

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie
Centre de Recherches en Technologies industrielles

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE L'ALLIAGE NANOSTRUCTURÉ
Fe-35%Mn**

BOUGUERRA Mohamed Hocine
BENCHEIKH Sarah

Sous la direction de :

M. LARIBI Merzak Professeur à l'Ecole Polytechnique
M. HADDAD Ahmed Maître de Recherche Classe « A » CRTI

Présenté et soutenu publiquement le 07/07/2020 devant le jury composé de :

Président	M.E.DJEGHLAL	Professeur à L'École Polytechnique
Examineur	A.KASSER	Maître de conférences à l'École Polytechnique
	K.ABADLI	Chargé de cours à l'École Polytechnique

ENP 2020

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie
Centre de Recherches en Technologies industrielles

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE L'ALLIAGE NANOSTRUCTURÉ
Fe-35%Mn**

BOUGUERRA Mohamed Hocine
BENCHEIKH Sarah

Sous la direction de :

M. LARIBI Merzak Professeur à l'Ecole Polytechnique
M. HADDAD Ahmed Maître de Recherche Classe « A » CRTI

Présenté et soutenu publiquement le 07/07/2020 devant le jury composé de :

Président	M.E.DJEGHLAL	Professeur à L'Ecole Polytechnique
Examineur	A.KASSER	Maître de conférences A à l'Ecole Polytechnique
	K.ABADLI	Chargé de cours à l'Ecole Polytechnique

ENP 2020

ملخص

في هذا العمل ، سنقوم بتجميع سبيكة ذ53ن النانوية التي تتم معالجتها بواسطة عملية السبائك الميكانيكية ، ثم ، سيتم إنشاء الدمج عن طريق الضغط المتساوي الضغط البارد متبوعاً بالتلييد ، وسنلتقط أولاً العلامات ذات الصلة لطحن الكرة عالية الطاقة ، ثم سنناقش مبدأ طريقة الدمج المختارة ، والغرض من هذا العمل هو مقارنة العينة ذات البنية النانوية مع نظيرتها العينة غير المطحونة من أجل تحسين التطبيق الطبي للسبائك ذ53ن كأداة اصطناعية قابلة للتلاشي البيولوجي والمتوافقة حيويًا ، ولهذا سنراقب البنية المجهرية لكليهما ، ونحدد المراحل المعنية ، وأخيرًا ، سنقوم باختبارين ميكانيكيين واختبار كهروكيميائي ، وسيسمح لنا تفسير النتائج بالاستنتاج حول مساهمة البنية النانوية في هذا التطبيق.

الكلمات الدالة : عملية السبائك الميكانيكية ، المواد النانوية ، تلبد الضغط المتساوي الضغط البارد ، الكثافة ، الصلابة ، الضغط ، التآكل ، التلاشي الحيوي ، التوافق الحيوي ، الدعامة التاجية.

ABSTRACT

In this work, we will synthesize the alloy Fe-35%Mn nanostructured by mechanical alloying process. Then, consolidation will be established by cold isostatic compaction followed by sintering. First, we will pick up the relevant parameters of high energy ball milling, then we will discuss the principle of the chosen consolidation method. The purpose of this work is the comparison of the nanostructured sample with its microcrystalline counterpart ie the unmilled sample in order to optimize the medical application of the alloy Fe-35 (%)_mMn as a bioresorbable and biocompatible prosthesis, this is why we will observe the microstructure of both of them, identify the phases involved, and finally, we will perform two mechanical tests and an electrochemical test. The interpretation of the results will allow us to conclude about the contribution of the nanostructure in this application.

Key Words :

mechanical alloying process, Nanostructured material, cold isostatic compaction-sintering, density, Hardness, compression, corrosion, bioresorbable, biocompatible, coronary stent.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous allons élaborer l'alliage Fe-35%Mn nanostructuré par la méthode de mécanosynthèse à partir d'une poudre. Nous allons ensuite établir la mise en forme par compactage isostatique à froid suivie d'un frittage. Pour commencer, nous allons souligner les paramètres pertinents du broyage à haute énergie, puis nous discuterons le principe de la méthode de consolidation choisie. La finalité de ce travail est la comparaison de l'échantillon nanostructuré avec son homologue microcristallin, à savoir l'échantillon témoin non broyé, et ce sur le plan microstructural et par rapport aux propriétés de chacun, dans le but d'optimiser l'application médicale de l'alliage Fe-35%Mn en tant que prothèse biorésorbable et biocompatible. C'est pourquoi nous allons observer la microstructure des deux, identifier les phases en présence, et pour finir, nous allons effectuer deux tests mécaniques et un test électrochimique. L'interprétation des résultats nous permettra de conclure compte à la contribution de la nanostructure dans cette application.

Mots clefs :

Mécanosynthèse, matériau nanostructuré, compactage isostatique à froid, frittage, densité, dureté, compression, corrosion, biorésorbable, biocompatible, endoprothèse coronaire.

Remerciements

Avant tout développement, il apparaît opportun de commencer ce projet de fin d'études par de sincères remerciements à ceux qui nous ont beaucoup appris durant notre formation à l'Ecole National Polytechnique et sans lesquels nous n'en serions pas là aujourd'hui, à savoir nos très chers enseignants du Département de Métallurgie, à qui nous vouons une profonde gratitude.

*On présente également nos plus sincères remerciements à notre encadreur, Monsieur **LARIBI Merzek** ainsi qu'à notre co-encadreur, Monsieur **HADDAD Ahmed**, auxquels nous témoignons une grande reconnaissance pour nous avoir accompagné et guider tout au long de la réalisation de ce mémoire et qui ont contribué en grande partie à sa réussite.*

De même, on offre nos plus chaleureux remerciements à nos parents respectifs qui nous ont soutenue moralement et qui ont cru en nous, leur présence, leur écoute et leur confiance en nous furent un précieux appui.

Enfin, on tient à remercier nos proches et nos amis pour leur support et leurs encouragements qui nous ont permis de persévérer et de nous surpasser.

Dédicaces

Nous dédions ce mémoire accompagné d'un profond amour à :
A nos très chers parents respectifs, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leurs encouragements et leurs prières tout au long de nos études,
A nos fratries respectives pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,
Aux membres de nos grandes familles respectives pour leur soutien et leur obligeance tout au long de notre parcours universitaire,
Ainsi qu'à tous nos amis pour leur bienveillance et leur support inestimable à notre égard.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

INTRODUCTION GÉNÉRALE **15**

I PARTIE THEORIQUE **16**

1 Généralités sur les matériaux nanostructurés **17**

1.1 Introduction 18

1.2 Définition d'un matériau nanostructuré 18

1.3 Classement des matériaux nanostructurés selon la composition chimique 18

1.3.1 Les nanocristallites de même composition chimique 18

1.3.2 Les nanocristallites de composition chimique différentes 19

1.3.3 Les ségrégations d'atomes aux interfaces dans une matrice monophasée nanostructurée 19

1.3.4 Dispersion de nanocristallites dans une matrice monophasée ayant une composition chimique différente de ces derniers 19

1.4 Énergie des joints de grains et diffusion 20

1.4.1 Structure des joints 20

1.4.2 Diffusion 21

1.5 Propriétés des matériaux nanostructurés 21

1.5.1 Température de fusion 21

1.5.2 Particularités structurales des matériaux nanostructurés 22

1.5.3 Propriétés mécaniques 23

1.5.3.1 Propriétés élastiques 23

Table des matières

1.5.3.2	Dureté	24
1.5.3.3	Ductilité	26
1.5.4	Propriétés magnétiques	27
1.5.5	Le comportement des matériaux nanostructurés vis-à-vis de la corrosion .	28
1.6	Méthodes mécaniques d'élaboration des matériaux nanostructurés	29
1.6.1	La mécano-synthèse	29
1.6.2	Mise en forme/ densification des nanomatériaux par Procédés «classiques»	33
1.7	Applications des matériaux nanostructurés	34
1.7.1	En électromagnétisme	34
1.7.2	Revêtements nanomodifiés	35
1.7.3	Stockage et transport d'énergie, batteries	36
1.7.4	Prévention contre la corrosion	37
1.8	Conclusion	38
2	L'alliage Fe-Mn	39
2.1	Introduction	40
2.2	Le fer	40
2.2.1	Présentation du Fer	40
2.2.2	constantes physiques du fer encyclopédie	41
2.2.3	Allotropie du fer	41
2.3	Le manganèse	42
2.3.1	Présentation du manganèse	42
2.3.2	Cractéristiques physiques du manganèse	42
2.3.3	Allotropie du manganèse	43
2.4	L'alliage Fe-Mn et son diagramme d'équilibre	45
2.5	Applications de l'alliage Fe-Mn nanocristallin	46
2.5.1	Stents coronaires	46
2.6	Conclusion	48
II	PARTIE PRATIQUE	49
3	Matériaux et méthodes	50
3.1	Introduction	51
3.2	Méthode d'élaboration des poudres	51
3.2.1	Présentation du broyeur planétaire utilisé	51
3.2.2	Exemple de matériaux à moudre avec un broyeur planétaire	52

Table des matières

3.2.3	Principe de fonctionnement	52
3.2.4	Caractéristiques du broyeur planétaire PM 100	54
3.2.5	Mode opératoire pour l'obtention des poudres	56
3.2.5.1	Préparation des échantillons	56
3.2.5.2	Les paramètres de broyage	56
3.2.5.3	Optimisation des paramètres de broyage	57
3.3	Mise en forme par compactage isostatique et frittage	58
3.4	Méthodes de caractérisation	60
3.4.1	Microscopie électronique à balayage	60
3.4.2	Diffractométrie de Rayons X	61
3.4.3	Essai de microdureté	62
3.4.4	Méthode de calcul de la densité relative	62
3.4.5	Essai de compression	63
3.4.6	Montage expérimental à 3 électrodes	64
3.5	Conclusion	64
4	Résultats et interprétations	66
4.1	Introduction	67
4.2	Diffraction des rayons X (DRX)	67
4.3	Observation des échantillons au microscope électronique à balayage (MEB)	70
4.4	Densité et microdureté	71
4.5	Essai de compression	72
4.6	Comportement des échantillons NB et B vis à vis de la dégradation	74
4.6.1	Réalisation de l'essai électrochimique	74
4.6.2	Analyse des résultats du test électrochimique	74
4.7	Conclusion	76
	CONCLUSION GÉNÉRALE	77
	Bibliographie	78

Liste des tableaux

1.1	Nanorevêtements pour la prévention contre la corrosion [18].	38
4.1	Densité relative et microdureté des échantillons NB et B consolidés [3].	71
4.2	Tableau des constantes intrinsèques des matériaux	72
4.3	Propriétés électrochimiques des échantillons NB et B immergés dans la solution HBSS [3].	75

Table des figures

1.1	Famille des matériaux nanostructurés [6].	20
1.2	Diminution de la température de fusion lorsque la taille des grains diminue [9].	22
1.3	évolution de module de Young rapporté à celui de poly-cristaux à gros grains en fonction de la taille de grain pour des nanocristaux de Fe [11].	24
1.4	Variation de la température de Curie avec la taille moyenne des grains pour les échantillons nanocristallins Fe-Si-B [12].	27
1.5	Les différents types de broyeurs [11].	31
1.6	Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage [11].	32
1.7	a) Dispositif d'hyper-corroyage par la technique du tube coudé. L'échantillon est introduit sous forme de matériau massif dans la majorité des cas. b) Procédé d'hyper-corroyage par mise en œuvre de rotation sous forte pression. Le matériau est introduit sous forme de poudre ou de matériau massif. L'un des deux pistons est alors mis en rotation. La difficulté consiste à éviter le glissement de l'échantillon lors de la rotation [11].	34
1.8	Enregistrement de l'information dans le matériau magnétique [11].	35
1.9	Goutte d'eau millimétrique sur un substrat texturé hydrophobe : la goutte garde la forme d'une perle. La texture est un réseau de plots régulièrement organisés, ce qui confère au matériau ses couleurs [19].	36
1.10	Batterie	37
2.1	Le fer [fer].	40
2.2	allotropie du Fer [fer].	41
2.3	Le manganèse [1].	42
2.4	Allotropie du Manganèse en fonction de T et de P [1].	44
2.5	Structure cubique centrée [1].	44
2.6	Structure cubique à faces centrées [1].	45
2.7	Diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Mn [1].	46
2.8	Stent coronaire	47
2.9	Courbe illustre compromis idéal entre l'intégrité mécanique et la dégradation d'un stent [7].	48

Table des figures

3.1	Broyeur planétaire PM 100 [4].	52
3.2	Compactage isostatique à froid	59
3.3	Evolution de deux particules au cours du frittage[13]	60
3.4	Différents stades du frittage	60
3.5	Principe d'un microscope électronique à balayage [17]	61
3.6	Principe de microdurté vickers[16]	62
3.7	Essai de compression [2].	63
3.8	Montage à 3 électrodes [2].	64
4.1	Modèle DRX de l'échantillon NB [3].	68
4.2	Modèle DRX de l'échantillon B [3].	69
4.3	Micrographies prises avec le MEB, (a) Echantillon NB, (b) Echantillon B [3].	70
4.4	a) Echantillon NB ; b) Echantillon B [3].	71
4.5	Courbe contrainte de compression-déformation [3].	73
4.6	Courbes de polarisation potentiodynamiques des échantillons NB et B en solution HBSS [3].	75

Liste des abréviations

ISO	Organisation internationale de normalisation	g	gramme
eV	Electron Volt	mg	milligramme
C	Celsius	G	Gigabits
K	Kelvin	h	heure
CC	Cubique Centrée	min	minute
CFC	Cubique à faces Centrées	s	seconde
HC	Hexagonal Compact	etc	etcetra
m	mètre	sol-gel	solution-gélification
cm	centimètre	Fe	Fer
nm	nanomètre	Mn	Manganèse
ml	millilitre	T	Température
Å	Angstrom	P	pression
D	dimension	GPa	Gigapascal

Liste des abréviations

Hz	Hertz	MPa	Mégapascale
Kg	Kilogramme	Tr/min	Tour par minute
FFCS	Free Force Compensation Sockets	E	Energie correspondante à la longueur d'onde
MET	Transmission Electron Microscopy	c	Vitesse de lumière[m/s]
MEB	Microscope électronique à balayage	d_{hkl}	distances intercrystallines de l'échantillon
F	Force appliquée [N]	h	constante de planck
n	nombre entier condition de bragg	θ	angle surface de l'échantillon
HBBS	solution saline équilibrée de Hanks	OCP	Potentiel circuit ouvert
CR	Corrosion rate	i_{corr}	courant de corrosion
NB	Echantillon Non broyé	B	Echantillon broyé
EW	poids équivalent de l'oxydation du fer	ρ	densité

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Différents types d'implants permanents métalliques, céramiques et polymères sont utilisés dans la médecine moderne. Cependant, ce type d'implants n'est pas l'idéal pour certains cas cliniques car il présente entre autres une certaine restriction pour les deuxièmes chirurgies. En raison de ces inconvénients, des implants biodégradables ont émergé. L'idée d'utiliser des métaux biorésorbables, tels que les alliages à base de Mg ou de Fe, a été proposée récemment de par leurs propriétés mécaniques et taux de dégradation élevés, en plus de leurs biocompatibilités.

De l'autre côté, les nanomatériaux représentent un domaine de la recherche scientifique et technique en pleine expansion, en raison de leur comportement particulier et de leurs propriétés pertinentes.

L'alliage Fe35%Mn faisant partie de la gamme de matériaux exploitables dans le domaine du biomédical, son utilisation doit être optimisée. Il serait donc intéressant d'étudier ses propriétés mécaniques et de corrosion à l'échelle nanométrique et de les comparer avec celles de son homologue microcristallin.

C'est pourquoi, le choix de notre projet de fin d'études s'est porté sur l'élaboration et la caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe35%Mn. Pour se faire, notre mémoire est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre nous découvrirons des généralités sur les matériaux nanostructurés, à savoir : la structure de ces derniers, leurs propriétés mécaniques, magnétique et de corrosion. Nous aborderons également la technique de leur élaboration par mécanosynthèse, leur mise en forme et enfin nous projeterons tout cela sur quelques domaines d'applications.

Dans le second chapitre, nous découvrirons les caractéristiques de l'alliage Fe-Mn tant d'un point de vue structure cristalline que d'un point de vue propriétés physiques. Nous présenterons également le diagramme de phases de cet alliage et pour finir, nous verrons son application dans le domaine du biomédical, autant qu'endoprothèse coronaire.

Dans le troisième chapitre, nous nous focaliserons sur la technique d'élaboration des poudres nanostructurés de l'alliage Fe35%Mn par mécanosynthèse. Nous discuterons également les paramètres pertinents du broyage à haute énergie et pour finir, nous parlerons de la méthode de mise en forme adoptée pour l'obtention des compacts ainsi que des méthodes de caractérisation.

Le dernier chapitre quant à lui est dédié à la discussion des résultats obtenues pour les différents essais sur deux échantillons. Le premier étant l'échantillon témoin (non broyé) et le second, l'échantillon ayant été soumis à 10 heures de broyage, afin des tirer des conclusions et des perspectives.

Première partie

PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux nanostructurés

1.1 Introduction

Les matériaux nanostructurés ont fait l'objet de recherches considérables de la part des scientifiques des matériaux en raison de leur capacité à offrir des propriétés physiques, chimiques et mécaniques uniques. Ces derniers sont exploitées pour de nombreuses applications technologiques.

La plupart des défaillances liées aux matériaux, telles que : la corrosion, l'usure, la fatigue et la rupture par fatigue, se produisent à la surface. Par conséquent, l'optimisation de la microstructure et les traitements de surface sont nécessaires pour améliorer leur comportement global et leur durée de vie sans affecter leurs propriétés intrinsèques.

Dans ce chapitre nous allons découvrir le comportement qu'adoptent matériaux lorsque la taille de leurs grains est à l'échelle nanométrique et le comparer à celui des matériaux conventionnels, nous découvrirons également quelques unes des propriétés spécifiques dont sont dotés ces matériaux nanostructurés et pour finir nous verrons en quoi consiste les méthodes mécaniques de leurs élaboration ainsi que quelques une de leurs applications.

1.2 Définition d'un matériau nanostructuré

Un matériau nanostructuré est un matériau dont la taille des cristallites est comprise entre 1 et 100 nanomètres [nm], le nanomètre étant le milliardième (10^{-9}) du mètre. Cette définition a été adoptée en 2008 par l'agence nationale de normalisation (ISO) compte tenu du fait qu'au moins une des propriétés physicochimiques du matériau change brutalement lorsque la taille de ses grains chute en dessous de 100 nanomètres. Pour qu'un matériau soit dit nanostructuré il faut que sa structure interne ou de surface soit à l'échelle nanométrique [6].

1.3 Classement des matériaux nanostructurés selon la composition chimique

Les matériaux nanostructurés sont classés selon la composition chimique en 4 grandes familles distinctes :

1.3.1 Les nanocristallites de même composition chimique

Ces derniers peuvent être disposés comme suit :

- sous forme d'une matrice nanostructurée.
- Sous forme de couches superposées nanostructurées.
- Sous forme d'un ensemble de tiges nanostructurées.
- Sous forme d'un ensemble de grains équiaxes nanostructurés.

1.3.2 Les nanocristallites de composition chimique différentes

Ils peuvent être répartis comme suit :

- Sous forme de couches empilées nanostructurées, tel que chaque deux couches qui se touchent n'aient pas la même composition chimique.
- Sous forme d'un ensemble de tiges nanostructurées.
- Sous forme d'un ensemble de grains équiaxes nanostructurés.

1.3.3 Les ségrégations d'atomes aux interfaces dans une matrice monophasée nanostructurée

Nous avons trois cas de figures :

- Ségrégations d'atomes séparant la matrice monophasée nanostructurée en couches.
- Ségrégations d'atomes séparant la matrice monophasée nanostructurée en tiges.
- Ségrégations d'atomes séparant la matrice monophasée nanostructurée en des grains équiaxes.

1.3.4 Dispersion de nanocristallites dans une matrice monophasée ayant une composition chimique différente de ces derniers

Les cristallites peuvent être sous forme de :

- Couches nanostructurées dispersées dans une matrice monophasée.
- Tiges nanostructurées dispersées dans une matrice monophasée.
- Grains équiaxes nanostructurés dispersés dans une matrice monophasée.

La figure 1.1 résume bien le classement en familles des matériaux nanostructurés selon la composition chimique et les catégories qui en découlent :

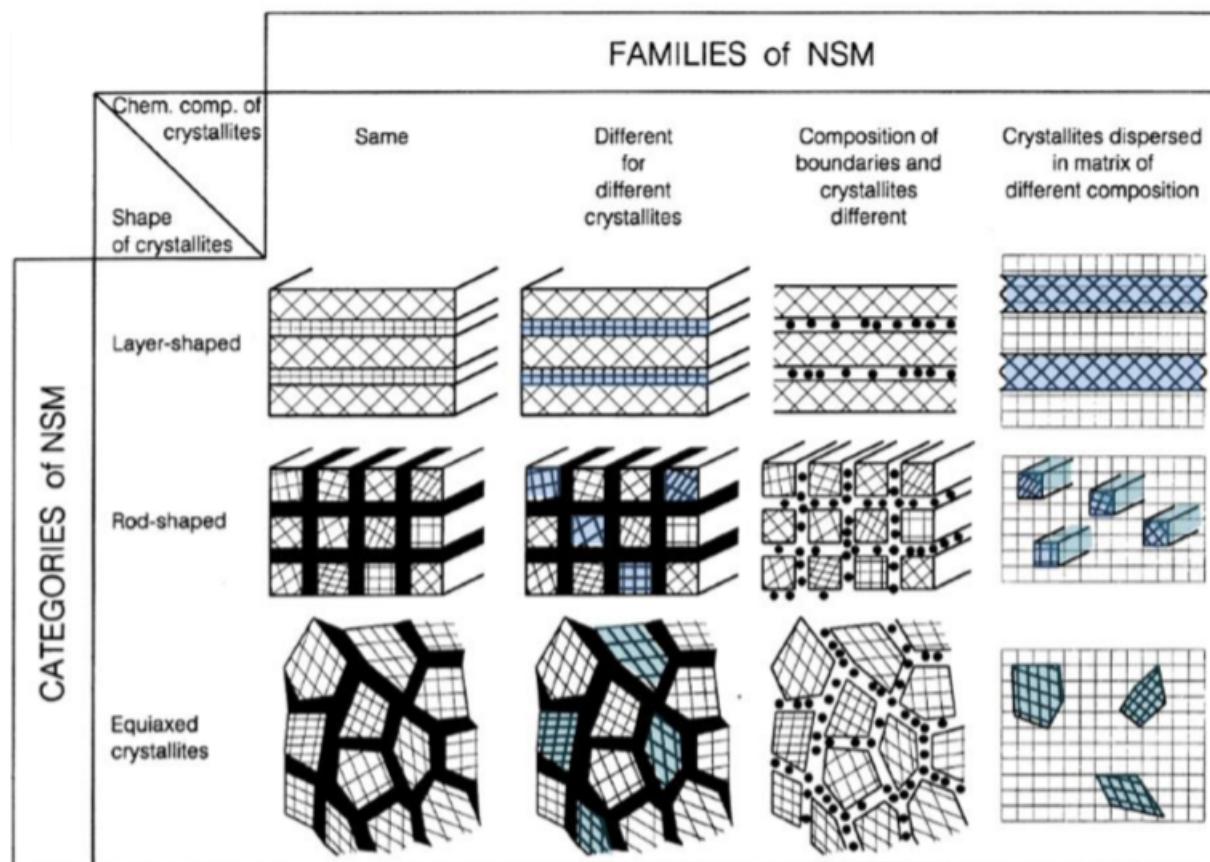


FIGURE 1.1 – Famille des matériaux nanostructurés [6].

1.4 Énergie des joints de grains et diffusion

Lorsque la taille des cristallites est de l'ordre du nanomètre, la proportion d'atomes situés à la surface des grains devient importante. Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des matériaux sont alors essentiellement gouvernées par les joints de grains [14].

1.4.1 Structure des joints

La structure des joints de grains des nanomatériaux est très différente de celle des matériaux de taille de grains micrométriques. Pour ces derniers les atomes adoptent des positions qui respectent le mieux possible l'organisation cristallographique de part et d'autre du joint. Ceci se manifeste par le fait que sont privilégiées certaines désorientations entre grains donnant des joints de plus faible énergie, les atomes dans les joints des nanocristaux en revanche paraissent très faiblement organisés; on n'observe pas d'ordre local. En outre, on observe dans les joints un volume libre très important, qui peut atteindre 25% du volume du joint. Ce résultat est attesté en particulier

par les mesures annihilation de positrons. Ces derniers sont en effet piégés par les volumes libres, leur durée de vie étant augmentée par une densité électronique locale réduite [14].

1.4.2 Diffusion

Les énergies d'activation de la diffusion dans les nanocristaux sont environ trois fois plus faibles que pour les cristaux de taille habituelle (pour le cuivre par exemple on trouve 0,64 eV au lieu de 2.0 eV) et elles sont très sensibles à la pression. Les volumes d'activation sont proches du volume atomique. Cet ensemble d'observations est en cohérence avec un modèle de diffusion par substitution aux joints de grains [14].

Cette grande mobilité aux joints fait que la croissance des grains se produit à des températures faibles dans l'ensemble. Pour certains métaux elle se produit même dès la température ambiante avec des temps caractéristiques de quelques dizaines de jours. La présence d'atomes étrangers limite ce phénomène (ancrage/traînage des joints, mais aussi réduction de la force thermodynamique motrice de la croissance des grains par réduction de l'énergie de joint) [14].

1.5 Propriétés des matériaux nanostructurés

1.5.1 Température de fusion

Compte tenu de la relation inversement proportionnelle entre la température de fusion d'un matériau métallique et la taille de ses cristallites que stipule la loi ci-dessous proposée par Ph. Buffat and J-P. Borel on constate que la température de fusion diminue lorsque la taille des cristallites diminue et en l'occurrence à l'échelle nanométrique la température de fusion de la matière diminue considérablement [9].

$$T_f = T_0 \left(1 - \frac{a}{R}\right) \quad (1.1)$$

Avec :

T_f : la température de fusion du matériau à l'état nanocristallin

T_0 : la température de fusion du matériau à l'état massif

a : le paramètre de la maille

R : la taille de la cristallite

La figure ci-dessous montre la variation de la température de fusion en fonction de la taille des grains :

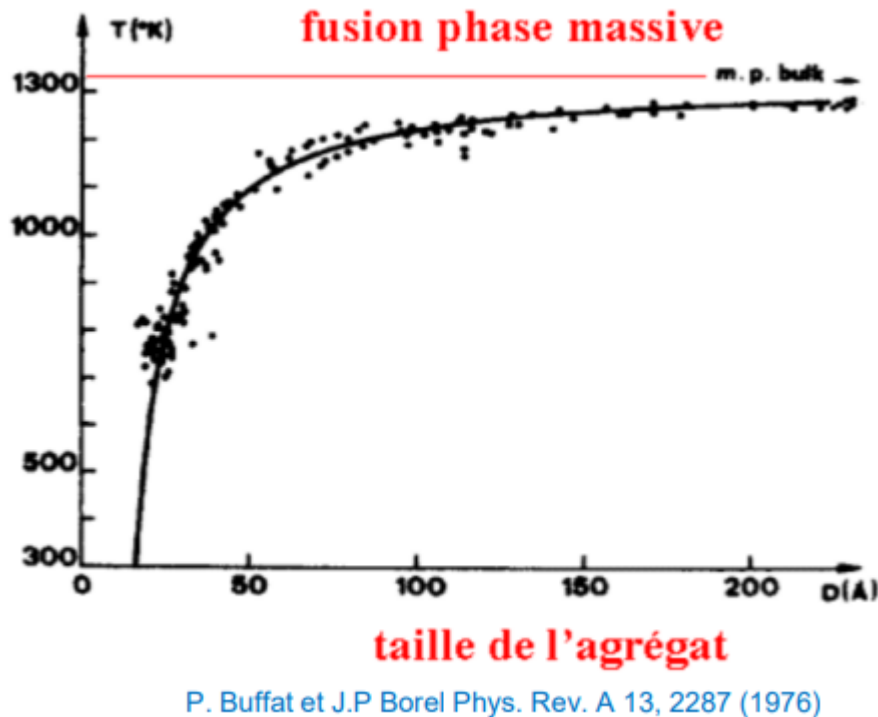


FIGURE 1.2 – Diminution de la température de fusion lorsque la taille des grains diminue [9].

La baisse de la température de fusion revient principalement à la grande fraction en joints de grains dans les matériaux nanostructurés, en effet ces derniers emmagasinent une haute énergie qui va être amplifiée par l'apport de l'énergie thermique lors de la fusion et ceci a pour effet d'accélérer la cinétique de transformation de phases (la transformation solide-liquide). De ce fait, la fusion est atteinte à des températures plus basses que celles pour les matériaux à gros grains.

1.5.2 Particularités structurales des matériaux nanostructurés

La particularité principale des matériaux nanostructurés est la très grande proportion du volume occupée par les joints de grains et, plus généralement, par les interfaces, par rapport au volume des grains eux-mêmes. On aurait là un mélange de cristaux et de phases amorphes. En considérant les grains de forme cubiques ou sphériques, on peut estimer la fraction volumique des interfaces à $3\delta/d$, δ étant l'épaisseur de ces dernières et d la dimension du grain (En supposant que $\delta = 1$ nm, cette fraction volumique peut atteindre 0.6 pour des grains de 5 nm, alors qu'elle n'est que de 10^{-4} pour des grains de 30 microns) [14].

Il est alors clair que l'extrapolation aux matériaux nanostructurés des modèles établis pour des phénomènes qui font intervenir des joints est problématique [14].

Autre particularité, pour des grains nanométriques, il devient difficile de stocker des dislocations. Rappelons que les dislocations sont des défauts linéaires de l'empilement cristallin, qui provoquent la déformation plastique par leurs déplacements. En particulier dans les nanocristaux,

la dimension des empilements de dislocations par rapport à la taille des grains ne permet plus de les contenir. Aussi, on peut s'attendre à des anomalies par rapport à la loi de Hall-Petch, reliant la limite d'élasticité à la taille de grains, établie pour des matériaux à grains classiques. Cela devrait aussi affecter la résistance à la fatigue et la rupture par clivage. Il est également probable que l'écroutissement (qui provient de l'accumulation des dislocations au fur et à mesure qu'augmente la déformation) disparaisse ou s'atténue à l'échelle nanométrique [14].

1.5.3 Propriétés mécaniques

La structure unique des nanomatériaux, caractérisée par des grains de taille nanométrique et par une densité de défauts cristallins assez élevée, laisse prévoir des propriétés extraordinaires expliquant ainsi l'attention croissante qui leur est portée depuis leur découverte. En particulier, en extrapolant à l'échelle du nanomètre des lois de comportement des matériaux à gros grains, d'intéressants comportements mécaniques peuvent être envisagés pour les nanomatériaux. On peut ainsi observer des matériaux de dureté élevée, ductiles, parfois superplastiques à des températures relativement basses. Ces caractéristiques conduisent à de hautes performances mécaniques et à des facilités d'usinages et confèrent ainsi aux nanomatériaux une portée technologique immédiate [11].

1.5.3.1 Propriétés élastiques

La limite élastique d'un matériau (contrainte à partir de laquelle on observe une déformation plastique rémanente) est intimement liée à ses constantes élastiques. En effet, la déformation plastique n'intervient que pour diminuer l'énergie associée à la déformation élastique du matériau. Les constantes élastiques sont liées à la nature et à la densité des liaisons atomiques. Dans le cas des nanomatériaux, la forte densité de défauts structuraux et de joints de grains permet d'envisager des effets sur les constantes élastiques. Les premières mesures du module de Young ont révélé des écarts importants entre les matériaux nanostructurés et les matériaux à gros grains. Il pouvait s'agir de modules beaucoup plus élevés dans le cas de super-réseau, ou de modules beaucoup plus faibles dans le cas de matériaux synthétisés par frittage. Cependant, il a été prouvé par la suite que ces résultats étaient dus à des artefacts expérimentaux et souvent à la présence de défauts tel que des fissures et porosités élevées, introduits lors de la synthèse et non pris en compte dans l'interprétation des résultats. Les résultats plus récents, obtenus sur des matériaux denses montrent finalement que le module de Young ne diminue progressivement que pour des tailles de grains inférieures à 10 nm, c'est-à-dire lorsque la proportion d'atomes associée aux joints de grains et aux jonctions triples devient très grande (voir la figure 1.3) [11].

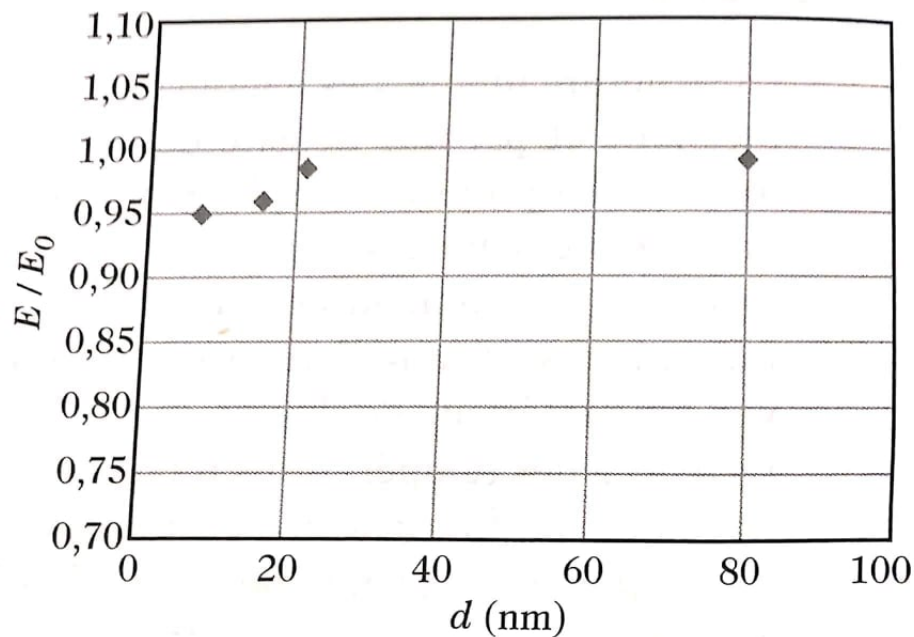


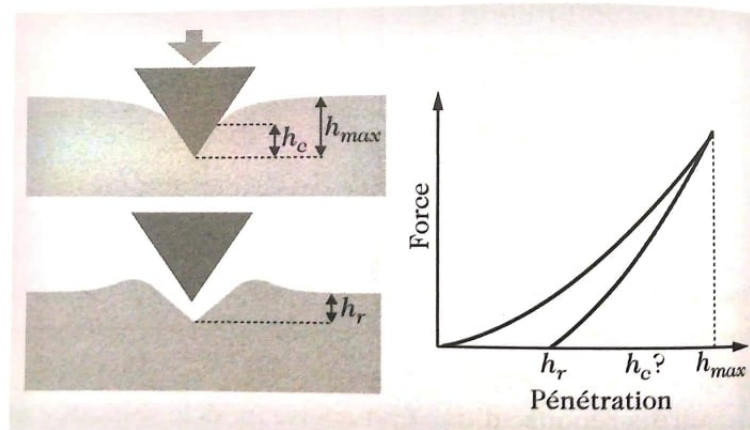
FIGURE 1.3 – évolution de module de Young rapporté à celui de poly-cristaux à gros grains en fonction de la taille de grain pour des nanocristaux de Fe [11].

Les variations de modules ainsi mesurés ne dépassent toutefois pas 10 % à 20 % de la valeur du matériau à taille de grains conventionnelle [11].

1.5.3.2 Dureté

La dureté d'un matériau est définie par le rapport entre la force F appliquée sur un Poinçon et l'empreinte A résiduelle laissée dans le matériau après le retrait H de l'indenteur : $H = \frac{F}{A}$. La dureté est l'une des caractéristiques mécaniques mesurées le plus communément sur un nanomatériau. L'essai de nano-indentation, simple à mettre en œuvre (voir l'encadré 1), permet sa détermination, souvent très utile pour prédire les performances technologiques du matériau étudié. Cette grandeur est intrinsèquement reliée à la capacité du matériau à se déformer plastiquement. Elle peut en première approximation être reliée à la contrainte d'écoulement σ_y d'un matériau par la relation empirique : $H = 3\sigma_y$ [11].

Encadré 1. La nanoindentation [11]



La technique de nanoindentation est un essai mécanique dérivé de l'essai de dureté conventionnel. Ce test consiste à enfoncer un poinçon de géométrie connue dans le matériau à étudier et à suivre continûment la profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée. En effectuant un cycle charge-décharge, on obtient une courbe caractéristique force-pénétration. L'analyse de la forme de la courbe de décharge permet de remonter au paramètre pertinent qu'est la surface de contact vraie entre l'indenteur et le matériau sous charge maximale. Il est ensuite possible de déterminer non seulement la dureté, mais aussi le module de Young du matériau étudié. Les forces appliquées varient de quelques dixièmes à quelques centaines de millinewtons, et les profondeurs de pénétration de quelques nanomètres à quelques micromètres [11].

Dans le cas des matériaux à gros grains, la déformation plastique se traduit par la nucléation et/ou la mise en mouvement des lignes de dislocations dans le matériau. Ces lignes se multiplient alors par le mécanisme de Frank-Read. La contrainte nécessaire pour activer une telle source dépend de la distance séparant les deux points d'ancrage d'une dislocation. Il est donc prévisible que la diminution de la taille des grains introduise une réduction de la distance entre points d'ancrage et donc une augmentation de la limite d'élasticité. La relation empirique d'Hall-Petch décrit ce phénomène :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}. \quad (1.2)$$

Où σ_0 est une contrainte de frottement de réseau, k une constante, et d la taille des grains. La relation de proportionnalité entre la dureté et la limite élastique permet de définir une relation du même type entre la dureté et la taille du grain. Dans le cas des matériaux à gros grains, la relation de Hall-Petch s'explique à partir d'empilements de dislocations sur les joints de grains : la déformation plastique se déclenche lorsque la contrainte qui induit l'empilement de dislocations est suffisante pour activer une source de Frank-Read dans le grain voisin [11].

En extrapolant cette loi à des grains d'une dizaine de nanomètres, on peut prévoir des duretés extrêmement grandes [11].

Néanmoins, même si la dureté se trouve augmentée aux faibles tailles de grains, les effets observés ne sont généralement pas aussi importants que ceux attendus, et pour de très petites tailles de grains, ou pour les faibles périodes dans le cas de films multicouches, on observe même parfois une tendance inverse à la relation de Hall-Petch, à savoir une diminution de la dureté avec la

diminution de la taille des grains (ou de la période). Cet effet Hall-Petch «négatif» a toutefois pu être expliqué dans le cas de matériaux nanocristallins ayant subi des traitements thermiques par phénomène de densification ou de transformation de phases [11].

Quoi qu'il en soit, pour des matériaux de taille de grains inférieure à 10 nm, l'absence de dislocations mobiles ne permet plus d'appliquer les modèles relatifs aux matériaux à gros grains basés sur le comportement de dislocations [11].

1.5.3.3 Ductilité

La ductilité caractérise la capacité d'un matériau à se déformer sans rupture. Cette propriété présente un très grand intérêt dans les applications technologiques des matériaux, que ce soit pour leurs performances en utilisation, ou encore pour leur facilité d'usinage.

L'effet de la taille des grains sur la ductilité est bien connu pour des matériaux à grains micrométriques. Par exemple, la température de transition fragile/ductile dans un acier peut être abaissée de 40°C en réduisant la taille des grains d'un facteur cinq. Une extrapolation à l'échelle nanométrique supposerait de très bonnes propriétés de ductilité dans le cas des nanomatériaux. La caractérisation de la ductilité pour un matériau nanocristallin s'avère cependant délicate, ce qui explique le grand nombre de résultats contradictoires que l'on rencontre dans la littérature.

La ductilité traduit en effet la possibilité d'une déformation plastique sans fissuration. Or le comportement de fissuration dépend fortement de la préparation de l'échantillon et de son état de surface final, ainsi que du type d'essai mécanique utilisé.

Les mécanismes de fissuration dépendent fortement des contraintes en tension dans le matériau. Dans le cas des métaux, qui présentent généralement un comportement ductile lorsque leur microstructure est formée de grains grossiers, les résultats obtenus par essais de traction laissent particulièrement apparaître un comportement fragile pour des tailles de grains inférieurs à 30 nm. Ce phénomène peut s'expliquer par la grande difficulté de nucléation et de glissement des dislocations dans des grains de si faibles tailles.

Les céramiques et intermétalliques présentent classiquement un comportement fragile. Les premières études sur des céramiques à structure nanocristalline (CaF_2 , TiO_2) ont laissé envisager qu'avec des grains de taille nanométriques ces métaux pourraient présenter un comportement ductile à basse température. L'hypothèse avancée s'appuyait sur un mécanisme de fluage par diffusion aux joints de grains accrue pour les faibles tailles de grains [11].

Finalement, les matériaux nanocristallins n'ont pas montré l'amélioration attendue sur la ductilité. Toutefois, des propriétés intéressantes ont été reportées dans le cas de matériaux polyphasés avec des microstructures nanométriques. On observe alors une hausse de la limite élastique conjointement à une bonne ductilité. Ces effets ont pu être observés dans le cas d'alliages avec des microstructures partiellement cristallisées, c'est-à-dire dans le cas de nanocristallites confinés dans une matrice amorphe, ou plus récemment dans le cas de grains de cuivre micrométriques enchâssés dans une matrice de cuivre nanocristalline [11].

1.5.4 Propriétés magnétiques

Récemment, les propriétés magnétiques des alliages amorphes à base de Fe partiellement cristallisés fabriqués par la méthode de solidification rapide ont fait l'objet de recherches approfondies depuis les travaux pionniers de Yoshizawa et de ses collègues. Cette nouvelle classe de matériaux à taille de grains nanométrique et de structure cristalline CC Composée d'une solution solide de Cr-Fe intégrée dans la matrice amorphe, présente d'excellentes propriétés magnétiques avec une bonne combinaison de faible coercivité, haute perméabilité et magnétostriction presque nulle [12].

La température de Curie T_c , des matériaux nanocristallins cristallisés à partir de solides amorphes s'est avéré être diminué par rapport à celle des homologues à gros grains. Dans les alliages nanocristallins Fe-Si-B, cristallisés complètement à partir de la phase amorphe, la T_c a été mesuré en fonction de la taille moyenne des grains, comme le montre la figure 1.4 ci dessous :

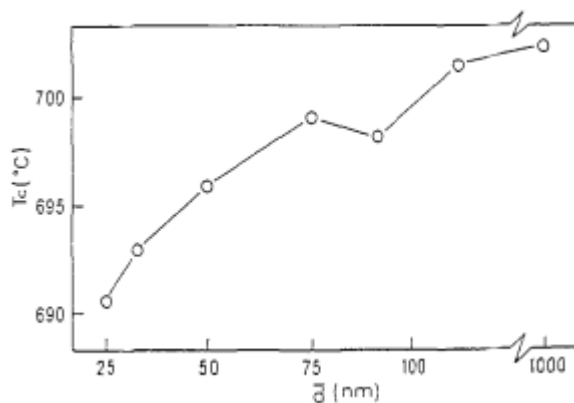


FIGURE 1.4 – Variation de la température de Curie avec la taille moyenne des grains pour les échantillons nanocristallins Fe-Si-B [12].

Cela indique que la T_c , diminue avec une réduction de la taille moyenne des grains. La chute de la valeur de T_c , pour l'échantillon nanocristallin peut être plus de 10°K par rapport à la contrepartie microcristalline. Par exemple, une réduction de la température de Curie de Ni d'environ 40°K a été signalée quand la taille du cristal était réduite à environ 70 nm [12].

La baisse de la température de Curie reflète dans une certaine mesure, qu'il y a plus d'espaces désordonnés ouverts ou que la distance de coordination des plus proches voisins dans les cristallites nanométriques augmente, soit à cause de la sursaturation d'autres éléments, soit par la distorsion du réseau [12].

1.5.5 Le comportement des matériaux nanostructurés vis-à-vis de la corrosion

Une caractéristique typique des matériaux nanocristallins est la structure cristalline défectueuse, qui est causée par l'incorporation de lacunes, de dislocations et les joints de grains ou interphases. Les joints de grains sont généralement des sites plus actifs et peuvent être soumis à une corrosion / fissuration préférentielle. La fraction accrue de ces derniers peut faire plus de sites anodiques pour la nucléation de la corrosion dans un matériau nanostructuré. Les limites des grains sont associées à une grande diffusivité et à une résistivité électrique plus élevée et se révèlent plus sensibles aux attaques de corrosion si la diffusion intergranulaire d'espèces corrosives est privilégiée. L'aspect positif est que les joints de grains favorisent plus rapidement la diffusion des ions passivants du volume vers la surface, ce qui peut favoriser la formation d'une couche protectrice plus efficace (notamment dans le cas de la corrosion à haute température). Cet effet est d'autant plus important dans le cas des matériaux qui sont très résistants à la dégradation grâce à leur film passif. L'amélioration prouvée de la résistivité électrique des matériaux nanostructurés les rends favorable à la résistance à la corrosion. D'après les informations disponibles, aucune déclaration générale viable sur la résistance à la corrosion des métaux / alliages nanostructurés n'a été faite [18].

Certaines études suggèrent que les matériaux nanocristallins maintiennent une couche passive plus efficace dans les acides faibles et des milieux alcalins, alors que dans les milieux contenant des ions agressifs, la stabilité passive du film est diminuée par rapport à leurs homologues microcristallins. Des analyses récentes sur les alliages électrodéposés suggèrent qu'en contrôlant convenablement la composition et la taille des grains des alliages avec un bon affinement, une couche passive homogène plus efficace peut être cultivée sur une structure nanocristalline et cette dernière peut offrir une résistance à la corrosion supérieure dans des environnements agressifs [18].

Les matériaux nanocristallins présentent des avantages prometteurs contre la corrosion à haute température car ils reposent sur la formation de films d'oxydes protecteurs pour résister aux températures élevées et aux environnements corrosifs [18].

La forte densité des joints de grains dans un matériau nanocristallin offre des voies de diffusion rapides, favorisant l'oxydation sélective avec une meilleure adhérence au substrat. Par conséquent, le pourcentage des éléments de passivation dans l'alliage/composite qui est nécessaire pour la formation d'une couche d'oxyde protectrice complète peut être sensiblement réduit. La résistance à la tribocorrosion serait plus élevée pour les matériaux nanostructurés. On peut affirmer que les matériaux nanostructurés ont une plus grande aptitude à la corrosion dans certaines application et une meilleure résistance dans d'autres. Le choix d'une composition appropriée peut entraîner une augmentation considérable de la résistance à la corrosion des matériaux nanostructurés [18].

1.6 Méthodes mécaniques d'élaboration des matériaux nanostructurés

1.6.1 La mécano-synthèse

— Principe de la mécano-synthèse

Des sollicitations mécaniques permettent d'obtenir des phases cristallines métastables, par exemple des phases qui ne s'obtiennent à l'équilibre qu'à haute température et/ou sous forte pression, ou même des phases amorphes, à partir de phases cristallines stables à température et pression ambiantes. De telles transformations peuvent se produire au cours du broyage, encore appelé «mécano-synthèse» [11].

La synthèse par voie mécanique est devenue un moyen d'élaboration des matériaux nano-cristallins, le plus souvent sous forme de poudres constituées de particules microniques à grains nanométriques, de taille moyenne de l'ordre de 10 nm. Dans le cas de matériaux cristallins, chaque particule contient ainsi de l'ordre de $10^6 \frac{\text{nano-grains}}{\mu\text{m}^3}$ et peut être considéré comme un poly-cristal de grains équiaxes avec une forte densité de joints de grains [11].

Ce procédé mécanique est un véritable moyen pour mélanger et combiner des solides de l'échelle d'une particule de poudre jusqu'à l'échelle atomique tout en restant à l'état solide. Il se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage, en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie [11].

— Les broyeurs

Les broyeurs à haute énergie les plus utilisés en laboratoire comportent un (ou plusieurs) conteneur(s) dans lequel (lesquels) sont placées de la poudre et des billes. Différents broyeurs sont schématisés sur la figure 1.5 et sont de type : attriteur, broyeur horizontal, broyeur planétaire, broyeur vibrant 1D ou 3D. Les broyeurs dits à haute énergie, dans lesquels les billes sont en majorité et en permanence en mouvement relatif, diffèrent des broyeurs traditionnellement employés dans l'industrie pour pulvériser toute sorte de matériaux, à sec ou en milieu humide [11].

Des broyeurs à basse énergie peuvent être mis en œuvre pour l'élaboration de certains matériaux par mécano-synthèse, mais les temps de broyage deviennent alors excessifs (quelques centaines à un milliers d'heures) et constituent un frein à une industrialisation potentielle, alors que quelques heures à quelques dizaines d'heures suffisent pour des broyeurs à haute énergie [11].

Les caractéristiques de la charge introduite dans le conteneur (c'est-à-dire nombre, taille, densité des billes, quantité de poudre) varient selon les broyeurs qui sont mis en œuvre pour la solliciter. Les conteneurs sont agités vigoureusement, le plus souvent à la température ambiante pour donner aux billes des vitesses de quelques m/s et produire des chocs entre elles à des fréquences de chocs de quelques centaines de Hz. On cite les différents types de broyeurs :

a) Attriteur :

les billes sont mises en mouvement par rotation de l'arbre central sur lequel sont fixés des bras secondaires. Le cylindre est fixe [11].

b) Broyeur horizontal :

le cylindre est en rotation par rapport à son axe de symétrie horizontal. Par combinaison de la force centrifuge induite par cette rotation et de la gravité, les billes s'élèvent puis retombent sur les particules de poudre [11].

c) Broyeur vibratoire 1D :

l'enceinte est mise en mouvement oscillent vertical. Sous cette action, la bille (1kg de masse) s'élève puis retombe sur les particules de poudre [11].

d) Broyeur planétaire :

le plateau sur lequel sont fixés les conteneurs est mis en rotation pour parvenir à une accélération centrifuge pouvant atteindre les 30 à 50 g. Les conteneurs eux-mêmes sont mis en rotation de façon couplée ou découplée sur les broyeurs planétaires modernes [11].

e) Broyeur vibratoire 3D :

le principe reprend celui du broyeur vibratoire 1D, mais cette fois ci plus complexe puisqu'à 3 dimensions, les billes heurtent alors les parois latérales du conteneur (frottement et choc) ainsi que les bases et sommets du conteneur [11].

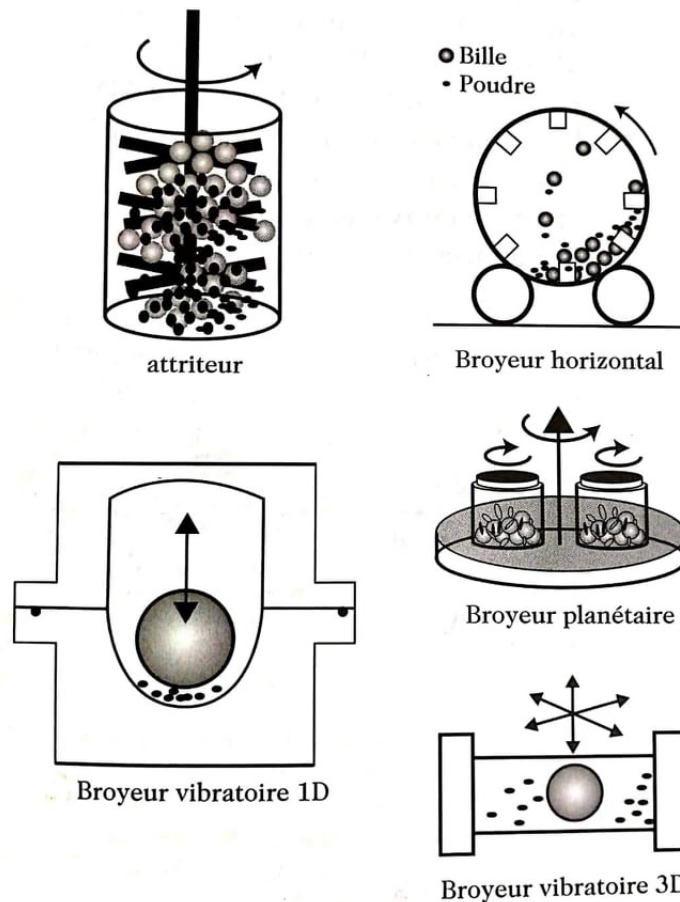


FIGURE 1.5 – Les différents types de broyeurs [11].

Les matériaux de broyage utilisés pour constitués les billes sont le plus fréquemment de l'acier (de type 100C6), mais dans certains cas l'utilisation d'autres matériaux comme le carbure de tungstène ou la zircone peut être rendue nécessaire pour augmenter l'énergie de choc, ou diminuer les effets de la contamination par abrasion. Le rapport de la masse de poudre à la masse des billes est compris généralement entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{50}$ pour les broyeurs de laboratoires. L'atmosphère de broyage est fréquemment l'argon (gaz neutre). Cependant, des broyages de types réactifs peuvent être réalisés en présence de l'ammoniac [11].

— Mécanisme de l'affinement de la taille des particules

Comme le montre la figure 1.6, happées en vol entre billes et paroi du conteneur, des particules de poudres, qui forment transitoirement des petits agglomérats, sont fracturés, et les divers fragments sont ressoudés entre eux. Ces évènements successifs provoquent un échange sans répit de matière entre particules au cours de la mécano-synthèse. Les éléments ainsi mélangés se combinent grâce aux cisaillements produits lors des chocs et à la diffusion. Afin d'assurer un mélange convenable des éléments initiaux cobroyés, un équilibre doit s'instaurer entre fracture et soudage [11].

Au cours du broyage à haute énergie, les poudres d'éléments ductiles A et B (voir la figure 1.6) subissent de très grandes déformations à des vitesses de l'ordre de 10^3 à 10^4 s^{-1} . Les chocs répétés produisent alors une morphologie en lamelles alternées A et B, d'épaisseurs initiales de l'ordre de quelques micromètres. Cette structure de type lamellaire à 3D s'affine au cours du temps pour atteindre une longueur caractéristique de l'ordre du nanomètre [11].

Dans le cas du broyage des poudres métalliques, cet affinement met en jeu la création de réseaux de dislocations dans des bandes de cisaillement, suivie de leur réarrangement en joints de grains à faible puis forte désorientation [11].

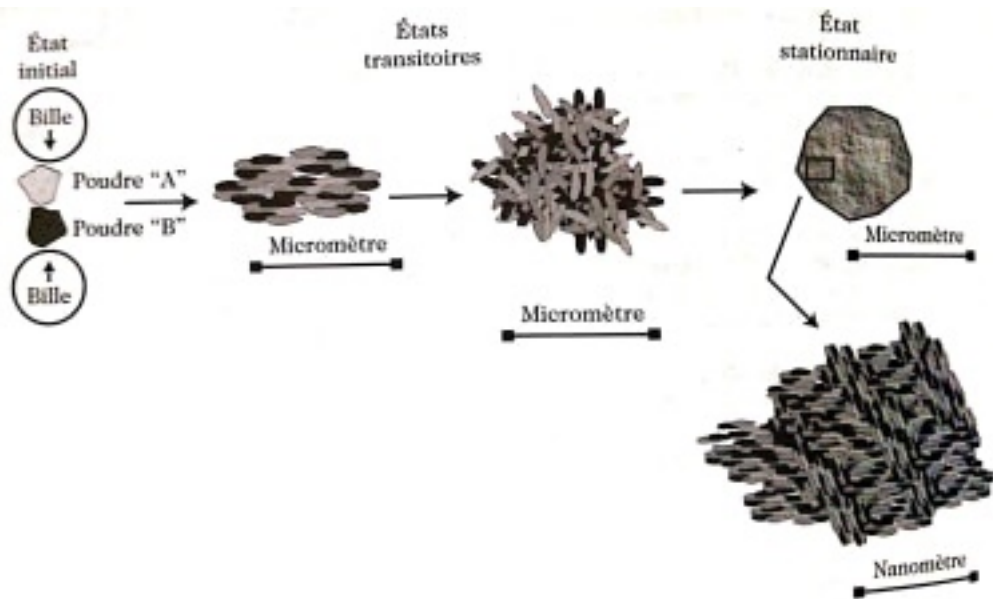


FIGURE 1.6 – Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage [11].

Etat initial :

les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés [11].

Etats transitoires :

sous l'effet des chocs mécaniques, une succession de fractures et de soudures conduit à la formation de lamelles alternées formées par les constituants initiaux [11].

Etat stationnaire :

en fin de broyage (de quelques heures à quelques centaines d'heures), la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que leur distribution spatiale «microstructure»[11].

— **Mécanique de la mécano-synthèse**

La mécano-synthèse et l'activation mécanique sont 2 procédés d'élaboration faisant désormais partie de l'arsenal de synthèse en phases solide/solide, solide/liquide, solide/gaz et liquide/gaz. Si l'on s'intéresse à la cinématique des broyeurs, aux mécanismes de transfert

d'énergie mécanique au matériau, et à la réponse du matériau à ce type de sollicitation mécanique, il convient de distinguer au moins deux niveaux de description des phénomènes qui interviennent lors d'un procédé de synthèse par voie mécanique : un niveau global et un niveau local. Ce dernier décrit l'interaction entre les billes et la poudre sollicitée. Un troisième niveau peut être introduit afin de prendre en compte le comportement du matériau sous sollicitations mécaniques et son évolution par transfert d'énergie [11].

a) Le niveau macroscopique

Il considère la cinématique des broyeurs à une échelle caractéristique qui va du millimètre au décimètre. Ce niveau doit permettre de déterminer les vitesses, les énergies, la fréquence et les angles d'impact pour les différents chocs entre les billes et/ou contre la paroi interne des conteneurs [11].

b) Le niveau mésoscopique

Il porte sur l'analyse du choc élémentaire en présence de poudre. Celle-ci est alors considérée comme constituée d'un grand nombre de grains de poudre supposés statistiquement identiques et de comportement mécanique homogène. Lors d'une telle interaction élémentaire nous pouvons distinguer l'impact proprement dit, le glissement et le rendement des billes entre elles et contre la paroi du conteneur. L'impact d'une bille sur une particule de poudre est un événement fréquent, toutes les 100 à 1000 s, et sa durée est de l'ordre de 10 ms selon qu'il est purement élastique ou plastique. En l'absence de réactions chimiques exothermiques entre phases cobroyées, l'élévation de température reste, d'après Koch, généralement faible à modérée [11].

c) Le niveau microscopique

Ce niveau est à l'échelle des évolutions morphologiques (changement de propriétés mécaniques avec la taille des grains par exemple) et des transformations structurales. La poudre peut alors être considérée comme un composite à deux constituants : la phase dite «mère», correspondant à l'état initial, et la phase dite «fille», correspondant à l'état transformé au cours des chocs. La fraction volumique de la phase «fille», qui représente la phase dure, s'accroît en cours de sollicitations permettant de caractériser la cinétique de transformation [11].

1.6.2 Mise en forme/ densification des nanomatériaux par Procédés «classiques»

Différentes voies ont été explorées afin d'obtenir des matériaux nanostructurés denses. Les paramètres essentiels sont la température et la pression : plus la température est abaissée, plus il convient d'appliquer des pressions élevées. Cette pression peut, dans les cas extrêmes être appliquée de façon dynamique (par explosion). Différents procédés de mise en œuvre ont été répertoriés, on cite : compaction isostatique, compactage axial en matrice rigide, extrusion forgeage, compaction isostatique à chaud suivie d'une trempe, hyper corroyage (figure 1.7) et consolidation dynamique par explosion. De telles méthodes nécessitent en général de longues périodes de mise au point avant d'aboutir à un matériau réellement dense (densité supérieure à 99.5 % de la densité théorique) et présentant une taille de cristallite très inférieure à la centaine de nm [11].

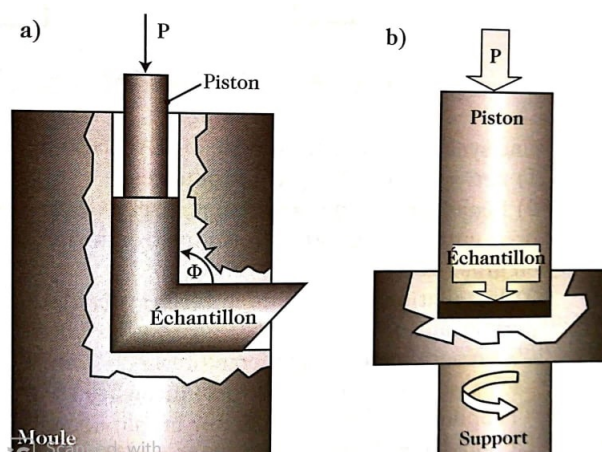


FIGURE 1.7 – a) Dispositif d’hyper-corroyage par la technique du tube coudé. L’échantillon est introduit sous forme de matériau massif dans la majorité des cas. b) Procédé d’hyper-corroyage par mise en œuvre de rotation sous forte pression. Le matériau est introduit sous forme de poudre ou de matériau massif. L’un des deux pistons est alors mis en rotation. La difficulté consiste à éviter le glissement de l’échantillon lors de la rotation [11].

1.7 Applications des matériaux nanostructurés

1.7.1 En électromagnétisme

— Enregistrement magnétique

Le disque dur est un élément important de tout ordinateur, il stock les informations nécessaires au fonctionnement de l’ordinateur ou celles que l’utilisateur désire conserver. C’est un système complexe qui utilise des matériaux magnétiques nanostructurés de types divers [11].

— Matériaux support d’enregistrement longitudinal et transversal

Plus la taille des bits est petite, plus grande est la densité d’enregistrement. Dans les systèmes commerciaux actuels, les deux orientations possibles de l’aimantation se situent dans le plan de la couche. L’enregistrement est dit de type longitudinal. Le matériau support de l’information est un film métallique de type FeCoNi, d’une épaisseur de l’ordre de 200 nm. Au sein d’un matériau magnétique homogène, il est difficile de définir l’orientation de l’aimantation dans une zone indépendamment de l’orientation dans les autres zones. Aussi, le matériau d’enregistrement est constitué de grains magnétiques (du gris clair au gris foncé sur la figure 1.8), séparés les uns des autres par une phase non magnétique (en blanc sur la figure 1.8). Par les procédés d’élaboration actuels, on ne maîtrise pas l’orientation cristallographique de chaque grain. Le champ magnétique d’écriture ne permet au final que de définir l’orientation de l’aimantation selon la direction de facile aimantation de chaque grain, au sein d’un même bit. Plus faible est le nombre de grains au sein d’un bit, plus forte sont les fluctuations de la direction de l’aimantation d’un bit

à l'autre. De telles fluctuations sont source d'un signal parasite dénommé bruit de lecture, qui perturbe la lecture du signal enregistré [11].

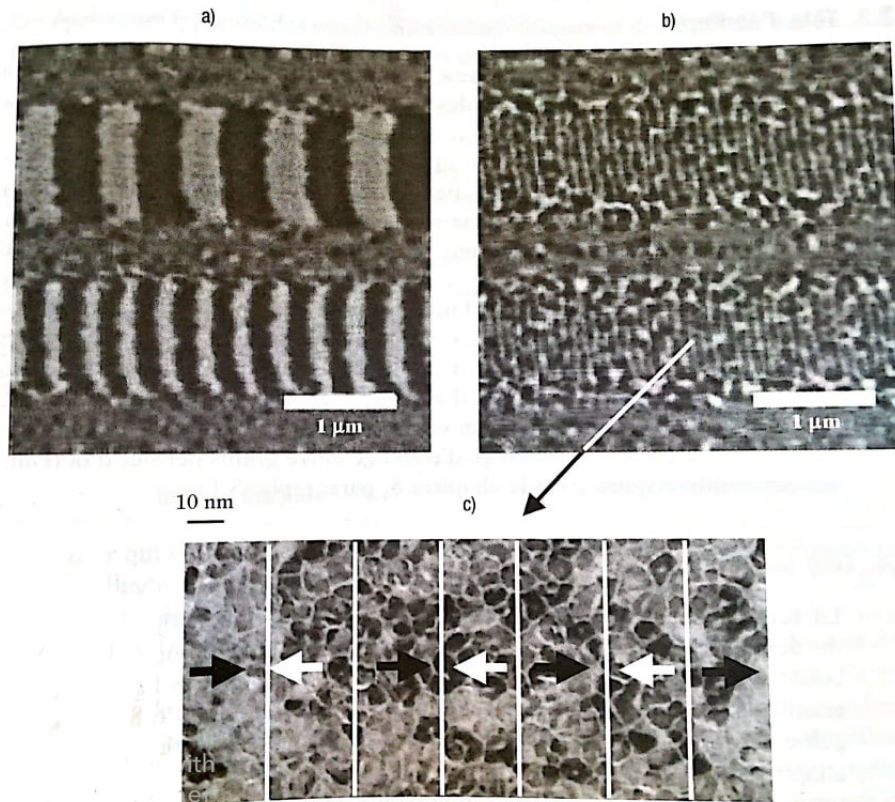


FIGURE 1.8 – Enregistrement de l'information dans le matériau magnétique [11].

Afin de réduire le bruit de lecture, un bit donné est constitué de quelques centaines de grains typiquement. Aux plus fortes densités d'enregistrement actuelles, de $6 \frac{\text{Gbits}}{\text{cm}^2}$, le diamètre des grains constitutifs est de l'ordre de 8 nm. Mais cette diminution du diamètre des grains, requise pour augmenter la densité d'enregistrement, se heurte à un autre phénomène physique. En effet, en dessous d'un diamètre critique, l'orientation de l'aimantation d'une particule fluctue spontanément sous l'effet de l'activation thermique. Avec les alliages utilisés actuellement, on est d'ores déjà proche de la limite dite super-paramagnétique. En imposant une direction d'aimantation perpendiculaire au plan du disque, on peut en créant des particules de forme allongée et orientées perpendiculairement à la surface, augmenter la densité d'enregistrement sans diminuer le volume des particules. On estime que le mode d'enregistrement perpendiculaire permettra d'atteindre des densités ultimes de l'ordre de $20 \frac{\text{Gbits}}{\text{cm}^2}$ [11].

1.7.2 Revêtements nanomodifiés

Inspirés du monde végétal, des revêtements nanomodifiés sont actuellement en cours de développement. La surface de la feuille de lotus est recouverte par des nanocristaux de cire qui forment un

réseau de minuscules piliers semblable à une planche cloutée. Les gouttes d'eau ne peuvent pas mouiller la surface et demeurent sphériques sans s'étaler car elles sont soutenues par ces piliers. De même, les grains de poussière n'adhèrent pas et sont emportés à la première pluie. Fabriquer par biomimétisme de telles surfaces artificielles à l'aide de nanomatériaux est un enjeu industriel considérable tant les applications sont nombreuses : vitres anti-salissures, peintures faciles à lessiver, revêtements antibactériens, etc [19].

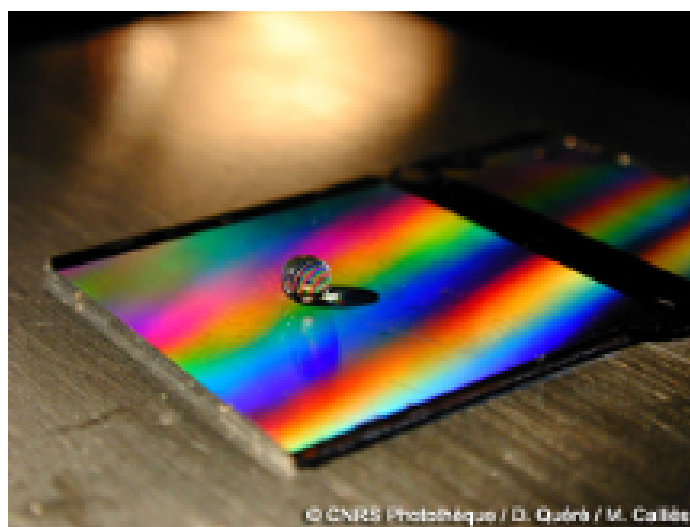


FIGURE 1.9 – Goutte d'eau millimétrique sur un substrat texturé hydrophobe : la goutte garde la forme d'une perle. La texture est un réseau de plots régulièrement organisés, ce qui confère au matériau ses couleurs [19].

1.7.3 Stockage et transport d'énergie, batteries

Production, transport et stockage de l'énergie électrique (par exemple dans les batteries) requièrent la mise au point de matériaux performants d'où l'intervention des nanomatériaux.

Toutes les batteries sont constituées par deux électrodes (l'anode et la cathode) connectées par un matériau solide ou liquide, l'électrolyte ; en connectant ces électrodes par un circuit extérieur on fait circuler les charges électriques négatives, les électrons, et l'on récupère ainsi l'énergie électrique qui a été stockée.

Dans les batteries traditionnelles, on utilise du plomb et de l'acide sulfurique comme couple électrolyte. En 1991, Sony a mis au point de la batterie Lithium-ion, a représenté un progrès très important : l'anode est un composé de graphite et de lithium, la cathode est constituée d'une couche d'oxyde mixte de lithium et d'un métal dit de transition tel que le cobalt. Ces batteries peuvent stocker 180Wh/kg.

Puis l'intervention des nanomatériaux dans le domaine des batteries, grâce à leurs propriétés exceptionnelles (des nanotubes et d'autres sortes de nanoparticules) d'offrir un grand rapport surface/volume, ils sont sous la forme de petites particules ou de petits tubes avec une grande surface. En fabriquant des électrodes avec des empilements de nanoparticules, on améliore ainsi la conductivité électrique de la batterie (les électrons et les ions circulent mieux entre les nanoparticules.)

Qui plus avec ces dispositions on évite les contraintes mécaniques dans les électrodes qui sont imposées par les cycles de charge et de décharge.

Le rendement des moteurs thermiques

la majeure partie de l'énergie est perdue sous forme de chaleur rejetée avec les gaz d'échappement, d'où l'idée d'essayer de récupérer une partie de cette énergie en utilisant l'effet thermoélectrique. Cet effet (appelé encore effet Seebeck) se manifeste par l'apparition d'un courant électrique entre les deux extrémités d'un fil de métal qui sont à des températures différentes : on transporte les charges électrique de la source chaude vers la source froide. On peut donc récupérer une partie de l'énergie thermique des gaz d'échappement inutilisée sous forme d'une énergie électrique pour charger une batterie.

Les travaux ont été faite sur le "nanofils " de silicium de 20 à 300 nm de diamètre montrent qu'il est possible d'obtenir un effet thermoélectrique avec ce type de nanomatériau. Là encore c'est la bonne conductivité électrique d'un nanomatériau qui est un avantage mais aussi et surtout le fait que la conductivité thermique du nanofil est abaissée d'un facteur 100 ce qui est favorable à la thermoélectricité.

La production d'hydrogène

à partir de l'eau en utilisant l'énergie solaire avec un catalyseur constitué par des nanoparticules de titane. Ces nanoparticules ont l'avantage d'absorber beaucoup mieux la lumière solaire que le titane en grand volume (c'est encore un effet de surface sur laquelle on a un meilleur "accès" aux électrons). Ce procédé a été mis au point par une petite société américaine du Maryland, Nanoptek, soutenue par la NASA, qui pense avoir trouvé une solution pour produire avec un bon rendement de l'hydrogène avec de l'énergie solaire.

La formation d'hydrogène est utilisée comme un transporteur d'énergie et la convertir ensuite au point d'utilisation d'électricité par les piles à combustible.



FIGURE 1.10 – Batterie

1.7.4 Prévention contre la corrosion

Parmi les différentes stratégies de prévention contre la corrosion, les revêtements exploitent sensiblement les nanomatériaux. Un nanorevêtement peut être défini comme ayant soit une épaisseur

à l'échelle nanométrique, soit des particules de deuxième phase de l'ordre du nanomètre qui sont dispersés dans la matrice ou des revêtements à grains / phases nanométriques, etc. Des revêtements en film mince sont disponibles depuis déjà plusieurs années [18].

TABLE 1.1 – Nanorevêtements pour la prévention contre la corrosion [18].

Thin films	Nanograined coatings	Nanocomposite coatings	Smart coatings
ceramic, metallic, composite (nano/micrograined), self-assembled monolayer	ceramic, metallic, metallic composite (thin/thick films)	polymer-ceramic, metallic-ceramic, polymer-metallic	replacement for conversion coatings, smart polymer coatings

Les nanorevêtements peuvent être divisés en revêtements nanostructurés (revêtements avec granulométrie dans la gamme de 100 nm) et revêtements nanocomposés (tableau 1.1). Les nanorevêtements peuvent être réalisés par une variété de méthodes sous pression et sous vide tels que : sol – gel, électrodéposition, pulvérisation magnétron, traitement de surface par faisceau laser, etc. les améliorations recherchées comprennent une résistance à l'usure, l'érosion, l'oxydation à haute température et à la corrosion qui serait plus élevée [18].

L'entremêlement des nanomatériaux est sensé remplir efficacement les espaces, bloquer l'entrée par l'eau et l'air et remplir de minuscules défauts, offrant une protection passive plus efficace. Les revêtements composites à base de nanoargile ont suscité d'importants efforts de recherche dans le monde entier [18].

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appris que les matériaux nanostructurés peuvent avoir un comportement très différent de leurs homologues à grains micrométriques. Ce dernier revient en grande partie à la grande surface spécifique des joints de grains, ainsi qu'à la structure particulière de ces derniers. On aura également vu que leur comportement n'est pas toujours prévisible et relève de l'expérimental dans la plupart des cas et que de toute évidence un bon contrôle de la granulométrie et des méthodes d'élaboration de ces matériaux leur confère des propriétés prometteuses dans tous les domaines.

Chapitre 2

L'alliage Fe-Mn

2.1 Introduction

L'alliage Fe-Mn se compose de deux éléments principaux qui ne sont pas des moindres, à savoir le fer et le manganèse. Le fer est l'élément le plus souvent associé à la métallurgie compte tenu de l'abondance des minerais de fer un peu partout dans le monde, mais aussi de l'étendu de son usage depuis des millénaires qu'il doit à ses propriétés remarquables (lorsqu'il est en alliage avec le carbone et d'autres éléments) qui ont pu être découvertes et améliorées au fil des siècles. Le manganèse quant à lui est un élément utilisé la plupart du temps en tant qu'élément d'addition en vu des propriétés très intéressantes qu'il confère lorsqu'il est en alliage avec d'autres éléments. Dans ce chapitre nous allons voir les propriétés indépendantes de ces 2 éléments et nous allons discuter de l'application médicale contemporaine de l'alliage Fe-Mn.

2.2 Le fer

2.2.1 Présentation du Fer

Le fer est l'élément chimique métallique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Dans la classification périodique, il se place dans la première série de transition entre le manganèse et le cobalt. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du cobalt [**fer**].

Le corps simple est le métal ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, le plus souvent sous forme d'alliages divers.

C'est un métal très ductile et malléable qu'on peut modeler sans le fondre. ses propriétés mécaniques dépendent de la pureté et sont grandement modifiées et améliorés par l'addition du carbone et divers éléments et par des traitements thermiques [**fer**].



FIGURE 2.1 – Le fer [**fer**].

2.2.2 constantes physiques du fer encyclopédie

Tableau 1.3. Les constantes physiques du Fer [fer].

masse atomique	55,847
masse volumique à 20 °C	$7,87 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
masse volumique à 1 556 °C (liquide)	7,03 g/cm ³
volume à 25 °C	$0,12 701 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$
température de fusion	1 535 °C
température d'ébullition	2 750 °C
tension superficielle du fer liquide à 1 550 °C	$\gamma = 1 788 \times 10^{-3} \text{ N/m}$
rayon covalent	0,117 nm
rayon métallique	0,127 nm
rayon ionique Fe ²⁺	0,075 nm
rayon ionique Fe ³⁺	0,069 nm

2.2.3 Allotropie du fer

L'allotropie caractérise le fait que certains corps peuvent exister sous plusieurs formes. Par exemple, le fer présente différentes structures cristallines selon la température à laquelle il se trouve. Jusqu'à 910 °C et au-dessus de 1 390 °C, la structure est cubique centrée. Entre 910 °C et 1 390 °C, elle est cubique à faces centrées. Les propriétés physiques (dureté, couleur, etc.) changent selon la structure cristalline. En général, les propriétés chimiques restent identiques [fer].

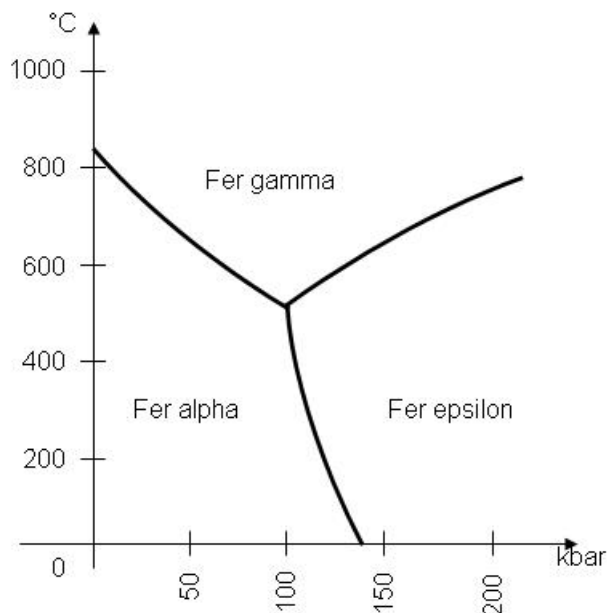


FIGURE 2.2 – allotropie du Fer [fer].

2.3 Le manganèse

2.3.1 Présentation du manganèse

Le manganèse est l'élément chimique de numéro atomique 25, de symbole Mn [1].

Le corps simple est un métal de transition du groupe VII et de la période IV, donc du milieu de la première série des métaux dits de transition. La structure électronique de l'atome de manganèse soit $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ justifie un état d'oxydation maximal égal à 7 ou VII. Dans la nature, les états II et III (ce dernier stabilisé sous forme de complexe) sont les plus communs. Le manganèse, prenant 1,55 comme valeur d'électronégativité de Pauling, et est l'élément le plus électropositif et aussi le plus abondant de ce septième groupe secondaire, il est beaucoup plus réactif que le rhénium [1].



FIGURE 2.3 – Le manganèse [1].

2.3.2 Caractéristiques physiques du manganèse

Tableau 1.2. Les propriétés physiques du Manganèse [1].

configuration électronique	$1s^2 ; 2s^2, 2p^6, 3s^2 ; 3p^6, 3d^5, 4s^2$
masse atomique	54,938
masse volumique	7,44 g / cm ³
structure cristalline	<ul style="list-style-type: none"> α : cubique (a = 0,889 4 nm) β : cubique (a = 0,628 9nm) γ : quadratique (a = 0,377 6nm c/a = 0,94) δ : cubique (a = 0,308 7 nm)
rayon atomique	0,116 8 nm
volume atomique	7,6 ml
rayons ioniques en nm	Mn ²⁺ : 0,080 ; Mn ³⁺ : 0,066 ; Mn ⁴⁺ : 0,060 ; Mn ⁷⁺ : 0,046
énergie d'ionisation en kcal/ atome g	1 ^{er} e ⁻ : 173 ; 2 ^e e ⁻ : 362 ; 3 ^e e ⁻ : 779
électronégativité Pauling)	1,5
température de fusion	1 247 °C
température d'ébullition	2 030 °C
chaleur de fusion	3,50 kcal/ mole
chaleur de vaporisation	52,5 kcal/ mole
coefficient de dilatation linéaire	22,8 . 10 ⁻⁵ à 20 °C
dureté (Mohs)	6,0
susceptibilité magnétique	9,6 . 10 ⁻⁸ unités CGS, décroît quand P croît
résistivité électrique	175 . 10 ⁻⁶ ohm . cm
potentiels normaux d'oxydo-réduction en volts à pH = 0	<ul style="list-style-type: none"> Mn²⁺ + 2e⁻ ⇌ Mn (E₀ = -1,18) Mn₂O₄ + 2H₂O + 2H⁺ + 2e⁻ ⇌ 3Mn(OH)₂ (E₀ = -0,46) MnO₂ + 4H⁺ + 2e⁻ ⇌ Mn²⁺ + 2H₂O (E₀ = -1,23) Mn³⁺ + 1e⁻ ⇌ Mn²⁺ (E₀ = -1,51) MnO₄⁻ + 8H⁺ + 5e⁻ ⇌ Mn²⁺ + 4H₂O (E₀ = -1,51) MnO₄⁻ + 4H⁺ + 3e⁻ ⇌ MnO₂ + 2H₂O (E₀ = -1,69) MnO₄²⁻ + 4H⁺ + 2e⁻ ⇌ MnO₂ + 2H₂O (E₀ = -2,26)

2.3.3 Allotropie du manganèse

Le manganèse existe dans quatre phases différentes qui dépendent de la température (T) et de la pression (P). Ces phases ont toutes une symétrie cubique, mais seule la phase α est stable à pression atmosphérique et température ambiante [1].

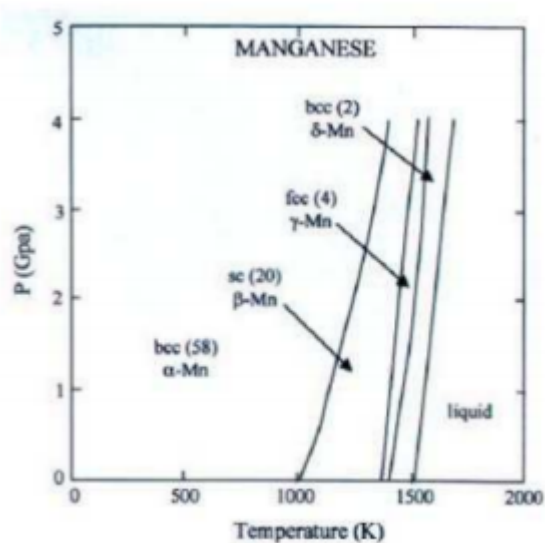


FIGURE 2.4 – Allotropie du Manganèse en fonction de T et de P [1].

Elle présente une structure cubique centrée contenant 58 atomes par maille élémentaire. Le paramètre de maille est $a = 8.865 \text{ \AA}$. Cette phase est paramagnétique à température ambiante et antiferromagnétique en-dessous de la température de Néel ($T_N = 95^\circ \text{K}$). La transition magnétique s'accompagne d'une distorsion de la structure cristallographique qui devient une structure tétragonale centrée avec les paramètres de mailles $a = 8.877 \text{ \AA}$ et $c = 8.873 \text{ \AA}$ [1].

Entre 1073 et 1373°K et à pression atmosphérique, la phase stable est β -Mn, qui contient 20 atomes par maille élémentaire (Figure 2.5), avec un paramètre de maille $a = 6.30 \text{ \AA}$. Cette phase est paramagnétique à cause d'une frustration de l'interaction d'échange entre les atomes de manganèse [1].

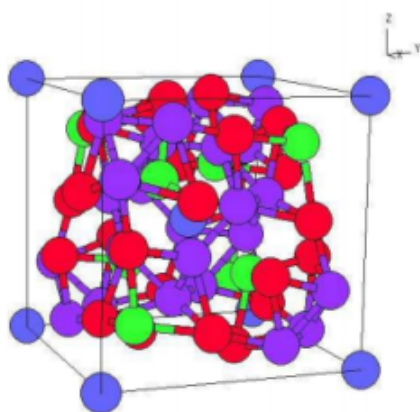


FIGURE 2.5 – Structure cubique centrée [1].

Entre 1368 et 1406°K , on obtient une structure cubique à faces centrées de paramètre de maille

$a = 3.863 \text{ \AA}$ correspondant à la phase γ -Mn. Cette phase a cependant été stabilisée à température ambiante en couches minces par épitaxie par jets moléculaires. La structure du γ -Mn est métastable, de type cubique à faces centrées, avec une température de Néel de 511°K . Au-dessus de 1517°K , nous avons la phase δ -Mn qui a une structure cubique centrée et un paramètre de maille $a=3.093 \text{ \AA}$ [1].

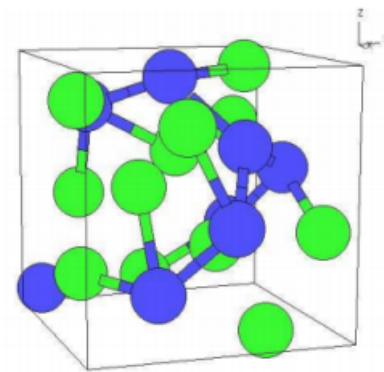


FIGURE 2.6 – Structure cubique à faces centrées [1].

2.4 L'alliage Fe-Mn et son diagramme d'équilibre

L'alliage Fe-Mn a largement été étudié dans son état massif comme le montre son diagramme de phases sur la figure ci dessous, le Mn a une limite de solubilité de 3 % dans le Fe. Au-delà de cette valeur, nous observons une transformation de phase du Mn dont la structure devient γ -Mn [1].

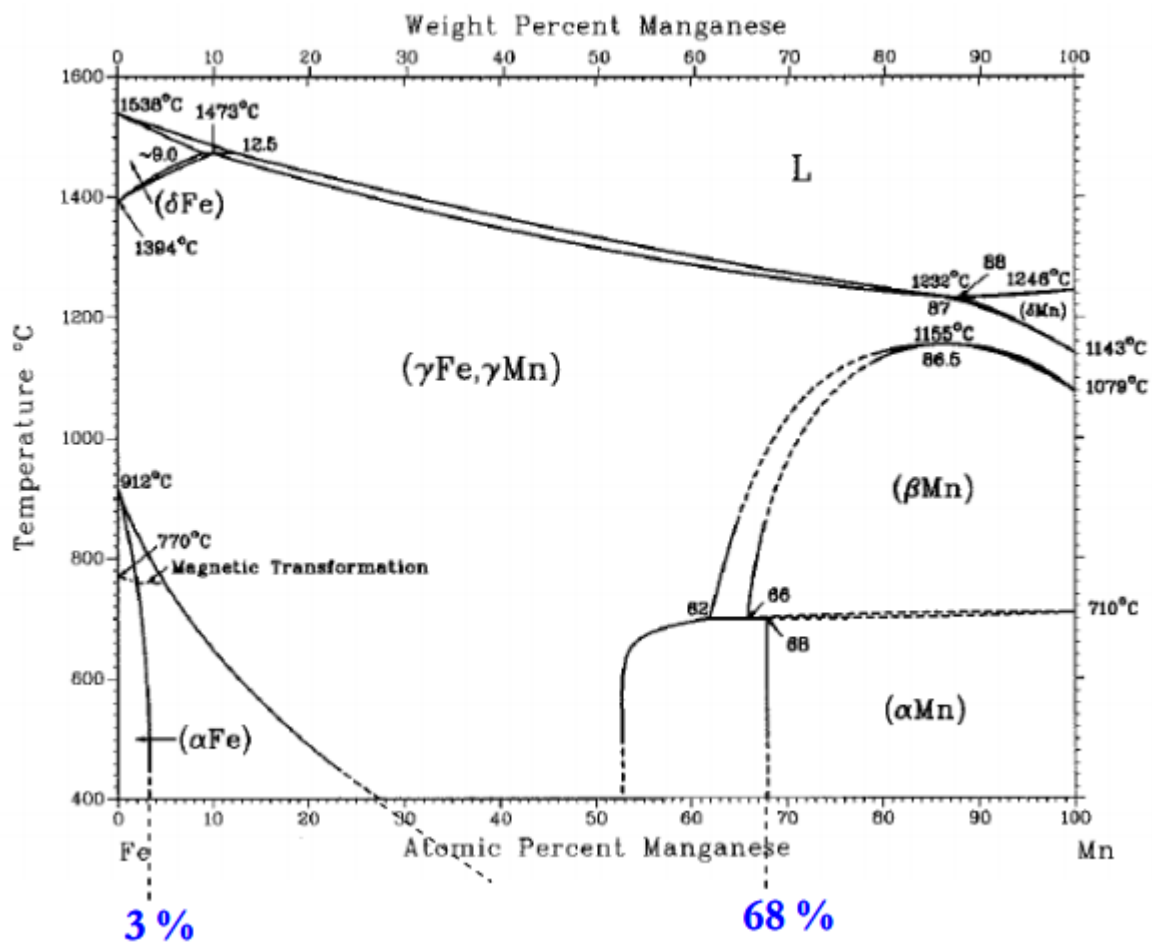


FIGURE 2.7 – Diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Mn [1].

2.5 Applications de l'alliage Fe-Mn nanocristallin

2.5.1 Stents coronaires

Un stent est un petit dispositif tubulaire grillagé que l'on insère dans une artère rétrécie par des plaques d'athérome (plaques de graisse) afin de dilater le vaisseau et de prévenir, ainsi, le risque de maladie associée. Ce ressort métallique est également désigné sous le terme d'endoprothèse vasculaire, d'extenseur vasculaire ou de tuteur vasculaire [7].

Le cœur est alimenté en oxygène par deux artères, l'artère coronaire droite et l'artère coronaire gauche. Des dépôts de graisse sont les conséquences d'une mauvaise hygiène de vie (surpoids, obésité, tabagisme), d'un diabète ou encore d'une hypertension artérielle, peuvent venir obstruer partiellement ou totalement ces vaisseaux, exposant à un risque de maladie coronarienne[5].

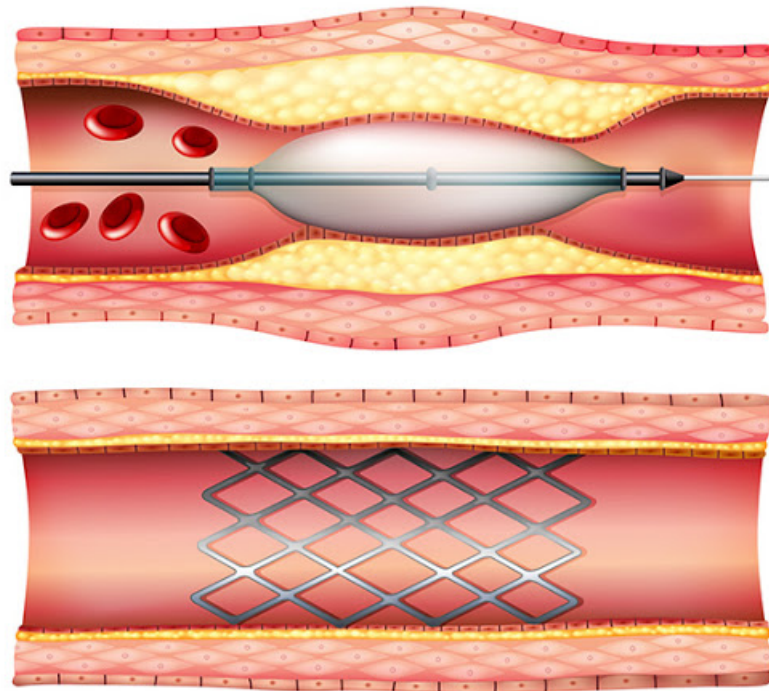


FIGURE 2.8 – Stent coronaire

C'est pourquoi, les produits biodégradables ont vu le jour. L'idée d'utiliser des métaux biodégradables, tels que les alliages à base de Mg et les implants à base des alliages de fer ont été proposés grâce à leurs propriétés mécanique élevées et de leur taux de corrosion important. La résistance à la traction et la ductilité des alliages de Fe sont plus élevées que les alliages à base de Mg. Le fer et le magnésium sont des éléments essentiels pour la fonction métabolique du corps humain et sont compatibles avec les cellules humaines. Mais la dégradation était considérée trop rapide pour le Mg et trop lente pour le fer. Des études ont confirmé la sécurité et l'efficacité des alliages à base de Fe. Aucune complication n'est survenue pendant le suivi de 6 à 18 mois[16].

Une analyse des matériaux et un examen toxicologique ont été effectués pour sélectionner les meilleurs éléments d'alliage pour le fer. Le choix a été limité au Ni et au Mn, Le manganèse a finalement été sélectionné pour les raisons suivantes : Le nickel est connu pour former des composés classés par la Le Centre international de recherche sur le cancer comme cancérigène à l'homme. Au contraire, le Mn est un oligo-élément pour le fonctionnement du corps de tous les mammifères. En outre, l'excès de Mn n'est pas considéré comme toxique pour les maladies cardiovasculaires. car la protéine plasmatique réduit l'effet de la toxicité du Mn [8].

Donc parmi les éléments d'alliage étudiés, le manganèse est celui qui semble le plus prometteur, dû à la possibilité d'excellentes propriétés mécaniques à certaines compositions et d'une accélération de la vitesse de corrosion[7].

Le stent n'est nécessaire que comme support mécanique le temps de laisser l'artère se soigner.

Le but de celui-ci est de maintenir le diamètre adéquat du vaisseau jusqu'à ce que les parois du vaisseau se remodelent suite aux contraintes mécaniques exercées par le stent. Après la période de guérison, il est supposé se dégrader et se résorber complètement. Comme illustre à la Figure 2.9, la dégradation devrait théoriquement commencer à une vitesse lente pour conserver de bonnes propriétés mécaniques pendant une période de guérison estimée entre 6 à 12 mois. Ensuite, une augmentation de la vitesse de corrosion est souhaitable pour atteindre une dégradation complète après 12 à 24 mois[7].

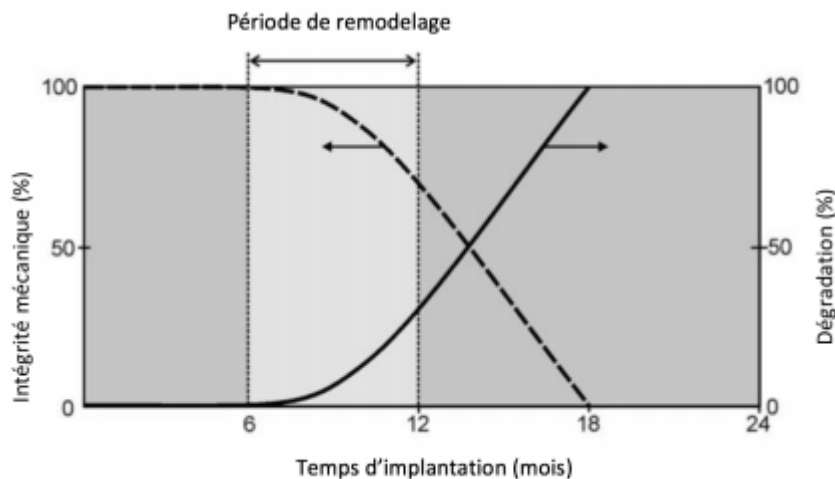


FIGURE 2.9 – Courbe illustre compromis idéal entre l'intégrité mécanique et la dégradation d'un stent [7].

2.6 Conclusion

En effet, Le manganèse possède des propriétés intéressantes entant qu'un produit biodégradable pour l'application médicale citée au dessus. Malgré sa toxicité, le manganèse n'est pas considéré nocif même dans le cas d'excessivité car le protéine plasmatique réduit cet effet. En outre, les propriétés du manganèse associé au fer donnent naissance à un biomatériau. Cet alliage répond au cahier des charges des biomatériaux implantés (biotolérance, biofonctionnalité...). Dans la prochaine partie nous allons discuté les méthodes d'élaboration et caractérisation de cet alliage.

Deuxième partie

PARTIE PRATIQUE

Chapitre 3

Matériaux et méthodes

3.1 Introduction

La finalité de ce travail pratique étant l'élaboration et la caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe-35%Mn. Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur le procédé d'élaboration des poudres nanostructurées par mécanosynthèse. Nous allons également discuter les paramètres pertinents du broyage et les caractéristiques du broyeur planétaire utilisé. Pour finir nous parlerons de la méthode de mise en forme adoptée pour l'obtention des compacts et des méthodes de caractérisation.

3.2 Méthode d'élaboration des poudres

L'élaboration d'une poudre à cristallites nanométriques par mécanosynthèse consiste à broyer une poudre à particules relativement grossières ($<10\mu\text{m}$) pendant un certain nombre d'heures qui dépend de la nature du matériau (tendre, dur, cassant, fibreux - sec ou humide), par le biais d'un broyeur planétaire jusqu'à obtention d'une poudre à particules ultrafines ($1\mu\text{m}$) et nanostructurée.

3.2.1 Présentation du broyeur planétaire utilisé

Les broyeurs planétaires à billes sont utilisés partout où il s'agit de satisfaire des exigences strictes en matière de finesse. Non seulement ces broyeurs assurent les procédés de broyage et de mélange classique, mais ils satisfont aussi à toutes les conditions techniques pour un broyage colloïdal et assurent l'apport énergétique nécessaire à la mécanosynthèse [4].

Les forces centrifuges extrêmement importantes dans les broyeurs planétaires à billes engendrent une très grande énergie de broyage qui se traduit par des temps de broyage très courts [4].

Dans ce travail, nous avons utilisé le broyeur planétaire du département de Génie Minier de l'Ecole National Polytechnique. Ce dernier est semblable à celui représenté sur la figure ci-dessous :



FIGURE 3.1 – Broyeur planétaire PM 100 [4].

3.2.2 Exemple de matériaux à moudre avec un broyeur planétaire

Echantillons de déchets, alliages, béton, bentonite, bois, boue d'épuration, céramique, catalyseurs, cellulose, charbon, charbon actif, cheveux, clinker de ciment, coke, compost, déchets électroniques, fibres, fibres de carbone, hydroxyapatite, kaolin, minéraux, minéraux argileux, minerai de fer, minerais, morceaux de plantes, os, oxydes métalliques, papiers, peintures et laques, pierre à chaux, pierres semi-précieuses, pigments, plâtre, polymères, produits chimiques, quartz, scories, semences, sols, tabac, tissu, verre etc...[4].

3.2.3 Principe de fonctionnement

Les bols de broyage sont disposés excentriquement sur la roue solaire du broyeur planétaire à billes. La roue solaire tourne dans le sens contraire à celui de la rotation des bols de broyage et ce, dans un rapport de $-\frac{1}{2}$. Les billes de broyage situées dans le bol subissent une déviation résultant de mouvements de rotation superposés, responsables de ladite force de Coriolis. Les différences de vitesse entre les billes et les bols de broyage entraînent une interaction entre des

forces d'impact et de friction libérant des énergies dynamiques importantes. La combinaison de ces forces se traduit par le degré de broyage élevé et très efficace des broyeurs planétaires à billes [4].

Les broyeurs planétaires avec une seule station de broyage nécessitent un contrepoids pour leur équilibrage. Sur le PM 100, ce contrepoids coulisse sur un rail de guidage oblique, montant vers l'extérieur. Cette construction permet de compenser les différentes hauteurs du centre de gravité de tous les bols de broyage de manière à ce qu'il ne se produise aucun mouvement important de nutation de la machine [4].

Avec le PM 100, les vibrations restantes sont compensées par des pieds à mouvements latéraux libres (Free-Force Compensation Sockets). Cette technique FFCS innovatrice repose sur le principe d'Alembert et admet de tout petits mouvements circulaires du boîtier de la machine permettant une compensation automatique des masses. Les tables de laboratoire ne sont plus exposées qu'à des forces de frottement infimes exercées au niveau des pieds. Le PM 100 garantit ainsi un fonctionnement calme et sûr avec une compensation maximale des vibrations, même en cas de forces de broyage très importantes à l'intérieur du bol [4].

3.2.4 Caractéristiques du broyeur planétaire PM 100

Tbleau 2.1. Caractéristiques du broyeur planétaire PM 100 [4].

Domaine d'application	broyage, mélange, homogénéisation, broyages colloïdaux, mécanosynthèse agriculture, biologie, Chimie, environnement / recyclage, géologie / métallurgie,
Champ d'application	ingénierie/ électronique, médecine / pharmacie, matériaux de construction, verre / céramiques
Matière chargée	tendre, dur, cassant, fibreux - sec ou humide
Principe de broyage	impact, friction
Granulométrie initiale Max	<10 mm
Finesse finale	<1 μm , pour le broyage colloïdal <0,1 μm
Charge / quantité alimentée	max. 1 x 220 ml, max. 2 x 20 ml avec des bols de broyage empilés
Nb de stations de broyage	1
Rapport de vitesses	1 : -2
Vitesse de rotation de la roue solaire	100 - 650 min^{-1}
Diamètre efficace de la roue solaire	141 mm
G-force	33.3 g

Type de bols de broyage	"comfort", couvercles d'aération en option, dispositifs de fermeture de sécurité
Matériau des outils de broyage	acier trempé, acier inoxydable, carbure de tungstène, agate, corindon fritté, nitrure de silicium, oxyde de zirconium
Tailles des bols de broyage	12 ml / 25 ml / 50 ml 80 ml / 125 ml 250 ml / 500 ml
Réglage de la durée de broyage	numérique, 00 :00 :01 à 99 :59 :59
Mode de fonctionnement intermittent	oui, avec inversion du sens de rotation
Intervalle de temps	de 00 :00 :01 à 99 :59 :59
Temps de pause	de 00 :00 :01 à 99 :59 :59
Programmes mémorisables (SOP)	10
Interfaces	RS 232 / RS 485
Entraînement	Moteur asynchrone triphase avec convertisseur de fréquence
Puissance d'entraînement	750 W
Donnée d'alimentation électrique	différentes tensions
Connexion d'alimentation	monophasé
Indice de protection	IP 30
Puissance consommée	~1250W (VA)
l x H x P	fermé 640 x 480 (780) x 420 mm
Poids net	~86 kg
Normes	CE Contrepoids (DE 20307741), FFCS (DE 20310654), glissière de sécurité (DE 202008008473)
Brevet / Brevet d'utilité	

3.2.5 Mode opératoire pour l'obtention des poudres

3.2.5.1 Préparation des échantillons

Pour la préparation de nos deux échantillons, on pèse à l'aide d'une balance de précision une masse de 7.15 g de poudre de Fe et 3.85 g de poudre de Mn que nous mélangeons, et ce pour les deux échantillons. Ainsi, on constitue l'alliage Fe₃₅Mn.

Le premier échantillon est le témoin, il n'est en l'occurrence pas broyé. Le second quant à lui a subi un broyage mécanique de 10 heures avec des cycles de 30 min de broyage et 15 min de repos.

Les deux échantillons sont consolidés par un compactage isostatique à froid avec une pression de 500 MPa, puis frittés à 900°C pendant une heure.

Dans la suite du travail, on note l'échantillon non broyé «NB» et l'échantillon broyé «B».

3.2.5.2 Les paramètres de broyage

Les propriétés des poudres broyées vont dépendre de nombreux paramètres. On peut distinguer les paramètres contrôlables et les paramètres difficilement contrôlables ou mal maîtrisés.

a) Les paramètres contrôlables

- La géométrie des jarres (volume et diamètre)
- La géométrie des billes (diamètre et masse)
- Le nombre de billes
- Le rapport masse de billes/masse de poudre
- La vitesse de rotation
- L'atmosphère de broyage

La difficulté de la technique de mécanosynthèse est de prévoir quel sera le produit final pour des conditions de broyages données. Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet de dégager l'influence des paramètres de broyage.

b) Les paramètres difficilement contrôlables

Les paramètres difficilement contrôlables sont essentiellement la température et la contamination par les outils de broyage.

i) La température :

Lors du broyage, la poudre est soumise à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau de l'impact. Cette élévation de température peut être significative et

favoriser certaines transformations thermiquement activées. Toutefois la température locale reste inférieure à la température de fusion. A ce pic local de température vient s'ajouter une augmentation de la température moyenne des outils de broyage qui dépend essentiellement du broyeur utilisé et des paramètres de broyage. Des études ont montré que le plus souvent l'élévation de la température ne dépasse pas 300°C.

ii) La contamination par les outils de broyage :

La poudre obtenue après broyage contient toujours des contaminations provenant des outils de broyage, usés par les chocs répétés. Cette pollution dépend à la fois de l'intensité de broyage (plus le broyage est intense et plus la pollution sera grande) mais aussi du temps de broyage.

3.2.5.3 Optimisation des paramètres de broyage

Pour un broyage optimal il y'a des paramètres à ajuster, dont le rapport de masses $\frac{m_{poudre}}{m_{billes}}$ qui est généralement compris entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{50}$, dans notre cas nous avons opter pour un rapport de $\frac{1}{17}$.

On est également dans l'obligation de choisir un nombre de billes de taille adéquate qui recouvriraient $\frac{2}{3}$ de la surface de la base du conteneur cylindrique en laissant $\frac{1}{3}$ de vide pour éviter un encombrement qui affaiblirait l'efficacité du broyage. Nous avons à notre disposition un conteneur avec une base circulaire de 8 cm de diamètre et des billes en aciers inoxydable de 1.5 cm de diamètre, 4 de ces billes sont nécessaires pour recouvrir pas plus de $\frac{2}{3}$ de la surface, ces 4 billes pesés soigneusement avec une balance de précision ont au total une masse de 187g et donc le rapport de masses choisit est respecté.

Quant à la vitesse de rotation des billes, notre choix s'est porté sur une vitesse de 250 $\frac{tr}{min}$ qui est la même pour chaque échantillon.

Le broyage s'est fait d'une façon cyclique avec 30min de broyage et 15 min de repos, le moment de répit du broyage vise à éviter le soudage des particules de poudre entre elles sous l'effet de la chaleur engendrée par le travail mécanique. Pour éviter la contamination de la poudre, la jarre ainsi que les billes doivent être préalablement nettoyer, d'abord avec de l'acétone imbibée dans du coton, puis avec du sable de fonderie dont il faut mettre une certaine quantité au broyeur et le lancer pendant 10min avant de récupérer le sable. Dans l'idéal le broyage se fait sous atmosphère contrôlée pour éviter tout type de contamination, mais comme nous ne disposons pas d'une boîte à gant, nous avons effectué le broyage à l'air libre.

3.3 Mise en forme par compactage isostatique et frittage

Compactage isostatique à froid

Le principe de ce procédé, permet un transfert uniforme de pression dans toutes les directions afin de compacter les poudres métalliques, plastiques, composites ou de céramiques enfermées dans un conteneur flexible, étanche et immergé dans un appareil sous pression rempli d'eau à température ambiante. Il existe deux techniques "Wet bag isostatique pressing" et "Dry bag isostatique". Pour le Wet bag isostatique pressing, la poudre est chargée dans des enveloppes flexibles (généralement en caoutchouc), puis l'ensemble est immergé dans un fluide qui est ensuite pressé. La deuxième technique a été développée afin d'accélérer le rythme de production. Dans ce cas l'enveloppe flexible est scellée d'une façon permanente dans la presse. Dans cette technique un seul comprimé est compressé dans le cycle tandis que dans l'autre technique plusieurs comprimés de différentes formes et dimensions peuvent être produits simultanément si le volume de la presse est suffisamment grand[10].

Les plus importants avantages de cette technique sont :

- Une grande uniformité de la densité à cause de la pression uniforme.
- Des formes complexes peuvent être produites.
- Les équipements des presses isostatiques sont généralement moins chers que ceux du compactage axial.
- Les lubrifiants peuvent ne pas être mélangés aux poudres.

D'autre part la technique de pression isostatique possède des inconvénients, comme :

- Les tolérances dimensionnelles sont moins précises que dans le compactage axial
- La productivité est beaucoup plus petite que celle du compactage axial.
- Les moules flexibles ont une durée de vie inférieure à celle des matrices d'acier à outil utilisées en compactage axial[10].

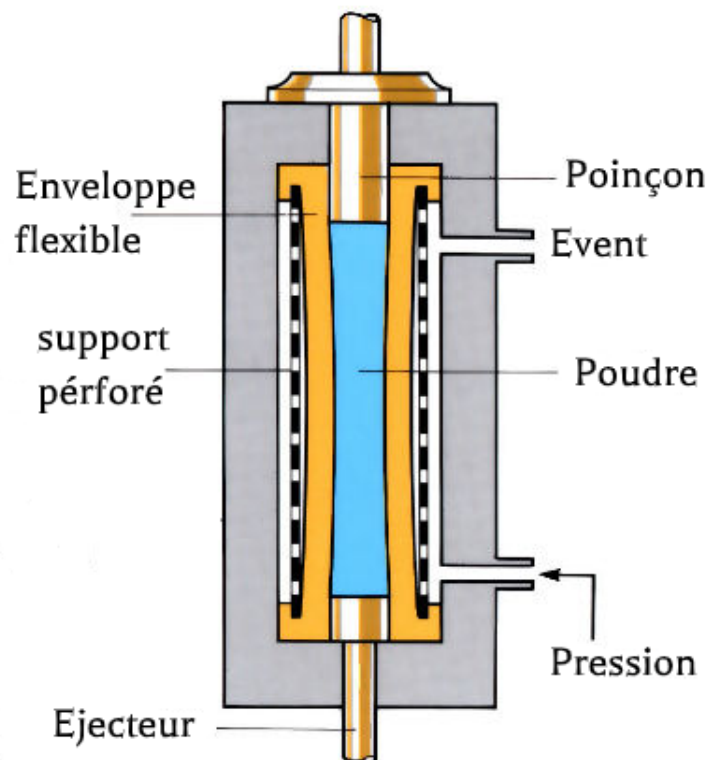


FIGURE 3.2 – Compactage isostatique à froid

Frittage

La dernière étape dans la production des matériaux par mdp est la consolidation par frittage, au cours de laquelle la pièce acquiert la résistance et les dimensions du composant final.

Le frittage est un traitement thermique effectué à une température au dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce). Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration.

Le palier isotherme permet la croissance des liaisons interparticulaires et la densification du matériau et entraîne parfois un grossissement de grains.

La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière. Sa force motrice est la grande énergie interfaciale du système pulvérulent. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces le plus énergétiques comme les interfaces solide – gaz se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de

type solide – solide.

Le système se réduirait à une seule particule sphérique et monocristalline, comme on le montre pour deux sphères en contact sur la figure ci-dessous :

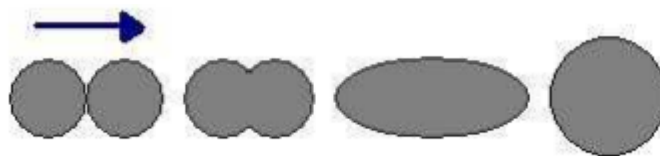


FIGURE 3.3 – Evolution de deux particules au cours du frittage[13]

La réduction de l'énergie interfaciale durant le frittage est liée à la croissance de cous interparticulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne une évolution microstructurale. Selon la forme de la porosité, il existe 3 stades de frittages.

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés [13].

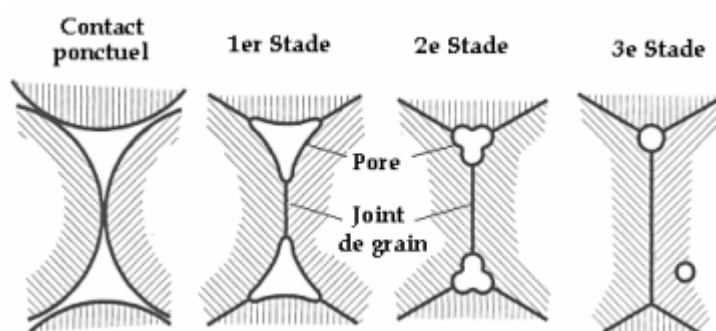


FIGURE 3.4 – Différents stades du frittage

3.4 Méthodes de caractérisation

3.4.1 Microscopie électronique à balayage

L'observation du microrelief d'une surface est impossible à fort grossissement avec un microscope optique conventionnel (« photonique »). En effet, le pouvoir séparateur (ou résolution spatiale latérale) est limité à environ 0,2 μm et, au grossissement maximal de 1 500, la profondeur de champ est limitée à environ 1 μm . C'est pourquoi s'est développée l'idée de former une image d'un échantillon à partir d'un faisceau d'électrons suffisamment accélérés pour que la longueur d'onde associée soit à l'échelle du nanomètre (microscopie électronique à balayage), désignée

généralement par le sigle MEB [17].

Ce dernier permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif, en donnant l'impression d'une vision en relief[17].

Les constituants d'un microscope électronique sont schématisés sur la figure ci-conte :

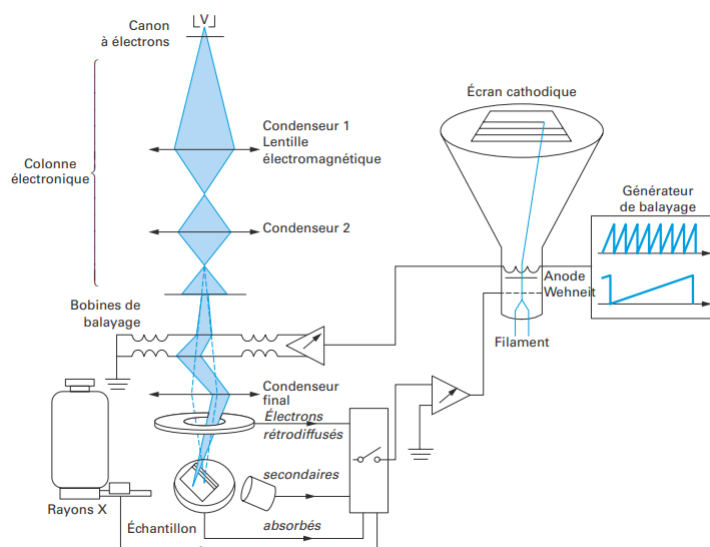


FIGURE 3.5 – Principe d'un microscope électronique à balayage [17]

3.4.2 Diffraction de Rayons X

La technique DRX est une technique non destructive d'investigation de la matière permettant de retrouver les phases cristallines présentes dans un matériau ainsi que leurs proportions. Elle utilise des rayonnements ionisants émis par un tube à rayons X. Cette technique consiste à faire diffracter le faisceau monochromatique incident du tube sur les différents plans cristallins des grains qui constituent la matière (la DRX ne peut donc produire des informations que sur des échantillons cristallisés). Le faisceau monochromatique (souvent du cuivre en raie K- α de longueur d'onde λ , la raie K- β étant filtrée en sortie de tube), est rendu le plus parallèle possible. Il irradie la matière sous un angle θ (mobile). Un détecteur de photons situé en face de l'axe du faisceau incident sous le même angle d'émergence θ (mobile) et calé sur la longueur d'onde λ du faisceau monochromatique du tube collecte les photons (lien entre longueur d'onde et énergie)[5].

$$\lambda = h \cdot c / E \quad (3.1)$$

h : la constante de Planck

c : la vitesse de la lumière dans le matériau

E : l'énergie correspondante à la longueur d'onde.

3.4.3 Essai de microdureté

Le pénétrateur utilisé dans le processus d'essai de dureté Vickers a la configuration géométrique d'une pyramide carrée faite d'un diamant avec un angle de 136° entre les faces opposées. Après l'échantillon de matériau présente une zone d'indentation avec la forme d'un losange régulier.

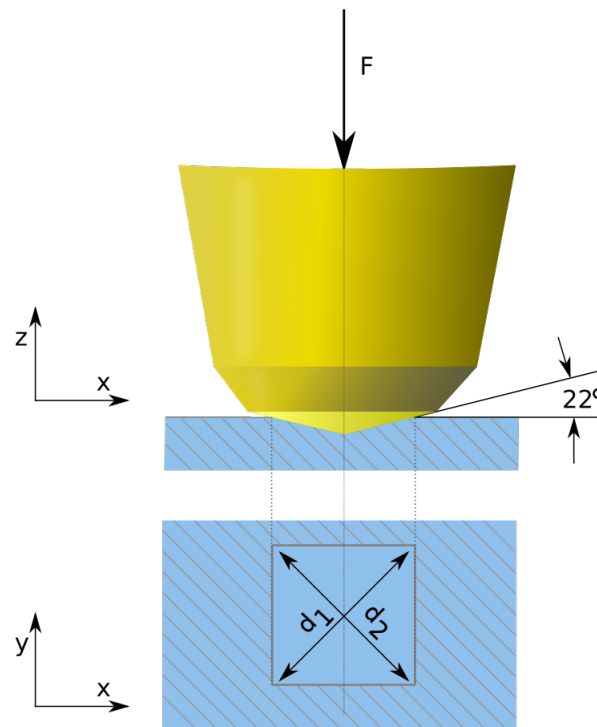


FIGURE 3.6 – Principe de microdureté vickers[16]

Ensuite, dans la mesure manuelle classique les diagonales du losange d'indentation sont mesurées par le test l'affichage de la machine qui adopte une échelle millimétrique. Par la suite, les valeurs d_1 et d_2 , de la Les diagonales, sont utilisées dans la détermination de la valeur moyenne des diagonales qui permet de calculer la valeur de la dureté en utilisant l'équation suivante [16]

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2}$$

HV = Dureté Vickers.
F = Force appliquée [N]
d = Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm]
g = Accélération terrestre. [$m \cdot s^{-2}$] (9,80665)

3.4.4 Méthode de calcul de la densité relative

Pour calculer la densité relative d'un échantillon élaboré par métallurgie des poudres, il faudrait connaître la valeur de la densité du matériau 100% dense.

Ensuite, il suffit de peser à l'aide d'une balance de précision la masse de l'échantillon élaboré par métallurgie des poudres et de déterminer son volume. Pour se faire, il faut immerger ce dernier dans une éprouvette graduée contenant de l'eau, puis soustraire du nouveau volume de l'eau après introduction de l'échantillon, l'ancien volume. Le résultat va donner le volume de l'échantillon. Ensuite pour calculer la valeur de sa densité il suffit de faire le rapport entre sa masse et son volume.

Pour calculer la densité relative on applique la formule :

$$\rho\% = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Avec :

ρ_1 : la densité de l'échantillon 100% dense.

ρ_2 : la densité de l'échantillon poreux.

3.4.5 Essai de compression

Un essai de compression mesure la résistance à la compression d'un matériau sur une machine d'essais mécaniques suivant un protocole normalisé. Les essais de compression se font souvent sur le même appareil que l'essai de traction mais en appliquant la charge en compression au lieu de l'appliquer en traction.

Pendant l'essai de compression, l'échantillon se raccourcit et s'élargit. La déformation relative est «négative» en ce sens que la longueur de l'échantillon diminue. La compression tend de plus à amplifier les irrégularités latérales de l'échantillon et, au-delà d'une contrainte critique, l'échantillon peut fléchir et la flèche peut s'accroître jusqu'au flambage [2].

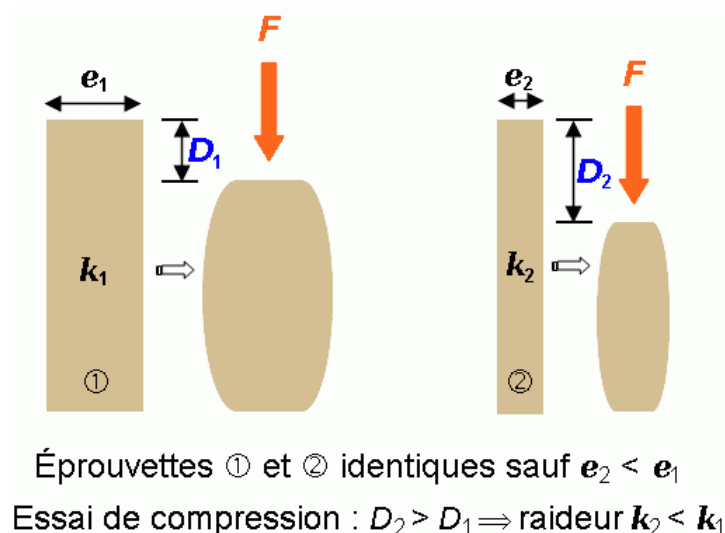


FIGURE 3.7 – Essai de compression [2].

3.4.6 Montage expérimental à 3 électrodes

Le dispositif mis en œuvre pour tracer des courbes intensité-potential est un montage qui comporte trois électrodes, qui sont :

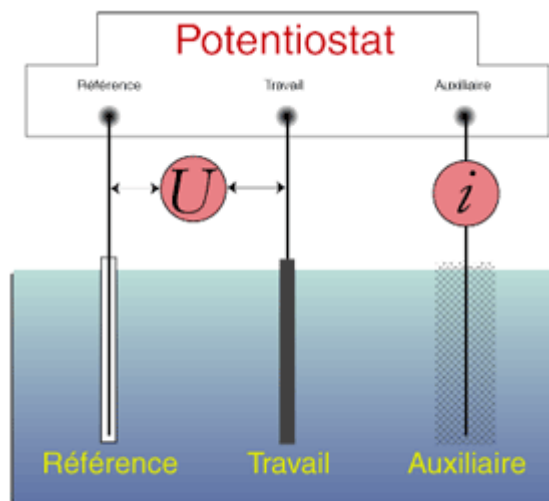


FIGURE 3.8 – Montage à 3 électrodes [2].

- L'électrode de travail : sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat [2].
- L'électrode de référence : , par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré [2].
- La contre électrode : permettant le passage et la mesure du courant ; elle est aussi reliée au potentiostat [2].

Entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, la tension U est appliquée par un potentiostat, appareillage qui permet de maintenir la valeur de la tension entre les électrodes indépendamment des phénomènes d'électrolyse. Cette tension est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre de forte impédance et il n'y a donc pratiquement pas de courant qui circule entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. L'intensité est mesurée dans le circuit comprenant l'électrode de travail et la contreélectrode à l'aide d'un microampèremètre [2].

3.5 Conclusion

Pour conclure on peut dire que la mécanosynthèse est l'une des méthodes les plus courantes pour l'élaboration des poudres à structure nanométrique. Cette dernière demande un bon ajustement de ses paramètres, bien que certains ne soient pas évidents à contrôler, il est toutefois possible d'en optimiser une bonne partie. Le choix adéquat de la pression et de la température pour la

consolidation dépend fortement de la nature du matériau, de la forme et de la taille des particules. Pour finir il est nécessaire de caractériser le matériau par différentes méthodes afin de tirer des conclusions sur son comportement.

Chapitre 4

Résultats et interprétations

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons interpréter les différents résultats obtenus pour chacun des 2 échantillons Fe35%Mn préparés.

Rappelons que ces deux derniers sont notés respectivement :

- «**NB**» : pour l'échantillon non broyé.
- «**B**» : pour l'échantillon ayant été soumis à un broyage planétaire de 10 heures.

Aussi, les deux échantillons ont été consolidés par compactage isostatique à 500 MPa et ont subi un frittage à 900°C pendant une heure.

Le but étant de faire une étude comparative. Cette dernière nous permettra de conclure et d'établir des perspectives compte à leur application en tant que matériaux biodégradables.

NB :

en vue de la crise sanitaire actuelle l'accès aux équipements des laboratoires de recherches pour les étudiants a été bloqué, c'est pourquoi notre travail pratique s'est arrêté à l'élaboration de la poudre de notre alliage Fe-35%Mn. Cependant nous avons trouver une alternative pour compléter notre travail. Dans ce qui suit nous allons reprendre les résultats de quelques essais effectués sur un alliage similaire au notre sur le plan composition chimique et temps de broyage et nous allons souligner et interpréter les différentes observations de la même manière que nous l'aurions fait sur notre échantillon si on en avait eu les moyens.

4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Le modèle DRX de l'échantillon NB est montré sur la figures 4.1 ci-dessous :

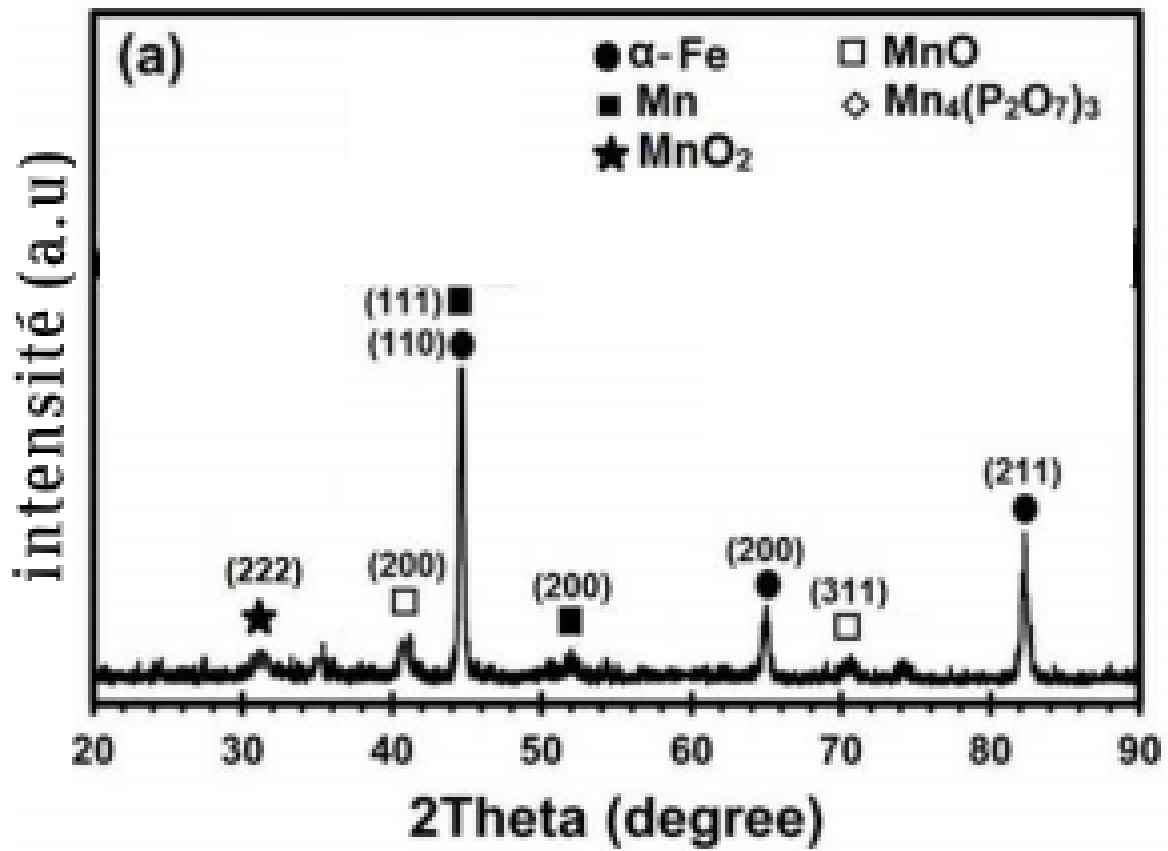


FIGURE 4.1 – Modèle DRX de l'échantillon NB [3].

Et celui relatif à l'échantillon B est représenté sur la figure 4.2 ci-contre :

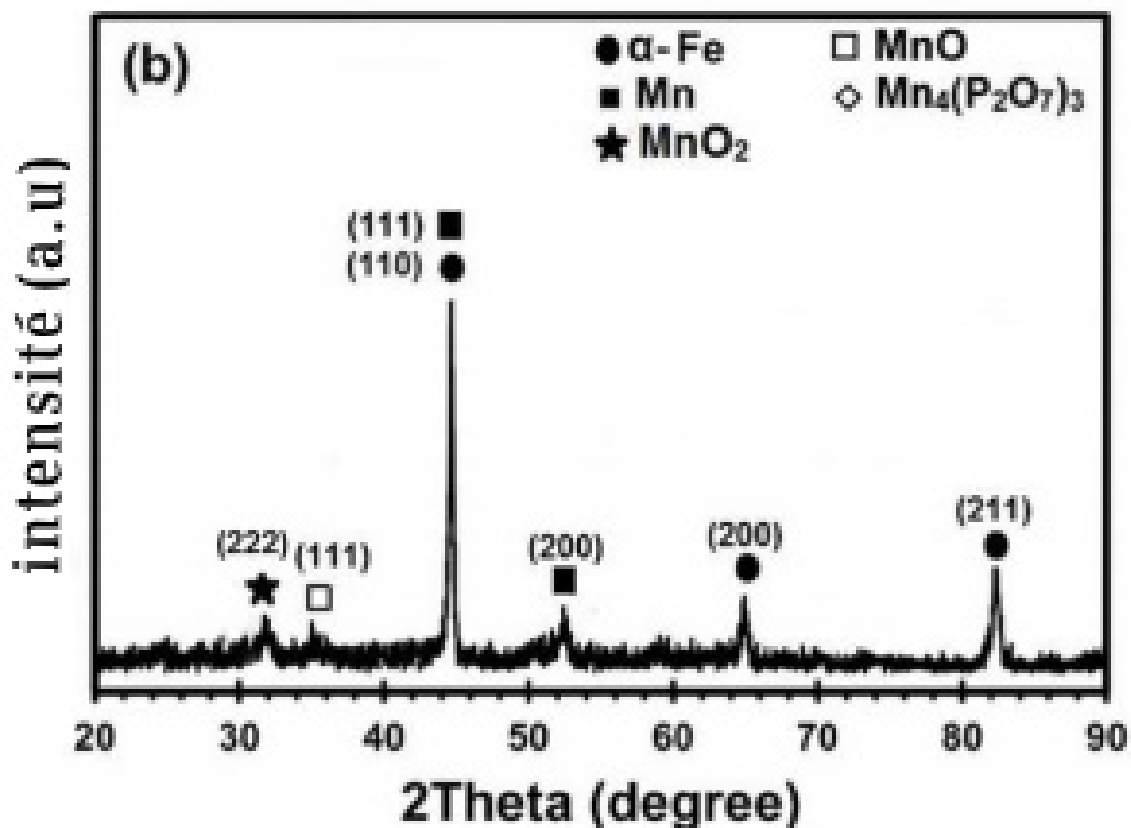


FIGURE 4.2 – Modèle DRX de l'échantillon B [3].

La comparaison des modèles DRX montre la disparition de certains pics de MnO sur la figure 4.2 qui étaient présents dans l'échantillon NB comme le montre la figure 4.1. Ceci montre que le composé MnO est entré en solution solide avec le Fer sous l'effet du broyage à haute énergie. Seulement, nous remarquons que sur la figure 4.2 il n'y a pas de pics supplémentaires qui pourraient correspondre à la nouvelle phase formée, cela peut être expliqué par le fait qu'à cause d'une mauvaise orientation de l'échantillon, les plans de cette dernière n'aient pas diffracté, ou bien ça peut être dû à une destruction partielle du réseau cristallin suite au broyage, ce qui aurait conduit à une amorphisation partielle.

La mise en solution du MnO dans le réseau du Fe est due au stockage de l'énergie par les défauts du réseau cristallin introduits par déformation mécanique et énergie interfaciale.

Il est à noter que malgré le fait que l'élaboration de l'alliage ait été effectuée à partir de poudres quasi-pures et sous atmosphère contrôlée l'oxydation mineure demeure toutefois inévitable, particulièrement pendant la mise en forme (compactage+frittage), d'où la présence d'oxydes de manganèse.

4.3 Observation des échantillons au microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage des échantillons NB et B sont présentées sur la Fig 4.3. La microstructure de l'échantillon NB est constitué de phases de Mn non dissoutes (point 1 de la Fig 4.3 (a)) dispersée dans la matrice de fer.

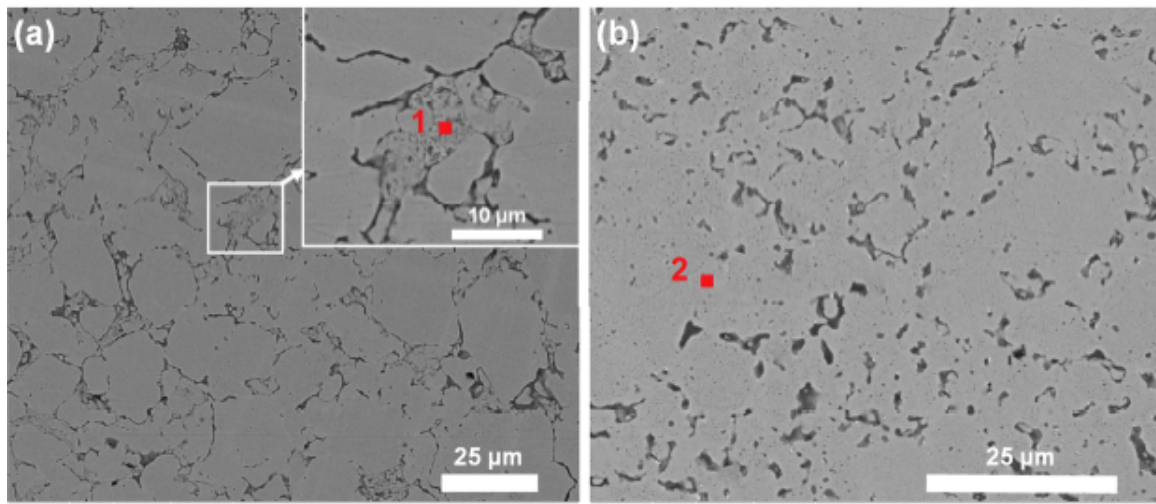


FIGURE 4.3 – Micrographies prises avec le MEB, (a) Echantillon NB, (b) Echantillon B [3].

En comparaison, la microstructure de l'échantillon broyé de la Fig 4.3 (b) montre une microstructure relativement plus fines et plus uniformes que celle de l'échantillon témoin. Ceci est lié au raffinement microstructural qui se produit suite à la répétition de fragmentation et de coalescence pendant la phase de broyage à boulet.

D'autres images du mélange de poudre initial et celui broyé pendant 10 h sont présentés dans la figure ci-dessous :

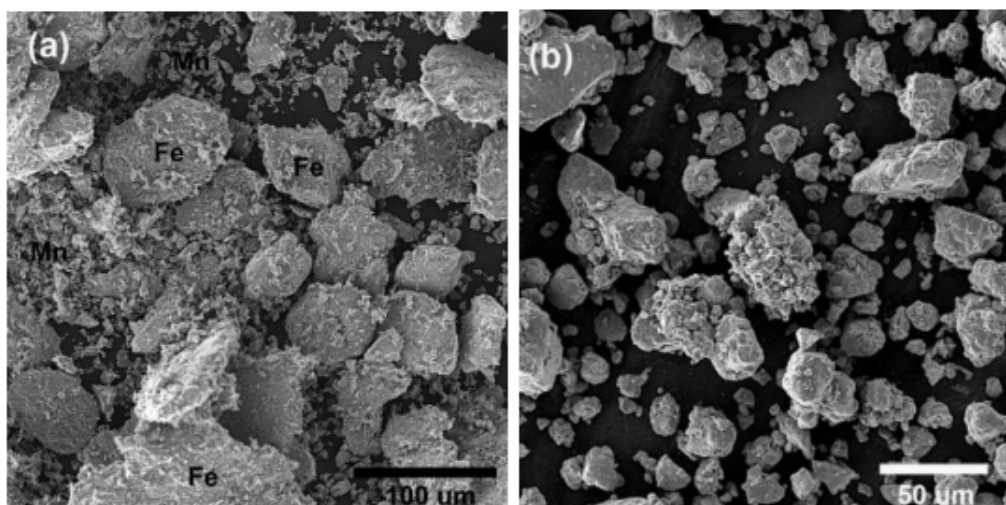


FIGURE 4.4 – a) Echantillon NB ; b) Echantillon B [3].

L'image montre que le mélange initial (poudre de l'échantillon témoin) a des particules relativement grosses dont la taille moyenne est estimée à $60\mu\text{m}$. Ces dernières ont une forme irrégulière. D'une autre part, la taille moyenne des particules de poudre de l'échantillon broyé pendant 10 h a été réduite, cette dernière est estimée à $20\mu\text{m}$ et leurs morphologie a changé d'une forme irrégulière à une forme plus ou moins sphérique.

Cela est en cohérence avec le mécanisme d'affinement de la taille des particules [11]

La formation d'agglomérats relativement grands peut être attribuée à la structure cristalline de Fe et Mn pour laquelle les particules sont facilement déformées et soudées à froids entre elles [15]

4.4 Densité et microdureté

Pour comprendre l'effet du broyage mécanique du mélange initial de la poudre Fe 35% massique Mn sur la densité relative et la microdureté des échantillons consolidés, les résultats expérimentaux sont comparés dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Densité relative et microdureté des échantillons NB et B consolidés [3].

Echantillon	La densité relative (%)	Microdureté HV
NB	86 +/- 3	83 +/- 8
B	74 +/- 5	98 +/- 11

Comme spécifié dans ce tableau, après le broyage il se produit une chute de la densité relative conjointement à une hausse de la microdureté.

La chute de la densité relative après le broyage revient principalement à la nouvelle morphologie et taille des particules de poudre. En effet l'affinement ces dernières par mécanosynthèse leur a

donné d'une part une forme qui tend à être sphérique, comme spécifié sur les images du MEB (figure 4.4) et d'autre part, la haute teneur en défauts cristallins (notamment en dislocations et joints de grains) introduite par le broyage a réduit leur mobilité. Cela a pour effet de rendre la poudre plus dure et moins compressible. Raisons pour lesquelles nous avons un produit final plus dur et plus poreux après consolidation.

L'augmentation de la micro-dureté après le broyage est d'ailleurs une conséquence prévue par la loi de Hall-Petch. En effet une réduction de la taille des cristallites induit une hausse de la limite élastique et par conséquent une augmentation de la microdureté (il est toutefois important de rappeler que cette loi peut connaître une anomalie, à savoir une tendance inverse en dessous d'une taille de grain inférieure à 10 nm).

L'augmentation de la microdureté peut aussi être liée à la formation de la solution solide Fe-MnO suite au broyage. Cette dernière constitue une phase hors équilibre qui est susceptible d'être plus dure.

4.5 Essai de compression

Les valeurs du module de Young, de la contrainte et de la déformation maximales de compression pour les échantillons NB et B sont résumées dans le tableau 4.2 ci-dessous :

TABLE 4.2 – Tableau des constantes intrinsèques des matériaux

Echantillon	Module de Young (GPa)	Contrainte Maximale (MPa)	Déformation Maximale (%)
NB	0.71	154	34
B	1.2	67.18	5.6

Afin de faciliter la comparaison, ces valeurs sont traduites par une courbe contrainte de compression-déformation présentée sur la figure 4.5.

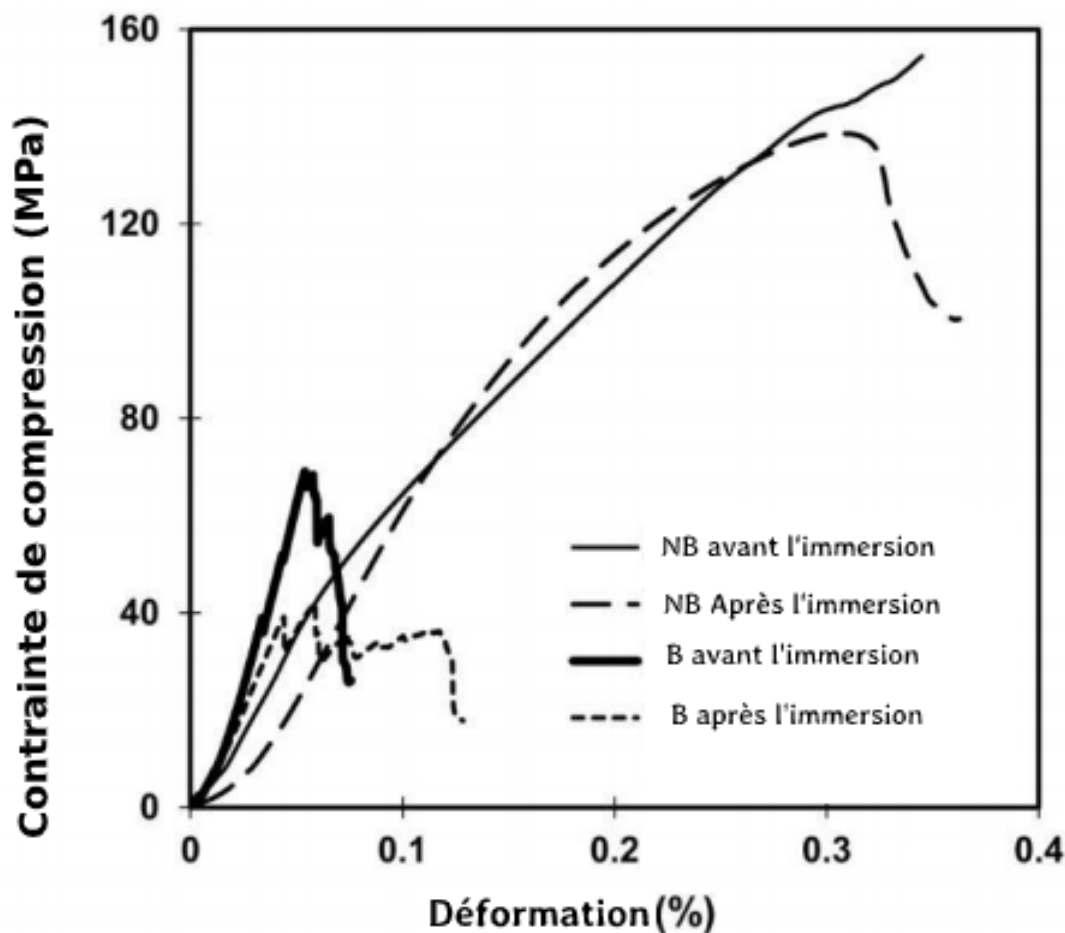


FIGURE 4.5 – Courbe contrainte de compression-déformation [3].

Avant d'établir une comparaison entre les valeurs obtenues pour les deux échantillons, comparons les d'abord avec les valeurs théoriques.

Théoriquement, le module de Young du fer est de 208 GPa et celui du manganèse est de 200 GPa[7]. Donc l'alliage Fe35% Mn laisse envisager une valeur du module de Young qui serait plus ou moins du même ordre de grandeur de ces deux derniers.

Or dans les résultats trouvés, nous avons des valeurs beaucoup plus petites et loin de la réalité, une baisse du module de Young dans les matériaux élaborés par métallurgie des poudres peut être dû à la grande porosité, néanmoins, une baisse excessive comme c'est le cas ici laisse envisager des erreurs expérimentales qui seraient liés au réglage de l'appareil à essais de compression.

Passons maintenant à la comparaison des deux échantillons : L'échantillon NB a un module de Young plus bas que celui de l'échantillon B, ce qui confirme une microdureté plus élevée pour ce dernier.

La haute teneur en défauts cristallins, particulièrement en dislocations et joints de grains induite par le broyage a réduit leur mouvement, ce qui a rendu la poudre broyée moins déformable. Donc

le matériau fritté après broyage est très poreux et peu dense, et comme sa dureté a augmenté, ce dernier adopte un comportement fragile et en l'occurrence sa résistance à la compression a considérablement diminué. L'échantillon NB quant à lui est relativement plus ductile (moins poreux et moins dure) et a donc une haute résistance à la compression.

4.6 Comportement des échantillons NB et B vis à vis de la dégradation

4.6.1 Réalisation de l'essai électrochimique

Le test de dégradation a été réalisé en utilisant la méthode de polarisation potentiodynamique. Les alliages synthétisés de 1 cm^2 de surface exposée, ont été montés dans une résine époxy pour le test de polarisation dans une solution saline équilibrée de Hanks (HBSS). La composition de la solution HBSS est la suivante : 400 mg / l KCl, 60 mg / l KH_2PO_4 , 350 mg / l NaHCO_3 , 8000 mg / l NaCl, 48 mg / l de Na_2HPO_4 anhydre et 1000 mg / l de D-glucose. La température de la solution était maintenue à 25°C .

Avant le test potentiodynamique, le pH était ajusté à $7,4 \pm 0,1$ (Accumet Conductimètre, Fisher Scientific, États-Unis). Le test de polarisation potentiodynamique a été réalisée par un système à trois électrodes : Pt comme électrode auxiliaire, chlorure d'argent saturé comme électrode de référence et les échantillons ont été utilisés comme électrodes de travail.

Relatif à la stabilisation du potentiel de circuit ouvert (OCP), ce test de polarisation a été réalisé après 30 min d'immersion des alliages dans la solution. Le test de polarisation a été effectué au balayage $1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ et a un potentiel appliqué de 0,25 V. Un raccord Tafel a été utilisé pour calculer la densité de courant de corrosion (i_{corr} en μAcm^{-2}). Le taux de corrosion a été calculé sur la base de l'équation suivante [3] :

$$CR = 3,27 \cdot 10^3 \left(\frac{i_{\text{corr}} EW}{\rho} \right) \quad (4.1)$$

CR est en $\frac{\text{mm}}{\text{an}}$, où EW est un poids équivalent basé sur l'oxydation de Fe en Fe^{2+} , considéré comme $27,92 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$ et ρ est la densité $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [3].

4.6.2 Analyse des résultats du test électrochimique

Après le test électrochimique, les densités de courant de corrosion, les potentiels et les taux de corrosion obtenues pour les 2 échantillons ont été résumés dans le tableau 4.3.

TABLE 4.3 – Propriétés électrochimiques des échantillons NB et B immergés dans la solution HBSS [3].

Echantillon	Densité de courant de corrosion (A/cm)	Potentiel de corrosion (V)	Taux de corrosion (mm/an)
NB	160 +/-28	-1.02 +/-0.08	1.89+/-0.17
B	115+/-14	-0.59+/-0.07	1.36+/-0.15

Pour mieux visualiser les résultats les courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons NB et B sont présentés sur la Fig 4.6 ci dessous.

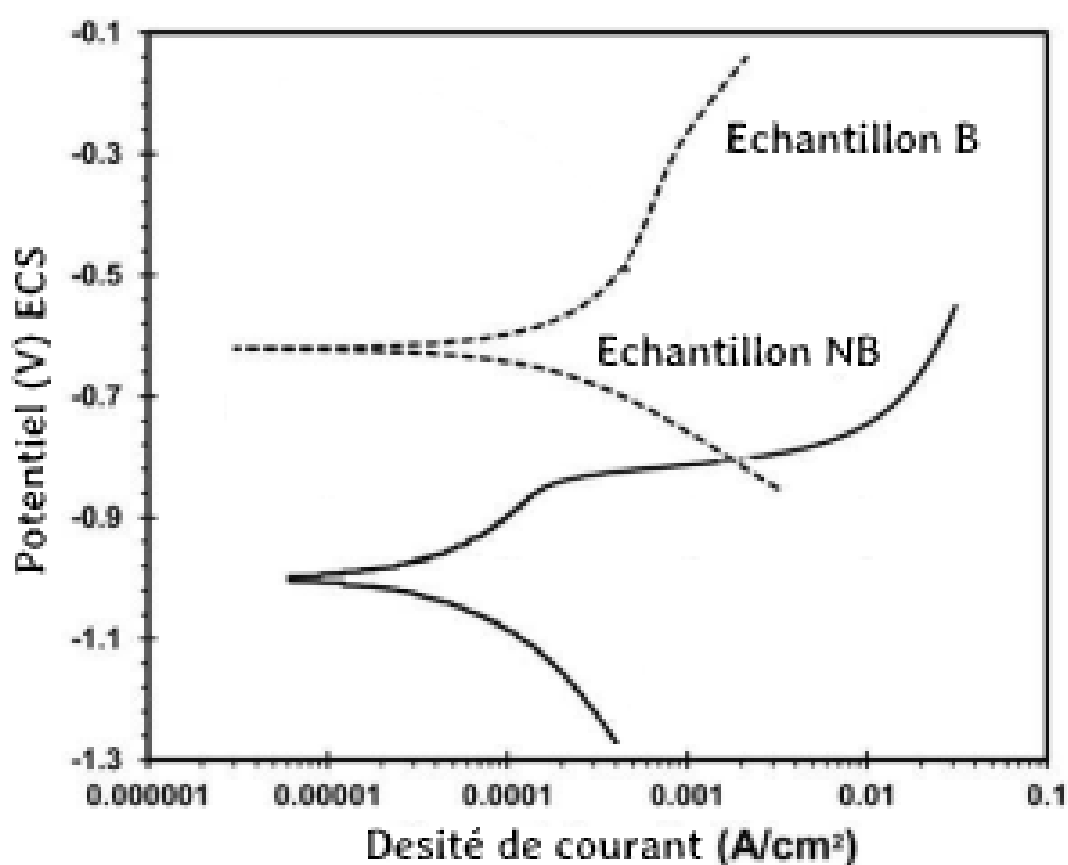


FIGURE 4.6 – Courbes de polarisation potentiodynamiques des échantillons NB et B en solution HBSS [3].

On constate que la densité du courant et le taux de corrosion de l'échantillon B est relativement inférieur à celui de l'échantillon NB. Le potentiel de corrosion de l'échantillon B est supérieur à celui de l'échantillon NB . On peut déduire que 10 h de broyage augmentent le potentiel de corrosion à des valeurs plus positives.

Comme l'échantillon B est un alliage nanostructuré, son comportement plus noble peut être lié à

une oxydation plus élevée. En effet la grande fraction en joints de grains favorise plus rapidement la diffusion des ions passivants du volume vers la surface, ce qui favorise la formation d'une couche protectrice plus efficace. Cette dernière augmente le potentiel de corrosion à des valeurs moins actives dans les alliages nanostructurés.

De plus le manganèse est un élément moins noble par rapport au fer, donc la corrosion galvanique peut aider à augmenter le taux de corrosion dans l'échantillon NB compte tenu du fait que le Mn soit non dissous dans la matrice de fer.

4.7 Conclusion

Pour conclure ce chapitre on peut dire que le matériau nanostructuré Fe-35%Mn présente une dureté et une résistance à la dégradation surfacique plus élevés et une contrainte de compression plus basse que son homologue microstructuré. Dans le cadre de l'application de cet alliage dans le domaine médical comme prothèse biodégradable, il serait intéressant de mélanger en bonnes proportions des poudres broyées à d'autres non broyées afin de régler la vitesse de dégradation à des valeurs souhaitées.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Pour conclure ce travail, on peut dire que la structure et la particularité dimensionnelle des nanomatériaux, couplés à un bon contrôle des méthodes d'élaboration, leur confèrent des propriétés prometteuses dans tous les domaines d'applications.

L'alliage Fe-35%Mn dans son état nanocristallin peut offrir quelques propriétés plus élevées que celles de son homologue microcristallin, telles : la résistance à la dégradation (notamment surfacique), la dureté et la résistance à l'usure.

Bien que la résistance à la compression de l'alliage Fe-35%Mn à grains nanométriques soit plus faible que celle de l'alliage à gros grains, elle n'a aucune influence dans les applications biomédicales compte tenu du fait que la tension au sein du corps humain est relativement faible. Dans ce même cadre, sa résistance à la dégradation qui est supérieure peut être soit un avantage soit un inconvénient, tout dépend de la durée de vie souhaitée.

Dans le but d'optimiser les propriétés de biocompatibilité, mécaniques et de dégradation recherchées, il serait ingénieux d'explorer les propriétés d'un matériau Fe-35%Mn obtenue à partir d'un mélange de poudres à grains nanométriques et micrométriques à différentes proportions. Le but étant : d'une part d'ajuster la vitesse de dégradation à des valeurs adaptées et d'autre part, de tirer profit des propriétés avantageuses des uns et des autres.

Bibliographie

- [1] HENDRA Hermawan, DOMINIQUE Dube, DIEGO Mantovani *Degradable metallic biomaterials : Design and development of Fe–Mn alloys*. Thèse de doctorat. CANADA : Metallurgical and Materials Engineering and University Hospital Research Centre, Laval University, 2019.
- [2] KASSER, Abdelmadjid. *Métallurgie des poudres : Compactage à froid des poudres*. ALGER : Ecole Nationale Polytechnique, 65 pages.
- [3] NOEL, Didier. *Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique*. EMD S.A.S, Decembre 2013.
- [4] LAHMANI Marcel, AUDARD Catherine et HOUDY Philippe. Propriétés mécaniques *Les nanosciences 2, Nanomatériaux et nanochimie*. Belin Education. Paris : bélin, 7 juin 2006, 687 pages. ISBN 978-2-7011-3831-2.
- [5] S. Roy, X.Y. Zhang, L. Ying, L. Li et D.Sobha Jayakrishnan. *Corrosion protection and control using nanomaterials*. Etat-unis : WOODHEAD PUBLISHING, 2012, 424 p. ISBN 978-1-84569-949-9
- [6] B.JACQUOT. *Cours de l'Université Numérique des Sciences Odontologiques Francophones. Propriétés mécaniques des Biomatériaux utilisés en Odontologie*[en ligne].UNSOFF, 2010, 12 pages.[consulté le 01/06/2010]. Disponible à l'adresse : <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap4/site/html>
- [7] COUASNET Yves. *Comportement mécanique des matériaux*. Disponible sur : www.simulationmatériaux.com/ComportementMeca//nique/comportement_mecanique_Liste_modules_de_Young.php
- [8] COSTAN Paul. *Nanomatériaux - Structure et élaboration* [en ligne]. **In** : Techniques de l'ingénieur. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/etude-des-metaux-et-des-alliages-etat-metallique-42345210/nanomateriaux-m4026/>
- [9] EL BAHOU, Anouar. *Etude structurale et magnétique de systèmes Fe/Mn* [en ligne]. Thèse de doctorat : Science des matériaux. Université de Rouen, 2011.Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00688107/document> .
- [10] FILHO Pedro Pedrosa Rebouças, CAVALCANTE Tarique da Silveira, ALBUQUERQUE Victor Hugo. *BRINELL AND VICKERS HARDNESS MEASUREMENT USING IMAGE*

- PROCESSING AND ANALYSIS TECHNIQUES* [en ligne]. Brazil : Universidade Federal do Ceará, 2010. [consulté le 20/03/2020]. Disponible sur :
DOI : 10.1520/JTE102220.
- [11] H. Gleiter *Nanostructured materials : basic concepts and microstructure*[en ligne]. **In** : Acta Materialia. Disponible à l'adresse :
www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499002852!
- [12] Haute Autorité de Santé, Angioplastie coronarienne : intérêt et limites des « stents actifs » [en ligne]. CNEDiMTS, 2012.[consulté le 09/05/2020]. Disponible à l'adresse :
has-sante.fr/upload/docs/application/pdf/2009-10/fiche_de_bon_usage_-_angioplastie_coronarienne_interet_et_limites_des_stents_actifs.pdf
- [13] K.Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids : nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering* [en ligne].1996, vol.16, n°4, pp.161-221. Disponible sur :
[doi.org/10.1016/0927-796X\(95\)00187-5](https://doi.org/10.1016/0927-796X(95)00187-5)
- [14] L. Olmos *Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète* [en ligne]. Thèse doctorat. Grenoble : Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. [consulté le 15/05/2020]. Disponible sur :
tel.archives-ouvertes.fr/tel-00521859/file/ThA_se_Luis_Olmos.pdf
- [15] LE MERCIER Thierry. Matériaux nanostructurés industriels. **In** : *Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies*[en ligne]. Disponible sur l'adresse :
www.mediachimie.org/sites/default/files/nanomateriaux_p53.pdf
- [16] P. Buffat, J.P Borel *Phys. Size effect on the melting temperature of gold particles* Thèse de doctorat : Physique des matériaux. Switzerland : Ecole Polytechnique Federale-Lausanne, Lausanne, 1976. Disponible sur l'adresse :
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287>
- [17] PEDRAM Sotoudeh, BAGHA Mehrdad Khakbiz, NAGHMEH Safaie Saeed Sheibani et SOMAYEH Ebrahimi-Barough. Effect of high energy ball milling on the properties of bio-degradable nanostructured Fe Mn Alloy **In** *Journal of Alloys and Compounds* [consulté le 23/06/2020]. Disponible sur :
doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.261
- [18] RUSTE Jacky. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement [en ligne] **In** *techniques de l'ingénieur*. Disponible sur :
techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/
- [19] SERNA Frédéric, LAGNEAU Jean, CARPENTIER Jean-Marc. *Diffraction des rayons X et Catalyse*[en ligne]. Thèse de doctorat. BELGIQUE : Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, 2014. [Consulté le 10/05/2020]. Disponible sur l'adresse :
<http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna.pdf>