend des petites particules. Les particules les plus fines sont généralement des paillettes constituées par les éléments de départ non

combinés, qui disparaissent au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. Les lamelles qui étaient plutôt linéaires s'entremêlent et prennent des formes plus sinueuses suite au soudage des particules. L'état stationnaire est caractérisé par une homogénéité interne des particules de poudres obtenue suite à l'équilibre entre les processus de fracture et de soudage.

La structure lamellaire a été observée dans les mélanges de poudres du Fe et du Cr [10], et d'Ag et du Cu [49]. Les analyses chimiques ont montré que les lamelles sont constituées alternativement de Cr et de Fe (figure 1.10 (a)), et d'Ag et de Cu (figure 1.10 (b)). La même structure a été obtenue par Benjamin [9] lors du broyage d'éléments ductiles.



(a)



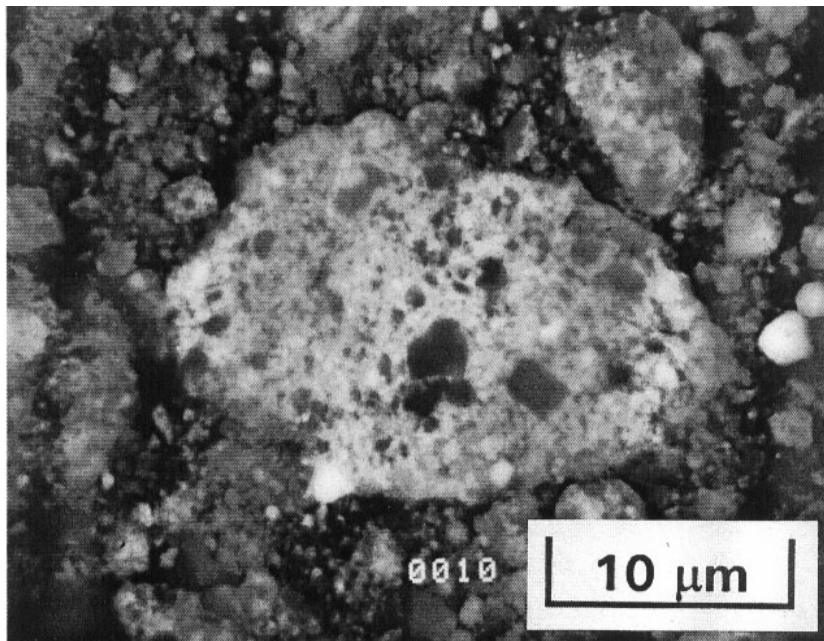
(b)

**Figure 1.10 :** Structure en lamelle des mélanges

a-  $Fe_{60}Cr_{40}$

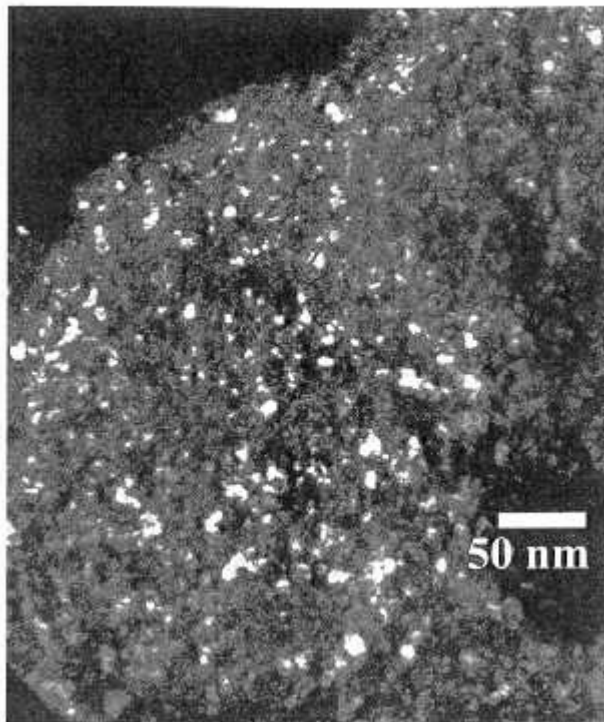
b- Ag-Cu

Les analyses faites par microsonde [12,13] sur des mélanges de compositions  $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70}$ ,  $\text{Fe}_{28}\text{Mn}_{72}$  et  $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$  ont montré que dans les composés (Fe,Cr) et (Fe,V), la structure est la même et est affinée progressivement au cours du broyage, contrairement aux particules de Mn, qui ont une forme sphéroïde, et qui sont incrustées dans une matrice de Fe. Cette morphologie est similaire à celle observée dans des alliages Si-Ge [4] (figure 1.11) et est expliquée par la fragilité des particules de Mn qui sont fracturées mais pas aplaties plastiquement durant le broyage.



**Figure 1.11** : Morphologie du mélange Si-Ge [49].

L'observation au microscope électronique à transmission [10,11] a montré que les particules de poudre du composé FeCr, obtenu par mécanosynthèse, sont des agglomérats de particules de poudres plus petites (figure 1.12).



**Figure 1.12 :** Image en champ sombre d'une particule de poudre d'un mélange  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{40}$  broyé pendant 12 h.

### ***1.6.5- Cinétique de formation des alliages FeCr***

La puissance des chocs et l'énergie transférée ne sont pas les seuls paramètres à considérer lors de l'étude de la formation des alliages élaborés par mécanosynthèse. De ce fait, la nature des poudres initiales doit être prise en compte. En effet, l'état stationnaire dans l'alliage  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  élaboré dans un broyeur planétaire de type P5, est atteint après 100 h de broyage lors de l'étude faite par Koyano et al. [46], et au bout de 20 h de broyage pour Lemoine et al. [10,11]. Cette différence a été attribuée aux différents paramètres de broyage mais aussi à la granulométrie des poudres de départ. En effet, la taille des poudres initiales utilisées par Koyano varie entre 70 et 150 microns, alors que celle utilisée par Lemoine et al est de l'ordre de 4 microns.

Le paramètre  $d$  qui caractérise l'état d'avancement du mélange, peut être déterminé à partir de l'évolution du champ hyperfin moyen en fonction du temps de broyage et est donné par la relation suivante :

$$d = \frac{33 - \langle B_{hf} \rangle}{33 - \langle B_{hf} \rangle_{st}} \quad (1.3)$$

où 33 Tesla est le champ hyperfin du Fe pur ;  $\langle B_{hf} \rangle$  est le champ hyperfin moyen de la contribution magnétique pour un temps de broyage donné, et  $\langle B_{hf} \rangle_{st}$  est le champ hyperfin moyen de la contribution magnétique à l'état stationnaire du mélange.

Le paramètre  $d$  qui varie entre 0 (mélange de départ) et 1 (mélange complet) est lié à la quantité d'énergie fournie au système pendant le broyage. Il a été montré que le mécanisme du mélange de l'échantillon  $Fe_{60}Cr_{40}$  se fait à l'échelle de la particule de poudre et à l'échelle atomique simultanément [10]. Ceci est en désaccord avec les résultats obtenus par Le Caër et al. [50] sur la mécanosynthèse du mélange  $Fe_{30}Cr_{70}$ , qui ont constaté que le temps nécessaire pour atteindre l'homogénéité à l'échelle atomique est trois fois plus long que celui à l'échelle des particules. Cette différence a été attribuée au fait que l'analyse effectuée par Lemoine et al. [10] concerne l'intérieur du grain de poudre au lieu de l'ensemble, c'est-à-dire grains et joints de grains.

Du point de vue microscopique, une structure composée de Fe et de Cr disposés alternativement, se forme pendant les premières heures de broyage et génère des interfaces entre ces deux éléments. Le mélange s'effectue d'abord au niveau des interfaces, qui ont la même composition, quel que soit le mélange initial. Durant le broyage, les déformations plastiques accélèrent la diffusion des atomes à l'interface et réduisent la différence en composition entre les lamelles. De plus, le transport atomique de l'interface vers l'intérieur de la couche est amélioré par la diffusion le long des dislocations [51]. Le procédé de mélange continu jusqu'à l'obtention de l'état stationnaire où il n'y a plus de gradient de concentration, c'est-à-dire que les poudres de Fe et de Cr deviennent complètement alliées ( $d=1$ ) [10,11]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Pabi et al. [52] qui ont montré que le mélange entre deux éléments peut être décrit par les équations de la diffusion.

## CONCLUSION

- ? La mécanosynthèse, innovation de Benjamin [8], a changé les techniques d'élaboration conventionnelles dans lesquelles la production des matériaux est synthétisée à haute température. La mécanosynthèse est un processus dans lequel prennent place des réactions à l'état solide, jusqu'à l'obtention d'un produit final ayant une composition proche de celle de départ. Elle offre notamment la possibilité d'élaborer, à température ambiante, des alliages à partir des éléments purs non miscibles (enthalpie de mélange positive).
- ? La mécanosynthèse permet de synthétiser des alliages difficiles à obtenir par d'autres techniques, et améliorer les propriétés physiques de certains alliages.
- ? Le processus de synthèse des alliages par mécanosynthèse est une succession d'événements au cours desquels les particules se fracturent puis se ressoudent, ce qui conduit à la formation de structures à tailles de grains nanométriques.
- ? Plusieurs types de broyeurs sont utilisés dans les laboratoires entre autres le planétaire, le vibratoire et l'horizontal.
- ? Le temps de broyage nécessaire pour l'obtention de l'état stationnaire des alliages FeCr est fonction des conditions de broyage (broyeur, rapport massique poudre/ bille, intensité).
- ? La morphologie des poudres broyées dépend des propriétés mécaniques du mélange initial.
- ? La formation des alliages FeCr se fait en deux étapes. Après l'agglomération de poudres sur les billes et la formation de particules plus grosses et plus petites que la poudre de départ, une structure lamellaire est observée au début du broyage. Pour des temps de broyage plus longs, l'alliage FeCr est obtenu suite à l'inter diffusion des éléments du Fe et du Cr.

# **CHAPITRE 2**

## **Techniques expérimentales**

## **2.1- ELABORATION DES ALLIAGES FeCr**

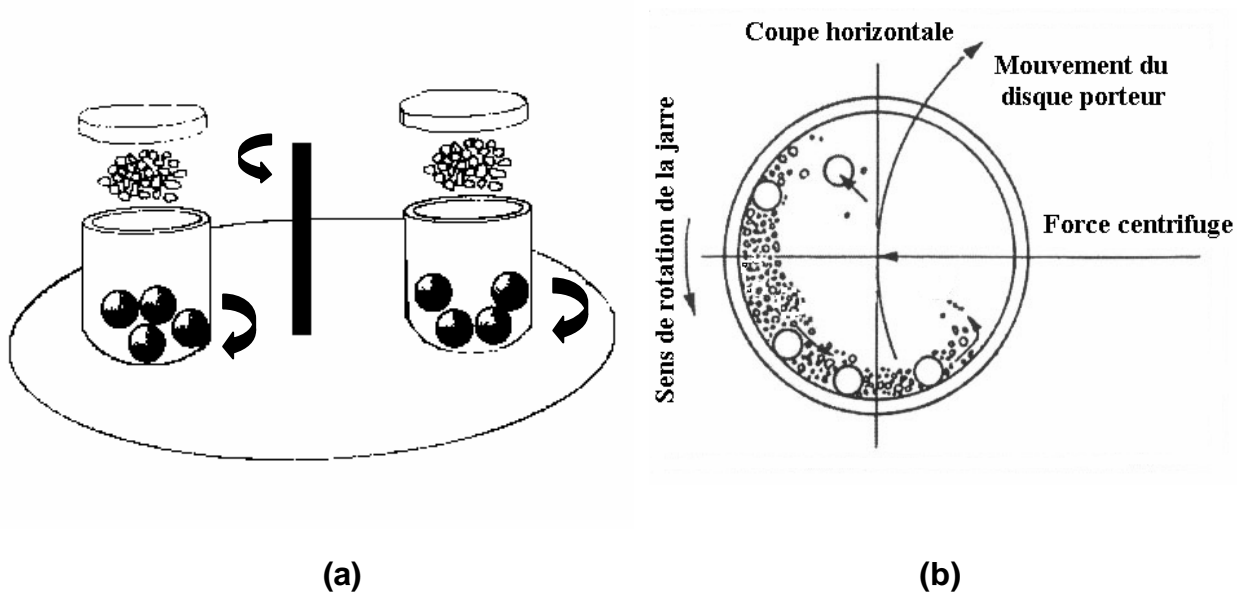
L'élaboration des mélanges  $Fe_{85}Cr_{15}$  et  $Fe_{80}Cr_{20}$  est réalisée, à partir de poudres élémentaires pures de Fe et de Cr (pureté de 99,9 %), dans un broyeur planétaire à haute énergie de type Fritsch pulvérisette P7, en utilisant des billes ( $n_{billes} = 5$ ,  $\varphi = 12$  mm) et deux jarres en acier au Cr.

La vitesse de rotation des jarres est de l'ordre de 750 tours par minute. Le rapport masse poudres sur masse billes est de 3/35, soit 3 g de poudre. Afin d'éviter l'oxydation des poudres, les jarres sont scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. L'étanchéité des jarres, lors du broyage, est assurée à l'aide d'un joint en téflon.

Comme les durées de broyage varient de 1 à 48 h, le broyage est interrompu après chaque heure pendant 30 mn afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres.

## **2.2- BROYEUR PLANETAIRE DE TYPE P7**

Le broyeur planétaire de type Fritsch Pulverisette P7 est conçu pour un broyage ultrafin des matériaux. Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau horizontal sur lequel sont disposées deux jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé (figure 2.1). La combinaison des deux mouvements de rotation entraîne 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 de la jarre.



**Figure 2.1** : Principe de fonctionnement du broyeur planétaire P7 (a) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).

## 2.3- TECHNIQUES DE CARACTERISATION

### 2.3.1- Microscope électronique à balayage

L'évolution morphologique des poudres obtenues, en fonction du temps de broyage, est étudiée par microscopie électronique à balayage (M.E.B). Les poudres sont disposées sur du scotch double face collé sur un support en aluminium.

### 2.3.2 - Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X a été utilisée pour suivre le mécanisme de formation des alliages (Fe,Cr) ainsi que l'évolution des paramètres cristallins et de la taille des grains en fonction du temps de broyage. Les diffractogrammes des poudres de  $Fe_{85}Cr_{15}$  et de  $Fe_{80}Cr_{20}$  ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à compteur tournant (D501 Siemens), en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 0,154056$  nm.

La taille moyenne des cristallites, est calculée à partir de la position et de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, en utilisant la formule de Scherrer [53] :

$$L = 0,91 \lambda / \Delta 2\theta \cos \theta$$

où  $\Delta 2\theta$ , est la largeur à mi-hauteur ;  $2\theta$ , la position angulaire du pic de diffraction et  $\lambda$ , la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

### **2.3.3 - Spectrométrie Mössbauer**

#### **2.3.3.1- Définition**

L'effet Mössbauer [54-63] définit une spectrométrie d'absorption résonante sans recul, par un noyau sonde, d'un rayonnement gamma ( $\gamma$ ) ayant une gamme d'énergie élargie par effet Doppler, permettant ainsi d'étudier les transitions nucléaires entre les différents niveaux d'énergie et de connaître l'état nucléaire de l'atome étudié. Grâce à son caractère non destructif, la spectrométrie Mössbauer apporte une contribution originale à la connaissance des caractéristiques magnétiques et structurales des matériaux. C'est une technique bien adaptée pour la caractérisation de poudres nanocristallines, car elle permet une analyse à la fois statistique et locale des grains dans lesquels une fraction importante des atomes est influencée par les joints de grains. La spectrométrie Mössbauer est limitée à certains isotopes dont le plus utilisé est le  $^{57}\text{Fe}$ .

#### **2.3.3.2- Interactions hyperfines**

La spectrométrie Mössbauer permet de visualiser la structure hyperfine des niveaux nucléaires, qui résulte des interactions électriques et magnétiques du noyau sonde avec son environnement électronique. Les quantités hyperfines mises en évidence sont : le déplacement isomérique (DI), la séparation quadripolaire (SQ), le champ hyperfin (B), la largeur de raie ( $\Delta E$ ) et l'intensité relative des raies.

### **2.3.3.2.1- Le déplacement isomérique**

L'interaction entre la charge nucléaire et le nuage électronique comporte un effet de taille qui se traduit par un déplacement des niveaux nucléaires (figure 2.2a). Ceci a pour effet de décaler la raie d'absorption définissant ainsi, le déplacement isomérique. Sa valeur est souvent donnée par rapport au centre du spectre du fer métallique à température ambiante, pris comme zéro de l'échelle des vitesses.

La mesure du déplacement isomérique renseigne sur l'état de valence de l'ion sonde, sur sa coordinence ainsi que sur la nature chimique des liaisons où est engagé l'atome de Fe.

### **2.3.3.2.2- La séparation quadripolaire**

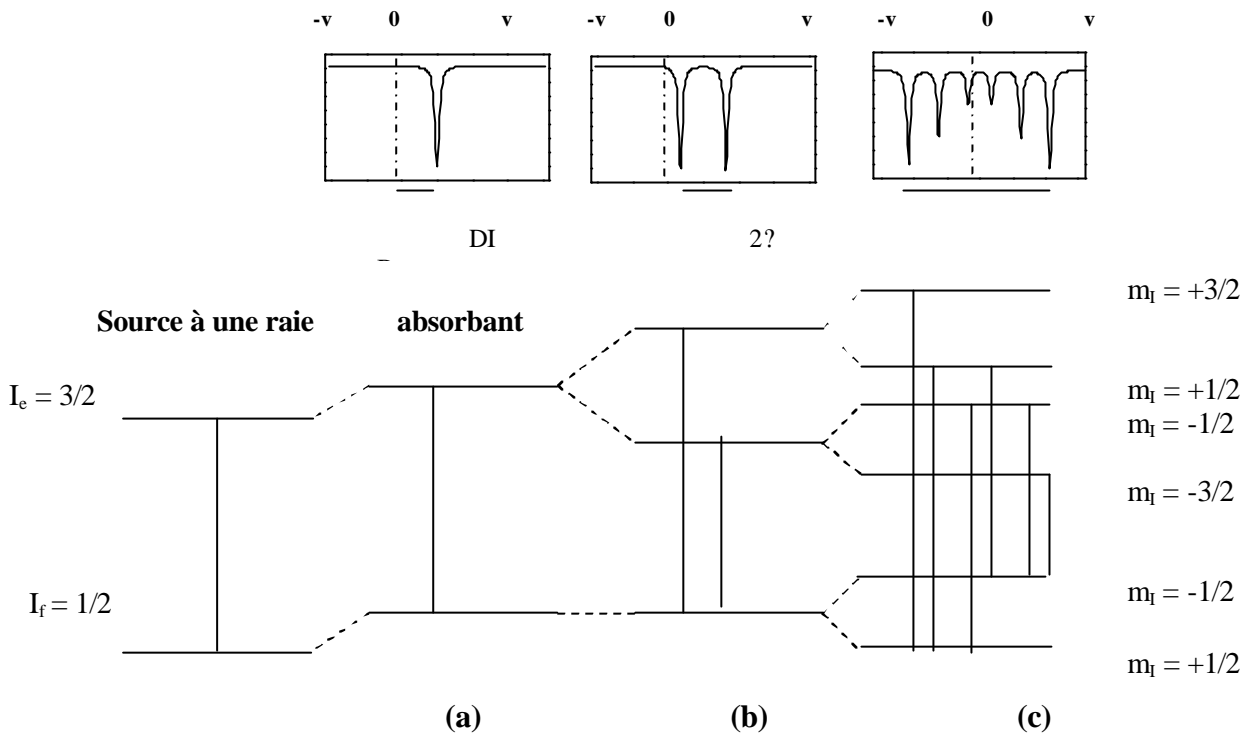
C'est un paramètre qui traduit la symétrie de la distribution de charge électronique autour du noyau, et est influencé par tout ce qui modifie le gradient de champ électrique local lié à cette symétrie. Pour une distribution de charges nucléaires non sphérique, l'apparition d'une interaction électrique quadripolaire entre le moment quadripolaire nucléaire et le gradient de champ électronique du noyau a pour conséquence de lever partiellement la dégénérescence des niveaux nucléaires. Pour l'isotope de  $^{57}\text{Fe}$ , l'état excité de spin  $I = 3/2$  s'éclate en deux sous-niveaux qui se traduit, dans le spectre Mössbauer, par un doublet séparé par une distance  $2\delta$ , appelée séparation quadripolaire (SQ), tandis que l'état fondamental n'est pas affecté (figure 2.2b).

La mesure de la séparation quadripolaire permet d'obtenir des informations sur la symétrie locale du site ainsi que sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome de Fe.

### **2.3.3.2-3- Le champ hyperfin**

L'interaction entre le moment magnétique nucléaire,  $\mu$ , et le champ magnétique,  $B$ , lève totalement la dégénérescence et scinde chaque niveau nucléaire de spin  $I$  en  $(2I+1)$  sous-niveaux différents et équidistants. Pour le  $^{57}\text{Fe}$ , en tenant compte de la règle de sélection ( $\Delta I = 0$  ou  $\pm 1$ ), le spectre Mössbauer comporte 6 raies correspondantes à 6 transitions possibles (figure 2.2c). Le spectre observé est un sextuplet ayant un champ hyperfin de 33 T, un déplacement

isomérique et une séparation quadripolaire nuls. Le champ hyperfin renseigne sur les changements de phases, l'ordre magnétique, l'effet de granulométrie etc.



**Figure 2.2 :** Structure hyperfine de l'effet Mössbauer dans le cas du <sup>57</sup>Fe.

**2.3.3.2.4- La largeur de raie**

Ce paramètre est lié à la durée de vie de l'état excité qui participe à la transition nucléaire. La forme de la raie renseigne sur le type d'environnements locaux, le désordre local et l'hétérogénéité.

**2.3.3.2.5- L'intensité relative des raies**

L'intensité relative des raies renseigne sur l'effet d'orientation des spins, l'analyse quantitative, le taux de transformation et la texture.

### **2.3.3.3- Enregistrement des spectres Mössbauer**

Les poudres de  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et de  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  ont été disposées dans des capsules en plexiglas avec une quantité correspondante à  $5 \text{ mg de Fe/cm}^2$  mélangées avec du nitrure de bore (BN) sec de façon à obtenir une répartition homogène.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante,  $T = 300 \text{ K}$ , en géométrie de transmission dans un spectromètre à accélération constante en utilisant une source de  $^{57}\text{Co}$  diffusée dans une matrice de Rhodium.

### **2.3.3.4- Méthode d'ajustement des spectres**

L'ajustement des spectres Mössbauer consiste à comparer le spectre expérimental à un spectre théorique en minimisant la différence par une méthode de moindre carré à l'aide du programme MOSFIT [64].

Pour des temps de broyage courts, les spectres Mössbauer ont été ajustés avec une distribution de champ hyperfin à profil libre où le déplacement isomérique et la séparation quadripolaire sont ajustées de manière commune et la largeur de raie est voisine de la largeur naturelle ( $\text{GA} = 0,19 \text{ mm/s}$ ). Cependant, pour des temps de broyage plus longs (au-delà de 12 h) où les spectres Mössbauer sont asymétriques (distribution d'environnement et de coordinence), la distribution de champ hyperfin est corrélée linéairement à une distribution de déplacement isomérique.

Tous les déplacements isomériques sont calculés par rapport au Fe métallique.

# **CHAPITRE 3**

## **Résultats expérimentaux et interprétations**

### 3.1- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Sous l'effet des chocs répétés, les poudres sont continuellement fracturées et soudées ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille des particules résulte de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage. Comme les poudres FeCr sont ductiles, les événements de soudures sont les plus prépondérants et les particules de poudres grossissent durant les premières heures de broyage.

La morphologie des poudres de départ est présentée sur la figure 3.1. Les poudres de Fe pur se présentent sous une forme irrégulière avec une distribution de la taille des particules, tandis que le Cr présente une taille de particules supérieure à celle du Fe pur et une forme différente.

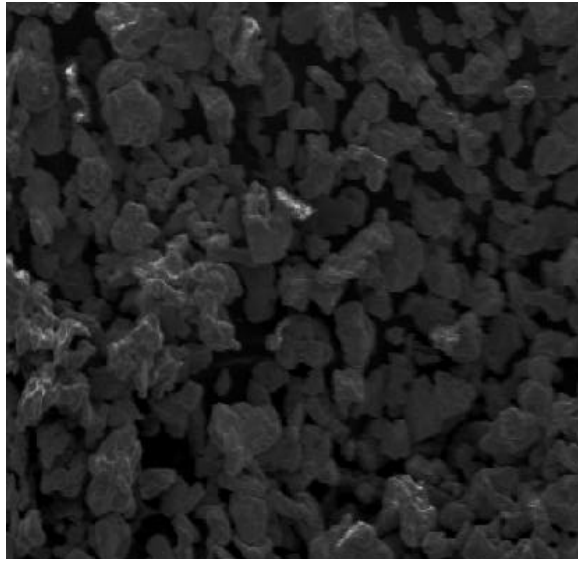
Les micrographies des poudres broyées pendant 1 h, 6 h, 12 h et 24 h pour le mélange Fe<sub>85</sub>Cr<sub>15</sub> (figure 3.2) et pendant 1 h, 6 h, 12 h, 24 h et 36 h pour le mélange Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> (figure 3.3) montrent clairement le changement progressif de la morphologie des particules de poudres en fonction du temps de broyage.

Après 1 h de broyage (figures 3.2a et 3.3a), les particules de poudres se présentent sous forme de plaquettes allongées de dimensions irrégulières, dues aux déformations induites par les chocs entre les billes. Ce comportement qui est caractéristique des mélanges de poudres ductiles-ductiles, correspond au stade initial de la mécanosynthèse tel qu'il a été défini par Gilman et al. [65]. En effet, durant ce stade les particules de poudres sont aplaties par déformation plastique, d'où un large domaine de distribution de la taille des particules.

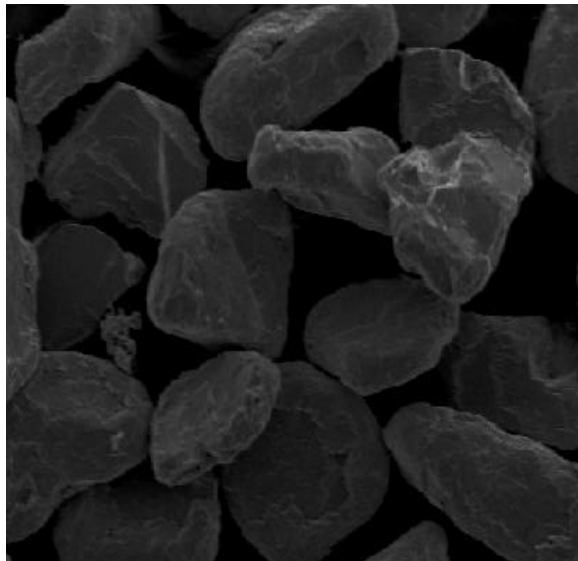
Après 6 h de broyage, (figures 3.2b et 3.3b), on observe un changement de la morphologie de poudres par rapport au stade initial et un affinement de la taille des particules. Ce dernier qui est important dans le cas du mélange Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> peut être attribué au fait que le phénomène de fracture est le plus dominant.

Après 12 h de broyage (figures 3.2c et 3.3c), la distribution de la taille des particules de poudres (petites et grosses) peut être liée au stade intermédiaire de la mécanosynthèse où les phénomènes de fractures et de ressoudages sont prépondérants.

A partir de 24 h de broyage (figures 3.2c et 3.3c), un affinement considérable de la taille de grains est observé pour les deux mélanges. La microstructure apparaît plus ou moins homogène à l'échelle macroscopique. Ainsi, le broyage prolongé (36 h) pour la poudre Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>, conduit à la formation d'agglomérat de fines particules.

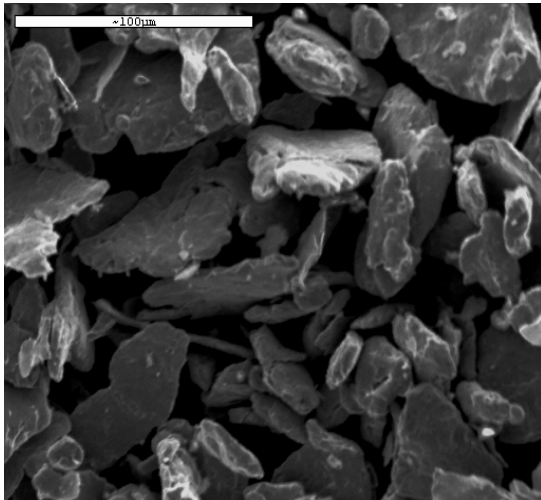


(a)

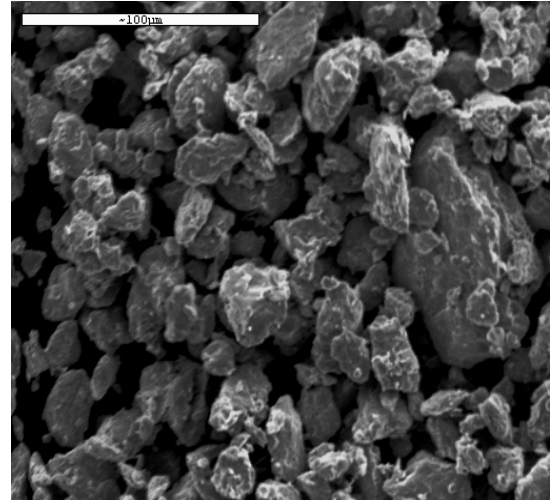


(b)

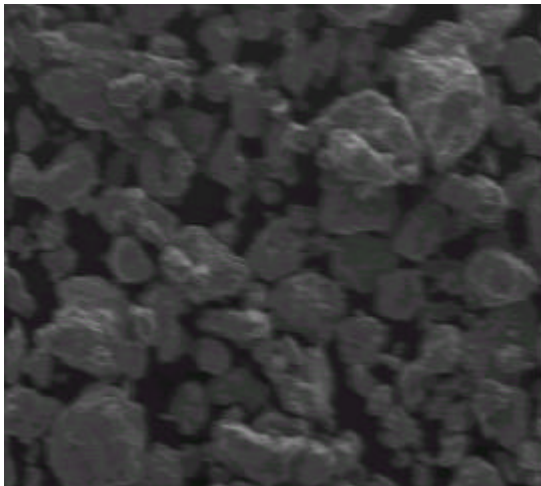
**Figure 3.1** : Morphologie des poudres pures : Fe (a) et Cr (b).  
(G= 200).



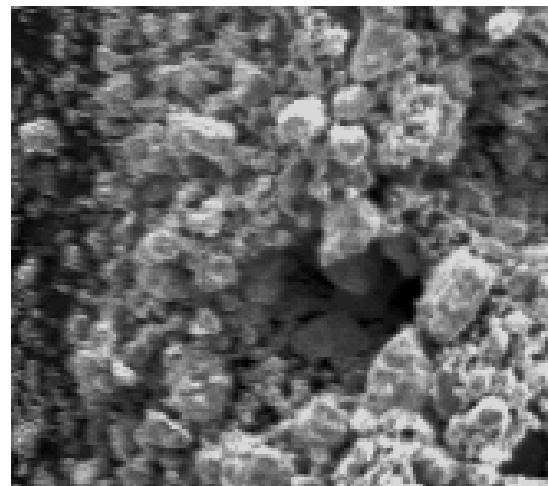
(a)



(b)

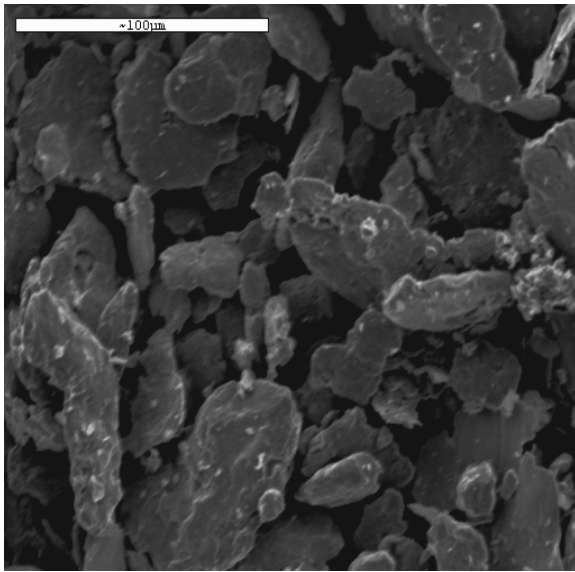


(c)

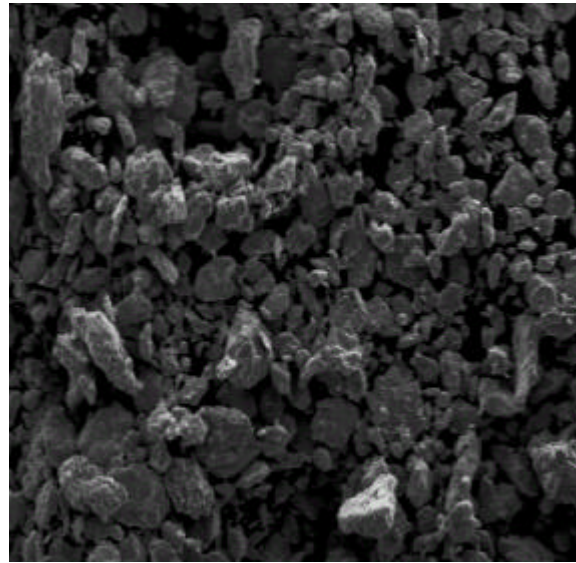


(d)

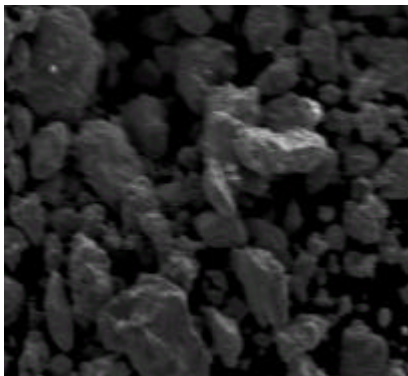
**Figure 3.2** : Morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  après différents temps de broyage: (a) 1h, (b) 6h, (c) 12h et (d) 24 h ( $G = 500$ ).



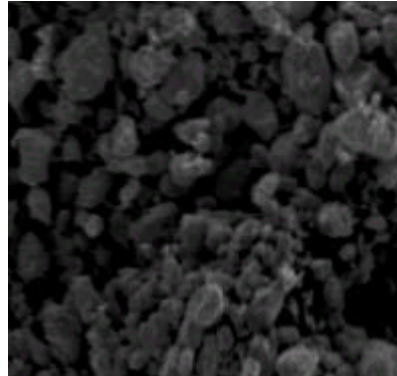
(a)



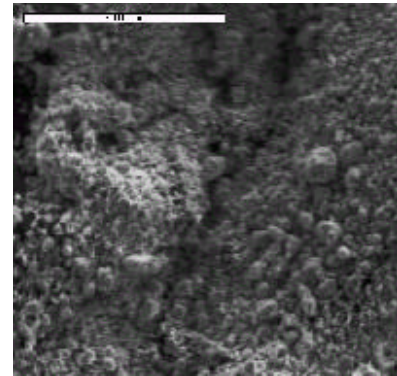
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figure 3.3** : Morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  après différents temps de broyage: (a)1h, (b) 6h, ( c) 12h, (d) 24 h et (e) 36h ( $G = 500$ ).

## **3.2- DIFFRACTION DE RAYONS X**

Le mélange des poudres de Fe et de Cr a été suivi par la diffraction des rayons X en fonction du temps de broyage comme le montrent les figures 3.4 et 3.5 pour les composés  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  respectivement.

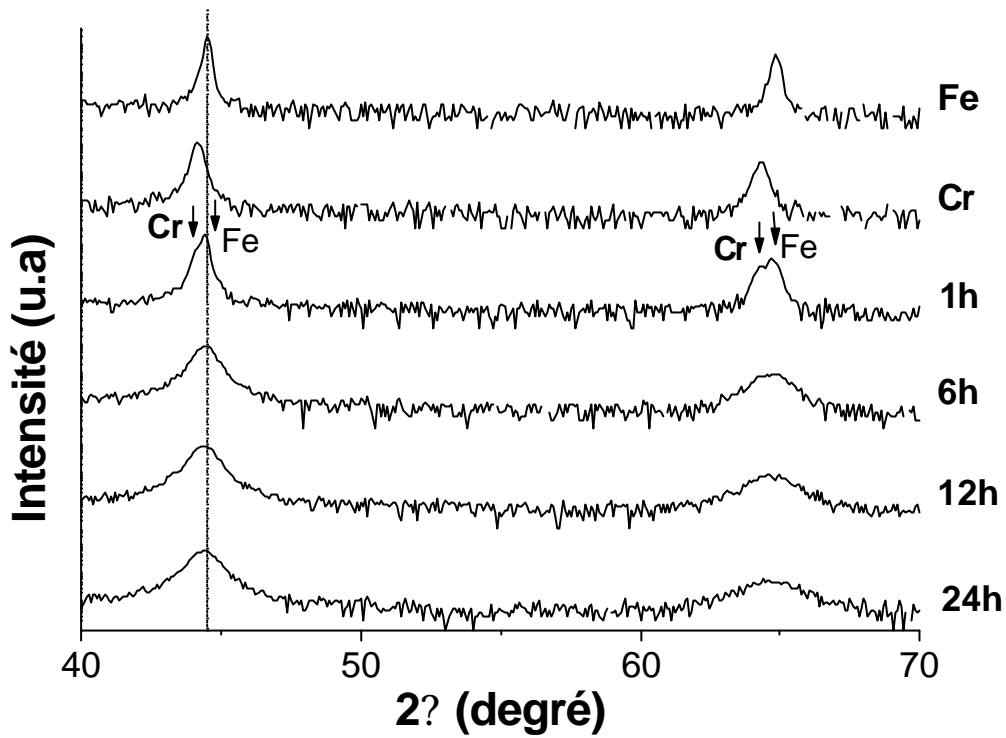
L'existence, après 1 h de broyage, des pics de diffraction du Fe et du Cr de structure cubique centrée (c.c) montre qu'aucune réaction n'a eu lieu à ce stade entre les deux éléments de poudres. Toutefois, le léger décalage de la position des pics de diffraction ainsi que leur faible élargissement peuvent être liés aux déformations induites lors du broyage. Ceci est en accord avec les observations faites au MEB.

La disparition totale des pics des éléments purs du Fe et du Cr après 6 h de broyage, conduit à la formation d'une solution solide (Fe,Cr) de structure cubique centrée. En effet, la position du pic le plus intense,  $2\theta = 44,39^\circ$ , montrée sur la figure 3.6 ne change pas lors de broyages prolongés (12 h et 24 h) pour le composé  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ . Cependant pour le composé  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ , il est observé un léger déplacement vers la droite (grandes valeurs de  $2\theta$ ) au-delà de 24 h de broyage. Ceci peut être attribué aux microcontraintes introduites lors du broyage.

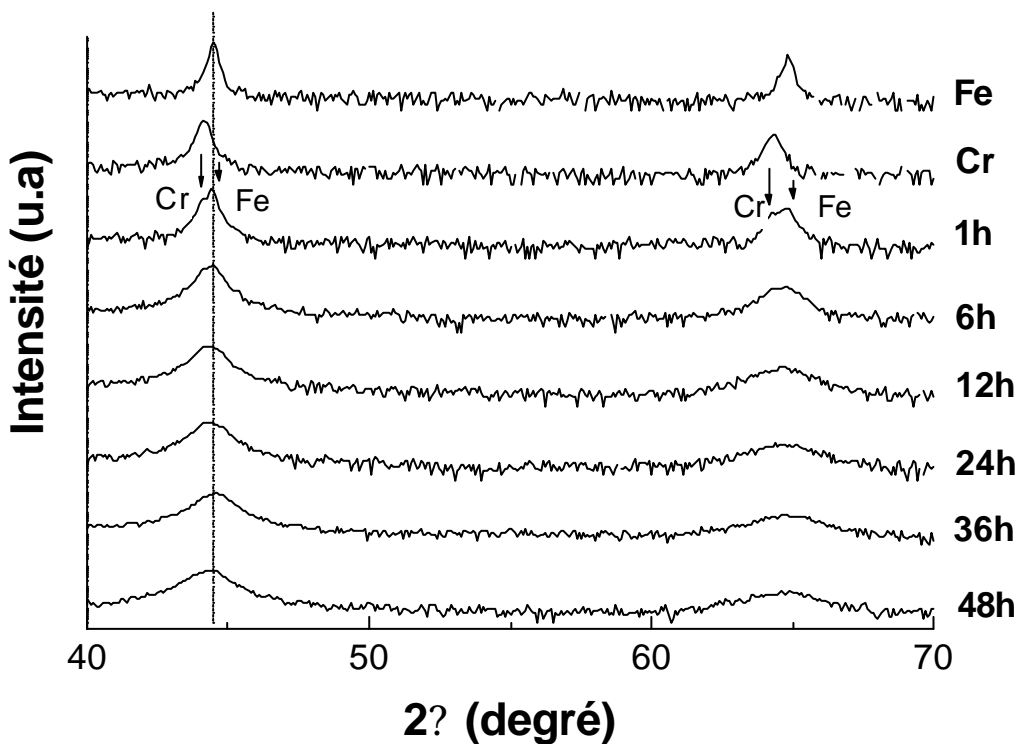
La diminution de l'intensité des pics de diffraction et leur élargissement, en fonction du temps de broyage, peuvent être attribués aux effets conjugués de la diminution de la taille des grains et de l'existence des déformations créées lors du broyage à cause des processus de morcellement et de soudage successifs subis par les particules de poudres lors des chocs répétés bille-bille et bille-paroi.

### **3.2.1- Taille des grains**

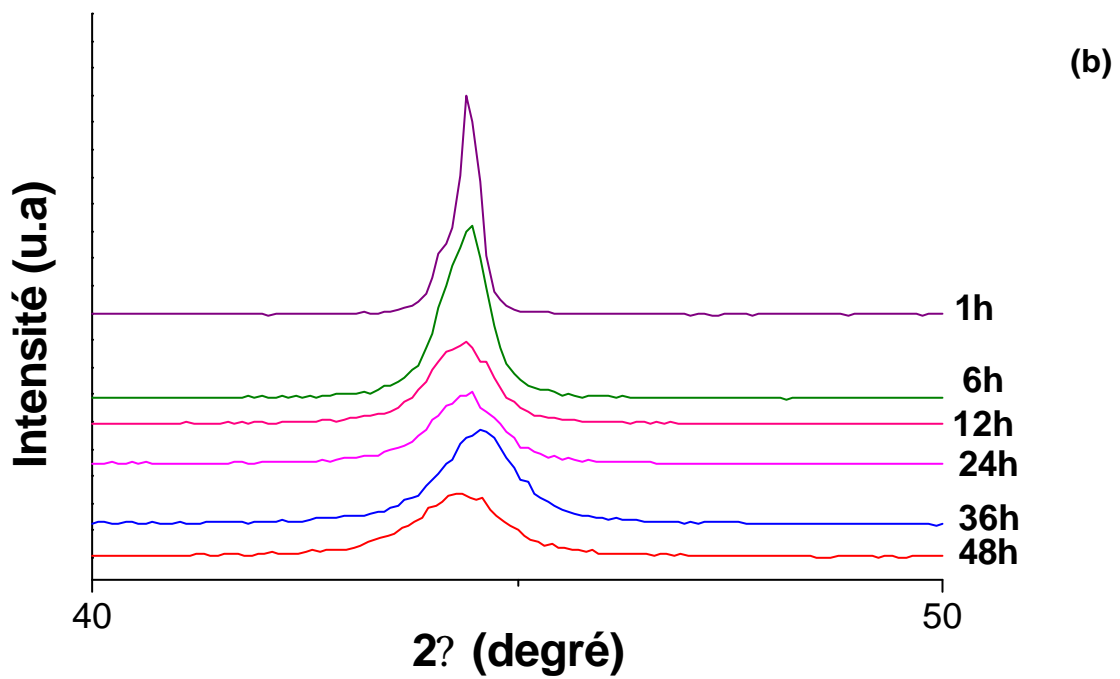
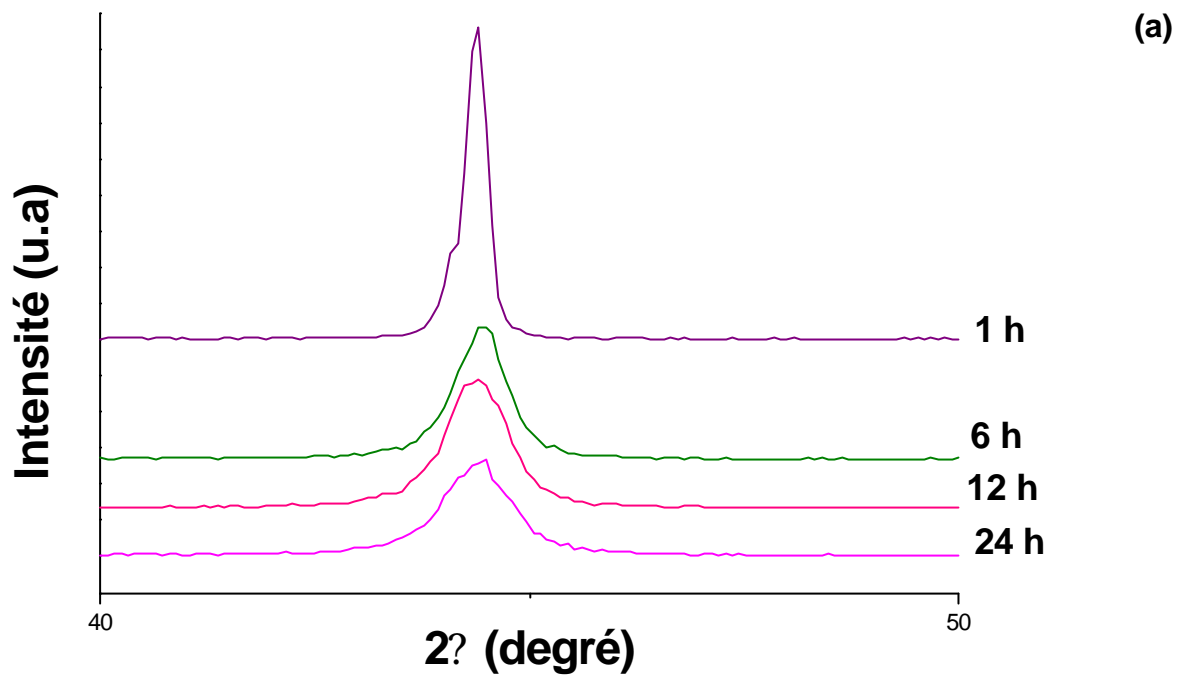
La diffraction de rayons X est une méthode largement utilisée pour la détermination de la taille des grains des poudres obtenues par mécanosynthèse.



**Figure 3.4 :** Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  en fonction du temps de broyage.



**Figure 3.5 :** Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  en fonction du temps de broyage.

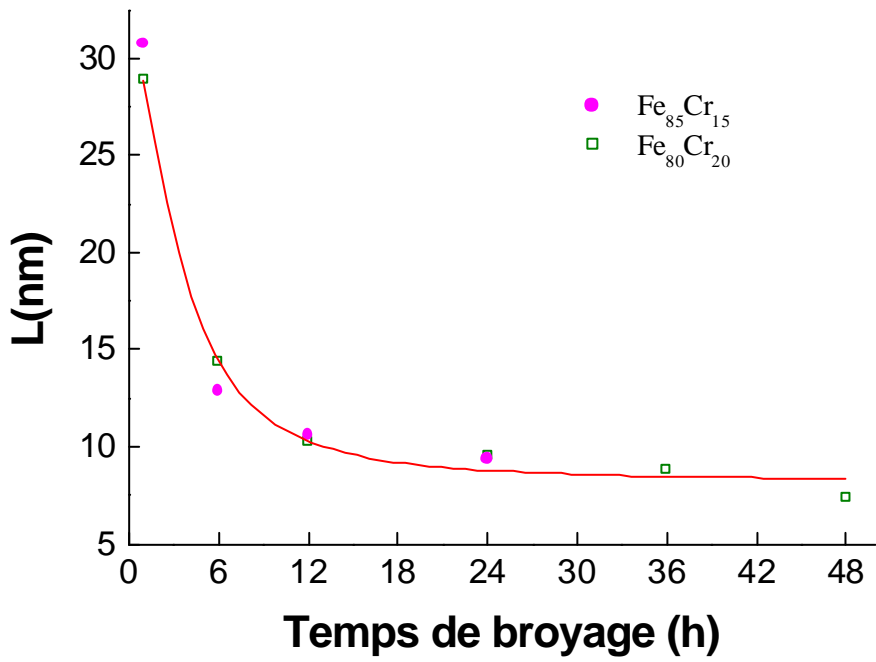


**Figure 3.6 :** Evolution du pic de diffraction le plus intense en fonction du temps de broyage pour les mélanges Fe<sub>85</sub>Cr<sub>15</sub> (a) et Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> (b).

La détermination de la taille des cristallites est basée sur le concept de l'élargissement des pics de diffraction dû à la réduction de la taille des grains, aux défauts et aux microcontraintes à l'intérieur des domaines de diffraction. L'utilisation de la loi de Scherrer ne prend en compte que la contribution liée à la réduction de la taille des grains.

La figure 3.7 montre l'évolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage pour le  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et le  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ . Il est observé que la taille des grains diminue fortement jusqu'à 12 h de broyage pour les deux mélanges. Au-delà de 12 h, la taille des grains reste presque constante et atteint une valeur de l'ordre de 9 nm pour les deux compositions après 24 h de broyage. Cette valeur est comparable à celle trouvée pour le fer pur qui est de l'ordre de 10 nm après un temps de broyage de 30 h [10].

Après 48 h de broyage du mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ , la taille des grains diminue jusqu'à 7nm. Ce résultat est en accord avec le fait que pour un temps de broyage donné, la taille des grains décroît avec la teneur en Cr. En effet, pour les alliages contenant 40 % Cr, la taille des grains obtenue est de l'ordre de 5 nm, après un temps de broyage de 30 h [10,11].



**Figure 3.7** : Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage pour les mélanges  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ .

### 3.2.2- Paramètre cristallin

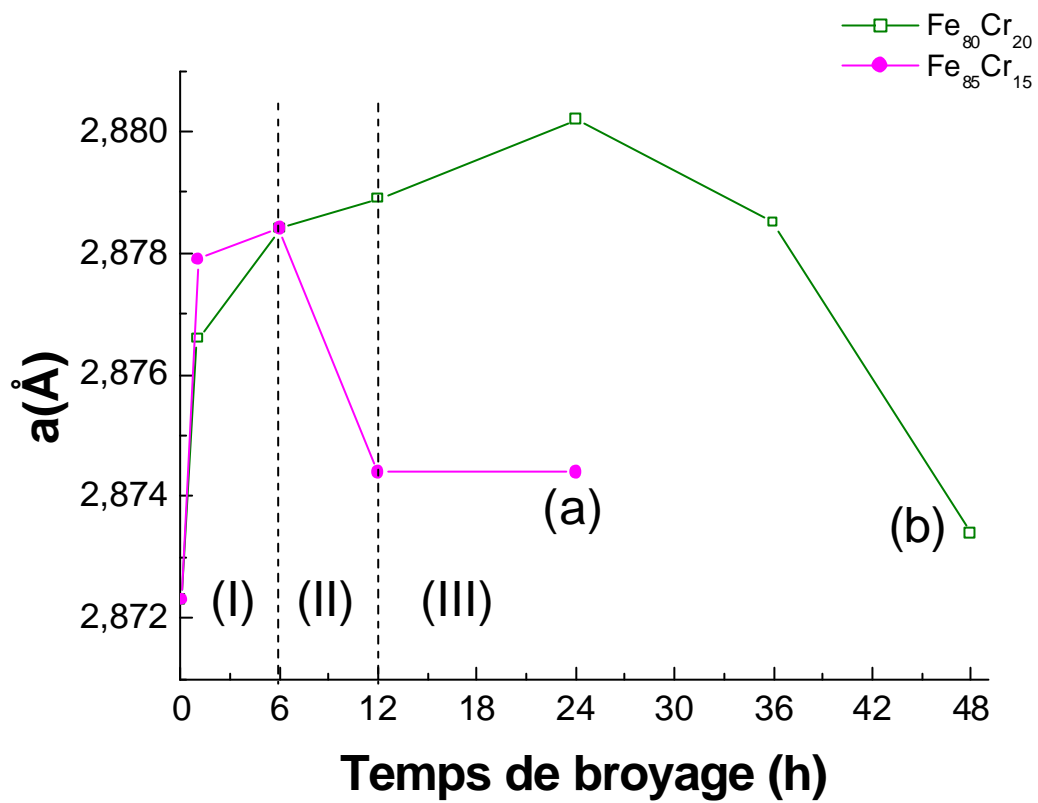
L'évolution du paramètre cristallin moyen en fonction du temps de broyage permet de suivre l'inter diffusion des éléments de poudres cobroyées et par conséquent la formation des alliages  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  par mécanosynthèse.

Pour le mélange  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$ , la variation du paramètre cristallin moyen en fonction du temps de broyage peut être divisée en trois étapes (figure 3.8(a)). Une augmentation jusqu'à 6 h de broyage, suivie d'une diminution et ensuite un palier au delà de 12 h de broyage.

Au cours de la première étape où les phénomènes de fracture et de soudage sont dominants, l'augmentation du paramètre cristallin peut être due aux déformations induites lors du broyage. La diminution du paramètre cristallin entre 6 h et 12 h de broyage peut être attribuée à la déformation et/ou à l'inter diffusion du Fe et du Cr. Au-delà de 12 h de broyage, ce paramètre reste constant et atteint une valeur de l'ordre de 2,8744 Å, caractéristique d'une solution solide du Cr dans le Fe de structure cubique centrée.

Pour le mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ , l'augmentation du paramètre cristallin (figure 3.8 (b)) peut être attribuée à la déformation et/ou à l'inter diffusion des éléments du Fe et du Cr. Ce résultat est comparable à celui observé lors de l'étude de l'évolution du paramètre cristallin du Fe en fonction de la concentration en Cr [66], ainsi que celui du Fe pur broyé sous atmosphère d'argon [67]. Ce dernier augmente jusqu'à 40 h de broyage puis diminue pour des temps de broyage plus longs.

Au-delà de 24 h de broyage, la diminution du paramètre cristallin peut être liée à la formation d'une structure affinée suite au désordre structural introduit pour des temps de broyage prolongés et/ou à la démixtion de la solution solide (Fe,Cr) de structure cubique centrée.



**Figure 3.8 :** Evolution du paramètre cristallin en fonction du temps de broyage pour les deux mélanges :

- $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  (a).
- $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  (b).

## 3.3-SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

### 3.3.1 - Mélange $Fe_{85}Cr_{15}$

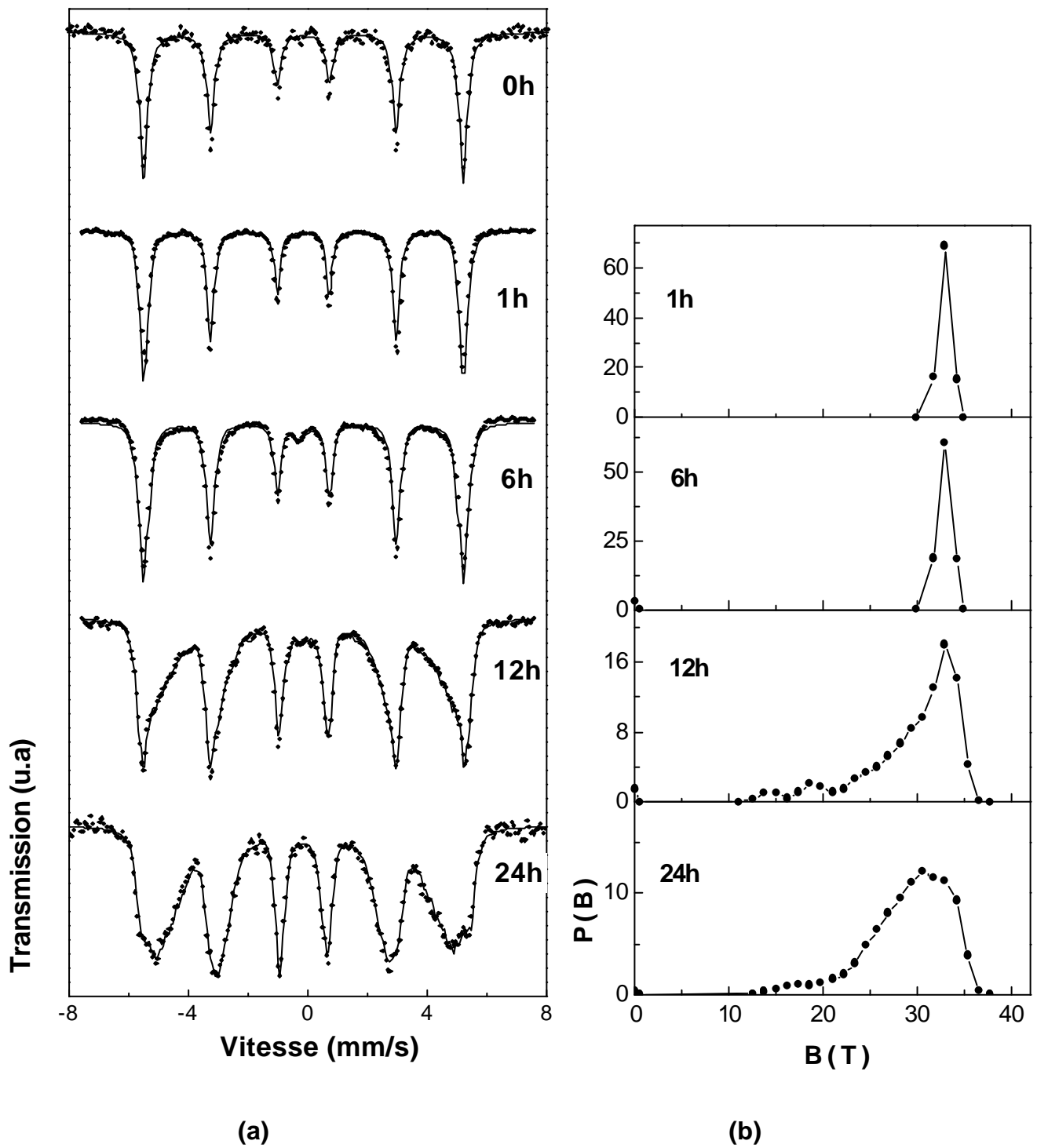
L'évolution des spectres Mössbauer et des distributions de champ hyperfin,  $P(B)$ , correspondantes en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure 3.9.

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 1 h est un sextuplet comparable à celui du fer pur. L'ajustement de ce spectre révèle l'existence de trois composantes ayant des déplacements isomériques et des séparations quadripolaires nuls et des champs hyperfins égaux à 31,8, 33 et 34,2 Tesla. Les composantes de champs hyperfins  $B_1 = 31,8T$  et  $B_3 = 34,2T$  peuvent être attribuées au désordre structural et/ou aux déformations induites par le broyage au premier stade.

Après 6 h de broyage, le spectre Mössbauer est formé d'un sextuplet à raies légèrement élargies et d'un singulet de déplacement isomérique  $DI = -0,116$  mm/s et dont l'intensité diminue avec l'augmentation du temps de broyage et atteint 0,34 % de l'aire totale du spectre après 24 h de broyage. Ce pic central est lié à un environnement riche en Cr sachant que dans le système FeCr, les alliages contenant plus de 70 %at. Cr sont paramagnétiques à température ambiante.

L'inter diffusion des éléments du Fe et du Cr après 12 h de broyage, est caractérisée par l'élargissement des raies externes (1 et 6) et l'existence de satellites moins résolus. Ces derniers peuvent être attribués à des environnements où le Fe est entouré de 0, 1, 2 et 3 atomes de Cr comme premiers et/ou seconds plus proches voisins. En effet, la présence d'un atome de Cr au voisinage de l'atome de Fe diminue le champ hyperfin de 3 et 2T s'il est premier ou second plus proche voisin respectivement [68].

Au-delà de 12 h, le spectre Mössbauer est un sextuplet à raies élargies, caractéristique d'un désordre structural lié à la formation d'un alliage de composition proche de celle de départ. Ce spectre est comparable à celui du mélange  $Fe_{80}Cr_{20}$  élaboré dans des conditions de broyage différentes [10,11].



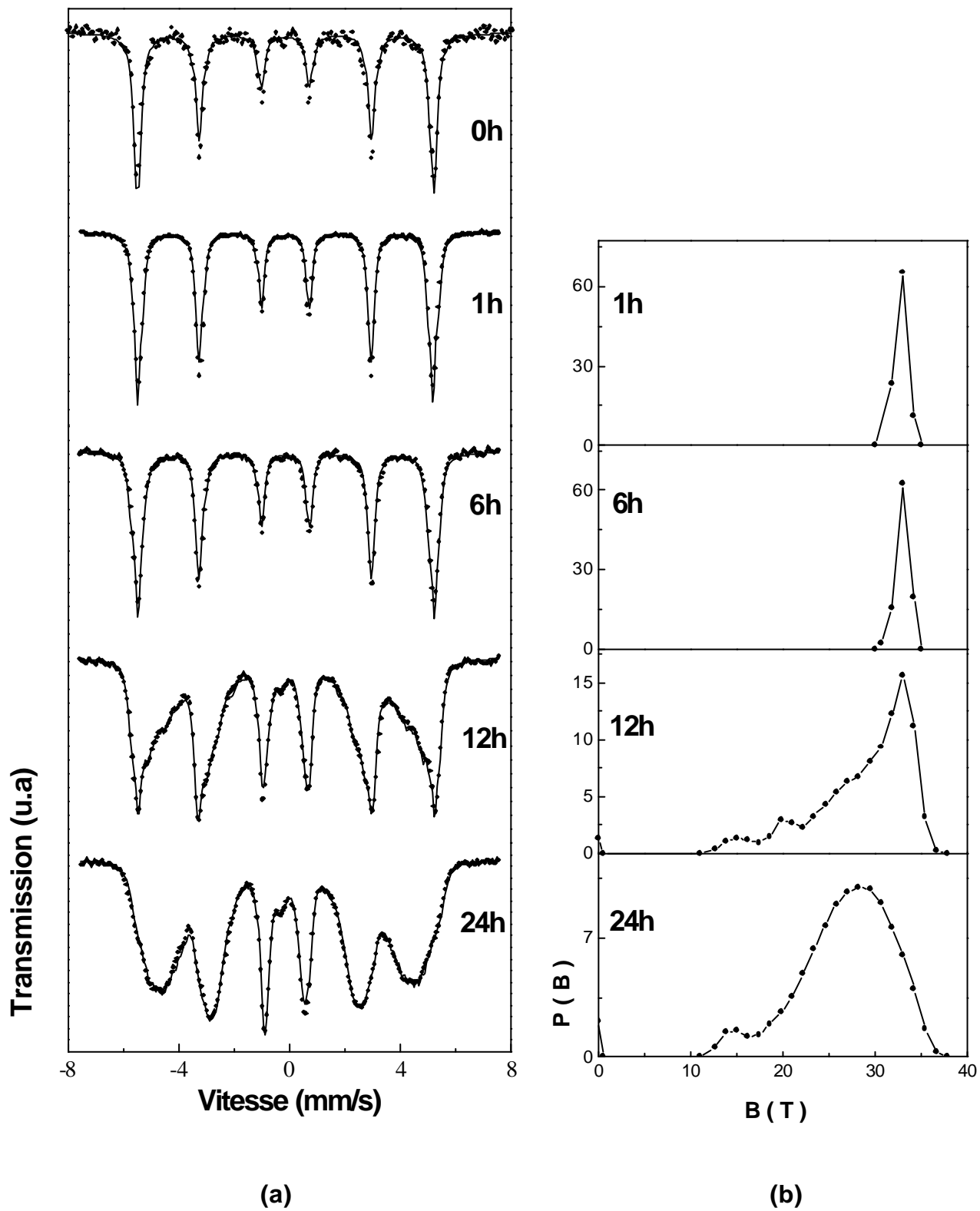
**Figure 3.9** : Spectres Mössbauer pris à  $T=300\text{ K}$  (a), et distributions de champ hyperfin,  $P(B)$ , associées pour le mélange  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  broyé pendant différent temps de broyage (b).

Le processus de formation de l'alliage  $Fe_{85}Cr_{15}$  peut être suivi également par l'évolution de la distribution de champ hyperfin,  $P(B)$ , en fonction du temps de broyage. En effet, l'élargissement de la distribution de champ hyperfin et son déplacement vers les bas champs au-delà de 6 h de broyage, sont liés à l'inter diffusion des éléments du Fe et du Cr et par conséquent, à la présence de plusieurs types d'environnements où les atomes de Fe sont largement et diversement substitués par les atomes de Cr. Après 24 h de broyage, la distribution du champ hyperfin est de type binomiale caractéristique d'une solution solide désordonnée (Fe,Cr) de composition proche de celle de départ et est formée de deux zones. La première est centrée sur un champ hyperfin de l'ordre de 30,43T et l'autre sur un champ de 17,47T.

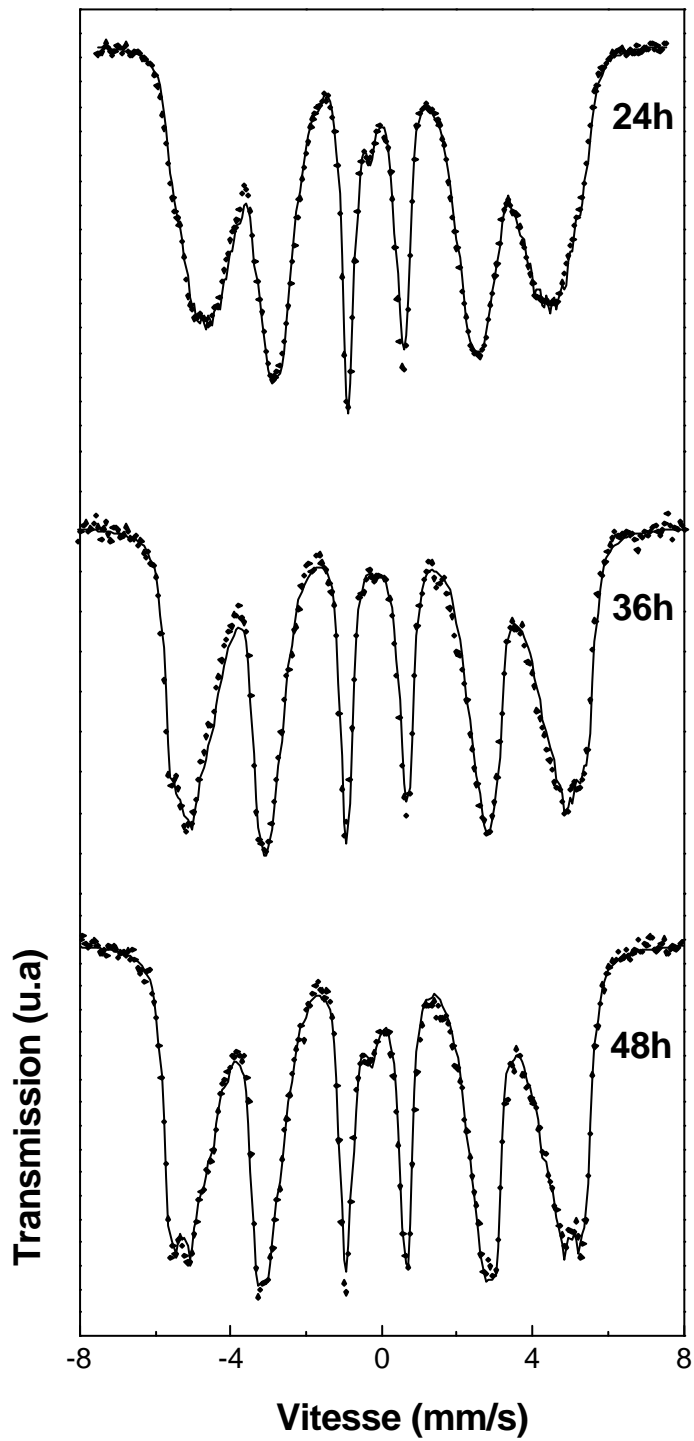
### **3.3.1 - Mélange $Fe_{80}Cr_{20}$**

Le spectre Mössbauer de la poudre  $Fe_{80}Cr_{20}$  broyée pendant 1 h et 6 h est un sextuplet à raies faiblement élargies avec l'apparition d'un épaulement sur les raies extrêmes (figure 3.10). Après 12 h de broyage, l'apparition de satellites plus ou moins résolus sur le spectre Mössbauer de champs hyperfins  $B_1 = 31,84$  T,  $B_2 = 27,62$  T et  $B_3 = 25,31$  T, est liée à l'existence de plusieurs types d'environnements. La présence d'un pic paramagnétique de déplacement isomérique  $-0,106$  mm/s est caractéristique de la phase  $\gamma'$  riche en Cr et signifie que 1,28 % environ des atomes de Fe ont diffusé dans la matrice du Cr. L'augmentation du désordre atomique, après 24 h de broyage, conduit à la formation d'une solution solide de structure cubique centrée et de composition proche de celle du mélange initial.

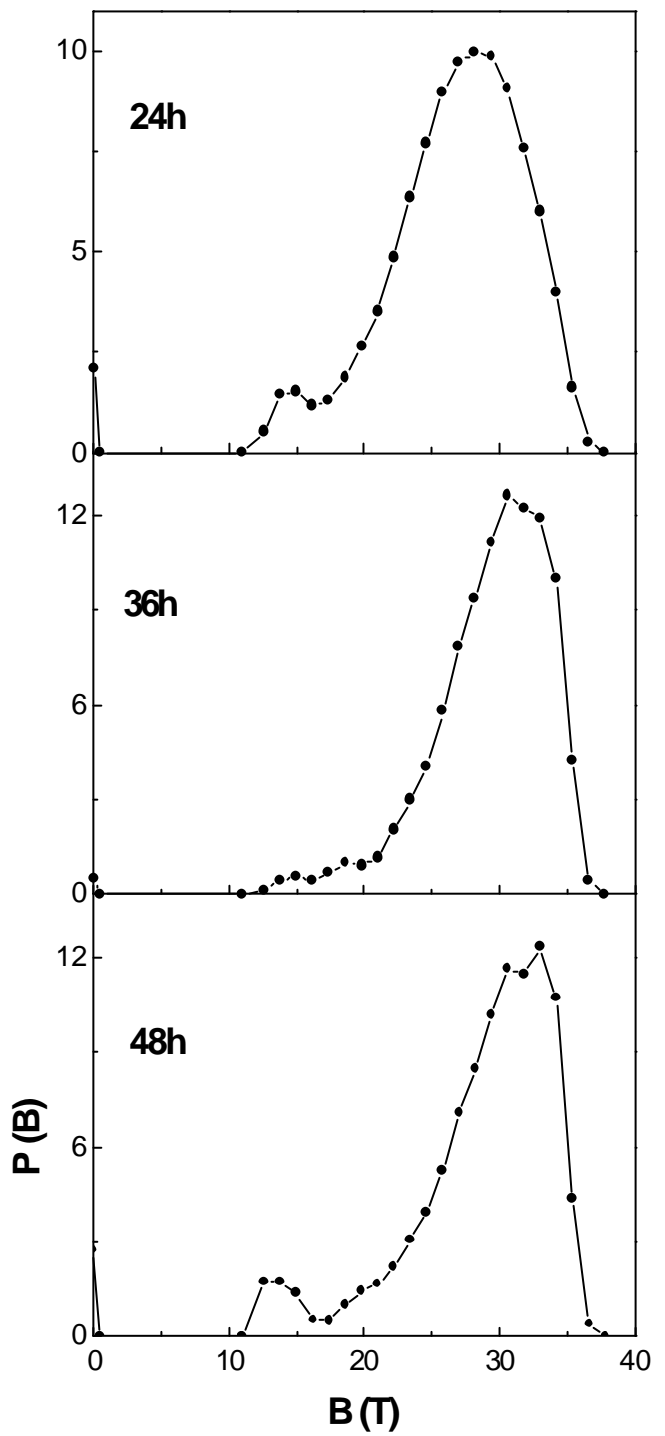
Au-delà de 36 h de broyage, le déplacement des raies externes (1 et 6) vers les grandes vitesses et l'augmentation remarquable du champ hyperfin moyen,  $\langle B \rangle$ , peuvent être attribués au phénomène de démixtion de la solution solide (figure 3.11a). Cette démixtion peut être due soit à l'augmentation de la température locale à l'intérieur des jarres et/ou à l'augmentation du désordre structural induit lors de broyages prolongés. Ceci est confirmé par l'évolution et le déplacement de la distribution de champ hyperfin en fonction du temps de broyage (figure 3.11b). Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Lemoine et al. [10,11] et par Koyano et al pour un mélange de même composition mais avec des conditions de broyage différentes, où ils ont obtenu un état stationnaire même pour des temps de broyage longs [46].



**Figure 3.10** : Spectres Mössbauer pris à  $T=300$  K (a), et distributions de champ hyperfin,  $P(B)$ , associées pour le mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  broyé pendant 1h, 6h, 12h et 24h (b)



(a)



(b)

**Figure 3.11** : Spectres Mössbauer pris à  $T=300$  K (a), et distributions de champ hyperfin,  $P(B)$ , associées pour le mélange  $Fe_{80}Cr_{20}$  broyé pendant 24h, 36h et 48h (b).

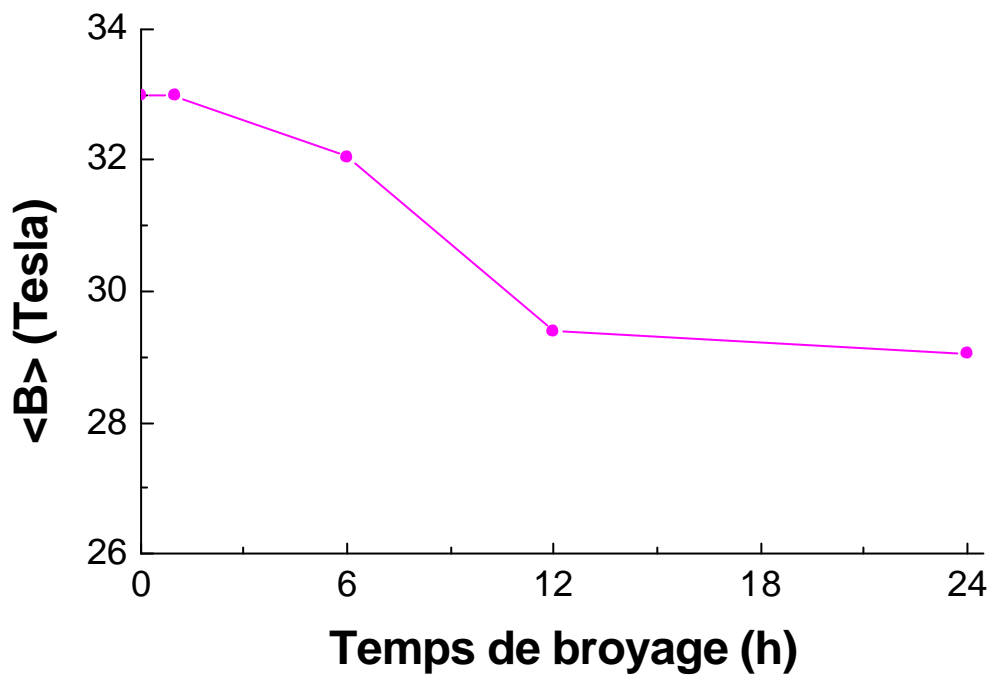
La déconvolution de la distribution du champ hyperfin, du composé  $Fe_{80}Cr_{20}$  broyé pendant 48 h, par des lorentziennes confirme l'existence de deux types d'environnements : un environnement (Fe,Cr) riche en Fe formé de trois sites centrés sur les champs hyperfins  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$ , et un environnement (Fe,Cr) riche en Cr centré sur le champ hyperfin  $B_4$ . Ainsi,

- ? Le champ hyperfin  $B_1 = 33,52T$ , est caractéristique d'un environnement (Fe,Cr) riche en Fe où l'atome de Fe n'est entouré que par des atomes de Fe sur les deux premières sphères de coordination.
- ? Le champ hyperfin  $B_2 = 30,57T$ , peut être attribué à un environnement riche en Fe, où l'atome de Fe n'est entouré d'au plus que d'un atome de Cr second ou premier proche voisin.
- ? Le champ hyperfin  $B_3 = 26,77T$ , peut être lié à un environnement riche en Fe, où l'atome de Fe est entouré de 2 à 3 atomes de Cr comme premiers et seconds plus proches voisins.
- ? Le champ hyperfin  $B_4 = 11,95T$ , est caractéristique d'un environnement riche en Cr, où l'atome de Fe est entouré par environ 8 atomes de Cr premiers et seconds plus proches voisins.

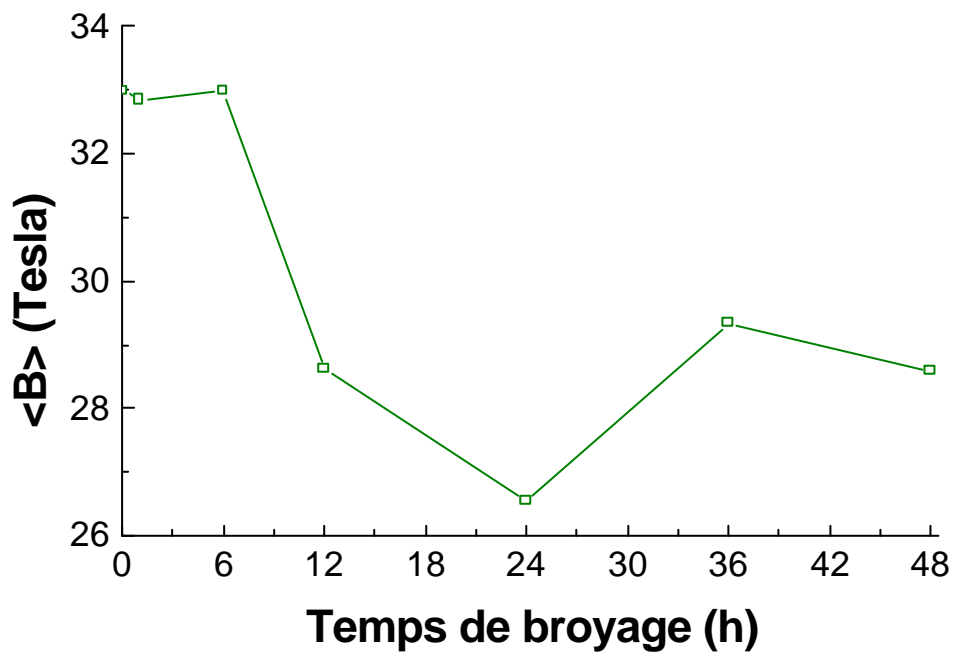
### **3.4- EVOLUTION DU CHAMP HYPERFIN MOYEN**

L'évolution du champ hyperfin moyen en fonction du temps de broyage peut renseigner sur l'état d'avancement et la cinétique de formation de l'alliage.

Pour le mélange  $Fe_{85}Cr_{15}$ , la diminution progressive du champ hyperfin moyen,  $\langle B \rangle$ , (Figure 3.12.a) jusqu'à 12 h de broyage est liée à la diffusion des atomes de Cr dans la matrice de Fe sachant que la présence d'atomes Cr dans le voisinage du Fe diminue le champ hyperfin. Le palier à 29T observé au-delà de 12 h de broyage, peut être attribué à la formation d'un alliage FeCr de composition proche de  $Fe_{85}Cr_{15}$ . Cependant, pour le mélange  $Fe_{80}Cr_{20}$ , le champ hyperfin moyen présente un palier à 33T jusqu'à 6 h de broyage (figure 3.12.b), montrant que le processus de mélange est lent durant les premières heures de broyage.



(a)



(b)

**Figure 3.12 :** Evolution du champ hyperfin moyen en fonction du temps de broyage pour les deux mélanges  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  (a) et  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  (b).

Au-delà de 6 h de broyage, la diminution rapide est liée à la diffusion du Cr dans la matrice du Fe et par conséquent la formation d'un alliage ayant, après 24 h de broyage, un champ hyperfin moyen de 26,5T comparable à celui obtenu dans les alliages (Fe,Cr) élaborés par des méthodes conventionnelles [69].

L'augmentation du champ hyperfin moyen,  $\langle B \rangle$ , du mélange broyé pendant 36 h corrélée au déplacement de la distribution du champ hyperfin vers les grandes valeurs de B, peuvent être liés à l'appauvrissement de la matrice en Cr. En effet, la valeur du champ hyperfin de l'ordre de 29,48T est comparable à celle obtenue lors du traitement thermique de l'alliage Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> à 540°C pendant 410 h [70]. Après 48 h de broyage, la diminution du champ hyperfin moyen peut être liée à l'augmentation de la proportion de l'environnement très riche en Cr (2,74 %).

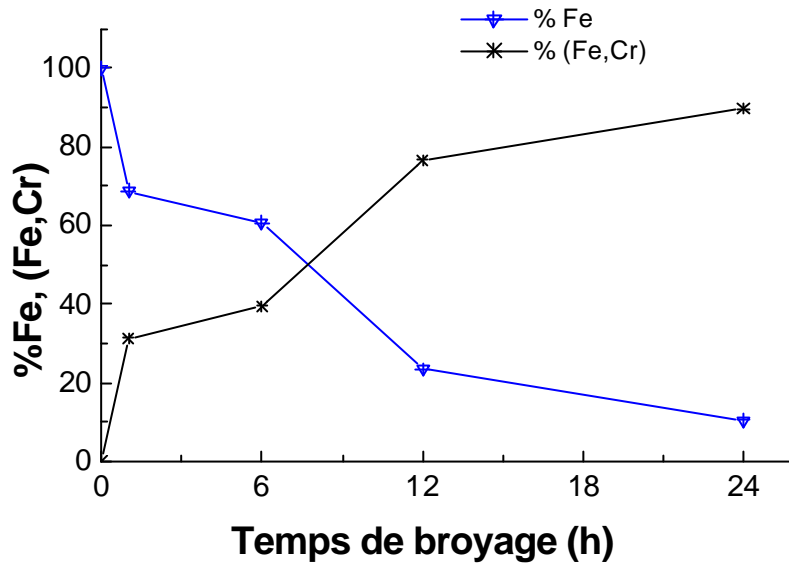
La différence relative à la variation du champ hyperfin moyen au début de broyage pour les deux mélanges peut être liée à la composition du mélange et à l'énergie d'activation pour la diffusion des éléments du Fe dans le Cr. En effet, la diffusion du Cr dans le Fe est plus rapide que celle du Fe dans le Cr [47].

### 3.5- PROPORTIONS RELATIVES

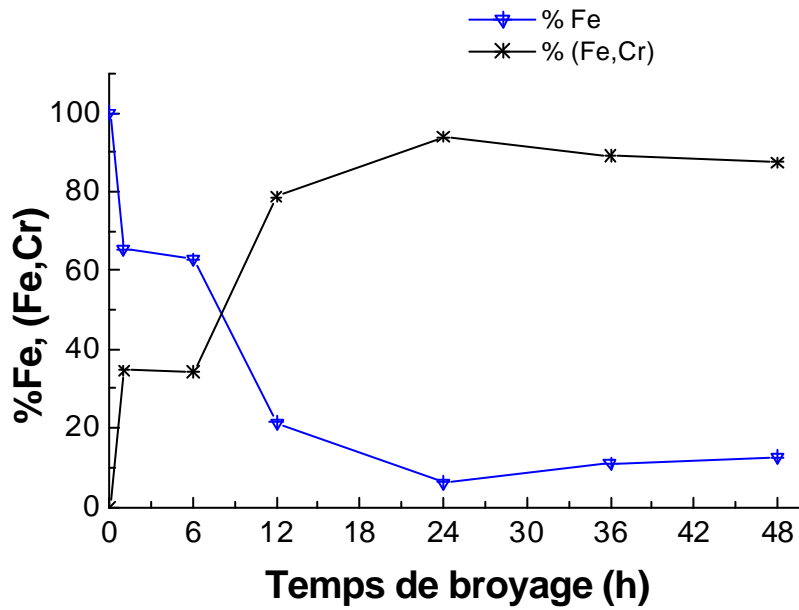
Durant le processus de broyage, la déformation plastique accélère la diffusion atomique à l'interface et réduit la différence de composition le long de l'interface. Comme la cinétique d'inter diffusion de mélange dépend de la déformation mécanique, elle est donc fonction des conditions de broyage, à savoir les vitesses de rotation des jarres et des mouvements des billes qui peuvent être étudiées en terme de transfert d'énergie à la poudre.

L'évolution des proportions relatives du Fe dans la matrice et dans la phase (Fe,Cr), en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure 3.13, pour les composés Fe<sub>85</sub>Cr<sub>15</sub> et Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>.

(a)



(b)



**Figure 3.13 :** Evolution des pourcentages du Fe et du (Fe,Cr) en fonction du temps de broyage (a)  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et (b)  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ .

Au bout d'une heure (1 h) de broyage, 31,24 % Fe pour le mélange Fe<sub>85</sub>Cr<sub>15</sub> environ ont réagi avec le Cr, ce qui explique l'apparition des deux composantes situées de part et d'autre de celle du Fe ? sur les courbes de la distribution du champ hyperfin. Entre 1 h et 6 h de broyage peu de Fe ont réagi avec le Cr. En effet, le spectre Mössbauer est presque identique à celui d'une heure de broyage à l'exception du pic paramagnétique. Au-delà de 6 h de broyage, l'augmentation de la proportion du mélange FeCr se fait au dépend de celle du Fe, ce qui explique l'évolution des spectres Mössbauer et l'apparition de plusieurs environnements où les atomes de Fe sont largement et diversement substitués par les atomes de Cr.

Pour le mélange Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>, l'évolution des proportions relatives du Fe et du (Fe,Cr) montre l'existence d'un palier pour les premiers temps de broyage (1 h et 6 h). Après 6 h de broyage, le pourcentage du Fe diminue rapidement, car plus les poudres sont fines plus la fraction des joints de grains est augmentée et plus la diffusion du Cr est accélérée. Au-delà de 24 h de broyage, l'augmentation légère du pourcentage du Fe peut être attribuée à la ségrégation du Cr dans la matrice.

La différence observée durant les premiers temps de broyage pour les deux composés, est probablement liée à la concentration en Cr.

### 3.6- CONCENTRATION DES POUDRES

Le pourcentage du Cr mélangé au Fe, en fonction du temps de broyage, peut être calculé à partir des champs hyperfins moyens pour les alliages FeCr et est donné par la relation suivante [71] :

$$\langle B \rangle = 33,01 - 29,61 c \quad (3.3)$$

où c est la concentration en Cr.

Pour le mélange Fe<sub>85</sub>Cr<sub>15</sub>, la concentration en Cr dans la matrice du Fe augmente avec le temps de broyage et tend vers une valeur de l'ordre de 13,5 environ. L'alliage formé, Fe<sub>86,5</sub>Cr<sub>13,5</sub>, a une composition proche de celle de départ. La diminution du pourcentage en Cr peut être due à la perte en masse de la poudre durant le broyage. Cependant, pour le mélange

$Fe_{80}Cr_{20}$  l'évolution du pourcentage en Cr dans la matrice du Fe en fonction du temps de broyage augmente après 6 h de broyage. Au bout de 24 h de broyage, il y a formation d'une solution solide (Fe,Cr) de structure cubique centrée ayant une composition de  $Fe_{78}Cr_{22}$ . L'augmentation du pourcentage en Cr peut être due à la perte en masse du Fe au cours du broyage et/ou à la contamination par les outils de broyage. Après 36 h de broyage, la diminution de la concentration en Cr et l'augmentation du champ hyperfin moyen peuvent être attribuées à la démixtion de la solution solide (Fe,Cr) et confirme bien le phénomène de décomposition de phase caractéristique du système (Fe,Cr). Ce comportement est identique à celui observé dans les alliages FeCr élaborés par d'autres méthodes [68].

## CONCLUSION

Le mécanisme de formation des composés  $Fe_{1-x}Cr_x$  ( $x = 0,15, 0,20$ ) en fonction du temps de broyage a été suivi par microscopie électronique à balayage, par diffraction de rayons X et par spectrométrie Mössbauer. Les principaux résultats se résument comme suit :

- ? L'observation au microscope électronique à balayage a montré qu'au début de broyage les particules se présentent sous forme de plaquettes de dimensions irrégulières puis s'affinent progressivement avec le temps de broyage.
- ? Les diffractogrammes de rayons X montrent qu'après 1 h de broyage les pics de diffraction du Fe et du Cr sont résolus. Cependant, ils deviennent larges avec l'augmentation du temps de broyage et forment un seul pic après 6 h de broyage. Ce dernier est lié à la formation, après 24 h de broyage, d'une solution solide à une seule phase de structure c.c et de paramètre cristallin  $a_1 = 2,8744 \text{ \AA}$  pour le composé  $Fe_{85}Cr_{15}$  et  $a_2 = 2,8802 \text{ \AA}$  pour le mélange  $Fe_{80}Cr_{20}$ .
- ? La taille des grains diminue avec l'augmentation du temps de broyage, et atteint une valeur de l'ordre de 9 nm après 24 h de broyage pour les deux mélanges. Elle s'affine d'avantage (7 nm) après 48 h de broyage pour le mélange  $Fe_{80}Cr_{20}$ .
- ? L'élargissement des raies des spectres Mössbauer avec le temps de broyage peut être attribué au désordre structural lié à l'inter diffusion du Fe et du Cr. Ceci est confirmé par la diminution du champ hyperfin moyen en fonction du temps de broyage .

- ? L'apparition d'un pic central paramagnétique pour les mélanges  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  après 6 h et 12 h de broyage respectivement, signifie que 2,86 % et 1,28 % environ des atomes de Fe ont diffusé dans la matrice de Cr.
- ? La mécanosynthèse conduit, après 24 h de broyage, à la formation d'alliages FeCr de compositions  $\text{Fe}_{86,5}\text{Cr}_{13,5}$  et  $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_{22}$ .

L'augmentation du champ hyperfin moyen  $\langle B \rangle$  au-delà de 24 h de broyage est liée à la démixtion de la solution solide (Fe,Cr).

## REFERENCES

- 1- **J. S. Benjamin**, Met. Constr. Mech., Vol. 104 (1972) 12.
- 2- **J. S. Benjamin**, Powder Metallurgical products, British Patent # 1 298 944, December 6, 1972.
- 3- **R. M. Davis** and **C. C. Koch**, Scripta Metall., Vol. 21 (1987) 305.
- 4- **R. M. Davis**, **B. T. Mc Dermott** and **C. C. Koch**, Metall. Trans., Vol. 19A (1988) 2867.
- 5- **J. S. Benjamin**, Novel Powder Processing Adv. In Powder Metall., Vol 7 (1992), Publi. Metal Powder Industries, 155.
- 6- **S. Zhang**, **K. A. Khor** and **L. Lu**, J. Mater. Proc. Tech., Vol 48 (1995) 779.
- 7- **H. J. Fecht**, **E. Hellstern**, **Z. Fu** and **W. L. Johnson**, Met. Trans., A21 (1990) 2333.
- 8- **J. S. Benjamin**, Metall. Trans., 1 (1970) 2943.
- 9- **J. S. Benjamin** and **T. E. Volin**, Metall. Trans., 5 (1974) 1929.
- 10- **C. Lemoine**, Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen 2000.
- 11- **C. Lemoine**, **A. Fnidiki**, **D. Lemarchand** and **J. Teillet**, J. Phys. Condens. Matter., 11 (1999) 8341.
- 12- **T. Ziller**, **G. Le Caër** and **P. Delcroix**, J. Met. Nano. Mat., 2-6 (1999) 33.
- 13- **G. Le Caër**, **T. Ziller**, **P. Delcroix** and **J. P. Morniroli** in "Mössbauer Spectroscopy in Materials Science" M. Migliorini and D. Petridis (eds), Kixwer Academic Publihers, (1999) 131.
- 14- **G. Le Caër**, **P. Delcroix** and **J. Foct**, Mater. Sci. Forum, Vol. 269-272 (1998) 409.
- 15- **P. W. Cahn**, **P. Haasan**, **E. J. Kramer**, Mater. Sci. Tech., 15 (1991) 194.
- 16- **R. B. Schwarz** and **C. C. Koch**, Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 146.
- 17- **J. J. de Barbadillo**, Key Engineering Materials, 77-78 (1993) 187.
- 18- **A. Calka**, **A. P. Radlinsk**, Mater. Sci. Eng., A134 (1991) 1350.
- 19- **Y. Chen**, **R. Le Hazif** and **G. Martin**, Sol. Stat. Pheno., 23 (1992) 271.
- 20- **Y. Chen**, **M. Bibole**, **R. Le Hazif** and **G. Martin**, Phys. Rev., B48 (1993) 14.
- 21- **E. Gaffet**, Mater. Sci. Eng., A135 (1991) 291.

- 22- **M. Abdellaoui**, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-VI 1994.
- 23- **M. Magini**, Mater. Sci. Forum, 88-90 (1992) 121.
- 24- **D. Maurice** and **T. H. Courtney**, Metall. Mater. Trans., 25A (1994) 147.
- 25- **B. J. M. Aikin** and **T. H. Courtney**, Metall. Mater. Trans., 24A (1993) 2465.
- 26- **H. J. Fecht**, Nanostructured Mat., 1 (1992) 125.
- 27- **T. H. Courtney**, Mater. Trans., JIM 36 (1995) 110.
- 28- **M. Abdellaoui** and **E. Gaffet**, Acta Metall. Mater., 43 (1995) 1087.
- 29- **N. Burgio**, **A. Iassona**, **M. Magini**, **S. Martelli** and **F. Padella**, Nuovo Cimento, 13 (1991) 459
- 30- **F. Delogu**, **M. Monagheddu**, **G. Mulas**, **L. Schiffini** and **G. Cocco**, J. Non Cryst. Solids, 232 (1998) 383.
- 31- **L. Schiffini** and **G. Cocco**, J. Non Cryst. Solids, 239 (1998) 383.
- 32- **A. Iassona** and **M. Magini**, Acta Mater., 44 (1996) 1109.
- 33- **X. P. Nui**, Ph. D. thesis-Kulnven- Belgique (1991) 34.
- 34- **J. Eckert**, **L. Schultz** and **K. Urban**, Z. Metallkde., Vol. 81 (1990) 862.
- 35- **J. E. L. S** and **K. U**, J. Mater. Sci., Vol. 26 (1991) 441.
- 36- **J. Eckert**, Mater. Sci. Forum, Vol. 88-90 (1992) 679.
- 37- **S. K. Burke**, **J. F. Cywinski**, **J. F. Davies** and **R. D. Rainford**, J. Phys., F13 (1983) 451.
- 38- **R. O. Williams**, Trans. Met. Soc. AIME., 212 (1958) 497.
- 39- **P. Champion**, **L. Guillet**, **Ph. Poupeau**, dans "Diagrammes de phases des matériaux cristallins" ed Masson (1981).
- 40- **H. Yang**, **Di LM** and **H. Bakker** Intermetallics, 1. 29
- 41- **H. Bakker**, **G. F. Zhou** and **H. Yang**, Progr. Mat. Sci., 39 (1995) 159.
- 42- **R. Bensimon**, dans "Les aciers" tome II, édition Paris (1971).
- 43- **M. Oehring**, **Z. H. Yan**, **T. Klassen**, **R. Bormann**, Phys. Stat. Sol., A 131 (1992) 671.
- 44- **C. Lemoine**, **A. Fnidiki**, **D. Lemarchand** and **J. Teillet**, J. Mag. Mag. Mat., 203 (1999) 184.
- 45- **G. Le Caër**, **P. Delcroix**, Phys. Rev., B54 (1996) 12775.
- 46- **T. Koyano**, **T. Takizawa**, **T. Fukunaga** and **U. Mizutani**, J. Appl. Phys., 73 (1) (1993) 429.
- 47- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 59th ed. (CRC, West Beach, FL, (1979).

- 48- **A. Otmani, B. Bouzabata, A. Djekoun** and **S. Alleg**, Ann. Chim. Sci. Mat., 22 (1997) 201.
- 49- **C. Suryanarayana**, Progress in Materials Science, 46 (2001) 1.
- 50- **G. Le Caër, T. Ziller, P. Delecroix** and **J. P. Mornioli**, Mössbauer Spectrometry in Material Science (msms 98), Sence, Slovakia 7 (1998) 11.
- 51- **R. B. Schwarz**, Mater. Sci. Forum, 269-272 (1998) 665.
- 52- **S. K. Pabi, D. Das, T. K. Mahapatra**, I. Manna, Acta Mater., 46 (1998) 3501.
- 53- **B. D. Cullity** in `Elements of X-Ray diffraction`, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company INC (1978) 284.
- 54- **C. Jannot**, dans `l'Effet Mössbauer et ses Applications à la Physique du Solide et à la Métallurgie Physique`, ed. Masson et Cie, Paris, (1972).
- 55- **C. Jannot**. Dans : `Quelques Applications de l'Effet Mössbauer en Métallurgie Physique`, Ecole d'Automne, Le Mont Sainte Odile, (1975).
- 56- **J. P. Eymery**, Ecole d'Aussois, (1984) 357.
- 57- **J. P. Eymery** et **J. Teillet**, Tech de l'ing., traité analyse chimique et caractérisation 2600-2619.
- 58- **H. Guerault**, D.E.A Physique des matériaux Université du Maine LE Mans -(France) 1996.
- 59- **H. Guerault**, thèse de doctorat Université du Maine LE Mans -(France) 1996.
- 60- **J. M. Friedt**, Tech de l'ing., P2605
- 61- **R. D. Werkman, C. J. Bos** and **F. Van Der Woud**, Hyp. Int., 54 (1990) 883.
- 62- **P. A. Flinn**, in "Mössbauer Effect Methodology", ed. by I. I. GRUVERMAV and C.W. SEIDEL. Plenum Press., 9 (1974) 245.
- 63- **S. Alleg**, thèse de Doctorat d'Etat Université de Annaba 1999.
- 64- **F. Varret** and **J. Teillet**, programme Mosfit non publié.
- 65- **P. S. Gilman** and **J. S. Benjamin**, Ann. Rev. Mater. Sci., Vol. 13 (1983) 279.
- 66- **W. B. Pearson** "A hand book of lattice spacings and structures of metals and alloys" Pergamon Press (1958).
- 67- **Shanker Ram** and **Hans Jorg. Fecht**, Mat. Trans., JIM, Vol.41 n° 7 (2000) 754.
- 68- **S. M. Dubiel** and **G. Inden**, Z. Metallkde Bd., 78 (1987) 544.
- 69- **S. M. Dubiel, J. Zukrowski**, J. Magn. Magn. Mater., 23 (1981) 214.
- 70- **T. De Nys** and **P.M. Gielen**, Metall. Trans. 2 (1971) 459.
- 71- **H. Pollak, F. B. Waanders** and **U. karfunkel**. To be published.

## CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution à l'étude des mécanismes de formation des alliages (Fe,Cr) par mécanosynthèse à partir de poudres d'éléments purs de Fe et de Cr.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour suivre l'évolution de la morphologie des poudres (Fe,Cr) en fonction du temps de broyage. Au début de broyage, les particules de poudres se présentent sous forme de plaquettes allongées de dimensions irrégulières qui s'affinent progressivement avec l'augmentation du temps de broyage.

L'étude par diffraction de rayons X nous a permis de mettre en évidence la formation, après 24 h de broyage, d'une solution solide (Fe,Cr) de structure c.c et de paramètre cristallin  $a_1 = 2,8744 \text{ \AA}$  pour le mélange  $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_{15}$  et  $a_2 = 2,8802 \text{ \AA}$  pour le mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ . La taille moyenne des grains est de l'ordre de 9 nm après 24 h de broyage pour les deux mélanges, et atteint la valeur de 7 nm après 48 h de broyage pour le mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ .

Le mécanisme de formation des alliages FeCr en fonction du temps de broyage a été suivi par spectrométrie Mössbauer. L'élargissement des spectres Mössbauer et le déplacement des distributions de champ hyperfin vers les bas champs sont liés la substitution des atomes de Fe par le Cr. Après 24 h de broyage, les distributions de champ hyperfin des deux mélanges sont de type binomiale caractéristiques d'une solution solide désordonnée (Fe,Cr) de composition  $\text{Fe}_{86,5}\text{Cr}_{13,5}$  et  $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_{22}$ . Au-delà de 24 h de broyage, la démixtion de la solution solide pour le mélange  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  est confirmée par l'évolution des spectres Mössbauer, l'augmentation du champ hyperfin moyen,  $\langle B \rangle$ , et le déplacement des distributions de champ hyperfin vers les grandes valeurs de B.

L'ensemble des résultats montre bien que la mécanosynthèse permet d'élaborer à partir des poudres d'éléments purs et quelque soit la composition initiale des mélanges (Fe,Cr) homogènes et nanostructurés.

L'utilisation du broyeur P7 qui est plus énergétique que le P5 et le spex 8000, nous a permis de trouver des résultats différents de ceux obtenus par d'autres chercheurs surtout pour le composé  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$  où nous avons pu mettre en évidence la démixtion de la solution solide (Fe,Cr) par mécanosynthèse après 24 h de broyage.

En perspective, nous espérons développer le présent travail en faisant des temps de broyage longs pour suivre la démixtion de la solution solide, d'élargir la gamme de concentration et d'utiliser d'autres techniques telle que la microscopie électronique à transmission.