

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



Département de Métallurgie
Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique

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

Réalisation des revêtements en Fe-Si sur des substrats métalliques in-situ par broyage mécanique

Présenté et soutenu publiquement le 09/07/2023 par :

Mr. ZIDANE Mohamed et Mr. MOSSAB Omar Farouk

Sous la direction de :

Mr. LARIBI Merzak

Professeur à l'ENP

Mr. BELKADA Rachid

Directeur de recherche au CRTSE

Composition du Jury :

Soumia MERMOUL	MMA, ENP	Présidente
Abderrahmane DAIMELLAH	MMA, ENP	Examineur
Ali MAMERI	Maître de recherche, CRTSE	Examineur
Merzak LARIBI	Professeur, ENP	Promoteur
Rachid BELKADA	Directeur de recherche, CRTSE	Co-Promoteur

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique

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

Réalisation des revêtements en Fe-Si sur des substrats métalliques in-situ par broyage mécanique

Présenté et soutenu publiquement le 09/07/2023 par :

Mr. ZIDANE Mohamed et Mr. MOSSAB Omar Farouk

Sous la direction de :

Mr. LARIBI Merzak

Professeur à l'ENP

Mr. BELKADA Rachid

Directeur de recherche au CRTSE

Composition du Jury :

Soumia MERMOUL

MMA, ENP

Présidente

Abderrahmane DAIMELLAH

MMA, ENP

Examineur

Ali MAMERI

Maître de recherche, CRTSE

Examineur

Merzak LARIBI

Professeur, ENP

Promoteur

Rachid BELKADA

Directeur de recherche, CRTSE

Co-Promoteur

ملخص

تقدم هذه المذكرة دراسة حول تقنية مبتكرة لإنتاج طبقات تغليف بالحديد-السيليكون من خلال الترسيب الميكانيكي على سطح من فولاد نوع XC48 باستخدام تقنية الطحن ميكانيكي عالي الطاقة تحت ظروف جو عادية. تم استخدام مزيج من مساحيق الحديد-السيليكون ذات بنية نانومترية، والتي تم إعدادها مسبقاً بتركيبات مختلفة (Fe-15%Si و Fe-35%Si) عن طريق التخليط الميكانيكي. لمزيج المساحيق المختلفة، تم الحصول بطريقة أصلية على تغليف على سطح الفولاذ بعد وقت طحن يبلغ 5 ساعات بسرعة طحن 350 دورة في الدقيقة. من أجل تثبيت الطبقة الرقيقة، تم تعريض العينات لمعالجة حرارية. تم استخدام المجهر البصري ومقياس البروفيل ثلاثي الأبعاد والمجهر الإلكتروني الماسح وتحليل الإلكترونات المحللة والتحليل بالأشعة السينية واختبار الصلابة كأساليب لتحديد خصائص المظهر والهيكل. أظهرت النتائج تشكل طبقة كثيفة وسميكة ذو تماسك جيد على السطح الفولاذي والذي يتحسن بشكل كبير بعد المعالجة الحرارية، بالإضافة إلى زيادة صلابة السطح بفضل تشكل المركبات بين-المعادن في طبقة التغليف.

كلمات مفتاحية: طحن ميكانيكي، تغليف، مسحوق نانومتري، الالتصاق.

ABSTRACT

This thesis presents a study on an innovative technique for the production of Fe-Si coating layers through mechanical deposition on XC48 steel substrates using high-energy mechanical milling under ambient atmosphere. Nanostructured Fe-Si powder blends were used, which were previously prepared with different compositions (Fe-35%Si and Fe-15%Si) by high energy mechanical milling. For the different powder mixtures, we achieved a coated steel surface in an original way after a grinding time of 5 hours at a grinding speed of 350 rpm. In order to consolidate the layer, the substrates underwent annealing heat treatment. Optical microscopy, 3D profilometry, SEM, EPMA, XRD, and hardness tests were employed as methods for morphological and structural characterization. The results showed the formation of a dense and thick coating with good adhesion to the substrate, which significantly improved after the annealing treatment, as well as an increase in surface hardness due to the formation of intermetallic compounds within the coating.

Keywords: Mechanical grinding, coating, nanostructured powder, adhesion.

RESUME

Ce mémoire présente une étude sur une technique novatrice pour la réalisation de couches en Fe-Si par un dépôt mécanique sur des substrats métalliques en acier XC48 en utilisant le broyage mécanique à haute énergie sous atmosphère libre. Des mélanges de poudres en Fe-Si nano-structurées ont été utilisées, qui ont été préalablement préparées à différentes compositions (Fe-35%Si et Fe-15%Si) par mécanosynthèse. Pour les différentes nuances de poudres, nous avons obtenu d'une manière originale un revêtement sur l'acier après un temps de broyage de 5h à une vitesse de broyage de 350 tr/min. Afin de consolider la couche, on a soumis les substrats à un traitement thermique de recuit. Le microscope optique, le profilomètre 3D, le MEB, l'EPMA, le DRX et les tests de dureté ont été employés comme méthodes de caractérisation morphologique et structurale. Les résultats ont montré la formation d'un revêtement dense et épais avec une bonne adhérence au substrat qui s'améliore d'une manière significative après traitement de recuit, ainsi que l'augmentation de la dureté surfacique par formation des intermétalliques dans le revêtement.

Mots clés : Broyage mécanique, revêtement, poudre nano-structurée, adhérence.

Remerciements

On remercie tout d'abord et en premier toujours, dieu Allah le tout puissant qui nous a fourni le courage, les moyens et la foi pour compléter et présenter ce travail avec succès et dans les meilleures conditions possibles.

On commence par les plus sincères des remerciements nos professeurs et enseignant qui nous ont beaucoup appris et accompagné le long de notre cursus de formation au sein du département du génie des matériaux et ainsi qu'aux classes préparatoires au sein de l'école nationale polytechnique.

On tient à remercier ensuite notre cher chef de département, enseignant et encadreur pendant notre projet de fin d'études Mr. Laribi Merzak ainsi que notre co-encadreur Mr. Belkada Rachid pour leur aide et leurs efforts fournis ainsi que leur suivi de nos travaux pendant le stage du projet de fin d'études.

De grandes remerciements sont ainsi dédiés à Mr. Mameri Ali, maitre de recherche sur la nouvelle technique du revêtement par broyage au sein du CRTSE pour son aide, son partage d'expertise et son accompagnement pendant le stage, ainsi qu'à Mr. Daoud Ismail, professeur à la faculté génie mécanique/génie des procédés à l'USTHB pour leur grande contribution au succès de notre projet de fin d'études.

On remercie finalement et fortement nos proches, familles et amis pour leur encouragement et soutien pour compléter nos études sans accroc, et on remercie aussi toute autre personne qui a contribué, de près ou de loin à notre succès dans ce projet et dans notre cursus pédagogique.

Dédicaces

À ma mère, tu es ma première source d'inspiration. Ta force, ta détermination et ton amour sans limites m'ont guidé et encouragé à persévérer. Tu as été mon roc et mon soutien constant. Je suis honoré de te dédier cette mémoire.

À ma chère tante Ghalia, tu es une figure incroyable dans ma vie. Tes conseils avisés, ton soutien indéfectible et ton exemple de réussite m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même. Je te suis profondément reconnaissant pour tout ce que tu as fait.

À ma grand-mère, ta sagesse et ton amour inconditionnel m'ont élevé et m'ont permis de croire en mes capacités. Tes encouragements et ta présence bienveillante ont été une véritable bénédiction. Cette mémoire t'est dédiée avec tout mon amour et ma reconnaissance.

À mon père, tes valeurs de travail acharné, d'intégrité et de persévérance m'ont inspiré à toujours me surpasser. Ton soutien indéfectible et tes encouragements ont été essentiels dans mon parcours.

À mes chers frères et sœurs, vous êtes mes compagnons de route, mes alliés et mes meilleurs amis. Votre présence, votre soutien et votre amour inconditionnel ont été une source de réconfort et de motivation.

À mon binôme Omar Farouk, nous avons parcouru ensemble ce chemin académique, surmontant les défis et célébrant les réussites. Ton soutien, ta collaboration et notre complicité ont rendu cette expérience mémorable. Je te dédie cette mémoire en signe de gratitude pour notre partenariat précieux.

À mes amis, vous avez apporté de la joie, du rire et du réconfort dans ma vie. Votre soutien, vos encouragements et votre amitié ont été une source d'inspiration tout au long de ce parcours.

À vous tous, votre présence dans ma vie est un cadeau que je chérirai toujours.

Merci.

Mohamed

Dédicaces

Chers parents bien-aimés, vous êtes ma principale source d'inspiration et de force. Vos encouragements constants, votre soutien inébranlable et votre bienveillance sont une bénédiction précieuse. Je dédie cette mémoire à vous avec tout mon amour et ma gratitude.

Chère sœur, cher frère, vous êtes mes compagnons de route, mes alliés et mes meilleurs amis. Votre présence et votre compagnie a été une source de réconfort et de motivation. Vous avez été une force indéniable dans ma vie.

À ma grande famille, tantes et oncles, vous occupez une place incroyable dans mon cœur. Votre soutien, vos conseils avisés et vos réussites exemplaires m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même. Je souhaite adresser une mention spéciale à mon oncle Djamel et à mes tantes Rachida et Leila.

Mohamed, mon binôme, nous avons parcouru ensemble ce chemin académique, surmontant les défis et célébrant les réussites. Ta collaboration, ton soutien et notre complicité ont rendu cette expérience mémorable. Je te suis reconnaissant pour notre précieuse collaboration et je te dédie cette mémoire en signe de gratitude.

À mes amis et à toute personne proche à moi, vous avez apporté de la joie, du rire et du réconfort dans ma vie. Votre soutien et votre compagnie ont été une source de courage tout au long de ce parcours. Je suis reconnaissant d'avoir eu votre présence dans ma vie.

À vous tous, votre présence dans ma vie est un cadeau inestimable que je chérirai toujours. Je vous remercie du fond du cœur.

Merci.

Omar Farouk

Table des matières :

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des acronymes

Liste des symboles

Introduction générale.....	13
I. Synthèse Bibliographique.....	15
Chapitre I. Les revêtements	16
I.1. Introduction :	17
I.2. Définitions :	17
I.3. Types et intérêts de revêtements :	18
I.4. Différents procédés de revêtement :	19
I.5. Références :	23
Chapitre II. Le broyage mécanique	24
II.1. Introduction :	25
II.2. Définitions :	25
II.3. Mécanisme du broyage :	26
II.4. Types de broyeurs :	29
II.5. Les variables du broyage :	31
II.6. Une technique novatrice de réalisation des revêtements métalliques sur des substrats métalliques : Le revêtement par broyage mécanique à haute énergie :	32
II.7. Références :	35
Chapitre III. Le système Fer-Silicium	37
III.1. Introduction :	38
III.2. Le Fer :	38
III.3. Le silicium :	39
III.4. Le système Fer-Silicium :	39
III.5. Références :	42
II. Partie expérimentale	43
Chapitre I. Élaboration des revêtements	44
I.1. Préparation des substrats :	45
I.2. Mélange de poudre Fe-Si :	45
I.3. Le broyage mécanique :	46
I.4. Le recuit :	49
I.5. Références :	51
Chapitre II. Les Techniques de caractérisation	52
II.1. Profilomètre optique :	53

II.2.	Diffraction des rayons X :.....	54
II.3.	Microscopie optique :.....	55
II.4.	Microscope électronique à balayage :.....	56
II.5.	Microsonde électronique (EPMA) :.....	57
II.6.	Micro-dureté Vickers (HV) :.....	59
II.7.	Références :.....	60
III.	Résultats et interprétations :.....	61
I.1.	Etude de mélange de poudre synthétisée :.....	62
I.2.	Revêtement déposé sur le substrat :.....	65
I.3.	Mesure de rugosité :.....	65
I.4.	Micro-dureté :.....	66
I.5.	Analyse structurale des revêtements :.....	67
I.6.	Topographie de la surface du revêtement :.....	69
I.7.	Microstructure de l'interface substrat-revêtement :.....	69
I.8.	Microstructure de l'interface par MEB et EPMA :.....	72
I.9.	Références :.....	74
IV.	Conclusion	75

Liste des figures :

Figure I-1 : Anodisation de l'aluminium [7]	19
Figure I-2 : Electrodeposition ou électro-placage [8].....	20
Figure I-3 : Procédé PVD - pulvérisation cathodique [11]	22
Figure I-4 : Représentation du principe de broyage mécanique à billes [17]	26
Figure I-5 : Taille et structure des particules de poudre en fonction du temps de broyage (avec images) [19]	27
Figure I-6 : Comportement des matériaux de différentes natures sous l'effet d'écrasement par les billes lors du broyage [22].....	28
Figure I-7 : Dispersion des particules nanostructures dans un mélange ductile-fragile [23]..	28
Figure I-8 : Broyeur vibratoire [25]	29
Figure I-9 : Schématisation du broyeur planétaire [25].....	30
Figure I-10 : Broyeur attriteur [17]	30
Figure I-11 : Diagramme d'équilibre de l'alliage Fer-Silicium [5]	40
Figure II-1 : Substrats de l'acier XC48 après découpage	45
Figure II-2 : La sableuse au sein de CDTA.....	45
Figure II-3 : Schéma du dépôt de revêtement par broyage mécanique [2]	47
Figure II-4 : Broyeur planétaire Retsch PM 200.	48
Figure II-5 : Nettoyage du jarre et des billes avec le sable.....	48
Figure II-6 : Les jarres et billes après nettoyage.....	49
Figure II-7 : Four tubulaire Nabertherm RHTH 80/300/18	49
Figure II-8 : Cycle de traitement thermique (recuit).....	50
Figure II-9 : Profilomètre optique Contour GT-K0	53
Figure II-10 : (a) Dispositif pratique. (b) Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal [2].....	54
Figure II-11 : Diffractogramme de type PANalytical modèle Empyrean	55
Figure II-12 : Photo du microscope optique.....	56
Figure II-13 : Microscope électronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610F Plus [6].....	56
Figure II-14 : L'EPMA au CRTSE.....	57
Figure II-15 : Substrats découpés, enrobés en résine et polies prêts pour passer dans l'appareil de caractérisation	58
Figure II-16 : EPMA, technique schématique [8].....	58
Figure II-17 : Duromètre Vickers HMV Shimadzu	59
Figure III-1 : Distributions granulométriques du poudres Fe ₈₅ Si ₁₅ broyés (10h, 30h, 80h)...	62
Figure III-2 : Distributions granulométriques du poudres Fe ₆₅ Si ₃₅ broyés (10h, 30h)	63
Figure III-3 : Diffractogrammes du mélange Fe ₆₅ Si ₃₅ broyés (10h, 30h).....	64
Figure III-4 : Le revêtement après une durée de broyage de 1h, 2h et 5h	65
Figure III-5 : Le revêtement avant et après recuit de mélange Fe ₆₅ Si ₃₅ -30h	65
Figure III-6 : Diffractogrammes de revêtements en poudres Fe ₆₅ Si ₃₅ avant et après recuit pour des temps de broyage (10h et 30h).....	67

Figure III-7 : Diffractogrammes de revêtements en poudres Fe ₈₅ Si ₁₅ après recuit pour des temps de broyage (10h, 30h et 80h).....	68
Figure III-8 : Topographie des revêtements en Fe ₆₅ Si ₃₅ : a) 10h, b) 10h recuit, c) 30h, d) 30h recuit.....	70
Figure III-9 : Topographie des revêtements après recuit en Fe ₈₅ Si ₁₅ a) 10h, b) 30h, c) 80h..	71
Figure III-10 : Microstructure de l'interface pour les nuances Fe ₈₅ Si ₁₅ : a) 10h, b) 30h, c) 80h ..	71
Figure III-11 : Microstructure de l'interface substrat-revêtement pour les nuances : a) Fe-35%Si 10h, b) Fe-35%Si 30h, c)Fe-15%Si 10h, d) Fe-15%Si 30h, e)Fe-15%Si 80h.....	73

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Classification des revêtements selon les matériaux utilisés.	18
Tableau I-2 : Propriétés du fer pur	38
Tableau I-3 : Propriétés du silicium pur.....	39
Tableau II-1 : Les masses de poudres Fe-Si, billes, substrats et jarres en g	46
Tableau II-2 : Paramètres opératoires lors de broyage.....	47
Tableau II-3 : Caractéristiques du four Nabertherm RHTH 80/300/18 [5]	50
Tableau II-5 : Les conditions opératoires de recuit	50
Tableau II-6 : Caractéristiques techniques de Profilomètre optique	53
Tableau III-1 : Caractéristiques granulométriques de mélange Fe ₈₅ Si ₁₅ broyés (10h, 30h, 80h)	63
Tableau III-2 : Caractéristiques granulométriques de mélange Fe ₆₅ Si ₃₅ broyés (10h, 30h) ..	64
Tableau III-3 : Les valeurs de rugosité Ra des revêtements avant et après recuit	66
Tableau III-4 : Les valeurs de micro-dureté du substrat et du revêtement recuit en HV.....	66

Liste des Acronymes :

AM : L'alliage mécanique.
BM : Broyage mécanique.
DRX : Diffraction des rayons X.
MEB : Microscope électronique à balayage.
EPMA : microsonde électronique à balayage.
PVD : Physical vapor deposition.
CVD : Chemical vapor deposition.
COV : Composé organique volatil.
ODS : Oxyde renforcée à la dispersion.
CR : Charge ratio.
EDX : Energy dispersive x-ray.
CC : Cubique centré.
CFC : Cubique à faces centrées.
% at : Pourcentage atomique.
CDTA : Centre de développement des technologies avancées.
CRTSE : Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique.
PTAPC : Plateau technique d'analyse physico-chimiques.
USTHB : Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene.
WDS : Spectroscopie à Dispersion de Longueur d'Onde.
EDS : Spectroscopie à Dispersion d'énergie.

Liste des symboles :

Fe : Fer.
Si : Silicium.
Ge : Germanium.
Mn : Manganèse.
Bi : Bismuth.
Ti : Titane.
Al : Aluminium.
Mo : Molybdène.
V : Vanadium.
Cu : Cuivre.
Cr : Chrome.
Cd : Cadmium.
S : Soufre.
O : Oxygène.
C : Carbone.
m : mètre.
cm : centimètre.
mm : millimètre.
µm : micromètre.
nm : nanomètre.
Å : angstrom.
ml : millilitre.
g : gramme.
kg : kilogramme.
mol : mole.
h : heure.
min : minute.
s : seconde.
Hz : Hertz.

ω : la vitesse de rotation.
tr/min : tour/minute.
N : Newton.
PH : potentiel hydrogène.
 Ω : Ohm.
W : Watt.
kW : kilowatt.
 $^{\circ}\text{C}$: degré Celsius.
 T° : Température en degré Celsius.
Tmax : Température maximale.
RX : Rayons X.
 d_{hkl} : Distance inter-réticulaire.
 θ : l'angle incidente en $^{\circ}$.
 λ : la longueur d'onde.
I : l'intensité.
Ra : Rugosité moyenne arithmétique.
1D : unidimensionnelle.
2D : bidimensionnelle.
3D : tridimensionnelle.
HR : Dureté Rockwell.
HRB : Dureté Rockwell des matériaux à dureté moyenne.
HV : Dureté Vickers.
P : la charge appliquée
H : la dureté calculée
d : dimension caractéristique de l'empreinte.
 D_{10} : Diamètre de particule cumulatif à 10%.
 D_{50} : Diamètre de particule cumulatif à 50% ou bien la médiane granulométrique.
 D_{90} : Diamètre de particule cumulatif à 90%.

Introduction générale

Les aciers au carbone sont largement utilisés dans diverses applications ; cependant, leur résistance à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation est généralement faible ou altérée. Pour améliorer ces propriétés, l'ingénierie de surface peut prendre place.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour produire des revêtements par différentes techniques telles que l'électrodéposition, le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la projection thermique et la projection à froid. Cependant, l'un des principaux inconvénients des processus conventionnels, à l'exception de l'électrodéposition et de la projection à froid, est la température de fonctionnement relativement élevée, ce qui peut entraîner une déstabilisation de la nature nanocristalline du revêtement. À des températures élevées, il est difficile, voire impossible, de freiner une éventuelle croissance des nanocristaux présents dans les revêtements [1]. Un autre problème est l'oxydation inévitable du matériau de revêtement et/ou du substrat. De plus, dans ces méthodes, la chambre à vide ne permet que de revêtir de petites zones de l'échantillon et les revêtements ont souvent un niveau de porosité plus élevé. Dans le cas des processus de revêtement à sec, en règle générale, ils nécessitent des conditions de vide élevées et des équipements sophistiqués qui sont encore assez coûteux. Par conséquent, réduire les coûts de production des revêtements formés par ces processus est un défi constant. La méthode d'électrodéposition, bien qu'elle soit considérée comme rentable, ne peut être appliquée qu'à un nombre limité de revêtements métalliques. Les processus conventionnels reposent sur le traitement en phase liquide à haute température, et il est donc essentiel de contrôler les paramètres de traitement à haute température pour obtenir la microstructure solidifiée idéale dans la couche de surface.

Récemment, il a été compris que le broyage mécanique peut être utilisé comme nouvelle méthode pour créer des revêtements nanostructurés sur diverses surfaces métalliques à l'aide d'un broyeur à bille (c'est pour ça que cette méthode est le plus souvent connue en anglais par « Ball milling ») [2].

La problématique qui nous a conduit à faire cette recherche s'est posée lors de la production des anodes sacrificielles en Fer-Silicium pour la protection cathodique des canalisations. Ces anodes sont élaborées conventionnellement par fonderie, mais l'utilisation d'un taux en Silicium qui dépasse 4.5% en masse provoque la fragilisation des pièces en fonte ce qui les rends impossible à l'usinage et très difficiles pour être laminés à froid. Le Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) a mener une étude pour élaborer l'alliage Fe-Si à une teneur plus élevée en Silicium par évaporation par effet joule sous vide (procédé PVD) d'une poudre nanostructurée Fe-Si obtenue par mécanosynthèse pour réaliser des revêtements sur des substrats en Al et Al-Mg. L'intérêt de vouloir obtenir un taux plus important de Silicium dans le revêtement est l'exploitation des propriétés intrinsèques du Si, notamment la stabilité électrochimique des oxydes de silicium ce qui améliore le comportement électrochimique de l'alliage contre les conditions d'environnement les plus défavorables. La méthode PVD a donné de bons résultats sur l'échelle structurale et électrochimique, mais a trouvé quelques limitations en ce qui concerne l'épaisseur très faible des revêtements obtenues (600nm en moyenne), la difficulté d'évaporer les phases riches en silicium ainsi que les problèmes techniques (pannes) répétitifs de l'évaporateur utilisé.

La méthode de broyage mécanique proposée présente plusieurs caractéristiques attrayantes qui peuvent permettre son utilisation dans de nombreuses applications pratiques. Les principaux avantages du procédé AM sont que les chocs entre les billes réduisent la structure du grain à l'échelle nanométrique, le traitement peut être effectué à température et pression ambiantes en utilisant un équipement relativement bon marché basé sur l'ultrason [3]. Cette méthode n'a aucune limitation en ce qui concerne les surfaces qui peuvent être traitées. L'alliage, l'interaction chimique, la diffusion, le soudage à froid et la formation de nouvelles phases se produisent à l'interface entre la cible et les particules de revêtement à une température ambiante. Lors des

impacts des billes, les particules de poudre sont soudées à froid sur la surface du substrat, formant un revêtement dense.

L'alliage Fe-Si présente des propriétés telles qu'une bonne résistance à la corrosion, la résistance mécanique, la conductivité électrique, les propriétés magnétiques, la stabilité thermique, le coefficient d'expansion thermique adapté et la facilité de traitement, ce qui en fait un choix attrayant pour les revêtements dans de nombreux domaines d'application [4]. C'est pourquoi nous avons adopté le Fe-Si comme matériau adéquat pour mener à terme notre travail.

Pour présenter les détails de notre expérience, on a donné la structure présentée ci-dessous à notre mémoire :

La première partie comporte des généralités sur les matériaux et les méthodes employés dans le travail. Ce chapitre servira principalement à définir des notions, ainsi que quelques notions profondes sur les revêtements, les nanomatériaux, le broyage et l'alliage Fe-Si.

La deuxième partie est dédiée à l'expérimentale, ou on va présenter les équipements utilisés avec un descriptif de fonctionnement de chaque dispositif (broyeur, poudre, substrats, ...) ainsi que les équipements de caractérisation (DRX, MEB, ...), et d'autres équipements de préparation (four de recuit, enrobage, polisseuse, ...).

La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats ainsi que l'interprétation et la discussion de chaque résultat obtenu. On donnera le résultat et son interprétation à fur et à mesure pour chaque essai et pour chaque caractérisation et on va tirer ainsi une petite conclusion d'après chaque résultat.

La dernière partie présente une conclusion globale sur l'étude faite. On va mentionner en gros les résultats obtenus ainsi qu'une brève justification pour chaque résultat obtenu.

Références :

- [1] A. DJERIBAA mémoire de magister, Influence des traitements de surface sur les propriétés mécaniques, Université MENTOURI CONSTANTINE, (2007)
- [2] C. Suryanarayana / Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184
- [3] El-Eskandarany MS, Aoki K, Suzuki K. J Less-Common Metals 1990;167:113±8.
- [4] Tian, Guangke, and Xiaofang Bi. "Study on the Si penetration into Fe sheets using PVD method and its application in the fabrication of Fe-6.5 wt.% Si alloys." Surface and Coatings Technology 204.8 (2010): 1295-1298.

I. Synthèse Bibliographique

Chapitre I. Les revêtements

I.1. Introduction :

Le traitement de surface est reconnu parmi les procédés de traitement de matériaux avancés dans les technologies de revêtement pour une large gamme d'applications dans les secteurs de l'automobile, de l'aérospatiale, des semi-conducteurs, de l'électronique, de la biomédecine, de la pétrochimie, de la chimie, de l'acier, de l'énergie, des machines-outils, des industries de la construction, et bien d'autres encore. Le développement d'un revêtement haute performance adapté sur un composant fabriqué à partir d'un métal/alliage de résistance mécanique élevée offre une méthode prometteuse pour répondre aux exigences à la fois en termes de propriétés globales et de surface [1].

Les anciennes civilisations, comme les Égyptiens et les Romains, utilisaient des matériaux naturels tels que la cire d'abeille, les huiles et les résines pour protéger et décorer les surfaces. Le développement des revêtements a évolué au fil du temps grâce aux avancées technologiques, aux matériaux et aux processus de fabrication. Au XIXe siècle, la révolution industrielle a apporté des progrès significatifs dans le domaine des revêtements. La découverte et la production de matériaux synthétiques, tels que la nitrocellulose, ont permis le développement de revêtements plus durables et polyvalents. L'introduction de machines et d'équipements pour la production de masse a également accéléré l'industrie des revêtements.

Tout au long du XXe siècle, la technologie des revêtements a continué à progresser rapidement. De nouveaux matériaux de revêtement, tels que les acryliques, les époxydes et les polyuréthanes, ont été introduits, offrant des propriétés et des performances améliorées. Les procédés de revêtement et les techniques d'application se sont également améliorés, notamment les méthodes de pulvérisation, de revêtement électrostatique et de revêtement en poudre.

Aujourd'hui, les revêtements sont devenus hautement spécialisés et sont utilisés dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, l'aérospatiale, la construction, l'électronique, la marine et les biens de consommation. Les revêtements jouent un rôle crucial dans la protection des surfaces contre la corrosion, l'usure et les dommages environnementaux, tout en offrant un attrait esthétique et des propriétés fonctionnelles telles que la résistance aux rayures, la résistance chimique et l'anti-reflet.

Ces dernières années, une attention croissante a été accordée au développement de revêtements respectueux de l'environnement, avec une réduction des composés organiques volatils (COV) et une amélioration de la durabilité. Les chercheurs et les fabricants explorent des matériaux de revêtement alternatifs, tels que les nano revêtements, pour répondre aux besoins évolutifs de divers secteurs tout en réduisant l'impact sur l'environnement.

I.2. Définitions :

Lorsqu'il est utilisé comme verbe, "Coating" est défini comme le processus d'application de couches de revêtement sur la surface. La surface sur laquelle on applique le revêtement est appelée substrat. Les revêtements, dans le domaine de l'ingénierie des matériaux, font référence à des couches de matériaux appliquées sur des surfaces de substrats afin de conférer des propriétés spécifiques, d'améliorer la résistance à l'usure, à la corrosion, la conductivité ou l'esthétique, et de modifier les caractéristiques de surface. Le terme "revêtement" comprend généralement des revêtements métalliques minces, des revêtements inorganiques tel que le verre, des revêtements organiques tel que des matériaux polymères, de la peinture, du vernis, des revêtements de films optiques, ... Ils sont généralement constitués de matériaux soigneusement sélectionnés en fonction des exigences de l'application, avec des propriétés physiques, chimiques et mécaniques adaptées. Ils sont largement utilisés dans diverses industries telles que l'aérospatiale, l'automobile, l'électronique, la construction et la biomédicale pour améliorer les performances, prolonger la durée de vie des composants, protéger contre les conditions environnementales défavorables et répondre aux exigences spécifiques de chaque application [2].

I.3. Types et intérêts de revêtements :

En métallurgie, différents types de revêtements peuvent être appliqués sur les surfaces métalliques pour différents intérêts [3]. On peut ainsi classer les revêtements selon les matériaux qui les constituent.

Tableau I-1 : Classification des revêtements selon les matériaux utilisés.

Revêtements métalliques	<ul style="list-style-type: none"> • Voie humide (dépôt électrolytique, dépôt chimique, galvanisation, ...) • Voie sèche (PVD, CVD, projection thermique, placage, ...)
Revêtements non-métalliques	<ul style="list-style-type: none"> • Revêtements organiques (peintures, polymères, matières plastiques, ...) • Émaux (matériaux minéraux)

Revêtements de protection :

Ces revêtements sont appliqués pour protéger la surface métallique de la corrosion, de l'oxydation, de l'usure et d'autres formes de dégradation. Parmi les exemples :

- Galvanisation : Application d'une couche de revêtement en zinc pour protéger les aciers contre la corrosion [4].
- Anodisation : Création d'une couche d'oxyde sur les surfaces en aluminium pour améliorer leur résistance à la corrosion [5].
- Électro-placage : Dépôt d'une fine couche de métal (par voie électrochimique) sur une surface pour assurer sa protection.

Revêtements décoratifs :

Ces revêtements sont principalement utilisés à des fins esthétiques, pour améliorer l'apparence des surfaces métalliques. Parmi les exemples :

- Peintures et émaux : Application d'une couche de peinture ou d'émail à des fins décoratives.
- Revêtement en poudre : Pulvérisation d'une poudre sèche sur une surface métallique, puis durcissement par traitement thermique pour former un revêtement durable.

Revêtements lubrifiants :

Ces revêtements sont conçus pour réduire les frottements et l'usure entre les surfaces métalliques. Parmi les exemples :

- Lubrifiants solides : Revêtements tels que le disulfure de molybdène ou le graphite, qui offrent une lubrification dans des environnements secs.
- Revêtements antifrictions : Revêtements qui minimisent les frottements et l'usure dans les applications à forte contrainte.

Revêtements barrière thermique :

Ces revêtements sont utilisés pour isoler les surfaces métalliques des températures élevées. Ils sont couramment appliqués dans les industries aérospatiales et de la production d'énergie [6].

Revêtements durs :

Ces revêtements sont appliqués pour augmenter la dureté et la résistance à l'usure des surfaces métalliques et sont appliqués principalement en phase vapeur, où on trouve :

- Revêtements par dépôt physique en phase vapeur (PVD) : Englobe plusieurs technologies de dépôt dans lesquelles un matériau est libéré à partir d'une source et transféré sur le substrat.
- Revêtements par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : Les gaz ou vapeurs chimiques réagissent à la surface du substrat, produisant un sous-produit solide sous la forme d'un film mince. Les autres sous-produits sont volatils et quittent la surface [6].

Le choix du revêtement dépend de l'application spécifique et des propriétés souhaitées pour la surface métallique.

I.4. Différents procédés de revêtement :

I.4.1. Anodisation :

L'anodisation est un processus utilisé pour favoriser la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface d'un métal. La couche d'oxyde résultante se forme plus rapidement et est généralement plus épaisse que si elle était produite naturellement. Bien que plusieurs métaux non ferreux puissent être anodisés, l'aluminium réagit le plus efficacement à ce processus. L'anodisation est réalisée en plongeant le composant en aluminium dans une cuve remplie d'une solution électrolytique avec une cathode (généralement en aluminium ou en plomb). Un courant électrique est appliqué à l'aluminium, ce qui provoque son oxydation et la formation d'une barrière protectrice.

Les finitions anodisées sont peut-être les plus faciles à entretenir parmi tous les revêtements mentionnés dans ce document. Les surfaces anodisées peuvent être facilement nettoyées périodiquement à l'aide de détergents doux. Les surfaces anodisées finies sont également chimiquement stables et ne se décomposent pas dans des conditions normales, ce qui permet d'obtenir une surface revêtue durable. De plus, étant donné que l'anodisation est un processus naturel, il est non toxique et ne produit aucun sous-produit nocif ou dangereux.

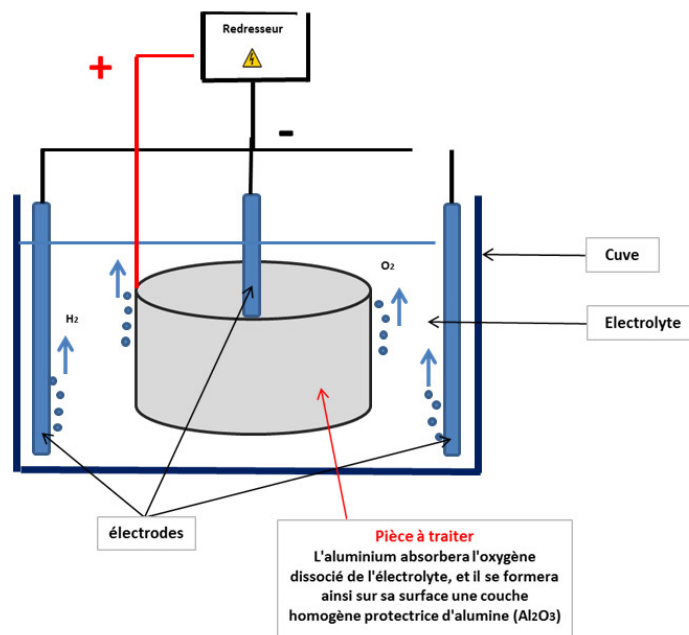


Figure I-1 : Anodisation de l'aluminium [7]

Le principal inconvénient de ce processus est qu'il est seulement utile sur quelques métaux. Ce processus n'est pas adapté aux métaux ferreux, ce qui signifie que des matériaux courants comme l'acier et le fer ne peuvent pas être anodisés.

I.4.2. Galvanisation :

La galvanisation consiste à plonger le métal (principalement de l'acier ou du fer) dans un bain de zinc fondu. Une fois retiré, le métal revêtu réagit avec l'oxygène et le dioxyde de carbone de l'atmosphère pour former une couche protectrice de carbonate de zinc. Le processus de galvanisation présente plusieurs avantages qui en font un choix populaire pour de nombreuses applications. Par exemple, le revêtement d'oxyde de zinc est très stable et adhère étroitement au substrat métallique ; il est très durable et ne s'écaille pas facilement.

La galvanisation est également renommée pour sa protection galvanique. En d'autres termes, si la surface du métal devient exposée en raison de rayures, de coupures ou de bosses, le revêtement de zinc se sacrifiera en se corrodant préférentiellement. Ce processus aide à protéger le substrat en acier entre les opérations de maintenance.

Le principal inconvénient du processus de galvanisation est son coût. Bien que la galvanisation à chaud puisse être moins chère pour le revêtement de grandes structures en acier, elle peut être moins rentable pour des pièces plus petites telles que les écrous et les fixations. De plus, les surfaces galvanisées ont une apparence grise terne qui peut ne pas être esthétiquement plaisante pour certaines applications.

I.4.3. Électro-placage :

L'électro-placage, également connu sous le nom d'électrodéposition, consiste à déposer une fine couche d'un métal sur la surface d'un autre métal. Pendant l'électro-placage, les deux métaux sont placés dans une solution électrolytique. Le métal à revêtir agit comme l'anode, tandis que le métal de revêtement agit comme la cathode. Un courant électrique est appliqué à la cellule électrolytique, ce qui fait déplacer les ions métalliques de la cathode vers l'anode, formant ainsi le revêtement.

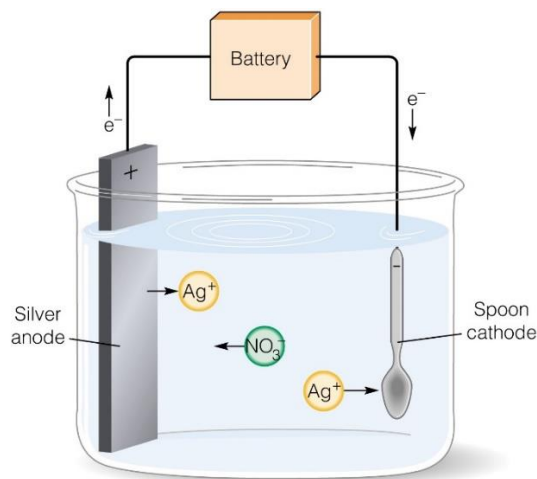


Figure I-2 : Electrodéposition ou électro-placage [8]

L'électro-placage offre une excellente résistance à la corrosion et peut améliorer certaines propriétés mécaniques du métal. Cependant, il peut produire des épaisseurs de revêtement non uniformes, ce qui le rend inadapté aux applications de haute précision. De plus, le processus lui-même présente de nombreuses exigences et est trop coûteux pour être utilisé à grande échelle.

Des composés potentiellement toxiques et nocifs sont utilisés comme électrolytes dans le processus d'électro-placage. Il convient ainsi de faire attention aux produits chimiques d'électrolyte éliminés pour éviter toute contamination environnementale.

I.4.4. Revêtement en poudre :

Comme son nom l'indique, il consiste à revêtir un objet avec une substance à base de poudre en particules fines. Il s'agit d'un processus électrostatique, où les particules de revêtement sont chargées électriquement avec une polarité opposée à celle de la pièce à revêtir. La différence de charge fait adhérer les particules de poudre à la surface du métal. L'objet revêtu est ensuite traité thermiquement dans un four pour durcir le revêtement et lui conférer une meilleure adhérence.

Les revêtements en poudre sont réputés pour leur durabilité et leur aspect esthétiquement plaisant. De plus, étant donné que les revêtements en poudre ne contiennent pas de solvants, il y a peu ou pas d'émissions de composés organiques volatils (COV).

Bien que les revêtements en poudre puissent être rentables à long terme, les coûts initiaux de démarrage peuvent être importants. Le processus de revêtement nécessite des cabines de pulvérisation spéciales, des fours et du matériel de pulvérisation. Cela peut également limiter la taille des objets pouvant être revêtus. Il est également difficile, voire impossible, d'obtenir des couches de revêtement minces. De plus, la surface finie n'est pas la plus lisse comparée à d'autres méthodes de revêtement. Les projets nécessitant une épaisseur de revêtement inférieure à 6mm doivent utiliser un autre processus de revêtement.

I.4.5. Revêtement par peinture :

Un revêtement de peinture consiste essentiellement à appliquer de la peinture liquide. Il s'agit du type de revêtement le plus accessible et le plus économique. Différentes formulations de peinture peuvent être utilisées en fonction du type de métal, de l'environnement d'utilisation et des exigences de performance.

Pour les applications industrielles, les revêtements de peinture sont progressivement remplacés par d'autres méthodes de revêtement. Certains types de peinture peuvent contenir des éléments toxiques et d'autres composés volatils (COV), ce qui les rend nocifs pour l'environnement. Leur durabilité est également inférieure à celle d'autres méthodes de revêtement, car ils ont tendance à s'estomper, à se décoller ou à s'écailler en raison d'une exposition environnementale prolongée [9].

I.4.6. Dépôt en phase vapeur :

I.4.6.1. Physical vapor deposition (PVD) :

Le dépôt physique en phase vapeur est une famille de procédés de revêtement dans lesquels des films minces sont déposés par la condensation d'une forme vaporisée du matériau de film souhaité sur le substrat. Ce processus est réalisé dans une enceinte sous vide à des températures comprises entre 150 et 500 °C. L'épaisseur moyenne de divers revêtements PVD est de 2 à 5 μm [6].

Les modes de production de la vapeur dans les procédés PVD comprennent l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, les procédés par arcs, la pulvérisation par faisceau d'ions [10].

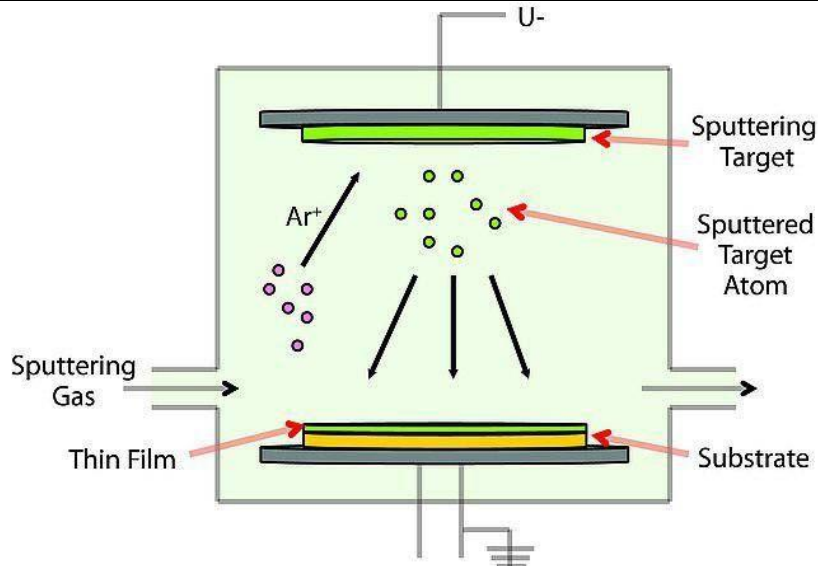


Figure I-3 : Procédé PVD - pulvérisation cathodique [11]

I.4.6.2. Chemical vapor desposition (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est la formation d'un film solide non volatil sur un substrat grâce à la réaction de réactifs chimiques en phase vapeur. Le CVD est un processus contrôlé en atmosphère réalisé à des températures élevées d'environ 1051°C dans un réacteur CVD [6].

Le CVD est utilisé pour créer des revêtements pour une variété d'applications telles que la résistance à l'usure, la résistance à la corrosion, la protection à haute température, la protection contre l'érosion et des combinaisons de ces propriétés.

Un processus de base de CVD comprend les étapes suivantes :

- Un mélange de gaz réactifs et de gaz inerte diluant est introduit dans la chambre de réaction.
- Le gaz se déplace vers le substrat.
- Les réactifs sont adsorbés à la surface du substrat.
- Les réactifs subissent des réactions chimiques avec le substrat pour former le film.
- Les sous-produits gazeux des réactions sont désorbés et évacués de la chambre de réaction.

Les revêtements déposés par dépôt chimique en phase vapeur sont fins, imperméables, de haute pureté et plus durs que les matériaux similaires produits à l'aide de procédés de fabrication céramique classiques.

I.4.7. Projection thermique :

La projection métallique est un processus permettant de recouvrir une surface d'un revêtement métallique en utilisant une projection de particules d'un matériau fondus. De nombreuses variations de cette technique existent, notamment la projection par flamme, la projection par arc de fil, la projection par plasma, la projection par détonation, la projection à haute vitesse oxy-combustible (HVOF), la projection à haute vitesse air-combustible (HVOF), la projection à chaud et la projection à froid [12]. Ces processus peuvent également être regroupés sous le terme plus général de projection thermique. Cependant, ce terme général englobe non seulement les revêtements réalisés à partir de matériaux métalliques, mais aussi les oxydes et les céramiques.

La projection thermique fonctionne en soumettant d'abord le matériau source à une forte chaleur pour le faire fondre. Le matériau fondu est ensuite atomisé en petites particules et projeté sur

une surface. Les particules fondues ne chauffent pas la surface car la chaleur d'une particule est proportionnelle à sa taille. Au contact, la particule s'aplatit et adhère à la surface en se solidifiant.

Le taux de dépôt de la surface est généralement plus rapide que d'autres processus de revêtement tels que le dépôt chimique en phase vapeur et l'électroplacage. Les revêtements créés par projection métallique peuvent avoir une épaisseur allant de 20 μm à plusieurs mm, selon les conditions et la méthodologie. Les couches créées par projection métallique peuvent présenter les caractéristiques suivantes : une durabilité accrue, une dureté accrue, une friction accrue ou diminuée, une protection contre la corrosion accrue ou diminuée, une résistance à l'usure accrue, des propriétés électriques modifiées et une protection supplémentaire pour les matériaux endommagés [6].

I.5. Références :

- [1] Materials Forming, Machining and Tribology (2021): Coatings (E-book) disponible at <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-62163-6>
- [2] A. DJERIBAA mémoire de magister, Influence des traitements de surface sur les propriétés mécaniques, Université MENTOURI CONSTANTINE, (2007)
- [3] Mokrani El Cheikh – revêtements électrolytiques et corrosion, cours chimie des matériaux M1 (elearning.univ-msila.dz)
- [4] Galvanisation de l'acier (2022) disponible sur www.lestrocheures.fr/
- [5] Pr. Djeghlal Lamine « Anodisation de l'aluminium et ses alliages » – cours de master TS - ENP 2022.
- [6] CorrosionPedia « coatings 101 », disponible sur <https://www.corrosionpedia.com/>
- [7] Traitement de l'aluminium "anodisation" disponible sur <https://www.delcros.fr/>
- [8] Electroplating, disponible sur <http://zoointernshipsbenenson.blogspot.com/2015>
- [9] Krystal Nanan - 5 Most Common Types of Metal Coatings that Everyone Should Know About (<https://www.corrosionpedia.com/>)
- [10] A. GALERIE, Traitements de surfaces en phase vapeur. Mécanique et ingénierie des matériaux
- [11] Julissa Green « ADVANTAGES OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION, PHYSICAL VAPOR DEPOSITION, PVD » disponible sur <https://www.sputtertargets.net/blog>
- [12] Pr. Djeghlal Lamine « Projection thermique » – cours de master TS - ENP 2022.

Chapitre II. Le broyage mécanique

II.1. Introduction :

Les investigations scientifiques menées par les spécialistes des matériaux sont constamment orientées vers l'amélioration des propriétés et des performances des matériaux. Des améliorations significatives des propriétés mécaniques, chimiques et physiques ont été obtenues grâce à des modifications chimiques et à des méthodes de traitement thermique, mécanique et thermomécanique conventionnelles. Cependant, les demandes toujours croissantes pour des matériaux "plus résistants, plus rigides et plus légers" que les matériaux traditionnels ont conduit à la conception et au développement de matériaux avancés. Les industries de haute technologie ont donné un stimulus supplémentaire à ces efforts.

On peut définir les matériaux avancés comme ceux où la première considération est accordée à la synthèse systématique et au contrôle de la structure des matériaux afin de fournir un ensemble de propriétés précisément adaptées aux applications exigeantes [1]. Il est maintenant largement reconnu que la structure et la constitution des matériaux avancés peuvent être mieux contrôlées en les traitant dans des conditions de non-équilibre (ou loin de l'équilibre) [2]. Parmi de nombreux processus de ce type, qui sont utilisés commercialement, la solidification rapide à partir de l'état liquide [3,4], l'alliage mécanique [5,9], le traitement plasma [2,7] et le dépôt en phase vapeur [2,8] suscitent un intérêt sérieux de la part des chercheurs. Le thème central sous-jacent à toutes ces techniques est la synthèse de matériaux dans un état de non-équilibre en les "énergisant et en les refroidissant". L'énergisation implique de porter le matériau à un état hautement métastable par une contrainte dynamique externe, par exemple, par fusion, évaporation, irradiation, application de pression ou stockage d'énergie mécanique par déformation plastique [9]. L'énergisation peut également impliquer un possible changement d'état du solide au liquide ou au gaz. Le matériau est ensuite "refroidi" dans un état figé de configuration, qui peut ensuite être utilisé comme précurseur pour obtenir la constitution chimique et/ou la microstructure souhaitées par un traitement/procédé thermique ultérieur. Il a été démontré que les matériaux traités de cette manière possèdent des caractéristiques physiques et mécaniques améliorées par rapport aux matériaux traités conventionnellement par moulage (solidification) [10].

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse a été développé dans en 1966, par John Benjamin pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes [Koch 83, Hellstern 87] ainsi que des solutions solides sursaturées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés [Schwarz 85, Fecht 90]. La technique de mécanosynthèse a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990 [11,12].

II.2. Définitions :

La mécanosynthèse appelée aussi broyage mécanique à haute énergie est une technique de traitement des poudres à l'état solide qui implique le soudage, la fracture et le re-soudage répétés des particules de poudre dans un broyeur à billes tournant à grande vitesse. À l'origine développée pour produire des superalliages renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) à base de nickel et de fer pour des applications dans l'industrie aéronautique, le MA a maintenant démontré sa capacité à synthétiser une variété de phases d'alliage à l'équilibre et hors équilibre à partir de poudres d'éléments mélangés ou pré-alliés. Les phases hors équilibre synthétisées comprennent des solutions solides sursaturées, des phases cristallines métastables et quasi-cristallines, des nanostructures et des alliages amorphes [13].

Deux termes différents sont couramment utilisés dans la littérature pour désigner le traitement des particules de poudre dans des broyeurs à billes à haute énergie. L'alliage mécanique (AM) décrit le processus lorsque des mélanges de poudres (de différents métaux ou

alliages/composés) sont broyés ensemble. Le transfert de matériau est impliqué dans ce processus pour obtenir un alliage homogène. D'autre part, le broyage de poudres de composition uniforme (souvent stœchiométrique), telles que des métaux purs, des intermétalliques ou des poudres pré-alliées, où le transfert de matériau n'est pas nécessaire pour l'homogénéisation, a été appelé broyage mécanique (BM). L'avantage du BM par rapport à l'AM est que, puisque les poudres sont déjà alliées et qu'une réduction de la taille des particules et/ou d'autres transformations doivent être induites mécaniquement, le temps nécessaire au traitement est court [14,15].

Le broyage mécanique consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier et de la poudre. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudres sont piégés et écrasés (Figure I-4). Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou de particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture [16].

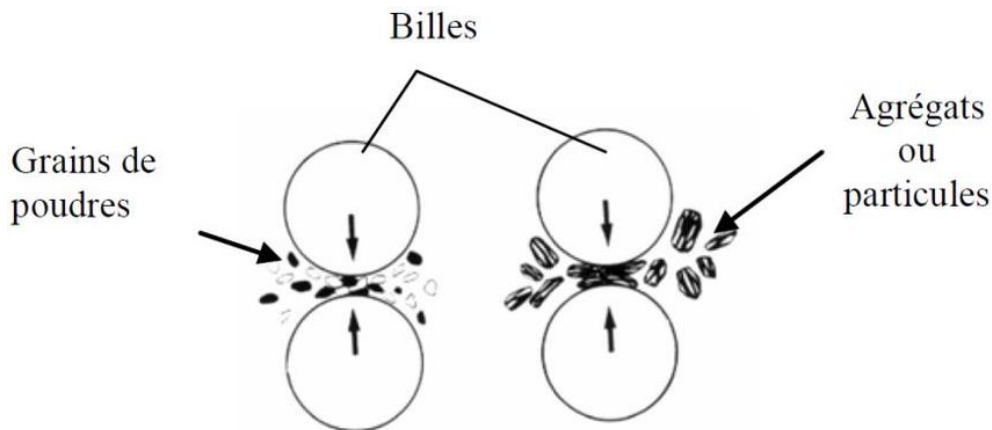


Figure I-4 : Représentation du principe de broyage mécanique à billes [17]

II.3. Mécanisme du broyage :

Pendant l'opération, les particules de poudre sont à plusieurs reprises aplaties, soudées à froid, fracturées et ressoudées. Lorsque deux billes d'acier entrent en collision, une certaine quantité de poudre se retrouve piégée entre elles (Figure I-10). La force de l'impact déforme plastiquement les particules de poudre, entraînant un durcissement par le travail et une fracture. Les nouvelles surfaces ainsi créées permettent aux particules de se souder entre elles, ce qui conduit à une augmentation de la taille des particules. Étant donné que, dans les premières étapes du broyage, les particules sont souples et leur tendance à se souder ensemble et à former de grandes particules est élevée. Une large gamme de tailles de particules se développe, certaines étant trois fois plus grandes que les particules de départ. À ce stade, les particules composites présentent une structure en couches composée de diverses combinaisons des constituants de départ. Avec la poursuite de la déformation, les particules se durcissent par le travail et se fracturent selon un mécanisme de défaillance par fatigue et/ou par la fragmentation des flocons fragiles. Les fragments générés par ce mécanisme peuvent continuer à réduire leur taille en l'absence de forces d'agglomération importantes. À ce stade, la tendance à la fracture prédomine par rapport à la soudure à froid. Ainsi, en raison de l'impact continu des billes de broyage pendant une période de temps prolongée la structure des particules s'affine progressivement, mais la taille des particules reste la même. Par conséquent, l'espacement entre les couches diminue et le nombre de couches dans une particule augmente [18].

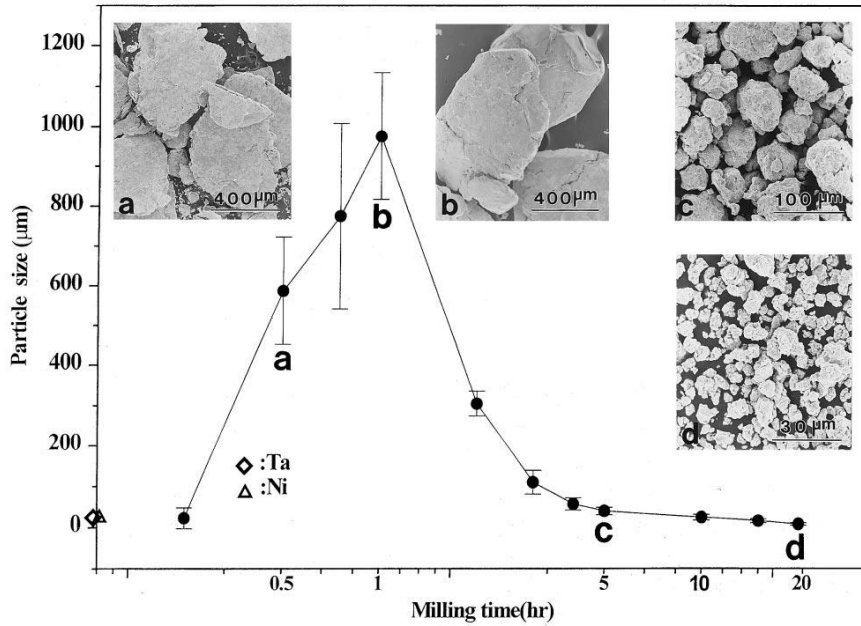


Figure I-5 : Taille et structure des particules de poudre en fonction du temps de broyage (avec images) [19]

Il est possible de réaliser le broyage mécanique par trois combinaisons différentes de métaux et alliages : (a) ductile-ductile, (b) ductile-fragile, et (c) fragile-fragile. Par conséquent, il est pratique d'aborder le mécanisme du broyage mécanique également selon ces catégories [20].

II.3.1. Ductile-ductile :

Il s'agit de la combinaison idéale de matériaux pour le broyage mécanique. John Benjamin [21] a suggéré qu'il était nécessaire d'avoir au moins 15% d'un composant ductile pour réaliser un alliage. Cela s'explique par le fait que la véritable formation d'alliage se produit grâce à l'action répétée de la soudure à froid puis la fracturation des particules de poudre ; la soudure à froid ne peut se produire si les particules ne sont pas ductiles. Dans les premières étapes du broyage mécanique, les composants ductiles sont aplatis en formes de plaquettes ou de crêpes par un processus de micro-forgeage. À la prochaine étape, ces particules aplaties se soudent à froid les unes aux autres et forment une structure lamellaire composite des métaux constitutifs accompagnée d'une augmentation de la taille des particules. Avec l'augmentation du temps de broyage mécanique, les particules de poudre composite se durcissent par le travail, la dureté et par conséquent la fragilité augmente, et les particules se fragmentent, donnant des particules de dimensions plus équiaxes. La formation d'alliage commence à se produire à cette étape en raison de la combinaison de distances de diffusion réduites (espacement inter-lamellaire), d'une densité accrue de défauts de réseau et de toute élévation de température qui aurait pu se produire pendant l'opération de broyage mécanique. La dureté et la taille des particules atteignent une valeur de saturation à cette étape, appelée étape de traitement à l'état stable. Avec un broyage supplémentaire, la véritable formation d'alliage se produit au niveau atomique, ce qui entraîne la formation de solutions solides, d'intermétalliques, voire de phases amorphes. L'espacement des couches devient si fin ou disparaît à cette étape qu'il n'est plus visible à l'œil nu sous un microscope optique.

Une petite quantité de poudre, généralement d'une épaisseur équivalente à une ou deux particules, se soude également aux surfaces des billes. Ce revêtement de poudre sur le milieu de broyage est avantageux car il empêche une usure excessive du milieu de broyage ; de plus, l'usure du milieu de broyage ne contamine pas la poudre. Cependant, l'épaisseur de la couche de poudre sur le milieu de broyage doit être maintenue au minimum pour éviter la formation d'un produit hétérogène [21].

II.3.2. Ductile-fragile :

Dans les premières étapes du broyage, les particules de poudre métallique ductile sont aplaties par les collisions entre les billes, la poudre et les billes, tandis que les particules d'oxyde ou d'intermétalliques fragiles se fragmentent/se comminuent. (Figure I-6)

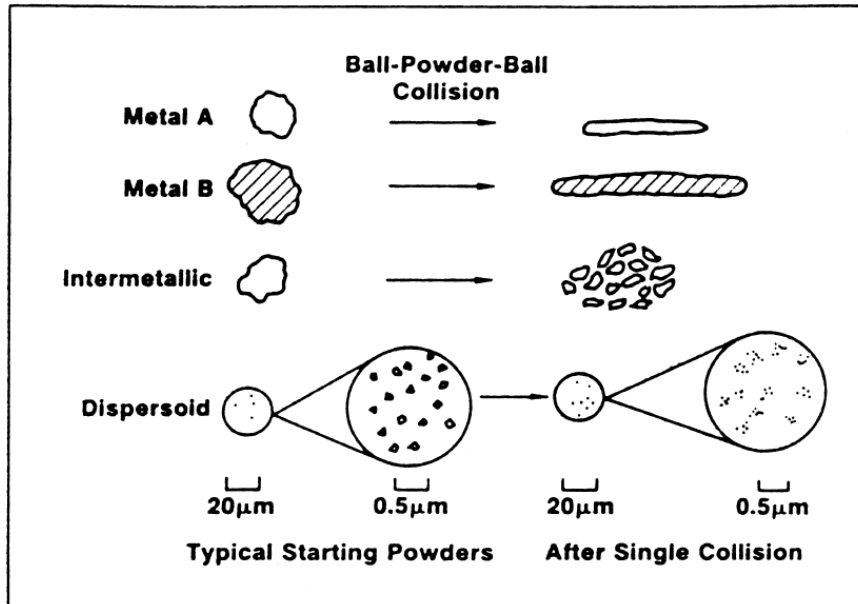


Figure I-6 : Comportement des matériaux de différentes natures sous l'effet d'écrasement par les billes lors du broyage [22]

Ces particules fragiles fragmentées ont tendance à être emprisonnées par les constituants ductiles et piégées dans les particules ductiles. Le constituant fragile a étroitement espacé le long des espacements inter-lamellaires (Figure I-7 (a)). Avec un broyage supplémentaire, les particules de poudre ductile se durcissent par le travail, les lamelles se convoluent et se raffinent (Figure I-7 (b)). La composition des particules individuelles converge vers la composition globale du mélange de poudre de départ. Avec une poursuite du broyage, les lamelles se raffinent davantage, l'espacement inter-lamellaire diminue et les particules fragiles se dispersent uniformément, si elles sont insolubles, dans la matrice ductile, par exemple, dans un alliage ODS (Figure I-7 (c)).

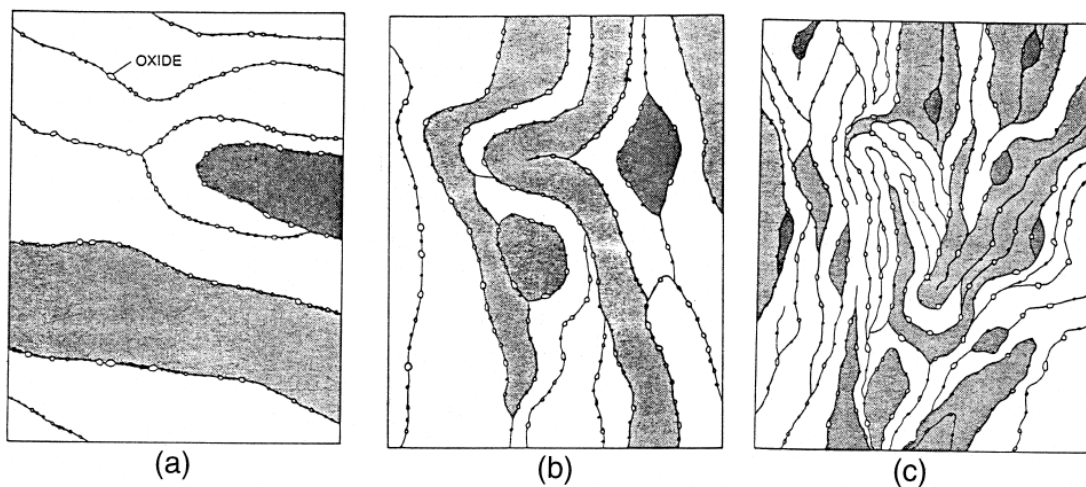


Figure I-7 : Dispersion des particules nanostructures dans un mélange ductile-fragile [23]

D'autre part, si la phase fragile est soluble, un alliage se forme entre les composants ductiles et fragiles, et une homogénéité chimique est atteinte. Que l'alliage se forme ou non dans un système ductile-fragile dépend également de la solubilité solide du composant fragile dans la matrice ductile. Si un composant a une solubilité solide négligeable, alors l'alliage est peu susceptible de se former, par exemple, le bore dans le fer. Ainsi, la formation d'alliage entre les composants ductiles et fragiles lors du broyage mécanique nécessite non seulement la fragmentation des particules fragiles pour faciliter la diffusion à courte distance, mais également une solubilité solide raisonnable dans le composant de matrice ductile.

II.3.3. Fragile-fragile :

D'un point de vue intuitif, il semblerait peu probable que l'alliage se produise dans un système composé de deux composants cassants ou plus. Cela s'explique par l'absence d'un composant ductile qui empêche toute soudure de se produire. Cependant, on a signalé la formation d'alliage dans des systèmes de composants cassants-cassants tels que Si-Ge et Mn-Bi. Le broyage de mélanges d'intermétalliques cassants a également produit des phases amorphes.

Pendant le broyage des systèmes de composants cassants-cassants, on a observé que le composant le plus dur (plus cassant) se fragmente et se trouve incorporé dans le composant plus doux (moins cassant). Ainsi, les particules plus dures de silicium sont incorporées dans la matrice plus douce de germanium.

Les mécanismes possibles qui peuvent contribuer au transfert de matériau pendant le broyage des composants cassants peuvent inclure la déformation plastique, rendue possible par (a) une augmentation locale de la température, (b) une microdéformation dans des volumes exempts de défauts, (c) la déformation de surface, et/ou (d) l'état de contrainte hydrostatique dans les poudres pendant le broyage.

II.4. Types de broyeurs :

On trouve, principalement pour le broyage mécanique à haute énergie 3 type de broyeurs utilisés pour le traitement des poudres : Le broyeur planétaire, vibratoire et attritreur [24].

II.4.1. Broyeur vibratoire :

La variante courante du broyeur a un flacon (Figure I-8 (a)), contenant l'échantillon et des billes de broyage, fixé dans le serre-joint et balancé énergiquement en va-et-vient plusieurs milliers de fois par minute. Le mouvement de balancement avant-arrière est combiné avec des mouvements latéraux des extrémités du flacon. À chaque balancement du flacon, les billes entrent en collision avec l'échantillon et l'extrémité du flacon, broyant et mélangeant tous deux l'échantillon (Figure I-8 (b)).

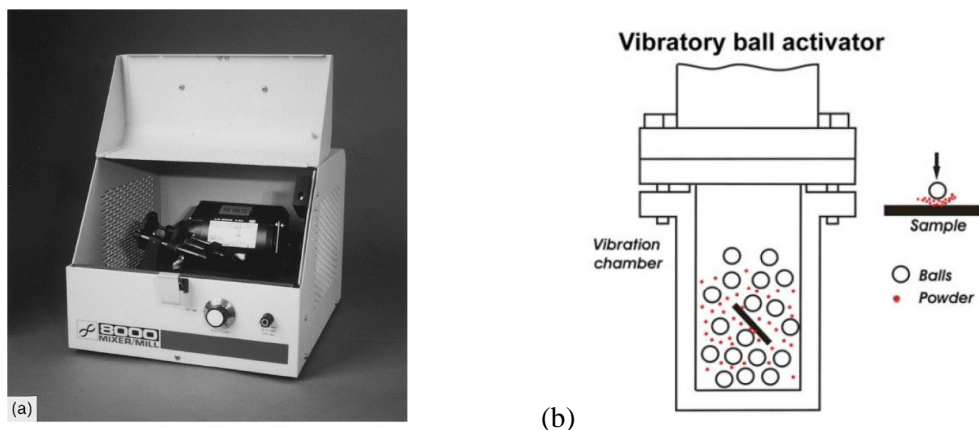


Figure I-8 : Broyeur vibratoire [25]

II.4.2. Broyeur planétaire :

Un autre broyeur fréquemment utilisé pour mener des expériences de broyage mécanique est le broyeur planétaire à billes, dans lequel quelques centaines de grammes de poudre peuvent être broyées à la fois. Le broyeur planétaire à billes doit son nom au mouvement semblable à celui d'une planète de ses flacons. Ceux-ci sont disposés sur un disque de support rotatif et un mécanisme d'entraînement spécial les fait tourner autour de leur propre axe. La force centrifuge produite par la rotation de 2 flacons autour de leur propre axe et celle produite par le disque de support rotatif agissent toutes deux sur le contenu du flacon, composé du matériau à broyer et des billes de broyage. Étant donné que les flacons et le disque de support tournent dans des directions opposées, les forces centrifuges agissent alternativement dans des directions similaires et opposées.

Les produits de la mécanosynthèse sont homogènes mais avec de faibles densités ce qui nécessite de faire suivre ce procédé de mécanosynthèse par un traitement de densification pour que le matériau puisse acquérir de meilleures propriétés mécanique et physique (résistance mécanique, densité etc...).

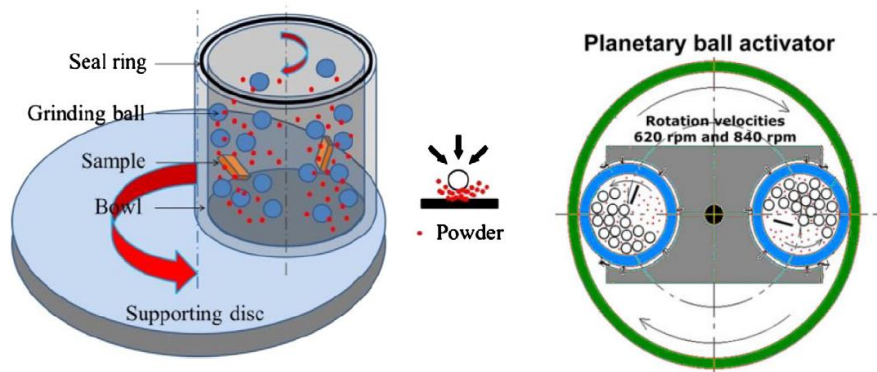


Figure I-9 : Schématisation du broyeur planétaire [25]

II.4.3. Broyeur attriteur :

Les attriteurs sont des broyeurs dans lesquels de grandes quantités de poudre (d'environ 0,5 à 40 kg) peuvent être broyées en une fois. Un broyeur à boulets classique se compose d'un tambour horizontal rotatif rempli à moitié de petites billes en acier. Lorsque le tambour tourne, les billes tombent sur la poudre métallique en cours de broyage ; la vitesse de broyage augmente avec la vitesse de rotation. À des vitesses élevées, cependant, la force centrifuge exercée sur les billes en acier dépasse la force de gravité et les billes sont plaquées contre la paroi du tambour. À ce stade, l'action de broyage s'arrête.

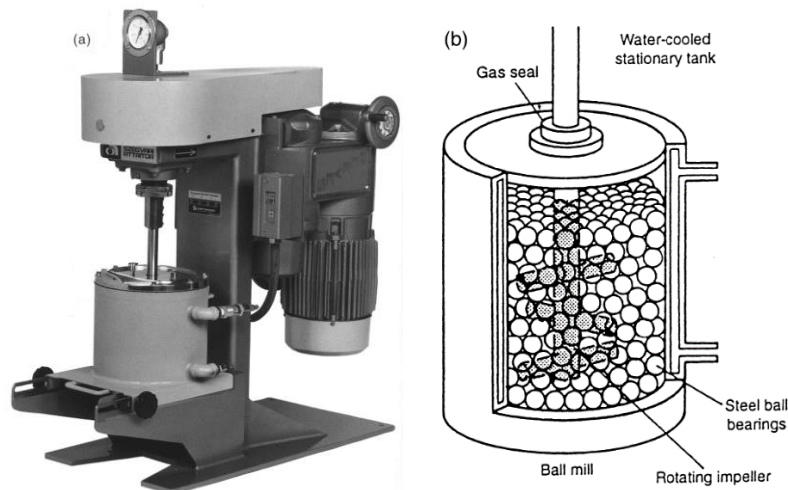


Figure I-10 : Broyeur attriteur [17]

Un attriteur (un broyeur à boulets capable de générer des énergies plus élevées) se compose d'un tambour vertical avec une série d'impulseurs à l'intérieur. Placés progressivement à angle droit les uns par rapport aux autres, les impulseurs activent la charge de billes, provoquant une réduction de la taille des particules due aux impacts entre les billes, entre les billes et la paroi du conteneur, et entre les billes, l'arbre de l'agitateur et les impulseurs. Une réduction de taille semble également se produire par des collisions entre particules et par le glissement des billes. Un puissant moteur fait tourner les impulseurs, qui à leur tour agitent les billes en acier dans le tambour.

II.5. Les variables du broyage :

Le produit final obtenu après un processus de broyage est influencé par plusieurs paramètres qu'on peut catégoriser en trois groupes principaux [16].

- **1er groupe :** Les facteurs qui dépendent des matériaux traités (composition chimique, enthalpie de formation, les paramètres de réseau, la plasticité, la déformabilité, la forme des particules, la distribution granulométrique, ...)
- **2ème groupe :** Les facteurs qui dépendent du matériel utilisé (la forme des jarres, la dureté des matériaux des jarres et des billes, la rotation du plateau et des jarres, l'énergie du broyeur, ...)
- **3ème groupe :** Les facteurs qui dépendent de la technique utilisée (l'atmosphère utilisée pour la mécanosynthèse, la configuration de l'expérience continue ou discontinue, la température à laquelle se fait le broyage, l'utilisation d'agents tensio-actifs ou pas, des lubrifiants, etc.).

Les principales variables, néanmoins, qui ont l'influence la plus remarquable sur le matériau final obtenu depuis la mécanosynthèse sont :

II.5.1. L'énergie de broyage :

L'énergie du broyeur est principalement définie par l'intensité de vibration (vitesse de rotation ou fréquence de vibration) et des masses des éléments broyeurs (billes).

Plus l'énergie est importante plus le temps d'élaboration est court, mais un excès d'énergie pourra influencer négativement le processus de formation du mélange. En effet, lorsque l'énergie augmente, la température dans la chambre du broyeur augmente aussi ce qui peut conduire à une oxydation de la matière [7,16].

Les jarres (parois intérieures) et les billes doivent résister à l'usure et être, de préférence, d'un même matériau que la poudre broyée afin d'éviter sa contamination.

II.5.2. Le temps de broyage :

Le temps de broyage est le paramètre le plus important. Normalement, le temps est choisi de manière à atteindre un état stable entre la fracturation et la soudure à froid des particules de poudre. Les temps requis varient en fonction du type de broyeur utilisé, de l'intensité du broyage, du rapport bille/poudre et de la température de broyage. Ces temps doivent être déterminés pour chaque combinaison des paramètres ci-dessus et pour le système de poudre particulier. Cependant, il faut comprendre que le niveau de contamination augmente et que certaines phases indésirables se forment si la poudre est broyée pendant des durées plus longues que nécessaire [26].

II.5.3. Le rapport masse des billes/masse de la poudre à broyer :

Parfois appelé rapport de charge (CR : charge ratio en anglais), est une variable qui a un impact direct sur l'énergie de broyage. Plus le CR est élevé, plus le temps nécessaire pour atteindre une phase spécifique dans la poudre en cours de broyage est court.

Différents chercheurs l'ont varié, allant d'une valeur aussi basse que 1:1 à aussi élevée que 220:1 [27]. En général, un rapport de 10:1 est le plus couramment utilisé lors du broyage de la poudre dans un broyeur de petite capacité tel qu'un broyeur vibratoire. Cependant, lorsqu'on effectue le broyage dans un broyeur de grande capacité, tel qu'un attriteur, un CR plus élevé allant jusqu'à 50:1, voire 100:1, est utilisé.

Par exemple, la formation d'une phase amorphe a été obtenue dans un mélange de poudre $Ti \pm 33\% Al$ broyée dans un broyeur vibratoire en 7 heures avec un CR de 10:1, en 2 heures avec un CR de 50:1 et en 1 heure avec un CR de 100:1 [28]. Avec un CR élevé, en raison de l'augmentation de la proportion de poids des billes, le nombre de collisions par unité de temps augmente, ce qui permet un transfert d'énergie plus important vers les particules de poudre et donc un alliage plus rapide.

II.5.4. L'atmosphère de broyage :

L'effet majeur de l'atmosphère de broyage concerne la contamination de la poudre et/ou l'oxydation. Par conséquent, les poudres sont broyées dans des récipients qui ont été soit évacués soit remplis d'un gaz inerte tel que l'argon surtout si ces poudres sont de nature réactive à l'air. L'élaboration des nitrures doit se faire sous atmosphère d'azote tandis que les oxydes ou les matériaux ayant une faible affinité avec l'oxygène peuvent être traités sous air [29].

II.5.5. Température de broyage :

Étant donné que des processus de diffusion sont impliqués dans la formation de phases d'alliage, qu'il s'agisse d'une solution solide, d'un intermétallique, d'une nanostructure ou d'une phase amorphe, il est prévu que la température de broyage aura un effet significatif dans tout système d'alliage.

Il y a eu seulement quelques recherches signalées où la température de broyage a été intentionnellement modifiée. Cela a été fait soit en versant de l'azote liquide sur le récipient de broyage pour abaisser la température, soit en chauffant électriquement la fiole de broyage pour augmenter la température de broyage.

Ils ont pu montrer que, en gros, on peut obtenir des solutions solides métastables lors du traitement à basse température, alors que à température élevée, seules des solutions solides en équilibre thermodynamique ont été formées [17].

II.6. Une technique novatrice de réalisation des revêtements métalliques sur des substrats métalliques : Le revêtement par broyage mécanique à haute énergie :

II.6.1. Introduction :

Dans cette particulière partie de ce chapitre, on va présenter le processus étudié tout au long de notre projet de fin d'étude. Une définition globale, le principe de la méthode ainsi que la présentation de quelques travaux similaires qui ont été effectués.

La méthode du broyage mécanique est un processus à l'état solide et hors-équilibre qui implique des cycles de soudage à froid, de fracturation et de re-soudage des particules de poudre. Cette méthode a été largement utilisée pour synthétiser différentes poudres composites [17,30] et améliorer les propriétés mécaniques. Récemment, le broyage mécanique a été développé pour améliorer les propriétés de surface des matériaux, prolonger la durée de vie des pièces de machines et exploiter les potentialités latentes des matériaux. Il s'agit d'une méthode simple et efficace pour assembler des matériaux différents [31], même ceux qui étaient traditionnellement considérés comme non soudables. Les dernières recherches ont prouvé que le BM peut être utilisé pour revêtir des objets et permettre la fabrication de structures multicouches épaisses avec une forte adhérence sur différents substrats. La principale caractéristique de cette méthode est l'effet combiné de l'extension de la solubilité solide, du raffinement des structures à l'échelle nano, de l'activation du substrat et du dépôt de revêtement [31].

II.6.2. Principe du revêtement par broyage :

Le revêtement par broyage, comme dans le processus de broyage consiste à déposer la poudre à broyer (ou bien préalablement synthétisée), les billes mais cette fois-ci on introduit aussi le substrat métallique sur lequel on veut réaliser notre couche de revêtement à l'intérieure de la chambre de broyage, où on va faire participer ce substrat métallique dans le mécanisme de broyage cité préalablement. La surface du substrat va ainsi jouer le rôle d'une zone de dépôt par soudage à froid des particules de poudre sous l'impact de collisions des billes ce qui provoque la formation d'une couche de revêtement dense et cohésive à la surface métallique du substrat. On dénombrera les différentes étapes pour réaliser un revêtement par broyage par la suite :

- **La sélection des matériaux :** En deux types Le premier est le matériau de revêtement, qui est généralement sous forme de poudre et constitue la couche externe du revêtement. Le deuxième est le matériau de substrat, qui est la surface sur laquelle le revêtement sera appliqué.
- **Préparation de la poudre de revêtement/substrat à revêtir :** La poudre de revêtement est préparée en choisissant des matériaux compatibles avec le substrat, qui peut aussi subir des traitements de polissage, sablage et de nettoyage avec un acide pour améliorer l'adhérence du revêtement à sa surface (prendre en considération les précautions relatives à la contamination de la poudre par les billes aussi), en les mélangeant selon les proportions appropriées.
- **Broyage mécanique :** Après la détermination des paramètres de broyage convenables à notre traitement (temps, vitesse de rotation, ...), ce qui est très important car il a un impact direct sur le résultat obtenu, Le processus de broyage mécanique est effectué dans un broyeur planétaire (cas de notre étude). Les poudres de revêtement, les substrats et les billes sont placées dans le broyeur (en choisissant un bon rapport de charge), et soumises à des forces de compression, de friction et d'impact.
- **Formation du revêtement :** Au cours du broyage mécanique, les particules de poudre de revêtement se déforment et adhèrent par soudage à froid au substrat sous l'effet des collisions des billes sur le substrat. Cela entraîne la formation d'une couche de revêtement solide et cohésive sur la surface du substrat. Le broyage mécanique peut également provoquer des changements structuraux dans le revêtement, tels que la formation de nanostructures ainsi que la formation des solutions solides et des phases intermétalliques.
- **Post-traitement :** Après la formation du revêtement, des étapes de post-traitement peuvent être nécessaires pour améliorer les propriétés et la qualité du revêtement à savoir l'adhérence du revêtement à la surface du substrat (qui est le problème majeur de cette technique). Cela peut inclure des opérations de refroidissement, de recuit ou de finition de surface (le recuit dans le cas de notre étude). Nos échantillons seront prêts par la suite pour passer à la caractérisation.

II.6.3. Propriétés des revêtements obtenus par broyage mécanique :

D'après plusieurs études récentes effectués sur des poudres métalliques nanostructurés qui ont eu pour but la réalisation des couches de revêtement sur des substrats métalliques par la méthode du broyage mécanique ainsi que l'investigation des propriétés des revêtements obtenus, il a été démontré qu'on peut bel et bien former le revêtement désiré et même de nouvelles phases d'alliage lors du déroulement de l'opération de broyage. Néanmoins la plupart des expériences ont été effectués avec un recuit ultérieur des pièces traités, car ce dernier a été prouvé d'améliorer l'adhérence au substrat de la couche de revêtement obtenu, son homogénéisation ainsi que le retour à l'état d'équilibre pour l'alliage en poudre.

Dans une étude [32] ou on a utilisé le broyage mécanique pour réaliser des revêtements sur des substrats en Titan (Ti-4%Al-3%Mo-1%V) avec un polissage préalable des substrats. Deux

nuances différentes de poudre, une en Al pur (3.4g) et l'autre en mélange de Ti+Al (1.7g de chaque élément) a été déposée avec les substrats et des billes en acier (de 5mm de taille) en utilisant un RC de 10:1, à l'intérieur de la chambre d'un broyeur vibratoire. Le broyage a été effectué pendant 2 heures pour une fréquence de 50Hz et une amplitude de 13mm. Un recuit des substrats pendant 2 heures après broyage à 600, 700, 800, 900, 1000, 1100°C a été effectué. L'opération a donné des revêtements denses ayant une épaisseur qui a atteint les 200µm pour la poudre Ti+Al, et les 50µm pour la poudre en Al pur. Le recuit à 1100°C a donné les meilleurs résultats en ce qui concerne l'amélioration de l'adhérence au substrat, la densité et la diminution de porosité du revêtement.

Yongcan Li et al [33] ont étudié le broyage mécanique pour la réalisation des revêtements en Chrome sur des substrats en Cuivre pur qui ont subi des traitements de polissage et de nettoyage par l'éthanol avant le dépôt par broyage. 30g de poudre en Chrome pur (99.5%) ayant des particules de 150µm de taille a été déposée dans un broyeur planétaire avec plusieurs substrats à la fois et des billes en acier inoxydable (6mm et 10mm de taille) avec un RC de 10:1 (donc 300g de billes). Le broyage a été effectué à une vitesse de 350 tr/min pendant un temps de 5, 7, 9 et 11 heures. L'étude a conclu qu'un broyage pendant 7h a donné un meilleur revêtement en termes de densité, continuité, homogénéité et adhérence. Un temps prolongé provoque la fragilisation du revêtement due à l'impact continu des collisions sur la surface du substrat. 5 heures n'ont pas été suffisantes pour former convenablement le revêtement et on a obtenu ainsi un revêtement hétérogène et non continu. La dureté de surface a augmenté à 626HV (le substrat non revêtu à une dureté de 90HV). On n'a pas eu la formation d'aucun intermétallique dans le revêtement, ceci a été expliqué par l'insolubilité (ou bien la solubilité très faible de 0.8%) du Cr dans Cu. Néanmoins l'analyse EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) a montré l'existence d'une solution solide sursaturée Cu(Cr), ce qui prouve qu'il y'avait inter-diffusion entre la couche du revêtement et le substrat.

S. Romankov et al [34] ont utilisé des substrats en plaquettes de Al et Ti purs, 20g de poudre de Molybdène pur de 200µm de taille de particules, un broyeur vibratoire équipé d'une jarre (400ml) à billes en acier (7mm de diamètre) avec un RC de 10 :1 pour effectuer un broyage mécanique pendant 1 heure à une fréquence et amplitude de vibration de 80Hz et 3.5mm respectivement, dans le but de réaliser des couches de revêtements Mo sur les substrats métalliques en Al et en Ti. Le Ti étant plus dur que l'Al a été revêtu par une couche plus dense et plus épaisse ayant des particules plus fines (2-8nm), tel que pour l'Al est de 3-10nm, car la déformation plastique, le forgeage et l'aplatissement des particules Mo par l'effet des collisions des billes sur sa surface étaient plus optimales. Les résultats ont donné ainsi une augmentation de la dureté de surface, la résistance à l'usure et à la fatigue, mais une contamination plus au moins importante par le Fer, Chrome et Nickel venant des billes d'acier utilisées pour le broyage, ce qui peut donner des propriétés indésirables dans le revêtement (le taux de contamination était le même pour les deux nuances de substrats).

V.YU. ZADOROZHNYI et al. [25] ont étudié l'influence de l'énergie de broyage sur les revêtements déposés sur des substrats métalliques par broyage mécanique. Pour cette étude on a utilisé :

- Un broyeur planétaire (haute énergie) avec deux vitesses de rotation 620 et 840 tr/min.
- Un broyeur vibratoire (faible énergie) de 50Hz de fréquence et 13mm d'amplitude.
- Substrats en Nickel de dureté initiale de 350HV.
- Poudres en Aluminium et Nickel mélangées à Al-31%Ni (10g dans le broyeur planétaire et 3g dans le broyeur vibratoire)
- Billes en acier (4 et 6mm de taille)
- Le broyage a été effectué pendant 1 heure dans les deux broyeurs.

Les résultats ont montré qu'il n'y avait aucun changement de la composition initiale de la poudre pour le broyage à faible énergie (vibratoire) malgré la formation du revêtement sur le substrat, ainsi l'opération a nécessité un recuit (à 400°-700°C) pour provoquer l'alliage et la formation des intermétalliques. L'adhérence était relativement faible (avant et après recuit) mais le revêtement avait une bonne uniformité et épaisseur, Alors que pour le broyage à haute énergie (planétaire) la couche de revêtement obtenue était beaucoup plus adhérente au substrat et l'analyse DRX a montré qu'on a formé des intermétalliques avec le broyage seulement. Le recuit des substrats revêtus par broyage à haute énergie améliore l'uniformité, l'homogénéité, l'adhérence ainsi que la formation de nouveaux composés intermétalliques.

M. Mohammad nezhad et al [35] ont étudié l'influence de la température de recuit sur la structure et les propriétés des revêtements sur des substrats métalliques par broyage mécanique. 5g poudre Ni-50%Al synthétisée (<10µm de taille des particules) a été déposée dans la jarre d'un broyeur planétaire avec des substrats en acier (50mm de diamètre, 5mm d'épaisseur, 0,5 de rugosité moyenne et de dureté initiale de 190HV) et des billes en acier (4mm de taille) à un RC de 10 :1. Le broyage a été effectué pendant 1h jusqu'à 10 heures (différents temps) à une vitesse de rotation de 600 tr/min. Un recuit éventuel pendant 1h30min à 400, 500 et 600°C a été appliqué aux substrats après le broyage et ont été refroidis dans le four (Argon). D'après les résultats, les propriétés du revêtement les plus recherchées (bonne épaisseur, densité, aspect, uniformité de structure, faible porosité et fissures, adhérence au substrat) ont été atteintes à 480 minutes de traitement (8 heures), un broyage plus prolongé provoque la fissuration de la couche du revêtement, ceci revient aux chocs continus des billes sur la surface du substrat qui va entraîner une déformation plastique, ainsi un durcissement et fragilité de la couche déjà formée qui va commencer à se peeler si on dépasse les 8 heures. Une amélioration de la dureté, le raffinement des particules ainsi que les contraintes résiduelles compressives dues à la forte déformation plastique ont été observés après broyage. La dureté des substrats a diminué après traitement de recuit à 400 et 500°C. Ceci est expliqué par la relaxation des contraintes résiduelles et le grossissement du grain, alors que pour le recuit à 600°C la dureté a augmenté à cause de la formation du composé intermétallique Ni-Al seulement. L'adhérence et la résistance à l'usure ont considérablement augmentés aussi après recuit.

II.7. Références :

- [1] Bloor D, Brook RJ, Flemings MC, Mahajan S, editors. The encyclopedia of advanced materials. Oxford: Pergamon Press, 1994.
- [2] Suryanarayana C, editor. Non-equilibrium processing of materials. Oxford: Pergamon Press, 1999.
- [3] Liebermann HH, editor. Rapidly solidified alloys: Processes, structures, properties, applications. New York, NY: Marcel Dekker, 1993.
- [4] Anantharaman TR, Suryanarayana C. Rapidly solidified metals: A technological overview. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1987.
- [5] Koch CC. In: Cahn RW, editor. Processing of metals and alloys, vol. 15 of materials science and technology: A comprehensive treatment. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1991. p. 193±245.
- [6] Murty BS, Ranganathan S. Internat Mater Rev 1998;43:101±41.
- [7] Upadhyaya K, editor. Plasma synthesis and processing of materials. Warrendale, PA: TMS, 1993.
- [8] Bickerdike RL, Clark D, Easterbrook JN, Hughes G, Mair WN, Partridge PG, Ranson HC. Internat J Rapid Solidification 1984;1:305-25.
- [9] Turnbull D. Metall Trans 1981;12A:695-708.
- [10] Martin G, Bellon P. Solid State Phys 1997;50:189-331.
- [11] Gilman, P. S., & Benjamin, J. S. (1983). Mechanical alloying. Annual Review of Materials Science, 13(1), 279-300.
- [12] Benjamin JS. Metal Powder Rep 1990;45:122-7.
- [13] C. Suryanarayana / Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184
- [14] El-Eskandarany MS, Aoki K, Suzuki K. J Less-Common Metals 1990;167:113±8.
- [15] Weeber AW, Bakker H, deBoer FR. Europhys Lett 1986;2:445±8.
- [16] Marie Amélie PETIT FÉREY - thèse de doctorat ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'ALLIAGES HYDRURABLES DE TYPE AB_x (A=La, Mg ; B=Ni ET x=3 À 4) EN VUE DE LEUR UTILISATION COMME MATIÈRE ACTIVE POUR ÉLECTRODE NÉGATIVE D'ACCUMULATEUR NI-MH (2008)
- [17] Moussa Grafoute, Thèse Doctorat, Université du Maine (2004)
- [18] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- [19] Lee PY, Yang JL, Lin HM. J Mater Sci 1998;33:235±9.
- [20] C. Suryanarayana / Progress in Materials Science 46 (2001) 1±184
- [21] Gilman PS, Benjamin JS. Annu Rev Mater Sci 1983;13:279±300.

- [22] Benjamin JS. Metal Powder Rep 1990;45:122±7.
- [23] Gilman PS, Benjamin JS. Annu Rev Mater Sci 1983;13:279±300.
- [24] Suryanarayana C. In: Powder metal technologies and applications. ASM Handbook, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 80±90.
- [25] V.YU. ZADOROZHNYI, S.D. KALOSHKIN, M.N. CHURYUKANOVA, and YU.V. BORISOVA - METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 44A, APRIL 2013—1779
- [26] Suryanarayana C. Intermetallics 1995;3:153±60.
- [27] Kis-Varga, Beke DL. Mater Sci Forum 1996;225-227:465±70.
- [28] Suryanarayana C, Chen GH, Froes FH. Scripta Metall Mater 1992;26:1727±32.
- [29] Sparchez, Z., and I. Chicinas. (2004), "Powder Manufacturing and Processing: Analysis of the Parameters that Influence the Contamination of the Powders obtained by Mechanical Alloying/Milling." European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings. Vol. 1. The European Powder Metallurgy Association, 213-218
- [30] Yongcan Li, Cheng Chen, Ruixiang Deng, Xiaomei Feng, Yifu Shen in Powder Technology 268 (2014) 165–172
- [31] S. Romankov, Y. Hayasaka, I.V. Shchetinin, J.-M. Yoon, S.V. Komarov, Fabrication of Cu–SiC surface composite under ball collisions, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 5032–5036.
- [32] S. Romankov et al. Fabrication of Ti–Al coatings by mechanical alloying method - Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3235–3245
- [33] Yongcan Li, Cheng Chen, Ruixiang Deng, Xiaomei Feng, Yifu Shen - Powder Technology 268 (2014) 165–172
- [34] S. Romankov - Surface & Coatings Technology 205 (2010) 2313–2321
- [35] M. Mohammadnezhad, M. Shamanian, M.H. Enayati, M. Salehi, Influence of annealing temperature on the structure and properties of the nanograined NiAl intermetallic coatings produced by using mechanical alloying, Surface & Coatings Technology (2012).

Chapitre III. Le système Fer-Silicium

III.1. Introduction :

Le but de cette partie est de faire une revue sur l'état de l'art des deux métaux, largement utilisés dans l'industrie et qui sont étudiés dans notre travail de fin d'étude : Le fer et le silicium, ainsi que le système de l'alliage Fe-Si

Le choix sur les alliages Ferro-silicium est basé sur les caractéristiques intrinsèques du silicium et son effet sur le mélange Fe-Si. En effet, les intermétalliques à base de silicium présentent de meilleurs comportements avec des conditions environnementales les plus défavorables, ce qui est principalement dû à la mixité des liaisons et à la stabilité chimique importante des oxydes de silicium. En particulier, la présence de nanoparticule de Fe et Si sert à procurer plusieurs avantages notamment aux propriétés magnétiques, ainsi les propriétés électrochimiques.

En revanche très peu d'intérêt a été consacré au développement de couches minces dans le but d'augmenter le pouvoir passif du système fer-silicium [1].

III.2. Le Fer :

III.2.1. Définition :

Le fer est un élément chimique métallique de numéro atomique de **26** et un symbole **Fe**. Il appartient à la première série de transition de la classification périodique, se situant entre le manganèse et le cobalt. Il partage des similitudes dans ses propriétés chimiques avec le cobalt. C'est un métal ductile et malléable, ce qui signifie qu'il peut être façonné sans être fondu. Ses propriétés mécaniques dépendent de sa pureté et peuvent être considérablement modifiées et améliorées par l'ajout de carbone et d'autres éléments, ainsi que par des traitements thermiques. Le fer se trouve en abondance sur la croûte terrestre sous forme de minerais de fer riches notamment en hématite (Fe_2O_3). Son extraction par l'élaboration de fontes et des aciers constitue l'une des filières industrielles les plus développées par l'homme et à l'origine du formidable développement industriel depuis le début du XVIIIème siècle : la sidérurgie [2].

III.2.2. Propriétés du fer :

Les propriétés physique/chimiques du fer pur sont présentées ci-dessous [3] :

Tableau I-2 : Propriétés du fer pur

Masse atomique	55.845 g/mol
Densité (à T° ambiante)	7.874 g/cm ³
Point de fusion (état pur)	1539°C
Point d'ébullition	2862°C
Résistivité électrique	9.7.10 ⁻⁸ Ω.m
Electronégativité	1.83
Rayon atomique	1.26 Å
Paramètre de maille	2.866 Å

III.2.3. L'allotropie du Fer :

Le fer existe sous deux variétés allotropiques différentes, c'est-à-dire deux formes cristallines : CC (cubique centré) et CFC (cubique à faces centrés). À de basses températures et jusqu'à 912°C, ses atomes sont arrangés suivant un réseau CC sous la nomenclature **Fer α**. A des températures supérieures à 912 °C et jusqu'à 1394°C, le réseau cristallin du fer est du type CFC, désigné par **Fer γ**. Au-dessus de 1394°C jusqu'au point de fusion qui est à 1538°C, le fer retrouve la structure CC du fer α mais sous la nomenclature de **Fer δ**

III.3. Le silicium :**III.3.1. Définition :**

Le silicium est un élément chimique avec le symbole Si et le numéro atomique 14. Il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. C'est un métalloïde qui présente un lustre métallique prononcé mais qui est très fragile. Il forme généralement des composés quadrivalents, bien que parfois bivalents, et il est électropositif dans son comportement chimique.

Le silicium naturel se compose principalement de trois isotopes stables : le silicium-28, le silicium-29 et le silicium-30. En plus de ces isotopes stables, il existe également des isotopes radioactifs artificiels. Le silicium se trouve principalement sous forme de composés, tels que le dioxyde de silicium (présent dans le sable, le quartz, etc.) et les silicates (présents dans les minéraux tels que le feldspath, la kaolinite, etc.). Il est pratiquement insoluble dans l'eau et est un faible conducteur d'électricité.

Le silicium est un semi-conducteur intrinsèque à l'état pur, mais sa conductivité peut être améliorée en introduisant de petites quantités d'impuretés. Il est largement utilisé dans la fabrication de cellules solaires photovoltaïques, qui sont assemblées en panneaux solaires pour la production d'électricité. Le silicium joue un rôle essentiel dans l'industrie des technologies de l'information et de l'énergie solaire, en raison de ses propriétés semi-conductrices [4].

III.3.2. Propriétés du silicium :

Les principales propriétés sont mentionnées dans le tableau ci-dessous [3] :

Tableau I-3 : Propriétés du silicium pur.

Masse atomique	28.0855 g/mol
Densité (à T° ambiante)	2.33 g/cm ³
Point de fusion (état pur)	1414.85°C
Point d'ébullition	3265°C
Résistivité électrique	2.3x10 ³ Ω.m
Electronégativité	1.9
Rayon atomique	1.11 Å
Paramètre de maille	5.4307 Å

Le silicium métal n'est pas extrait en mine. Il est produit à partir de dioxyde de silicium, aussi appelé silice (SiO₂). La silice de laquelle est obtenu le silicium métal est extraite en carrière.

Le silicium métal est obtenu par la carbo-réduction de la silice, de formule simplifiée : $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$. Avant d'être coulé en lingots, le silicium métal liquide subit un premier affinage par ajout de laitiers. Ces laitiers oxydent les impuretés principales que sont l'aluminium et le calcium en sont versés sur le sol ce qui donne des fragments de silicium.

III.4. Le système Fer-Silicium :**III.4.1. Introduction :**

L'alliage Fer-Silicium est un alliage important pour ses applications magnétiques et industrielles. L'utilisation de l'alliage pour la première fois était sous forme de tôle où le fer allié à une petite quantité de silicium qui a marqué le premier progrès dans la construction des circuits magnétiques des machines électriques qui, jusqu'alors, étaient établis avec des tôles en fer doux. En outre, l'addition du silicium augmente la fragilité du matériau limitant dans la pratique la quantité de Si à 4,5 % en poids. En effet, les alliages Fe-Si à haute teneur en Si et à

granulométrie nanocristalline peuvent être produits par les méthodes : pulvérisation magnétron, trempe rapide, dépôt physique de vapeur, co-injection, broyages mécaniques, ...

Le diagramme de phases le plus récent du système binaire Fe-Si est publié en 1982 par O. Kubaschewski [5].

Le diagramme est présenté dans la figure I-11 ci-dessous

La description du diagramme se limitera au côté riche en Fe, c'est-à-dire de 0 à 50% at Si.

- **Zone 1** : Teneur en Si < 9,5 % at

La phase α du fer se forme ayant une structure cubique centrée. Le Si est en solution solide dans le Fer. Cette phase est désordonnée, c'est à-dire que le Si peut se placer sur tous les sites du Fer avec une probabilité équivalente.

- **Zone 2** : Teneur en Si entre 9,5 et 10,5 % at

Dans ce domaine très étroit se forme, en plus de la phase α , la phase α'' du Fer de structure cubique centrée. Cette phase résulte d'une transition désordre- ordre. Ainsi, le Si se placera préférentiellement au centre du cube. Il n'existe pas d'ordre à longue portée (entre des cubes voisins).

- **Zone 3** : Teneur en Si entre 10.5 et 26 % at

Une transition ordre-ordre de la phase α'' du fer vers la phase α' ayant une structure DO₃ du composé Fe₃Si a eu lieu dans ce domaine jusqu'à atteindre un composé stœchiométrique Fe₃Si pour 25 % at de Si. La structure DO₃ résulte d'une mise en ordre des atomes du second voisin.

- **Zone 4** : Teneur en Si entre 26 et 49,5 % at

Dans cette zone une transition progressive se manifeste entre la structure DO₃ et la structure du FeSi- ϵ . La structure FeSi- ϵ est produite pour 50 % at de Si.

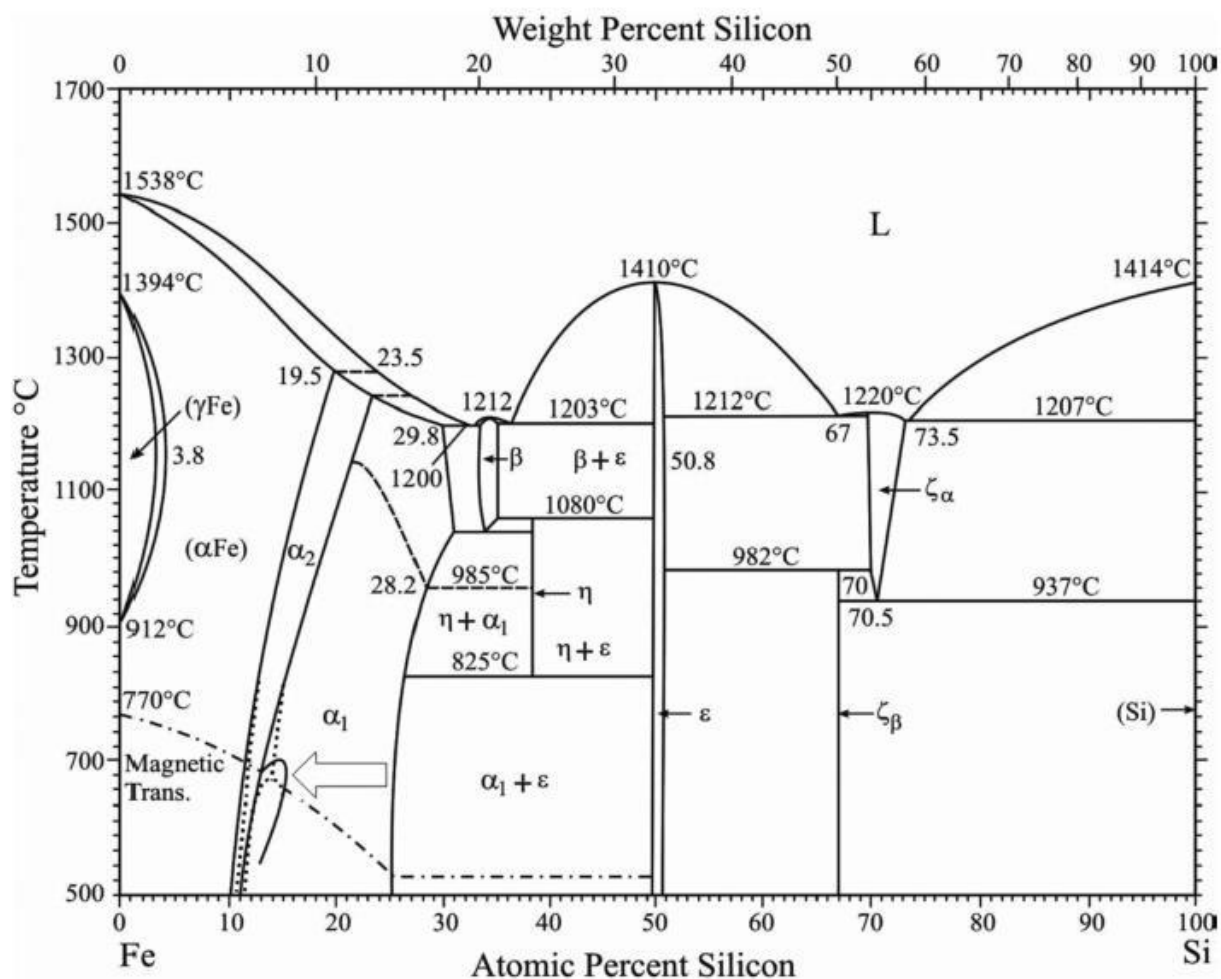


Figure I-11 : Diagramme d'équilibre de l'alliage Fer-Silicium [5]

III.4.2. Le mélange Fe-Si nanostructuré :

Les premiers travaux sur l'élaboration du fer-silicium nanostructuré ont été effectués par Gaffet et al. [6] qui ont étudié l'effet de broyage sur la structure finale de l'alliage Fe-Si à différentes compositions du Si (%massique = 10, 30, 50, 70). Ils ont conclu que pour une composition initiale Fe-Si riche en fer, la solubilité de Si augmente sa masse jusqu'à 16% en formant une solution solide Fe(Si), tandis que pour une composition initiale riche en Si c'est la phase α -Fe₂Si métastable qui se forme.

Dans une étude récente [7], le fer-silicium a été synthétisé avec différentes stœchiométries par mécanosynthèse, les mélanges Fe_(100-x)Si_x (x= 10, 25, et 30% at) broyé pendant 72h. La DRX a montré la formation d'une solution solide bcc- α -Fe(Si) et la disparition des pics de Si. L'étude de l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de silicium a montré que plus le taux de Si augmente plus le paramètre de maille diminue, ce dernier est apparu sur les diffractogrammes par un décalage des pics vers les angles les plus faibles. En effet, la taille des cristallites dépend inversement du taux de Si, dont la taille calculée est de 34nm pour le mélange non-broyé tandis que pour le mélange Fe₇₀Si₃₀ broyé elle est de 11nm. Contrairement à la taille des cristallites, les microdéformations augmentent proportionnellement avec la concentration de Si. L'ajout de Si qui est un matériau dur rend le composé Fe-Si plus dur, et donc plus fragile et plus susceptible à la fragmentation. Les propriétés magnétiques sont fortement influencées par la structure cristalline du composé final.

Une étude [8] réalisée sur un acier faiblement allié au silicium, a établi que la présence de silicium a favorisé la formation de silicate de fer à 150°C et à 90°C. L'étude a mis en évidence l'effet de Si d'améliorer la résistance à la corrosion, dont une teneur suffisante en Si (à partir de 14% en masse) s'avère extrêmement résistant à la corrosion généralisée en milieu acide due à la formation d'un film de silice à leur surface.

Wolff et al. [9] ont mené une investigation sur l'effet de l'augmentation de la teneur en Si (1,9 % at à 50 %at) sur la résistance à la corrosion dans un milieu acide (PH= 8,4) et aussi dans un milieu peu alcalin (azote purgées PH=5). Le comportement de passivation de ces alliages dépend de la teneur en silicium. Les résultats ont révélé que les alliages riches en Si forment une couche SiO₂ protectrice, dont le transfert de charge des ions n'est possible que par l'intermédiaire des pores existants. La couche à parois métalliques contenant du Si détermine essentiellement la stabilité des couches passives sur l'alliage binaire Fe-Si, tandis qu'une faible teneur en Si détériore le comportement de passivation.

Un travail a été réalisé sur l'alliage Fe-6.5%Si en poudre élaborée par mécanosynthèse [10]. Les propriétés magnétiques ont également été étudiées. L'étude a conclu que La magnétisation diminue avec l'augmentation du temps de broyage pour l'échantillon seulement allié mécaniquement, tandis que pour les échantillons ultérieurement recuits, la magnétisation augmente avec l'augmentation du temps de broyage.

III.4.3. Fe-Si en couches minces :

Dans une étude [11], l'alliage Fe-Si (12 % Si massique) et Si pur ont été déposés alternativement sur des substrats de fer pur (Fe) et Fe-3% Si, en utilisant la technique de dépôt magnétron à courant continu. Il s'est avéré que la couche déposée de Si est susceptible à la détérioration à cause d'une contrainte thermique résultante de différents coefficients de dilatation thermique entre le film Si et le substrat en Fe. De plus, l'étude a montré que la température du substrat améliore l'adhésion des couches déposées d'où le transfert des atomes qui devient plus facile. Le rendement du dépôt Fe (Si) est plus élevé par rapport au dépôt de Si, ceci est dû à la pulvérisation qui est plus performante pour les métaux comparativement aux non-métaux. Un traitement de recuit sous vide a été appliqué de 1150 à 1190°C. Il a été constaté que la température de recuit a une grande influence sur la vitesse et la profondeur de pénétration. Ceci peut s'expliquer par la bonne cristallinité du film et la diminution des microdéformations en augmentant la température du substrat, par conséquent, il améliore l'adhésion entre la couche et le substrat.

En employant le procédé PVD, Guangke Tian et al. [12] ont élaboré des alliages Fe-Si enrichis en Si. En effet, des couches de Fe-Si avec 23% Si ayant des épaisseurs de 90,15 μ m ont été déposées sur un substrat Fe-3%Si suivi d'un recuit à 1180°C pendant 1 h et 2 h respectivement pour évaluer l'efficacité de pénétration du Si. Il a été noté que la distribution Si est dominée par temps de recuit. Le recuit à 1180°C contribuera à la diffusion de Si dans le substrat en formant Fe-6% Si.

Par pulvérisation cathodique magnétron, Masahiro et al. [13] ont étudié le système FeSi jusqu'à 41 %at de Si et ils ont montré que seule la phase α se forme jusqu'à 22,7 %at de Si et qu'au-delà les revêtements sont amorphes. Dans ces conditions, la transition désordre-ordre n'a pas lieu. La résistivité augmente de manière quasi linéaire en fonction de la teneur en Si. Après un recuit à 500°C pendant 1h, les auteurs ont montré que la cristallisation des revêtements dont la teneur en Si est supérieure ou égale à 22,7 % at entraîne la formation de la phase α' . Les mesures de résistivité après le recuit montrent qu'il y a bien un épaulement dans la courbe d'évolution de la résistivité pour les teneurs en Si correspondants à la transition de phase.

Haiyuan Yu [14] et al ont déposé du FeSi sur un substrat de Fe-3%Si avec une épaisseur de 35 mm via le procédé PVD. Le dépôt a été suivi d'un recuit sous vide allant de 1160 jusqu'à 1240°C. Un alliage Fe-Si contenant 23% en poids de Si a été utilisé comme cible, et la distance entre la cible et le substrat était de 30mm. Les couches de FeSi ont été déposées sur les deux faces du le substrat avec une densité de puissance de 4,86 W/mm² et une pression de 0,8 Pa. La température de substrat est de 200°C. Le taux de silicium diffusant dans le substrat dépend étroitement de la température du recuit, dont le taux maximum est enregistré pour des températures de 1180°C et 1200°C.

III.5. Références :

- [1] Mameri Ali - MEMOIRE d'Etude de dépôt de couches minces Fer-Silicium dédiée au développement d'anode (CRTSE, 2021-2022)
- [2] Baucio, M., ASM metals reference book. 1993: ASM international.
- [3] <https://periodic-table.tech/>
- [4] Davis, J.R., ASM specialty handbook: heat-resistant materials. 1997: ASM International.
- [5] Kubaschewski, O., Iron—Binary phase diagrams. 2013: Springer Science & Business Media.
- [6] Gaffet, E., N. Malhouroux, and M. Abdellaoui. "Far from equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe Si system." *Journal of alloys and compounds* 194.2 (1993): 339-360.
- [7] Hemmou, M., and A. Guittoum. "Elaboration, Structure and Mössbauer Spectroscopy of Nanostructured Fe_{1-x}Si_x Powders Elaborated by Mechanical Alloying." *Spin*. Vol. 7.No. 02. World Scientific Publishing Company, 2017.
- [8] GIORDANA, Séverine. Corrosion d'aciers faiblement alliés au silicium en solution aqueuse à 90° C : action inhibitrice des silicates. 2002. Thèse de doctorat. Paris 6.
- [9] Wolff, U., Schneider, F., Mummert, K., & Schultz, L. (2000). Stability and electrochemical properties of passive layers on Fe-Si alloys. *Corrosion*, 56(12), 1195-1201.
- [10] Stanciu, C.D., et al. Synthesis of the Fe-6.5% wt. Si alloy by mechanical alloying. in *Advanced Engineering Forum*. 2015. Trans Tech Publ.
- [11] Tian, Guangke, and Xiaofang Bi. "Study on the Si penetration into Fe sheets using PVD method and its application in the fabrication of Fe-6.5 wt.% Si alloys." *Surface and Coatings Technology* 204.8 (2010): 1295-1298.
- [12] Tian, Guangke, and Xiaofang Bi. "Fabrication and magnetic properties of Fe-6.5% Si alloys by magnetron sputtering method." *Journal of Alloys and Compounds* 502.1 (2010): 1-4.
- [13] Masahiro Miyazaki, Masashi Ichikawa, Takayuki Komatsu, and Kazumasa Matusita, "Formation and electronic state of DO, type ordered structure in sputtered Fe-Si thin films," 1992, pp. 2368-2374.
- [14] Yu, Haiyuan, Yu Wen, and Xiaofang Bi. "Magnetic and mechanical properties of the gradient FeSi alloys fabricated by magnetron sputtering." *Journal of Alloys and Compounds* 634 (2015): 83-86.

II. Partie expérimentale

Chapitre I. Élaboration des revêtements

I.1. Préparation des substrats :

L'acier XC48 a été utilisé comme matériau sur lequel on va réaliser le dépôt (substrat). Un barreau d'acier XC48 de 25mm de diamètre, est découpé à l'aide d'une meuleuse d'angle pour obtenir des substrats de 5mm d'épaisseur (Figure II-1).



Figure II-1 : Substrats de l'acier XC48 après découpage

Le substrat a subi un traitement de sablage (sur 1 seule de ses faces) pour avoir une certaine rugosité afin d'améliorer l'accrochage du revêtement à sa surface.

I.1.1. Sablage :

Le sablage est un processus utilisé pour nettoyer, préparer ou texturer la surface d'un matériau en projetant des particules abrasives à haute vitesse sur celle-ci. Il est aussi utilisé pour augmenter la rugosité d'un matériau. [1] Le sablage est généralement effectué à l'aide d'une machine appelée sableuse (Figure II-2). Le sablage a été effectué au sein de centre de développements des technologies avancées CDTA.



Figure II-2 : La sableuse au sein de CDTA

I.2. Mélange de poudre Fe-Si :

Dans notre étude, nous avons utilisé des mélanges de poudres avec différentes proportions massiques de Fer et de Silicium pour différentes durées de broyage. L'élaboration des mélanges Fe-Si est réalisée par mécanosynthèse :

Fe₆₅Si₃₅-10h : 65% de Fer et 35% de Silicium avec une durée de broyage de 10h.

Fe₆₅Si₃₅-30h : 65% de Fer et 35% de Silicium avec une durée de broyage de 30h.

Fe₈₅Si₁₅-10h : 85% de Fer et 15% de Silicium avec une durée de broyage de 10h.

Fe₈₅Si₁₅-30h : 85% de Fer et 15% de Silicium avec une durée de broyage de 30h.

Fe₈₅Si₁₅-80h : 85% de Fer et 15% de Silicium avec une durée de broyage de 80h.

Les poudres de Fe-Si synthétisées, ainsi que les billes et les substrats, sont pesées avec précision en utilisant une balance de type Shimadzu ATX224R.

Les masses sont données dans le tableau suivant :

Tableau II-1 : Les masses de poudres Fe-Si, billes, substrats et jarres en g

Nuances		Poudres	Billes	Substrat	Jarre vide	Total
Fe ₆₅ Si ₃₅ -10h	Jarre A	6.062	68.887	24.76	2676	2774
	Jarre B	4.001	40.758	23.71	2706	2774
Fe ₆₅ Si ₃₅ -30h	Jarre A	5.56	56.2	24.23	2676	2772
	Jarre B	3.52	35.6	23.96	2706	2771
Fe ₈₅ Si ₁₅ -10h	Jarre A	5.70	59.186	25.09	2676	2765
	Jarre B	3.104	32.146	23.43	2706	2765
Fe ₈₅ Si ₁₅ -30h	Jarre A	6.136	61.64	24.52	2676	2755
	Jarre B	3.514	35.80	23.85	2706	2755
Fe ₈₅ Si ₁₅ -80h	Jarre A	6.73	68.65	24.68	2676	2775
	Jarre B	4.009	41.188	24.14	2706	2775

La différence de masse des poudres et des billes entre les deux jarres A et B est justifiée par la différence de masse entre les deux jarres quand ils sont vides (différence de 30 g) d'où on doit équilibrer le broyeur pour pouvoir le démarrer en égalisant la masse des deux jarres. Pour ce faire, cette différence est compensée en ajoutant une quantité appropriée de poudres et de billes dans le jarre le plus léger, tel que :

$$m_{\text{poudre}} + m_{\text{billes}} = 30 \text{ g et } m_{\text{billes}} = 10 * m_{\text{poudre}}$$

$$m_{\text{poudre}} + 10 * m_{\text{poudre}} = 30 \text{ g Donc } m_{\text{poudre}} = \frac{30}{11} = 2,727 \text{ g}$$

Cette différence de 30 g est donc compensée en ajoutant 2,727 g de poudre et 27,27 g de billes supplémentaire dans le jarre A.

I.3. Le broyage mécanique :

Afin de réaliser les revêtements et comme mentionnée précédemment dans le document, on a utilisé le broyage mécanique à haute énergie.

I.3.1. Principe de fonctionnement :

Le substrat, les billes et la poudre synthétisée sont introduits dans un broyeur mécanique planétaire de type Retsch PM 200. Les billes de broyage à l'intérieur des bols entrent en collision avec le substrat et la poudre, créant ainsi des forces d'impact, de friction et de cisaillement. Cela entraîne la réalisation d'une couche de revêtement de la poudre sur le substrat, les billes ainsi que sur les parois des bols du broyeur (Figure II-3).

Pour modifier les propriétés du revêtement, on peut, dans le cas de notre étude, contrôler trois paramètres importants : la vitesse de rotation, durée de broyage et le rapport de charge (rapport masse de poudre/masse des billes).

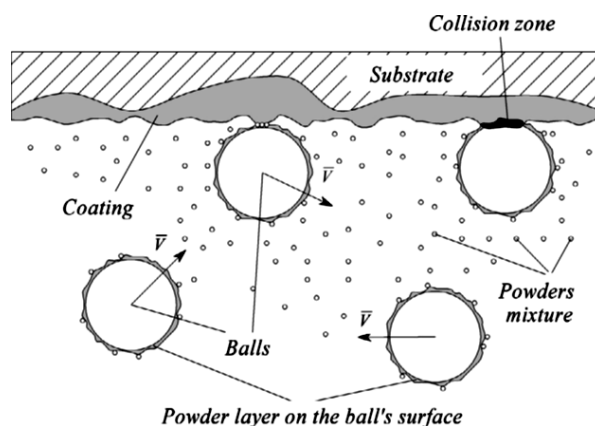


Figure II-3 : Schéma du dépôt de revêtement par broyage mécanique [2]

On fixe un rapport de charge masse poudre/masse billes égale à 1:10 [3]. La vitesse de rotation est fixée à 350 tr/min. Pour le temps de broyage, on a choisi différentes durées (1h, 2h, 5h). On a constaté que les durées de 1h et 2h donnent de mauvais résultats (revêtement incomplet, densité apparente faible, adhérence médiocre, ...), mais pour une durée de broyage de 5h on obtient un bon revêtement pour différentes nuances de poudres, c'est pour cela que cette dernière a été fixée comme le temps de broyage pour le reste des substrats.

I.3.2. Les paramètres de broyage :

Ainsi, les paramètres de broyage dans notre étude sont cités dans le tableau suivant :

Tableau II-2 : Paramètres opératoires lors de broyage

Température	Température ambiante
Pression	Atmosphère d'air
Rapport masse/billes	1:10
Vitesse de broyage	350 tr/min
Temps de broyage total	10h
Temps de broyage net	5h
Temps de repos/Temps de broyage	15 min /15 min

I.3.3. Broyeur Retsch PM 200 :

Le revêtement a été élaboré par mécanosynthèse dans un broyeur planétaire de modèle Retsch PM 200 équipé de deux jarres en acier inoxydable d'une capacité de 250 ml pour chacun.

Le broyeur planétaire Retsch PM 200 (Figure II-4) est un broyeur à haute énergie qui permet de synthétiser des poudres ultrafines. Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel sont disposées deux jarres, chaque jarre (l'une par rapport à l'autre) tournant elle-même dans le sens inverse.

Les bols de broyage sont disposés excentriquement sur la roue solaire du broyeur planétaire à billes. Les billes de broyage situées dans le bol subissent une déviation résultant de mouvements de rotation superposés, responsables de la force dite 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].

Le broyeur planétaire peut être utilisé pour des broyages à grande vitesse surtout que la haute énergie d'impact et la haute fréquence d'impact réduisent le temps de formation des alliages

par mécanosynthèse, ainsi nécessitant un temps réduit de traitement pour réaliser l'alliage mécanique (par rapport aux autres types de broyeurs).



Figure II-4 : Broyeur planétaire Retsch PM 200.

I.3.4. Nettoyage de l'équipement de broyage :

Avant de commencer le travail ainsi qu'après chaque broyage, le nettoyage du matériel utilisé tel que les billes et les jarres est toujours nécessaire pour éviter toute contamination dans les traitements ultérieurs. Le nettoyage a été fait en suivant le protocole mentionné ci-dessous.

- On a gratté les parois intérieures des jarres avec une brosse métallique pour éliminer voire récupérer la poudre et les grains collés.
- Le nettoyage des billes (encore le nettoyage des jarres) est effectué en les introduisant dans les jarres et ensuite les mettre en rotation dans le broyeur planétaire avec du sable de moulage pendant 15 min à une vitesse de 250 tr/min (Figure II-5). Cela est effectué une deuxième fois pour assurer un bon nettoyage
- Un rinçage des billes, des jarres (intérieur) ainsi que les substrats avec de l'acide acétone est effectué en introduisant le tout dans le broyeur pendant 10 minutes à une vitesse de rotation de 250 tr/min.
- Le milieu sera par la suite prêt pour effectuer le broyage mécanique (Figure II-6).



Figure II-5 : Nettoyage du jarre et des billes avec le sable



Figure II-6 : Les jarres et billes après nettoyage

I.4. Le recuit :

Le recuit est un traitement thermique appliqué aux matériaux, en particulier aux métaux et aux alliages, dans le but de modifier leurs propriétés physiques, mécaniques et même chimiques. Il s'agit d'une opération de chauffage à une température spécifique suivie d'un refroidissement contrôlé, généralement réalisée dans un four de recuit.

Le processus de recuit vise principalement à éliminer les contraintes internes dans les matériaux résultant de procédés de fabrication antérieurs tels que le laminage, le forgeage ou la soudure. Il permet également de modifier la structure cristalline du matériau pour améliorer ses propriétés, telles que la ductilité, la résistance mécanique, la résistance à la corrosion, la ténacité, etc.

Le recuit peut être effectué à différentes températures et pour des durées variables en fonction des propriétés souhaitées et des caractéristiques du matériau final. Il existe différents types de recuit, tels que le recuit de détente, le recuit de normalisation, le recuit de revenu, le recuit de recristallisation, le recuit de déformation à froid, etc., chacun ayant des objectifs et des conditions spécifiques.

I.4.1. Le four de recuit Nabertherm :

Pour réaliser ce traitement, on a utilisé un four de recuit tubulaire Nabertherm modèle RHTH 80/300/18 à l'école Nationale Polytechnique.



Figure II-7 : Four tubulaire Nabertherm RHTH 80/300/18

I.4.2. Les caractéristiques du four :

Le Nabertherm four à les caractéristiques suivantes :

Tableau II-3 : Caractéristiques du four Nabertherm RHTH 80/300/18 [5]

Modèle	Tmax En °C	Dimensions extérieures ³ En mm			Max. Ø de tube Extérieur En mm	Max. Ø de tube intérieur En mm	Longueur chauffée En mm	Longueur de tube En mm	Puissance connectée En kW	Branchement électrique	Poids En kg
		L ²	P	H							
RHTH 80/300/18	1800	620	550	640	30	80	300	530	9.0	Triphasé	90

Le recuit a été réalisé sous vide. L'installation de la pompe à vide permet d'évacuer le tube de travail pour éviter l'oxydation à haute température.

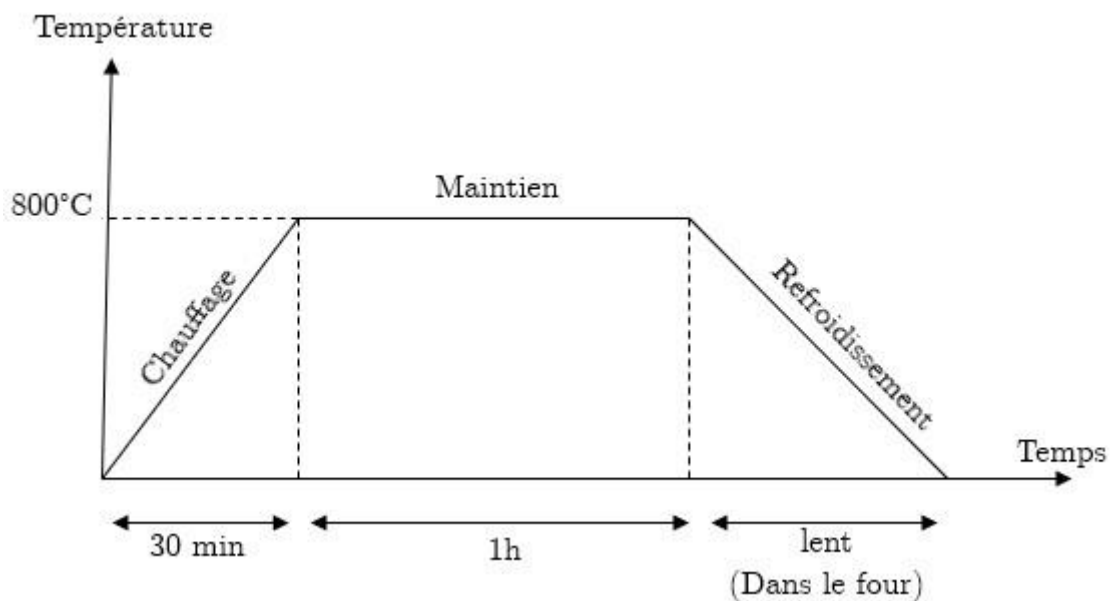
I.4.3. Les conditions opératoires de recuit :

Les paramètres utilisés pour appliquer le traitement de recuit sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-4 : Les conditions opératoires de recuit

L'atmosphère	Sous vide
Température de chauffage	500/800°C
Temps de chauffage	30min
Temps de maintien	1h
Type de refroidissement	Lent (dans le four)

L'intérêt initial du recuit était d'améliorer l'adhérence du revêtement en poudre au substrat, mais le recuit à 500°C n'a pas vraiment donné le résultat souhaité, ainsi on a augmenté la température de maintien à 800°C, d'où on observe une amélioration excellente de l'adhérence. La figure II-8 représente le cycle de traitement thermique.

**Figure II-8 : Cycle de traitement thermique (recuit)**

I.5. Références :

- [1] Le sablage : pour un décapage simple et efficace n.d. <https://www.aerodecapage-var.com/decapage-par-sablage.php> (accessed May 19, 2023).
- [2] V. Zadorozhnyy "Formation of intermetallic Ni–Al coatings by mechanical alloying on the different hardness substrates" dans *Journal of Alloys and Compounds* 586 (2014) S373–S376
- [3] Suryanarayana C, Chen GH, Froes FH. *Scripta Metal Mater* 1992; 26:1727±32
- [4] Broyeur planétaire à billes PM 200 - RETSCH - temps de broyage très courts n.d. <https://www.retsch.fr/fr/produits/broyer/broyeurs-a-billes/broyeurs-planetaires-billes-pm-200/> (accessed May 10, 2023).
- [5] Fours tubulaires compacts jusqu'à 1300 °C | Nabertherm n.d. <https://nabertherm.com/fr/produits/labor/fours-tubulaires/fours-tubulaires-compacts-jusqua-1300-degc> (accessed May 17, 2023).

Chapitre II. Les Techniques de caractérisation

Afin d'étudier les revêtements obtenus par broyage mécanique, on a employé le microscope optique, le microscope électronique à balayage « MEB », la diffraction des rayons X, la microsonde électronique « EPMA », le profilomètre optique et le micro-duromètre comme méthodes de caractérisation des différentes propriétés.

II.1. Profilomètre optique :

Un profilomètre optique, également connu sous le nom de microscope interférométrique, est un instrument de mesure utilisé pour déterminer la topographie et la rugosité d'une surface avec une grande précision. Il fonctionne en utilisant les principes de l'interférométrie, qui consiste à mesurer les différences de phase de la lumière réfléchiée par une surface.

Les profilomètres optiques offrent une résolution élevée et sont utilisés dans de nombreux domaines, tels que la recherche scientifique, la métrologie, le contrôle de qualité et la caractérisation de surfaces. Ils permettent d'obtenir des mesures précises de la topographie et de la rugosité des échantillons avec une grande précision et reproductibilité.

II.1.1. Profilomètre optique BRUKER Contour GT-K0 :

Le microscope optique tridimensionnel Contour GT-KO (Figure II-9) utilise l'interférométrie de lumière blanche pour mesurer et cartographier les caractéristiques de surface en 3D pour une très large gamme de surfaces, de rugueuses à lisses, dures à molles, adhésives, autrement difficile à mesurer allant d'une rugosité à l'échelle nanométrique à des rehausses à l'échelle millimétrique, le tout sur une superficie compacte [1].



Figure II-9 : Profilomètre optique Contour GT-KO

II.1.1.1. Caractéristiques techniques :

Les caractéristiques techniques sont mentionnées dans le tableau suivant [1] :

Tableau II-5 : Caractéristiques techniques de Profilomètre optique

Spécification	Contour GT-KO
Gamme de balayage de Z	0.1nm à 10mm
Poids maximum d'échantillon	4,5 kg
Vitesse de balayage maximum	28.1µm/s
Processeur	Multi-core, Windows7.0
Logiciel de système	Logiciel d'exploitation et D'analyse Vision64
Objectifs interférométriques	X5, X10, X20, X50, X115
Scène XY	150mm Automatisée et programmable
Modes	PSI, VSI, VXI
Illumination	Blanche et verte

II.2. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet le suivi de la formation des phases cristallines et de leurs évolutions. Les digrammes de diffraction des rayons X nous permettent d'identifier les phases présentes dans un corps solide et de calculer les paramètres des mailles cristallines.

II.2.1. Principe de fonctionnement :

Un faisceau de RX sort de la fente du tube prévu à cet effet, et tombe sur l'échantillon sous un angle Ω . Il est diffracté suivant un angle 2θ et rentre dans la fente du détecteur afin d'être mesuré. L'échantillon tourne autour de l'axe perpendiculaire au plan des angles, et passant par lui, avec une vitesse ω [2].

Le dispositif comprend (Figure II-10 (a)) :

- Un tube à rayons X
- Un détecteur pour recueillir les rayons diffractés
- Un goniomètre pour la mesure des angles

Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomiques engendre des interférences alternativement constructives et destructives des ondes renvoyées par chacun des atomes (Figure II-10 (b)). Le résultat équivaut à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles (h, k, l) de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg [3] est satisfaite :

$$2d_{hkl} * \sin \theta = n\lambda$$

Où, d_{hkl} la distance des plans (h, k, l) , θ l'angle d'incidence, n un nombre entier et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident

Pour chaque angle 2θ , une intensité est mesurée par le détecteur, ce qui donne un diagramme $I=f(2\theta)$ appelé diffractogramme, que l'on dépouillera par la suite pour déterminer les différentes structures en présence, calculer le paramètre de maille des phases observées, et l'identification de la nature des composés présents.

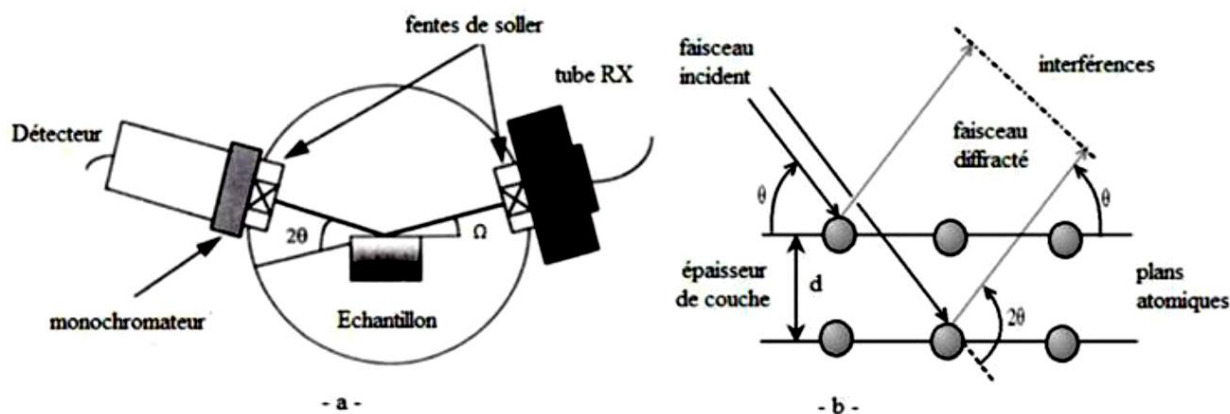


Figure II-10 : (a) Dispositif pratique. (b) Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal [2]

II.2.2. Diffractogramme PANalytical Empyrean :

Un diffractogramme de type PANalytical Modèle Empyrean est utilisé pour la caractérisation des revêtements obtenus après le broyage qui se trouve au niveau du plateau technique d'analyse physico-chimique PTAPC à l'USTHB (Figure II-11).



Figure II-11 : Diffractogramme de type PANalytical modèle Empyrean

Le diffractomètre à rayons x de type PANalytical est capable de mesurer tous les types d'échantillons (les poudres, les couches minces, les nanomatériaux et les objets solides). Il est équipé de [4] :

- Platine porte échantillon plat
- Platine porte échantillon avec rotation (Spinner)
- Passeur d'échantillons 45 positions
- Platine capillaire tournant
- Berceau 5 axes
- Caméra HD de positionnement
- Chambre température 1200°C AntoPaar avec équipement de vide
- Platine porte échantillon tournant pour tomographie

La technique DRX utilisée peut déterminer la taille des cristallites, ainsi que le taux de microdéformation.

II.3. Microscopie optique :

Le microscope optique est un appareil d'investigation à l'échelle microscopique le plus ancien. Le principe de fonctionnement repose sur les fondements de l'optique géométrique et c'est l'équipement le plus adéquat pour les besoins de caractérisation par métallographie quantitative.

Pour nos différentes observations microstructurales, un microscope optique de marque Nikon (au niveau de CRTSE) a été utilisé. Ce microscope permet l'observation de l'interface substrat-revêtement avec un grossissement allant de 10X à 1500X. Il est équipé d'un appareil photo et d'un ordinateur permettant l'acquisition des photos.



Figure II-12 : Photo du microscope optique

L'avantage de la technique de microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur les aspects structuraux de l'interface observée.

II.4. Microscope électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de microscopie électronique qui utilise l'interaction entre les électrons et la matière pour générer des images détaillées de la surface d'un échantillon à très haute résolution.

Dans ce travail, la morphologie des revêtements (l'interface substrat/revêtements) a été étudiée avec un microscope électronique à balayage haute résolution JSM-7610F Plus (Figure III-13), qui contient une grande chambre d'objet pouvant accueillir des échantillons jusqu'à 200 mm de diamètre. Doté d'une large plage de courants de faisceau (de 1 pA à plus de 400 nA), le JSM-7610F Plus offre une résolution ultra-élevée pour une variété d'applications. Il présente un grossissement pratique de 1 000 000x, une résolution de 0,8nm et une excellente stabilité pour observer une morphologie de surface extrêmement détaillée [5], ainsi offrant des analyses des morphologies des surfaces à haute résolution spatiale. Ces analyses ont été réalisées au Centre de recherche sur les technologies des semi-conducteurs pour l'énergie (CRTSE) à Alger.

Remarque importante : avant de faire passer les substrats dans les appareils de caractérisation, à savoir le MEB, l'EPMA, le microscope optique et le duromètre micro-Vickers, on a effectué une découpe ainsi que des traitements d'enrobage (avec de la résine phénolique thermodurcissable) et de polissage pour faciliter la visualisation à l'interface (Cross-Section).



Figure II-13 : Microscope électronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610F Plus [6]

II.5. Microsonde électronique (EPMA) :

Electron Probe Micro Analyzer (Analyse par Microsonde Électronique) fonctionne en bombardant un micro-volume d'un échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé (énergie typique = 5-30 keV) et en collectant les photons de rayons X ainsi émis par les différentes espèces élémentaires. Étant donné que les longueurs d'onde de ces rayons X sont caractéristiques de l'espèce émettrice, la composition de l'échantillon peut être facilement identifiée en enregistrant les spectres WDS (Spectroscopie à Dispersion de Longueur d'Onde). Les spectromètres WDS fonctionnent selon la loi de Bragg et utilisent différents monocristaux mobiles de forme spécifique en tant que monochromateurs. [7]

L'EPMA est une méthode entièrement qualitative et quantitative d'analyse élémentaire non destructive de volumes de l'ordre du micron à la surface des matériaux, avec une sensibilité de l'ordre du ppm. Il s'agit de la technique de micro-analyse la plus précise et la plus précise disponible, et tous les éléments de B à U et au-delà peuvent être analysés.

Les instruments EPMA sont équipés d'un ensemble complet d'outils de microscopie intégrés qui permettent la visualisation simultanée des rayons X (WDS et EDS), de la SEM et de l'imagerie BSE, ainsi que des optiques sophistiquées en lumière visible ; ils offrent une inspection d'échantillon très flexible avec des agrandissements d'image allant de 40x à 400 000x.

La résolution spectrale et le temps mort du détecteur sont bien meilleurs que ceux de l'EDS (Spectroscopie à Dispersion d'Énergie). Il est possible de déterminer l'épaisseur et la composition élémentaire des couches allant de quelques nanomètres à quelques millimètres dans les matériaux stratifiés.



Figure II-14 : L'EPMA au CRTSE

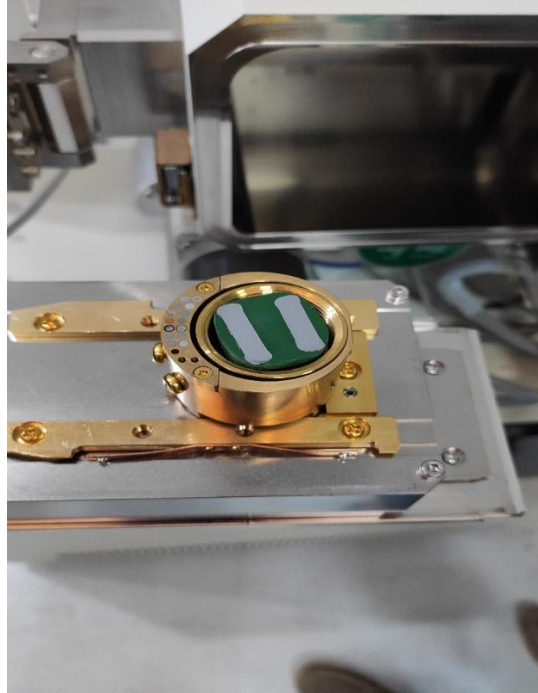


Figure II-15: Substrats découpés, enrobés en résine et polies prêts pour passer dans l'appareil de caractérisation

Dans ce travail, une microsonde de modèle JEOL JXA 8230 (Figure II-14) disponible au CRTSE [7] a été utilisée pour étudier la morphologie et identifier les éléments présents dans le revêtement. Elle peut être décomposée en 3 parties instrumentales distinctes (Figure II-16) :

- La colonne électronique.
- Les spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) (LiF, PET, TAP, LDE (Si/W)).
- La chaîne d'acquisition.

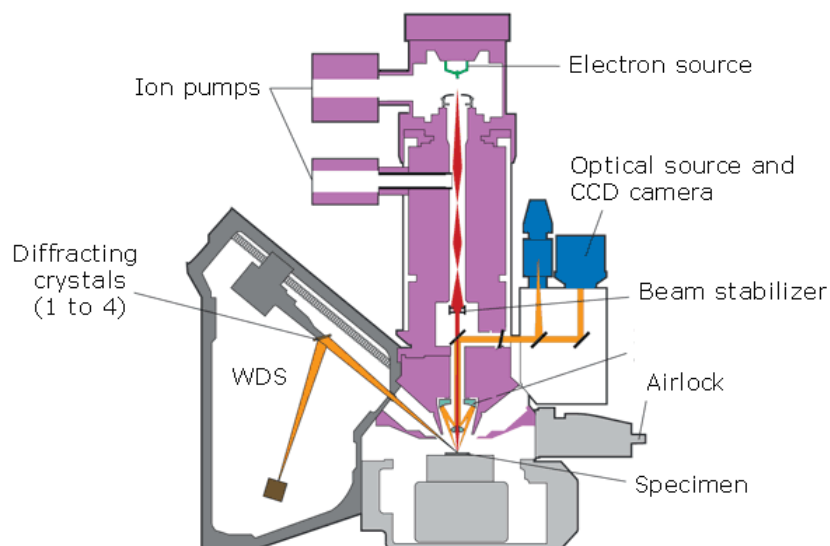


Figure II-16 : EPMA, technique schématique [8]

II.6. Micro-dureté Vickers (HV) :

La micro-dureté fait référence à une méthode de mesure de la dureté des matériaux à une échelle microscopique. Elle est utilisée pour évaluer la dureté locale ou la variation de dureté à travers une microstructure, telle que des grains individuels, des phases distinctes ou des zones spécifiques d'un matériau. L'essai de dureté Vickers est une méthode d'essai polyvalente utilisée tant pour la macro-dureté que la micro-dureté. Il est adapté à une large gamme de charges et convient pour une vaste gamme d'applications et de matériaux. Le test de dureté Vickers est souvent considéré comme plus facile à utiliser que les autres essais de dureté [9].

La mesure classique de micro-dureté Vickers consiste à appliquer une charge, P , par moyen d'un pénétrateur et, après le retrait de l'indenteur, mesurer la dimension caractéristique, d , de l'empreinte résultante et calculer la dureté, H , selon la formule traditionnelle. Les calculs nécessaires sont indépendants de la taille du pénétrateur ; le même pénétrateur (un diamant pyramidal) peut être utilisé pour tous les matériaux indépendamment de leur dureté [10].

$$H = 1.8544 \times \frac{P}{d^2}$$

Le duromètre micro Vickers utilisé pour le test est de modèle HMV Shimadzu, disponible au laboratoire de science et génie des matériaux à l'USTHB, où on a appliqué une charge de HV0.025 (équivalent à environ 243 mN) pour un temps de maintien de 10 secondes pour la mesure de micro dureté.



Figure II-17 : Duromètre Vickers HMV Shimadzu

II.7. Références :

- [1] Profilomètre Optique | Plateau Technique n.d. <https://plateau-tech.usthb.dz/node/20> (accessed May 26, 2023).
- [2] Ermrich, M. and D. Opper, XRD for the analyst. Getting acquainted with the principles. Second. Panalytical, 2013.
- [3] La loi de Bragg [Au cœur des matériaux cristallins] n.d. <https://nte.mines-albi.fr/SciMat/fr/co/SM2uc7-2.html> (accessed June 7, 2023).
- [4] Diffractomètre des Rayons X | Plateau Technique n.d. <https://plateau-tech.usthb.dz/node/16> (accessed June 5, 2023).
- [5] R.E. Smallman, R. J. Bishop, Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Elsevier Science Ltd, 1999.
- [6] Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus – CRTSE n.d. <https://crtse.dz/microscope-electronique-a-balayage-de-haute-resolution-meb-jsm-7610fplus/> s (accessed June 2, 2023).
- [7] Electron Probe Micro Analysis (EPMA) Jeol JXA 8230 – CRTSE', accessed 28 June 2023, <https://crtse.dz/electron-probe-micro-analysis-epma-jeol-jxa-8230/>.
- [8] Cameca - EPMA - Electronic Microanalysis', Media System Lab (blog), accessed 28 June 2023, <https://www.m-s.it/en/products/epma/>.
- [9] Connaissances En Matière d'essai de Dureté Vickers | Struers.Com', accessed 29 June 2023, <https://www.struers.com/fr-FR/Knowledge/Hardness-testing/Vickers#>.
- [10] Jianghong Gong, 'On the Energy Balance Model for Conventional Vickers Microhardness Testing of Brittle Ceramics', Journal of Materials Science Letters 19, no. 6 (1 March 2000): 515–17, <https://doi.org/10.1023/A:1006709921847>.

III. Résultats et interprétations :

I.1. Etude de mélange de poudre synthétisée :

Les résultats issus de d'élaboration par mécanosynthèse des deux mélanges $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ et $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$ sont présentés dans ce chapitre. L'évolution des poudres synthétisées a été examinée sur le plan morphologique ainsi structural en s'appuyant sur deux techniques de caractérisation en l'occurrence la granulométrie laser et la diffraction des rayons X, respectivement [1].

I.1.1. Le mélange $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$:

I.1.1.1. Granulométrie du mélange $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$:

L'évolution de la taille des grains des poudres $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ au cours du broyage est présentée sur la figure III-1. Cette technique permettra de mettre en évidence les mécanismes mises en jeu dans le procédé de la mécanosynthèse (fracture-soudage).

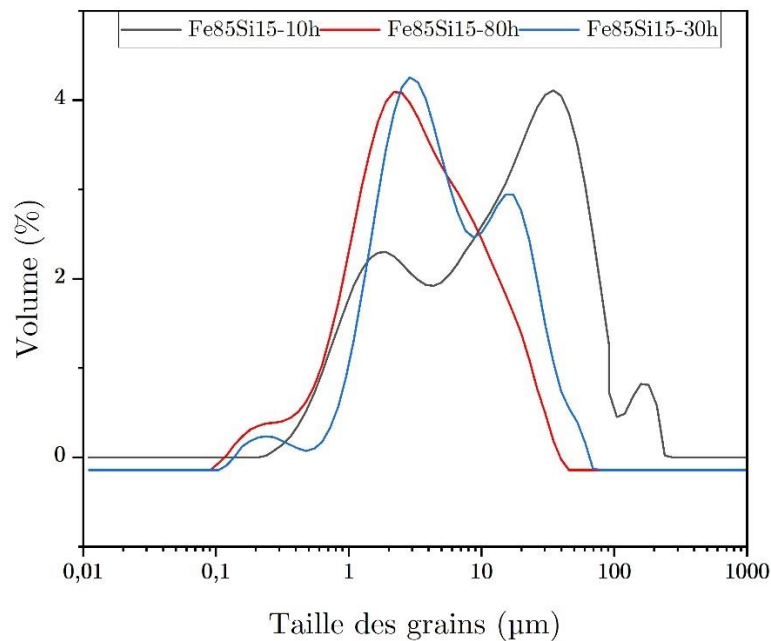


Figure III-1 : Distributions granulométriques du poudres $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ broyés (10h, 30h, 80h)

Les trois échantillons présentent la même allure avec une différence appréciable de la position des pics.

Après 10 h de broyage on remarque trois populations de grains, une population de faible taille (2 µm) s'est formée, une autre avec une taille de 40 µm, et la dernière avec une taille de 190 µm. Après 30 h de broyage on remarque aussi trois populations de grains, une population de faible taille (0.25 µm) s'est formée, une autre avec une taille de 3 µm, et la dernière avec une taille de 20 µm.

Il apparaît que la durée de 80 h produit une homogénéité des tailles qui s'explique par un équilibre entre le processus de fragmentation et d'agglomération lors du broyage pour atteindre des valeurs de volume presque identiques des deux populations comme indiqué sur la figure III-1.

Le tableau ci-dessus récapitule les résultats obtenus par la granulométrie laser :

Tableau III-1 : Caractéristiques granulométriques de mélange $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ broyés (10h, 30h, 80h)

Temps de broyage (Heures)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
10h	1.53	17.20	66.48
30h	1.39	9.91	38.64
80h	0.85	5.26	17.06

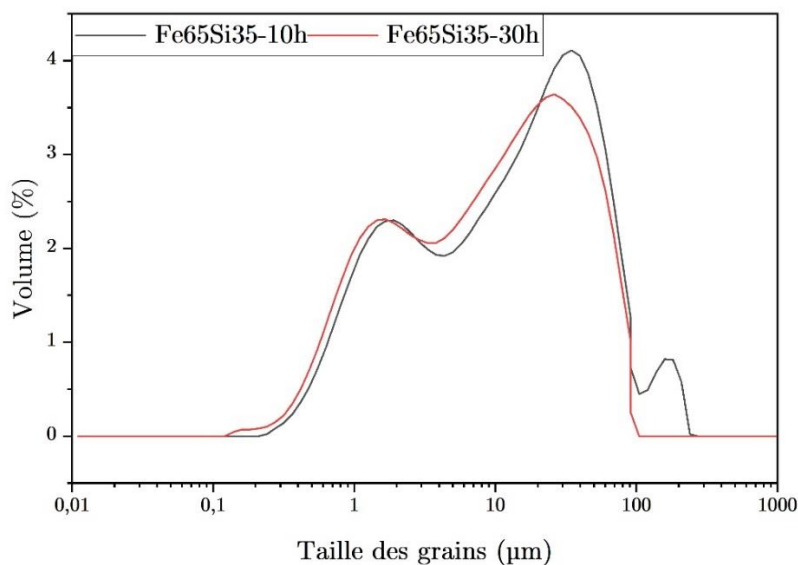
Les résultats obtenus confirment l'hypothèse indiquant que la mécanosynthèse est une succession de fragmentation et d'agglomération des particules comme l'a rapporté Gaffet [2]. Pour des longues durées de broyage les particules subissent un fort écrouissage ce qui les rend plus aptes à la fragmentation comme l'a souligné Suryanarayana [3].

I.1.2. Le mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$:

Le deuxième mélange qui a fait l'objet de cette étude est $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$, afin de suivre l'impact de l'augmentation de la teneur en Si pour obtenir des solutions solides ainsi que des intermétalliques Fe_xSi_y pour investiguer ensuite sur leurs propriétés.

I.1.2.1. Granulométrie du mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$:

La figure III-1 présente la distribution granulométrique pour les poudres $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$ broyées pour 10h et 30h.

**Figure III-2** : Distributions granulométriques du poudres $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$ broyées (10h, 30h)

Après 10 h de broyage on remarque trois populations de grains, une population de faible taille (2µm) s'est formée, une autre avec une taille de 35 µm, et la dernière avec une taille de 180 µm. Après 30 h de broyage il atteint une taille moyenne de (D₅₀) de population égale à 12 µm.

Comparativement au mélange $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$, le mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$ enregistre des distributions granulométriques plus fines, ceci est attribué au taux de Si dans le mélange, en connaissant la fragilité du Si, donc l'augmentation du taux du Si augmente la dureté et fragilise le mélange.

Le tableau ci-dessus récapitule les résultats obtenus par la granulométrie laser :

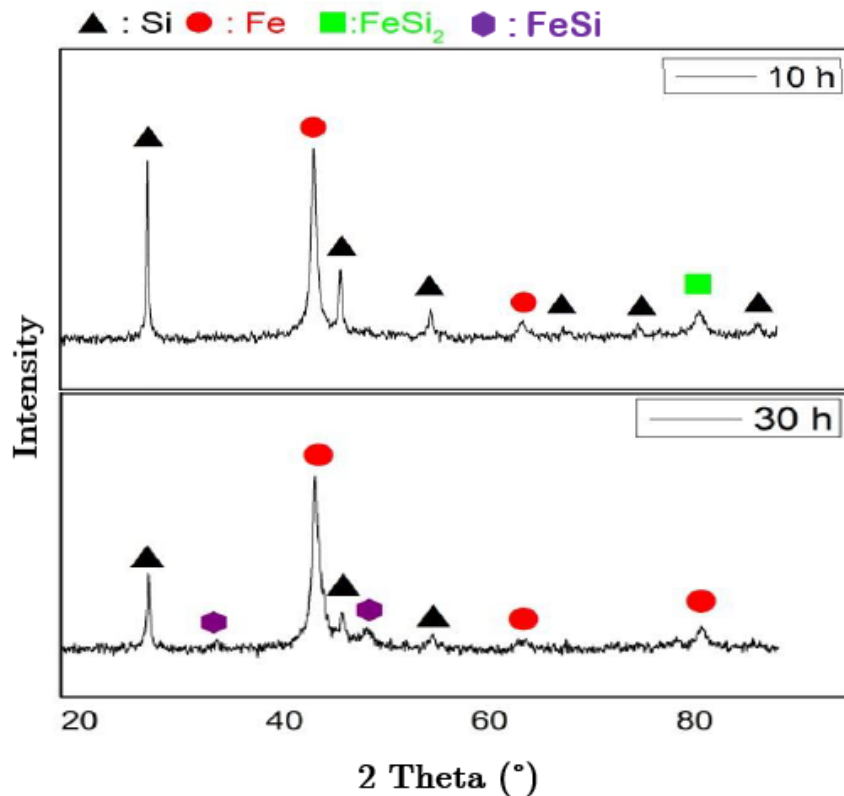
Tableau III-2 : Caractéristiques granulométriques de mélange Fe₆₅Si₃₅ broyés (10h, 30h)

Temps de broyage (Heures)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
10h	1.32	15.35	69.90
30h	0.71	6.67	61.76

I.1.2.2. Analyse DRX :

Après le broyage, les poudres ont été examinées via DRX afin de déterminer les phases formées in-situ le broyage.

Les spectres DRX ont été présentés après l'identification par le HighScore plus dans la figure III-2.

**Figure III-3** : Diffractogrammes du mélange Fe₆₅Si₃₅ broyés (10h, 30h)

Les poudres de départ figures pour les différents temps de broyage, les pics du silicium diminuent d'intensités après 10 h de broyage ce qui laisse penser qu'une partie a été consommée pour former des nouvelles phases en l'occurrence la solution solide Fe(α)Si. Le pic (110) du fer augmente d'intensité en fonction du temps de broyage avec un élargissement enregistré, ceci revient à l'insertion des atomes du Si au réseau du fer pour former la solution solide Fe(α)Si.

Pour la poudre broyée 30h, les pics du Si connaissent toujours une régression de leurs intensités avec la disparition de certains pics. Ce résultat qui confirme que le temps favorise l'insertion du Si dans le fer pour former la solution solide Fe(α)Si, ainsi qu'il participe à la formation des alliages Fe_xSi_y. Signalons aussi la naissance d'une nouvelle phase, il s'agit du FeSi.

I.2. Revêtement déposé sur le substrat :

La réalisation de cette nouvelle technique de dépôt dépend de plusieurs paramètres, dans cette étude on a examiné l'effet du temps utilisé sur le dépôt. On a choisi des durées de broyage de 1h, 3h et 5h. La figure III-4 montre les résultats obtenus :

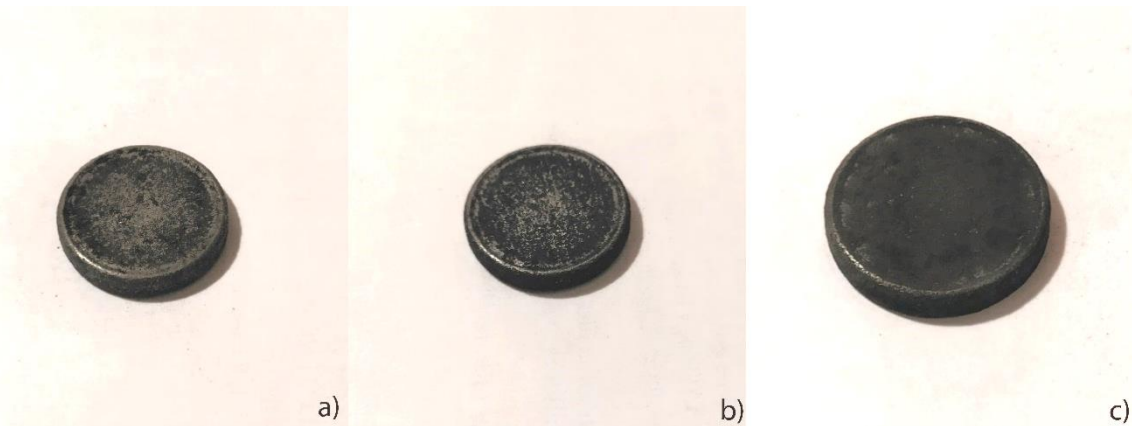


Figure III-4 : Le revêtement après une durée de broyage de 1h, 2h et 5h

On remarque qu'après 1h et 2h de broyage, le substrat n'a pas complètement revêtu, alors que la durée de broyage de 5h donne un bon résultat. Donc on a fixé le temps de broyage à 5h pour les autres nuances de poudres.

On remarque aussi que la poudre déposée sur le substrat par broyage manquait d'adhérence et continuait à se détacher. Donc, un traitement thermique est appliqué aux substrats revêtus pour améliorer leurs adhérences.

Le recuit à 800°C et un temps de maintien d'une heure donnent une bonne adhérence aux revêtements et la poudre ne se détache pas. La figure III-5 montre le revêtement avant et après recuit de mélange Fe₆₅Si₃₅-30h.

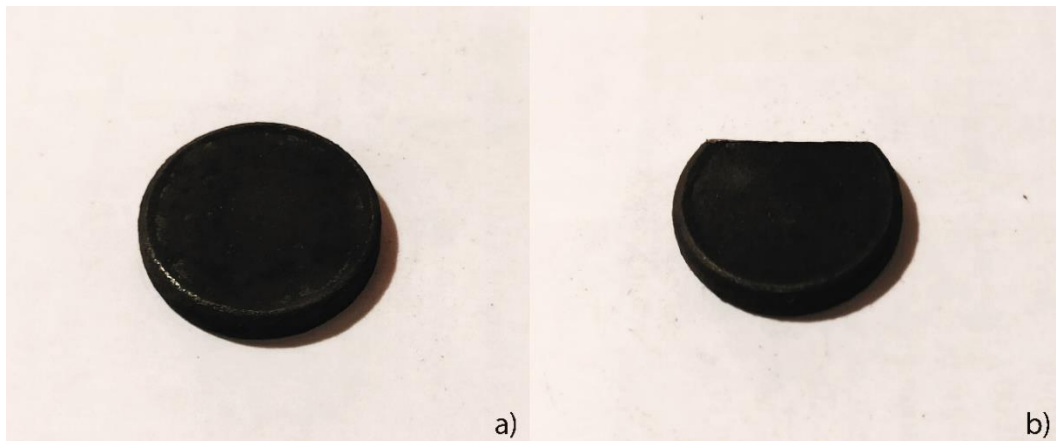


Figure III-5 : Le revêtement avant et après recuit de mélange Fe₆₅Si₃₅-30h

I.3. Mesure de rugosité :

Les mesures de rugosité des revêtements avant et après recuit sont faits à l'aide de profilomètre 3D, et la rugosité de substrat après le sablage a été mesurée par un rugosimètre qui a donné une valeur moyenne de 5µm. Les valeurs de rugosité des substrats après revêtement sont données dans le tableau III-3 ci-dessous. Pour chaque échantillon, on a fait la prise de trois régions différentes sur sa surface pour mesurer la rugosité, ainsi on présente dans le tableau la valeur moyenne de la rugosité Ra (en µm).

Tableau III-3 : Les valeurs de rugosité Ra des revêtements avant et après recuit

Nuances	Avant recuit (μm)	Après recuit (μm)
Fe-35%Si 10h	18.38	15.33
Fe-35%Si 30h	20.72	15.13
Fe-15%Si 10h	24.6	16.62
Fe-15%Si 30h	21.92	13.43
Fe-15%Si 80h	22.24	13.76

On constate que le revêtement a augmenté la rugosité d'une façon significative, ainsi une diminution de la rugosité moyenne après recuit a été soulevée. Etant donné que la rugosité de surface est une mesure des écarts entre les points les plus hauts (crêtes) et les points les plus bas (vallées) de la surface, l'impact des collisions de billes a provoqué la déformation et la fragmentation des particules de poudre ; ensuite, le soudage à froid de masses irrégulières sur la surface de l'acier ainsi donnant une valeur élevée à la rugosité. Avec l'augmentation ultérieure de la température jusqu'à 800 °C, la structure du revêtement s'est coalescée, le traitement de recuit a entraîné un nivellement progressif de la surface du revêtement, qui était très rugueuse à l'état synthétisé d'où la diminution de la rugosité s'est instaurée après recuit.

I.4. Micro-dureté :

On a pu éventuellement remarquer une différence en ce qui concerne la micro-dureté. Le test de micro-dureté a été effectué en utilisant un duromètre micro Vickers de modèle SHIMADZU HMV, sous une charge de 0.025HV (ce qui est équivalent à 243.2 mN) avec un temps de chargement de 10 secondes, les valeurs des essais sont notées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III-4 : Les valeurs de micro-dureté du substrat et du revêtement recuit en HV

Nuances	Substrat (XC48) recuit	Revêtement recuit
Fe-35%Si (10h)	212	255.5
Fe-35%Si (30h)	205	274.5
Fe-15%Si (10h)	215	466.5
Fe-15%Si (30h)	218	332
Fe-15%Si (80h)	208	528.67

Remarque : les valeurs représentent la moyenne de trois essais pour chaque nuance. Les valeurs de dureté sont données sur l'échelle HV.

Dans les normes [4], l'acier XC48 a une dureté de 280HV d'où on remarque une diminution de la micro-dureté de l'acier qui peut s'expliquer par le traitement de recuit qu'a subi le métal après broyage (chauffage à 800°C puis un refroidissement lent) ce qui est identifié par un adoucissement pour les aciers [5].

Pour les cinq nuances de poudre, on remarque une augmentation significative dans la micro-dureté dans le revêtement, qui est encore plus importante pour les revêtements en Fe-15%Si, Cela peut directement se projeter à la présence des composés intermétalliques dans la couche de revêtement (qui va être prouvé par analyse DRX dans la suite). La dureté et la taille des grains suivent la relation classique de Hall-Petch, avec une augmentation de la dureté lorsque les grains sont plus fins par présence des contraintes résiduelles [6] De plus, les matériaux présentant des contraintes de compression élevées ont des valeurs de dureté élevées [7], mais le recuit permet de diminuer voire éliminer les contraintes résiduelles ce qui confirme que la micro-dureté élevée est fournie par la grande concentration des composés intermétalliques dans le revêtement.

I.5. Analyse structurale des revêtements :

La synthèse de l'intermétallique Fe_xSi_y après broyage a été caractérisée sur le plan structural par diffraction des rayons X. Cette technique permet de détecter les différentes phases cristallines existantes dans le revêtement pour les deux mélange FeSi.

I.5.1. Le mélange $Fe_{65}Si_{35}$:

La figure. III-6 montre les diagrammes de diffraction de rayons X du revêtement avec mélange de poudres $Fe_{65}Si_{35}$ à différents temps de broyage (10h, 30h) avant et après recuit. Les spectres DRX ont été présentés après l'identification par le HighScore plus.

Avec la progression du processus de broyage, on a observé l'apparition et la disparition de certains pics attribués à la formation de phases intermédiaires. L'analyse des différents diffractogramme nous a conduit à constater les observations suivantes :

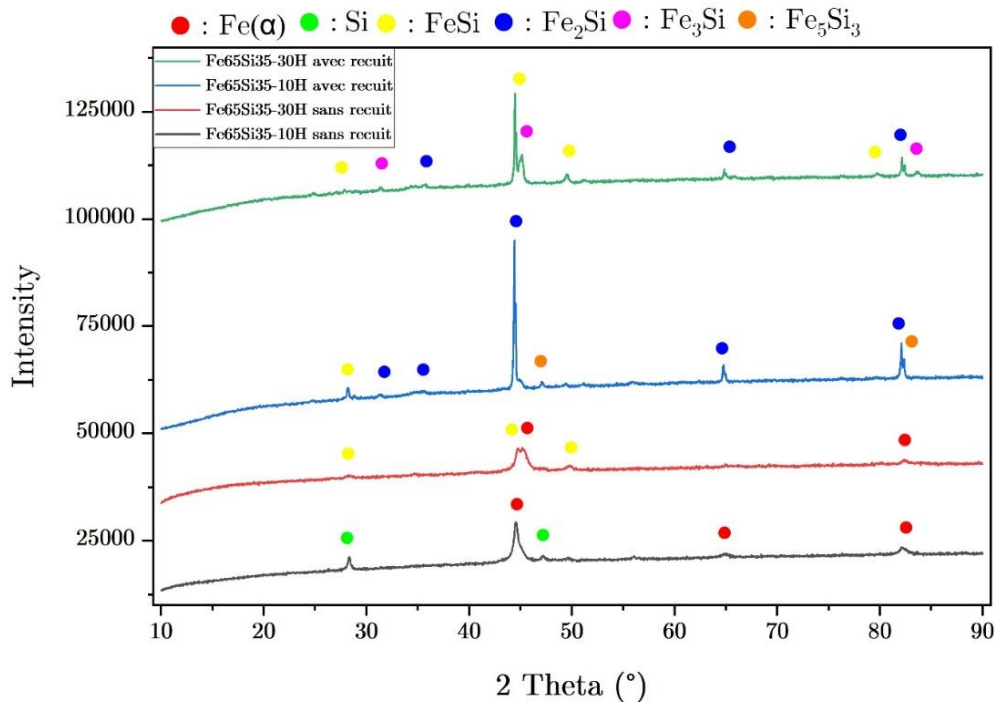


Figure III-6 : Diffractogrammes de revêtements en poudres $Fe_{65}Si_{35}$ avant et après recuit pour des temps de broyage (10h et 30h)

- **Avant recuit :**

Pour le mélange $Fe_{65}Si_{35}$ -10h, on note seulement l'émergence de la phase $Fe(\alpha)$ et la phase Si.

Pour le mélange $Fe_{65}Si_{35}$ -30h, on remarque une régression de l'intensité des pics avec la disparition de certains pics, et on note l'apparition de la phase $Fe(\alpha)$ et la solution solide $Fe(Si)\alpha$ et signalons aussi la naissance d'une nouvelle phase, il s'agit du FeSi.

On remarque aussi qu'il n'y a pas d'un grand changement entre le diffractogramme de revêtements sans recuit et celui de poudre broyée (Figure III-3), parce qu'on a juste effectué un broyage pour une extra 5 heures.

- **Après recuit :**

La première remarque de diffractogrammes après recuit est la grande augmentation de l'intensité des pics par rapport aux diffractogrammes avant recuit. La deuxième remarque est

la disparition des phase $\text{Fe}(\alpha)$ et Si et la solution solide $\text{Fe}(\text{Si})\alpha$ et l'apparition de nouvelles phases intermétalliques de types Fe_xSi_y .

Pour le mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$ -10h, on note l'émergence des phases intermétalliques FeSi , Fe_2Si et Fe_5Si_3 . Et pour le mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$ -30h, on note l'apparition des phases intermétalliques FeSi , Fe_2Si et Fe_3Si .

Une autre remarque est l'absence des oxydes de fer et de silicium à cause de conditions de recuit (sous vide). Le recuit sous vide évite la création des oxydes pendant le traitement thermique.

Un autre constat tiré des diffractogrammes tracés est le changement d'allure pour différents pics, en augmentant le temps de broyage les pics s'élargissent et diminuent d'intensités, les pics se décalent vers les angles de Bragg, les plus petits. Ceci peut être attribué au changement microstructural produit au cours du broyage.

On remarque aussi que pour un temps de broyage de poudre plus long, on a une régression importante d'intensités des pics. Cette régression est peut-être attribuée aux différences de tailles des grains car lorsqu'on augmente le temps de broyage, la taille des grains diminue (Figure III-1)

I.5.2. Le mélange $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$:

La figure. III-7 montre les diagrammes de diffraction de rayons X du revêtement avec mélange de poudres $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ à différents temps de broyage (10h, 30h et 80h) après recuit. L'analyse des différents diffractogrammes nous a conduit à constater les observations suivantes :

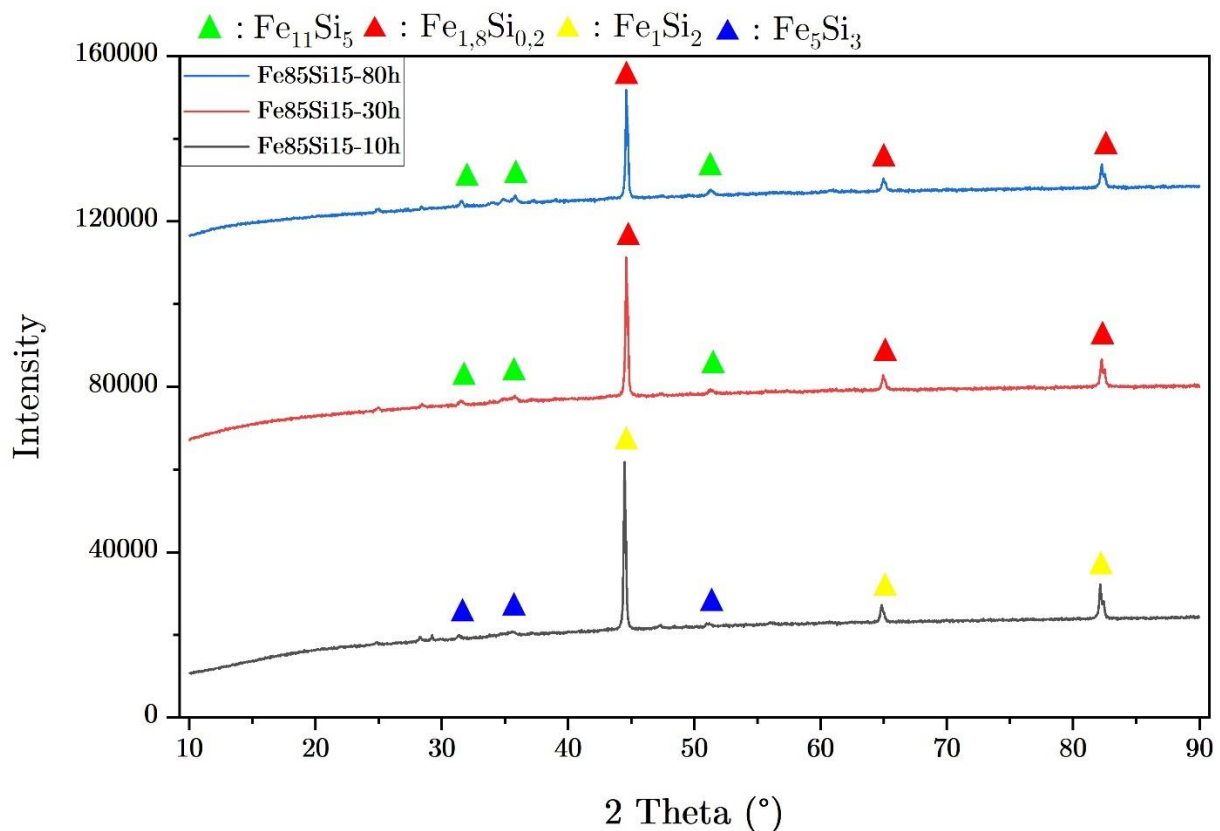


Figure III-7 : Diffractogrammes de revêtements en poudres $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ après recuit pour des temps de broyage (10h, 30h et 80h)

La première remarque est la régression d'intensités des pics en fonction de temps de broyage de poudre, et on remarque aussi l'apparition seulement des phases intermétalliques Fe_xSi_y .

Pour le mélange $Fe_{85}Si_{15}$ -10h, on note l'apparition des phases intermétalliques Fe_1Si_2 et Fe_5Si_3 .

Pour le mélange $Fe_{85}Si_{15}$ -30h et $Fe_{85}Si_{15}$ -80h on note l'apparition des mêmes phases intermétalliques $Fe_{1.8}Si_{0.2}$ et $Fe_{11}Si_5$ avec une différence d'intensité des pics due aux tailles différentes des grains.

On remarque aussi l'absence des oxydes de fer et de silicium après recuit à cause de conditions opératoires de recuit (sous vide).

Un autre constat tiré des diffractogrammes tracés est le changement d'allure pour différents pics, en augmentant le temps de broyage les pics s'élargissent et diminuent d'intensités, les pics se décalent vers les angles de Bragg, les plus petits. Ceci peut être attribué au changement microstructural produit au cours du broyage.

I.6. Topographie de la surface du revêtement :

Les figures III-8 et III-9 présentent des profils en 2D (vue de haut) et en 3D de la topographie de surface des revêtements Fe-Si obtenues par profilomètre optique, qui présentent une similitude avec une surface fracturée ductile [7]. Les zones du revêtement à fort grossissement fournissent une preuve évidente du comportement ductile du matériau lors du traitement de broyage. Il n'y a pas en revanche une grande différence dans la topographie de surface du revêtement avant et après recuit. On peut remarquer que l'écart entre les zones à hauteur maximale et minimale a été réduit après recuit. Après recuit les zones hautes ont été réduites et les zones les plus creuses ont été compensées d'où on peut déduire que le recuit a provoqué le nivellement de la topographie du revêtement.

I.7. Microstructure de l'interface substrat-revêtement :

La figure III-10 présente une vue à l'interface revêtement-substrat obtenue par microscope optique. Les substrats ont subi une découpe, par la suite un enrobage par résine phénolique thermodurcissable et finalement un polissage mécanique.

On peut remarquer clairement la présence d'une couche de revêtement noirâtre non-uniforme ayant une épaisseur qui ne dépasse pas les 70 μm . On remarque aussi que la structure du revêtement de la poudre broyée à 10h est plus texturée par rapport aux deux autres nuances de poudre, ceci peut être expliqué par le temps de broyage diminué qui a donné des particules plus grossières pour cette poudre (particules moins fines que les poudres synthétisées à 30h et à 80h). Plus les particules sont fines le soudage entre elle est plus favorable que dans le cas de grosses particules. On constate la présence de régions plus claires sous forme d'agglomérats dans le revêtement qui peuvent correspondre à des intermétalliques. On remarque aussi la présence d'une certaine hétérogénéité dans la zone d'adhérence entre le dépôt et le substrat (en noir), le vide présent dans la figure III-10 est probablement généré suite au polissage mécanique d'une part, ou à cause d'un temps de broyage insuffisant pour obtenir une couche parfaitement adhérente et ainsi résorber ce vide à l'interface. On remarque par contre l'absence de ce vide pour le revêtement obtenu par la poudre synthétisée à une plus longue durée (80h) qui a clairement donné une meilleure adhérence à la surface après broyage.

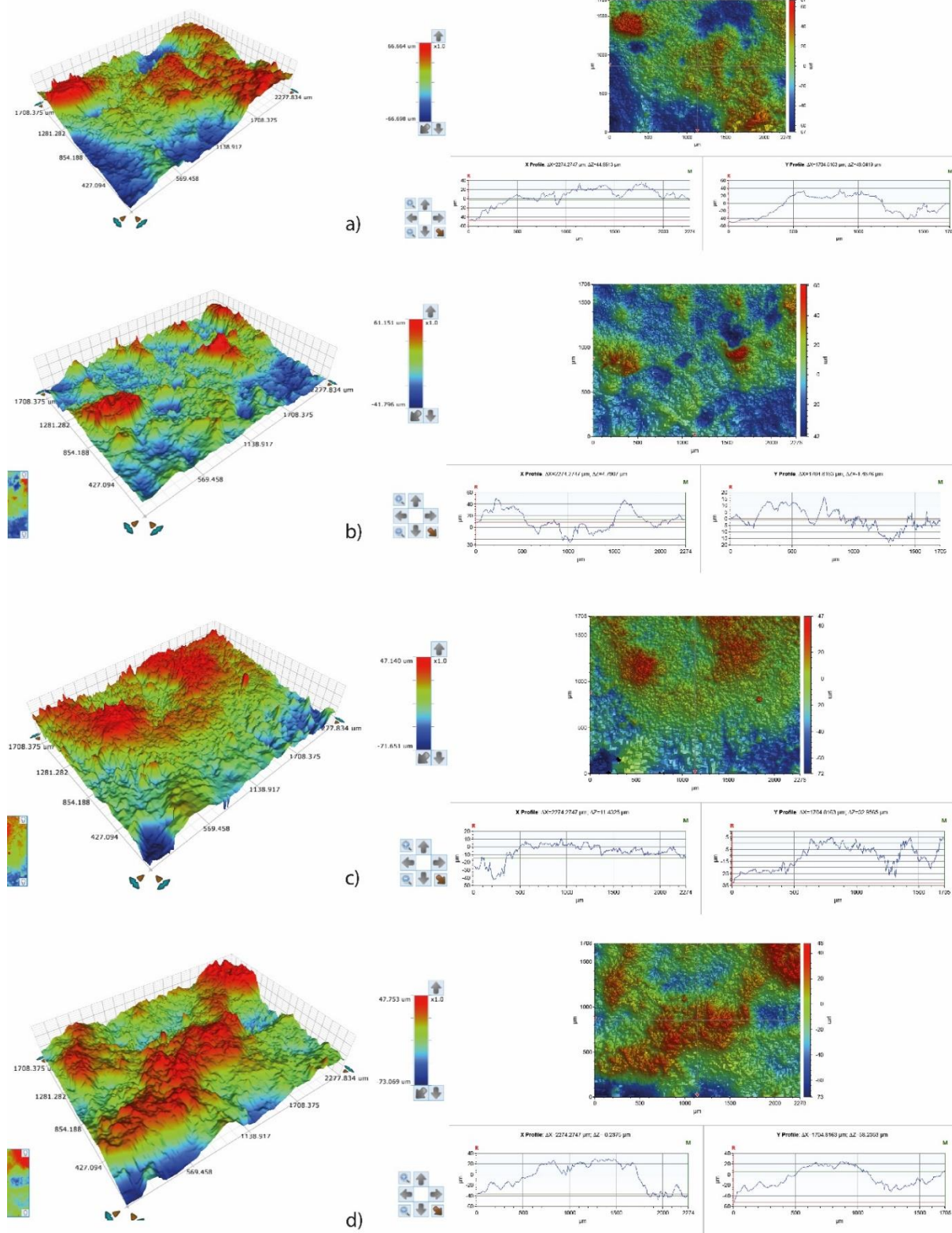


Figure III-8 : Topographie des revêtements en $Fe_{65}Si_{35}$: a) 10h, b) 10h recuit, c) 30h, d) 30h recuit

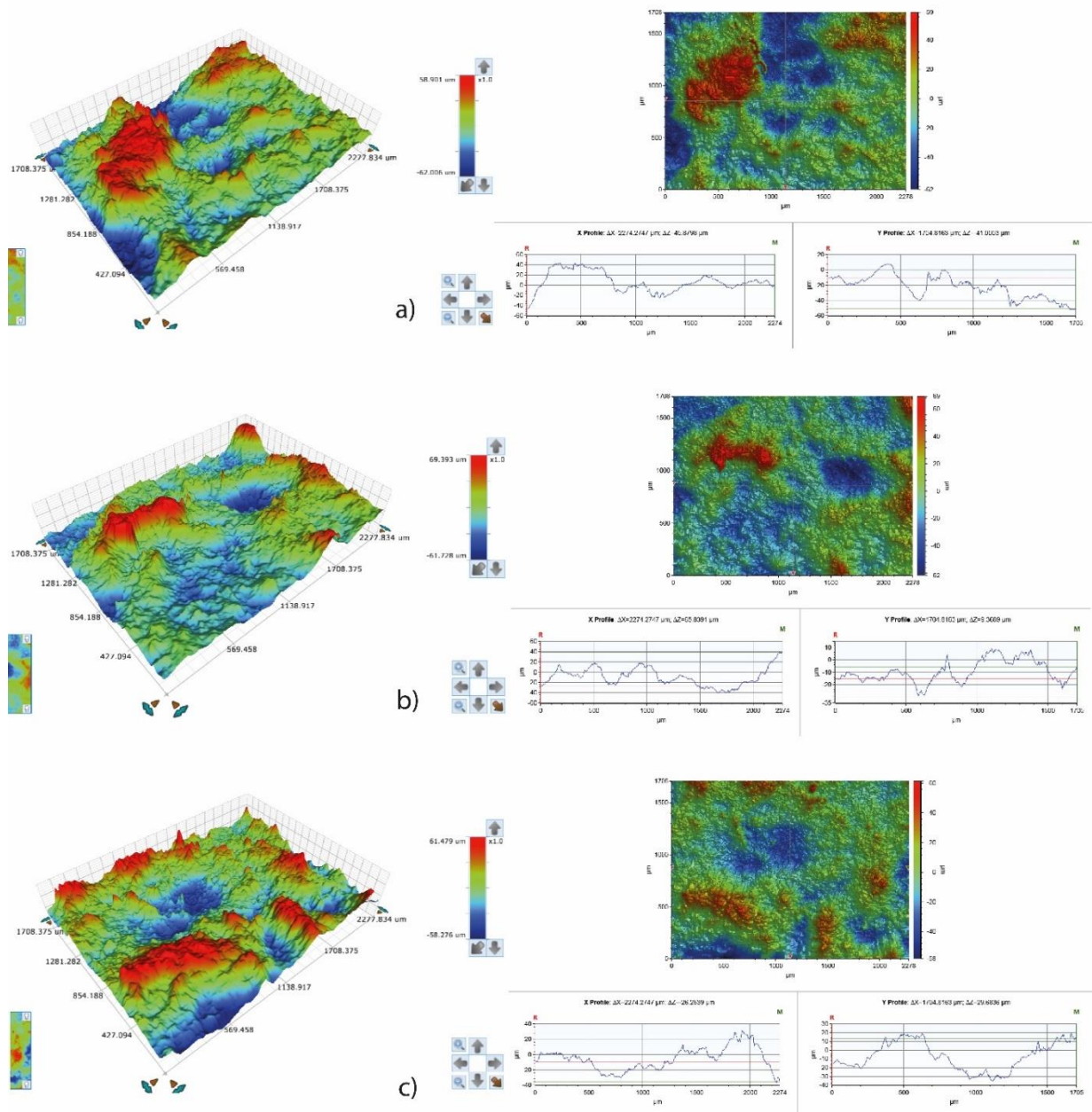


Figure III-9 : Topographie des revêtements après recuit en $Fe_{85}Si_{15}$ a) 10h, b) 30h, c) 80h

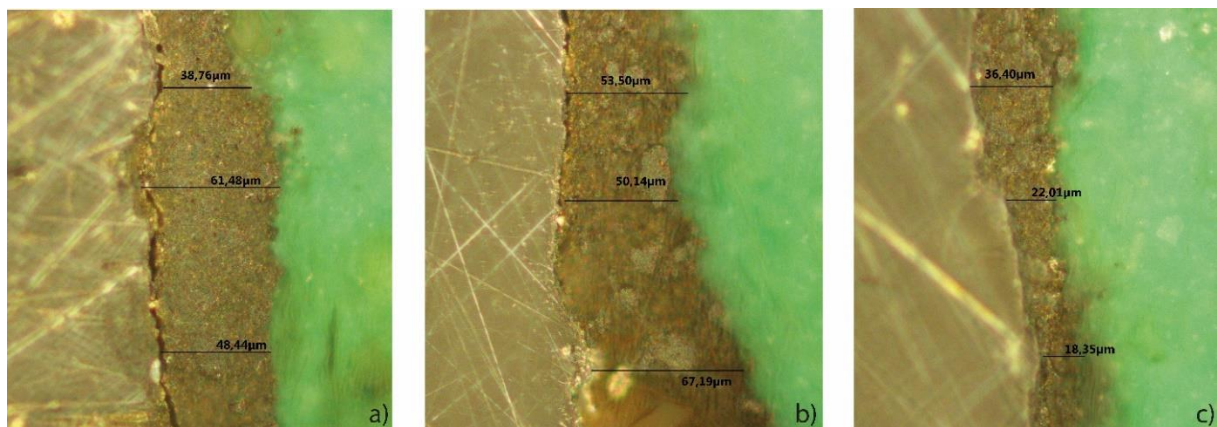


Figure III-10 : Microstructure de l'interface pour les nuances $Fe_{85}Si_{15}$: a) 10h, b) 30h, c) 80h

I.8. Microstructure de l'interface par MEB et EPMA :

Pour une meilleure visualisation de la microstructure des revêtements obtenues, le MEB et la microsonde électronique ont été employés pour visualiser l'interface revêtement/substrat. La figure III-11 montre une image prise à l'interface métal-revêtement par microsonde électronique (11a et 11b) et par microscope électronique à balayage (11c, 11d et 11e). Les revêtements apparents dans les images semblent bien denses et consolidés, de structure de particules fines mais ils présentent une faible uniformité d'épaisseur le long du substrat.

On remarque ainsi une structure d'agglomérats (régions claires) dans le revêtement qui sont des phases riches en Fer (identifiées par analyse EDS) et qui peuvent être les éléments intermétalliques formés.

On peut toujours remarquer l'anomalie d'adhérence entre le substrat et le revêtement dans certaines régions, ce qui peut être fortement lié au traitement de polissage appliqué à la surface qui a provoqué un décollement mineur. Cette anomalie d'adhérence n'est toujours pas présente pour le revêtement obtenu par la poudre broyée à 80h et la couche est bien collée à la surface du substrat, ce qui confirme aussi l'hypothèse proposée préalablement qui cite que les poudres à particules plus fines (temps de broyage prolongé) confèrent au revêtement une adhérence améliorée par rapport aux poudres synthétisées à de courtes périodes (10h et 30h) Il n'y a d'autre part aucun signe d'inclusions des éléments de revêtement (notamment le silicium) dans le substrat métallique, donc on ne peut pas conclure qu'il y'avait une inter-diffusion entre le revêtement et l'acier.

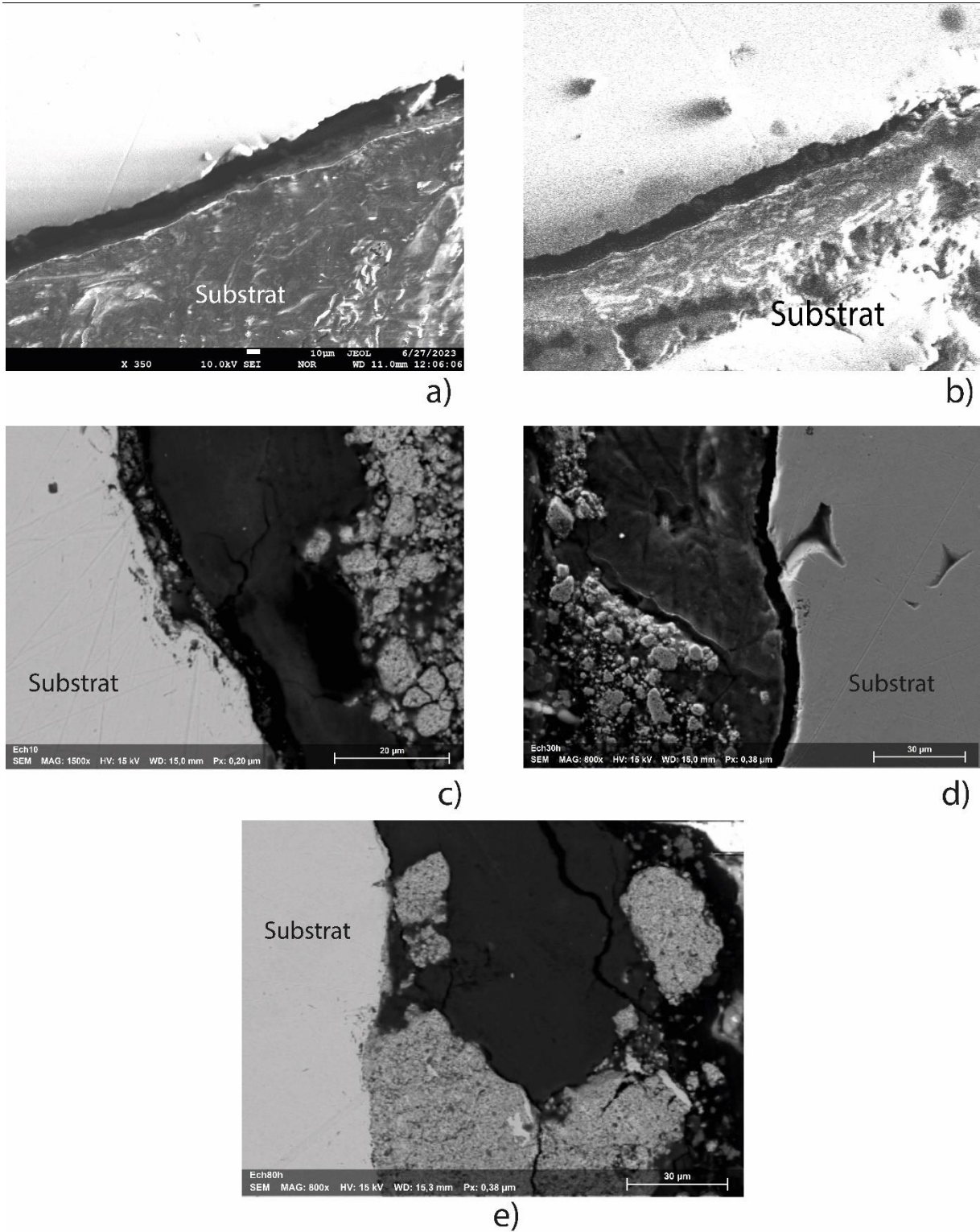


Figure III-11 : Microstructure de l'interface substrat-revêtement pour les nuances : a) Fe-35%Si 10h, b) Fe-35%Si 30h, c) Fe-15%Si 10h, d) Fe-15%Si 30h, e) Fe-15%Si 80h

I.9. Références :

- [1] MAMERI, Ali. Etude de dépôt de couches minces Fer-Silicium dédiée au développement d'anode. Mémoire. ALGER : CRTSE, 2022. 89p
- [2] Gaffet, E., & Le Caër, G. (2004). In Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology (Vol. 5, No. 129, pp. 91-129). Stevenson Ranch, Calif, USA: American Scientific Publishers.
- [3] Suryanarayana, C. (2001). "Mechanical alloying and milling." Progress in materials science 46(1): 1-184.
- [4] Steel Grade- pAn.bAo, 'AFNOR XC 48 Steel Chemical Composition, Metal Properties, Datasheet, AFNOR XC 48 Material Supplier', Steel Grades, accessed 15 June 2023, <https://www.steel-grades.com/Steel-Grades/Carbon-Steel/AFNOR-XC-48.html>
- [5] Recuit de adoucissement', Accueil, accessed 1 July 2023, <https://www.blessing.ch/fr/traitements/recuit/recuit-de-doucissement>.
- [6] N.R. Tao, Z.B. Wang, W.P. Tong, M.L. Sui, J. Lu, K. Lu, an investigation of surface nano-crystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment, Acta Mater. 50 (2002) 4603–4616.
- [7] S. Romankov, Y. Hayasaka, E. Kasai, J.-M. Yoon, Fabrication of nanostructured Mo coatings on Al and Ti substrates by ball impact cladding, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 2313–2321.
- [8] A. Bahgat Radwan 'Failure Analysis of 316L Air Cooler Stainless-Steel Tube in a Natural Gas Production Field' - Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 7606 – 7621

IV. Conclusion

D'après les résultats obtenus, on peut tirer finalement les conclusions suivantes :

- Après le broyage mécanique à une vitesse de rotation de 350 tr/min et un temps de broyage de 5 heures, le revêtement a montré une structure avec une densité apparente élevée, une épaisseur moyenne et non uniforme, une homogénéité chimique variable et une adhérence au substrat en acier. Cependant, la morphologie de surface des revêtements était très rugueuse.
- Un revêtement homogène avec une adhérence significativement améliorée à la surface du substrat a été obtenu par un recuit ultérieur à 800°C. Le recuit a permis aussi de niveler la microstructure de surface et a donné naissance à différents composés intermétalliques dans le revêtement en raison de l'interdiffusion entre les composants.
- Les poudres synthétisées pour des durées prolongées (80h) ayant ainsi des particules plus fines donnent une meilleure adhérence du revêtement à la surface du substrat par rapport à celles broyées à 10h et à 30h.
- Les intermétalliques formés pendant le traitement de broyage et après recuit, ce qui a été confirmé par analyse DRX, peuvent offrir des propriétés mécaniques intéressantes à la surface à savoir une dureté élevée et la résistance à l'usure.
- La microdureté maximale du revêtement a atteint 647 HV0.025, montrant une amélioration très importante par rapport à celle du substrat, améliorant ainsi efficacement les performances mécaniques de surface du substrat en acier. Le renforcement est résultant du raffinement des grains, du durcissement par travail mécanique ainsi que de la formation des intermétalliques dans la couche du revêtement.

D'après le travail effectué, on peut conclure que le processus de broyage mécanique à haute énergie s'est révélé capable de produire des revêtements nanostructurés sur des substrats en acier XC48 dans les conditions ambiantes. Les collisions répétées des billes avec l'échantillon ont entraîné le dépôt de poudre sur la surface. L'écoulement plastique à l'interface ont conduit à l'adhérence des particules de poudre Fe-Si avec les substrats. Le comportement d'adhérence et d'usure pourrait être encore amélioré en modifiant la rugosité de surface, ce qui nécessiterait des investigations supplémentaires. Le comportement électrochimique des revêtements n'a pas été étudié aussi. Les essais d'adhérence et de résistance à l'usure sont très importantes pour ce type de revêtement, mais on n'a pas effectué sa aussi. L'identification des éléments chimiques présents dans le revêtement par analyse semi quantitative (EPMA par exemple) est aussi demandée. Pour atteindre le régime de traitement optimal, le processus de dépôt par broyage mécanique mérite d'être étudié plus en détail.