



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

N° :D02P202047M

**Université 20 août 1955-Skikda**

Faculté des Sciences  
Département de Physique

## **Mémoire de Master**

**Filière :** Physique

**Spécialité :** Physique des rayonnements

**Thème**

---

***Etude des propriétés structurales et microstructurales des poudres Ni-Cu***

---

Présenté par :

**RemacheAmira**

Soutenu le :**04/07/ 2022** devant le jury composé de :

<b>Dr. Hayet Benzerouk</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de Skikda</b>	<b>Président</b>
<b>Dr. Asma Boussaha</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de Skikda</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Fairouz Chouit</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de Skikda</b>	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire : 2021/2022**

# **REMERCIEMENT**

*Premièrement et avant tout je remercie Allah le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Ce travail de mémoire a été dirigé par Dr. A. Boussaha. Je voudrais exprimer ma sincère gratitude pour avoir dirigé ce travail et exprimer mes remerciements pour son soutien.*

*Je remercie également Dr H. BENZEROUK, maître de conférences à l'université de Skikda, d'avoir d'accepté la présidence du jury de ce travail, et Dr F. CHOUIT maître de conférences à l'université de Skikda, d'avoir accepté d'examiner ce travail de mémoire.*

*J'exprime également mes remerciements à nos enseignants de l'université de Skikda.*

*Enfin, je remercie tous nos collègues de physique pour leur soutien amitié et leur*

**Un grand merci à tous.**

## *Dédicace*

*Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie ver le savoir et l'éducation, puis je dédie ce travail à*

*Ceux qui m'aident et me soutiennent :*

*✚ A la perte de mon précieux cœur ma grand-mère a la miséricorde de dieu.*

*✚ A mes chers « mon père et ma mère » pour leurs amour et pour tous leur sacrifices ce travail est le témoignage de mon amour infini pour eux.*

*✚ A mes frères, mes sœurs*

*✚ A toute ma famille*

*✚ A tous mes amies*

*✚ A tous mes professeurs.*

## ***RESUME***

*Notre travail est consacré à l'élaboration puis à la caractérisation des poudres nanométrique  $Ni_{50}Cu_{50}$  par broyage haute-énergie. L'objectif est d'étudier l'influence du temps de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres broyées.*

*Les résultats obtenus par diffraction de rayons X montrent que le broyage conduit à la formation d'une solution de structure cubique à face centrée. Les paramètres structuraux et microstructuraux dépendent au changement du temps du broyage. Donc, L'évolution du temps de broyage conduit à la diminution progressive de la taille des grains et à l'augmentation des paramètres cristallins.*

***Mots clés :*** *alliage - broyage mécanique- diffraction des rayons X*

## *ABSTRACT*

*This work is devoted to the preparation and characterization of nanostructured metallic materials  $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$  powders by mechanical alloying. The objective is to understand the influence of milling time on the structural and microstructural properties.*

*The results obtained by X-ray diffraction show that the milling leads to the formation of a solution with a face-centered cubic structure. The structural and microstructural parameters depend on the change of the milling time. Therefore, the evolution of the milling time leads to progressive reduction of the grain size and to the increase in the crystalline parameters.*

*Key words: alloys–mechanical alloying X-ray diffraction*

## ملخص

عملنا يتركز على تحضير ودراسة مساحيق النيكل النحاس النانومترية بطحن عالي الطاقة. الهدف هو دراسة تأثير وقت الطحن على الخصائص الهيكلية والبنوية الدقيقة للمساحيق.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق انعراج الاشعة السينية ان الطحن يؤدي الى تكوين محلول بهيكل مكعب. المقادير الهيكلية والبنوية الدقيقة تغيير مع وقت الطحن, و بذلك فان تطور وقت الطحن يؤدي الى انخفاض تدريجي في حجم الحبوب وزيادة المقادير البلورية

**الكلمات المفتاحية:** مسحوق-طحن - انعراج الاشعة السينية

# Table de matière

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b> .....	<b>1</b>
<b>CHPITRE I</b>	
<b><u>Généralités sur les nanomatériaux</u></b>	
<b>I-1. Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>I-2. Définition</b> .....	<b>5</b>
<b>I-3. Classification des nanomatériaux</b> .....	<b>6</b>
<b>I-4. Propriétés des nanomatériaux</b> .....	<b>8</b>
I-4-1. Propriétés structurales.....	8
I-4-2. Propriétés magnétiques.....	10
I-4-3. Propriétés mécaniques.....	10
<b>I-5. Fabrication des nanomatériaux</b> .....	<b>11</b>
<b>I-6. Le broyage mécanique à haut énergie</b> .....	<b>13</b>
I-6-1. Introduction.....	13
I-6-2. Principe de mécanosynthèse.....	13
I-6-3. Les paramètres impliqués dans les mécanosynthèse.....	14
I-6-3-1. Les paramètres contrôlables.....	14
I-6-3-2. Les paramètres non contrôlables.....	15
<b>I-7. Les différents broyeurs mécaniques</b> .....	<b>16</b>
I-7-1. Broyeur attriteur.....	16
I-7-2. Broyeur vibratoire.....	16
I-7-3. Broyeur planétaire.....	17
<b>Références</b> .....	<b>18</b>
<b>CHAPITRE II</b>	

## Généralités sur le système Nickel-Cuivre

<b>II-1. Les alliages à base de Nickel .....</b>	<b>20</b>
<b>II-2. Le système Ni-Cu.....</b>	<b>21</b>
II-2-1. Introduction .....	21
II-2-2. Propriétés structurales .....	22
II-2-3. Propriétés magnétiques.....	25
II-2-4. Propriétés morphologiques.....	27
<b>Références.....</b>	<b>29</b>

## **CHAPITRE III**

### Analyses structurales et microstructurales

<b>III-1. Condition d'élaboration.....</b>	<b>31</b>
<b>III-2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....</b>	<b>31</b>
III-2-1. Principe de diffraction des rayons X.....	32
<b>III-3. Résultats et interprétation.....</b>	<b>34</b>
<b>III-4. Paramètres structuraux.....</b>	<b>39</b>
III-4-1. Détermination des distances inter-réticulaire (d).....	39
III-4-2. Détermination du paramètre cristallin.....	40
<b>III-5-. Paramètres microstructuraux.....</b>	<b>42</b>
III-5-3. Détermination de la taille de grain.....	42
III-5-4. Détermination des contraintes.....	44
<b>III-6. Conclusion.....</b>	<b>47</b>
<b>Références.....</b>	<b>46</b>
<b><u>Conclusion Générale.....</u></b>	<b>47</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>FIGURE</b>	<b>TITRE</b>	<b>PAGE</b>
<b>CHAPITRE I</b>		
<b>Figure I-1</b>	<i>Echelle des dimensions</i>	<b>6</b>
<b>Figure I-2</b>	<i>Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein des composant/objet /produit considéré</i>	<b>6</b>
<b>Figure I-3</b>	<i>Classement des nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité</i>	<b>7</b>
<b>Figure I-4</b>	<i>Configuration de deux modèles de poly-cristal constitués respectivement de grain de taille égale à (a) 20nm et (b) 50nm</i>	<b>8</b>
<b>Figure I-5</b>	<i>Variation de fraction volumique des joints de grains et la jonction triple en fonction de la taille des cristallites</i>	<b>9</b>
<b>Figure I-6</b>	<i>La relation entre la valeur du champ coercitif et la taille des grains</i>	<b>10</b>
<b>Figure I-7</b>	<i>Approche Bottom-up (ascendante) et approche top-down (descendante)</i>	<b>11</b>
<b>Figure I-8</b>	<i>Représentation schématique du broyage mécanique de poudre</i>	<b>12</b>
<b>Figure I-9</b>	<i>Schéma de principe de broyage à haut -énergie Alternance entre déformation plastiques, fracture et collage</i>	<b>14</b>
<b>Figure I-10</b>	<i>Schéma d'un broyeur attriteur</i>	<b>16</b>
<b>Figure I-11</b>	<i>Schéma d'un broyeur vibratoire Spex 8000M et creuset de broyage</i>	<b>16</b>
<b>Figure I-12</b>	<i>Schéma d'un broyeur planétaire et l'action des billes</i>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>Figure II-1</b>	<i>Diagramme d'équilibre Cu-Ni</i>	<b>22</b>
<b>Figure II-2</b>	<i>Évolution de la taille de grain en fonction du rapport Cu/Ni</i>	<b>23</b>

<b>Figure II-3</b>	<i>Diffractogrammes de poudre Ni, Cu broyées pendant quelque temps de broyage</i>	<b>23</b>
<b>Figure II-4</b>	<i>Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration du Ni</i>	<b>26</b>
<b>Figure II-5</b>	<i>Morphologique des poudres pures de Ni et de Cu observée par microscopie électronique à balayage.</i>	<b>27</b>
<b>Figure II-6</b>	<i>Morphologique du mélange Ni<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub> obtenu par broyage mécanique</i>	<b>28</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>Figure III-1</b>	<i>Schéma expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire</i>	<b>31</b>
<b>Figure III-2</b>	<i>Principe de diffraction des rayons X</i>	<b>32</b>
<b>Figure III-3</b>	<i>Schéma de fonctionnement d'un diffractogramme restant des rayons X</i>	<b>32</b>
<b>Figure III-4</b>	<i>Schéma d'estimation de la largeur à mi-hauteur (FWHM)</i>	<b>34</b>
<b>Figure III-5</b>	<i>Evolution des diffractogrammes de rayons X de mélange Ni-Cu en fonction du temps de broyage</i>	<b>35</b>
<b>Figure III-6</b>	<i>Illustration du décalage du pic le plus intense</i>	<b>36</b>
<b>Figure III-7</b>	<i>Diffractogrammes des rayons X du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> pendant 1h</i>	<b>36</b>
<b>Figure III-8</b>	<i>Diffractogrammes des rayons X du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> pendant 30h</i>	<b>37</b>
<b>Figure III-9</b>	<i>Diffractogrammes des rayons X du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> pendant 60h</i>	<b>37</b>
<b>Figure III-10</b>	<i>FICHE ICPDS du nickel</i>	<b>38</b>
<b>Figure III-11</b>	<i>Structure de la solution solide cubique à face centrée</i>	<b>38</b>
<b>Figure III-12</b>	<i>Evolution du paramètre de maille du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> en fonction du temps de broyage</i>	<b>41</b>
<b>Figure III-13</b>	<i>Evolution de la distorsion relative du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> en fonction du temps de broyage</i>	<b>42</b>

<b>Figure III-14</b>	<i>Evolution des tailles moyenne des cristallites du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> en fonction du temps de broyage</i>	<b>43</b>
<b>Figure III-15</b>	<i>Evolution des contraintes du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> en fonction du temps de broyage</i>	<b>44</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>CHAPITRE I</b>		
<b>Tableau II-1</b>	<i>Les procédés actuels de la fabrication des nanomatériaux</i>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>Tableau II-1</b>	<i>Propriétés des éléments purs</i>	<b>21</b>
<b>Tableau II-2</b>	<i>Taille des grains et paramètre cristallin des films Cu-Ni dans les conditions de dépôt sous vide à 400°C pendant 1h</i>	<b>24</b>
<b>Tableau II-3</b>	<i>Paramètres microstructuraux du Cu dans les alliages Cu-Ni-Co-Fe</i>	<b>25</b>
<b>Tableau II-4</b>	<i>Les valeurs des paramètres magnétiques dans quelque alliage à base de Ni-Cu</i>	<b>26</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>Tableau III-1</b>	<i>Résultats expérimentaux de l'intensité, <math>2\theta</math> et de la distance inter-réticulaire comparée par la fiche ICPDS.</i>	<b>39</b>
<b>Tableau III-2</b>	<i>Paramètres cristallins de mélange Ni-Cu obtenu 1hc 30h et 60h</i>	<b>40</b>
<b>Tableau III-3</b>	<i>Taille de grain obtenue après 1h, 30h et 60h.</i>	<b>43</b>
<b>Tableau III-4</b>	<i>La largeur à mi-hauteur du mélange Ni-Cu en fonction de temps de broyage</i>	<b>43</b>



# *Introduction générale*

Les nanomatériaux sont des matériaux monos ou polyphasés à grains allant jusqu'à 100 nm. Grâce à leurs propriétés physiques, chimiques, et mécaniques modifiées par rapport aux matériaux conventionnels, ces matériaux présentent un intérêt certain pour l'industrie qui trouvent des applications dans des secteurs aussi variés que l'aérospatiale, la production d'énergie ...etc. Les nanomatériaux intègrent plusieurs domaines tels que la chimie, la mécanique, le magnétisme et l'optique. Les propriétés spécifiques des nanomatériaux sont liées principalement à la prédominance du rapport surface/volume et du nombre important d'atomes situés en surfaces (nanoparticules), aux interfaces (multicouches nanocristallins) et dans les joints de grains (poudres nanostructurées). Ces solides sont thermodynamiquement hors d'équilibre et donc métastables[1]. Plusieurs techniques d'élaboration ont été utilisées pour la fabrication des nanomatériaux, le broyage à haute énergie ou la mécanosynthèse est l'une de ces techniques.

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie de poudre, elle consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grain du matériau, et réaliser un mélange à l'échelle du grain ou produire un véritable alliage [2]. Elle procède par succession de fractures et soudures provoquées lors de choc mécanique. De façon générale, le produit final se présente sous la forme de poudre de taille des grains de l'ordre de 10 nm [3]. Le broyage à haute énergie permet aussi de réaliser des mélanges simples de deux ou plusieurs matériaux. Il peut permettre la fabrication de phases hors équilibre telles que des alliages amorphes, des solutions solides et des structures nanocristallines. Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation, et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépende des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz et liquide) et de condition de broyage.

Les matériaux de transition et leurs alliages ont été largement étudiés au cours des dernières décennies afin de produire de nouvelles architectures offrant de meilleures performances. Les alliages à base Ni-Cu sont connus depuis longtemps, ils sont intensivement étudiés et ils sont utilisés dans beaucoup d'applications, l'utilisation de ces alliages,

notamment en microélectronique, est motivée par leurs propriétés physiques (élaboration contrôlée) et magnétiques (forte perméabilité magnétique, magnéto-résistance).

L'objectif de notre travail est de comprendre le mécanisme de formation des poudres Ni-Cu, par broyage mécanique haute énergie, et contrôler l'effet du temps de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales. Ce mémoire se compose de : trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

*Le **chapitre I** comporte une présentation générale sur les nanomatériaux (définition, propriétés, classification et méthodes d'élaborations) et le broyage mécanique à haute énergie.*

*Le **chapitre II** est consacré à l'étude antérieure sur le système Cu-Ni.*

*Le **chapitre III** présente les conditions d'élaboration des poudres Ni-Cu et les résultats obtenus.*

*Enfin, une **conclusion générale**.*

## Références

- [1] Tjong, S. and H. Chen (2004). "Nanocrystalline materials and coatings." *Materials Science and Engineering: R: Reports* **45**(1): 1-88. Plusieurs techniques
- [2] Marc Depuis, serieaugo, « nanomatériaux », paris 2001.
- [3] Begin Colin. S. Wolf. F, G. Legoer, physique VI, France (1997)

## CHAPITRE I

### *Généralités sur les nanomatériaux*

---

*Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse bibliographique concernant les nanomatériaux, leur définition, leur classification, leurs propriétés, ainsi que les procédés de leur fabrication en particulier le broyage mécanique à haute énergie.*

---

## **I-1. Introduction**

Depuis les années 80, de nombreux travaux ont montré que les matériaux nanométriques présentent des caractéristiques physico-chimiques distinctes de leur homologues microstructurés. De plus, les nanomatériaux représentent un domaine de recherche très actif et largement étudiés. Ces derniers sont devenus désormais une réalité industrielle avec des enjeux économiques très importants [1]. En effet, ce type de matériaux devient un sujet de recherche en pleine expansion en vue de nombreuses applications, à savoir, la santé, l'électronique, la technologie d'information, le domaine de composite et la protection de l'environnement.

D'après l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), un matériau nanométrique est « un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique » (*définition tirée de la norme ISO TS 80004-1*), alors qu'une nanoparticule a ses trois dimensions à l'échelle nanométrique (contrairement par exemple aux nanotubes de carbone, dont une des trois dimensions n'est pas à l'échelle nanométrique).

Les nanomatériaux comme les particules, les tubes, les tiges ou les fibres nanométriques sont les principaux produits des nanotechnologies. Par exemple, les nanoparticules permettent d'améliorer la qualité du produit alimentaire. Ces nanoparticules peuvent être utilisées comme des additifs alimentaires et dans les emballages.

Les nano-objets sont présentés sous forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charge en renforts), de couches minces ou de constituants structurales. Ils sont utilisés comme des catalyseurs, pour transporter des médicaments, pour le polissage de wafers et disques durs en microélectronique...

## **I-2. Définition**

Par définition, les nanomatériaux sont des solides mono-ou polyphasés constitués d'une ou plus quelques dizaines des milliers d'atome et dont les dimensions ne dépassent pas 100nm. La notion de matériau réellement émergé lorsque les céramistes et métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leur matériau modifiant leur propriété (*figure I.1*)[2].

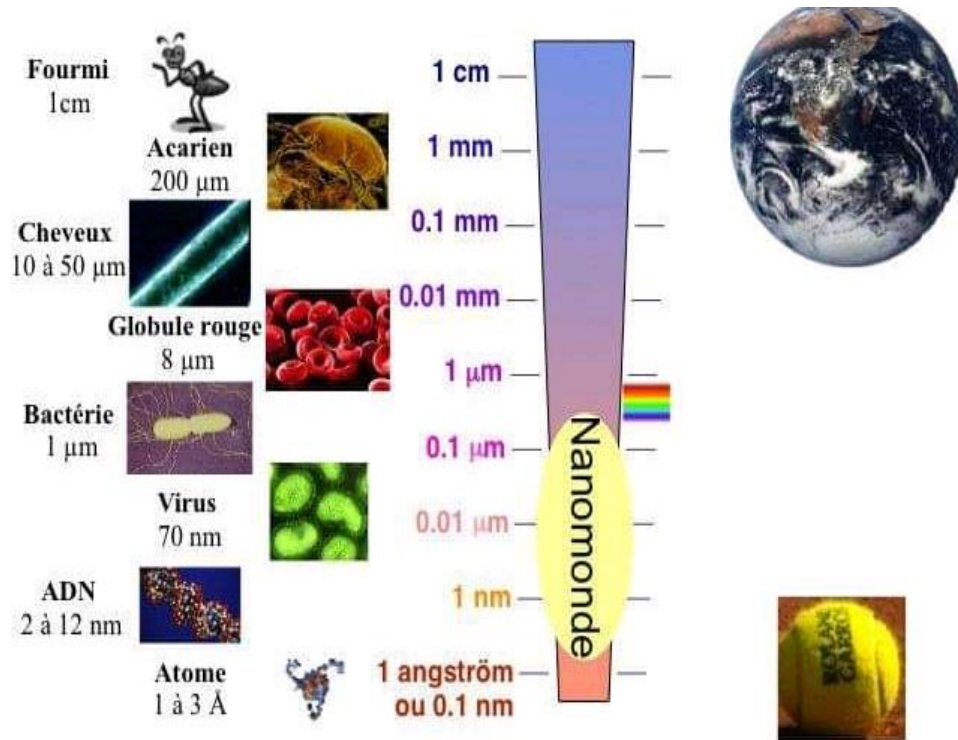


Figure I-1 : l'échelle des dimensions [3].

### I-3. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être regroupés selon trois familles (figure I.2):

- Les matériaux nanochargés ou nano-renforcés,
- Les matériaux nanostructurés en surfaces,
- Les matériaux nanostructurés en volume.

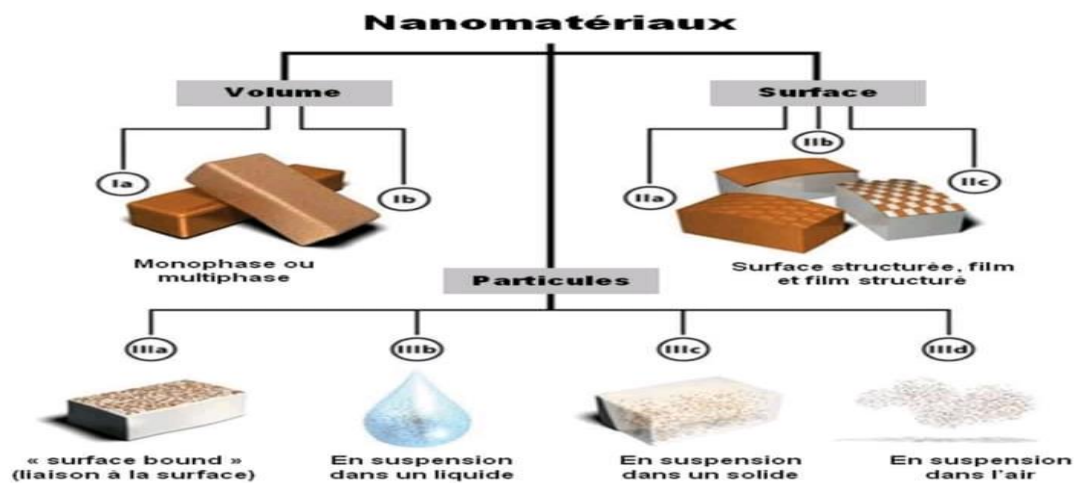
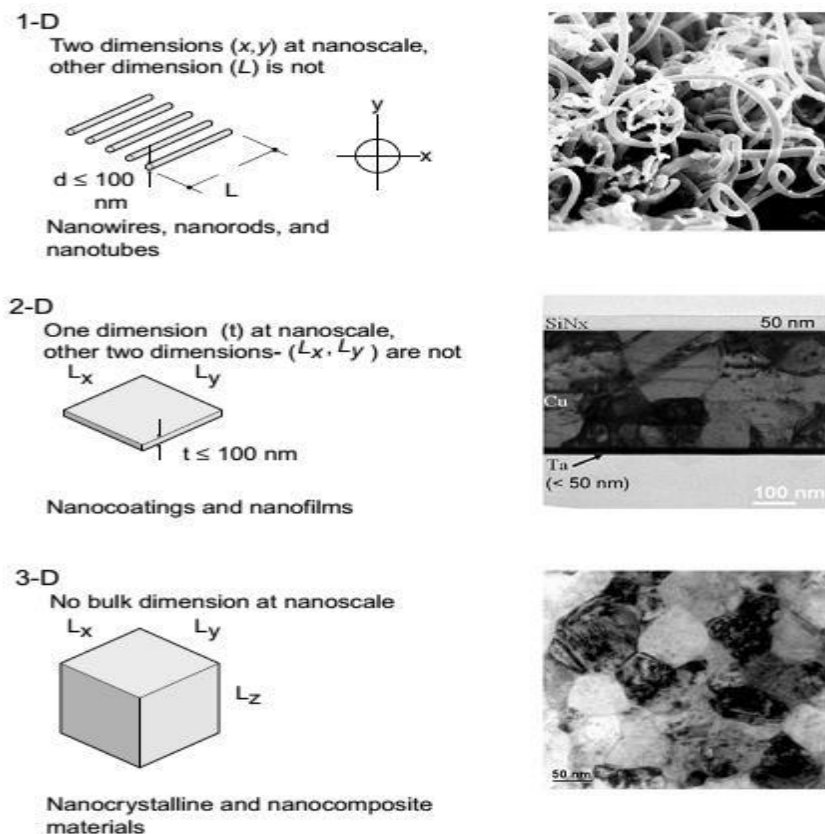


Figure I-2 : classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein des composants/objets /produit considéré [4].

Les nanomatériaux peuvent être différenciés suivant leur origine : matériaux naturels formés accidentellement ou manufacturés contenant des particules libres, sous formes d'agrégat au sous forme d'agglomérat, dont ou moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentant une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm. Il est indiqué que, dans des cas spécifiques, le seuil de 50% peut être remplacé par un seuil inférieur pouvant descendre jusqu'à 1% [5].

Les nanomatériaux ont été classés, dans différentes catégories, selon la dimensionnalité (0-D, 1-D, 2-D et 3-D) *figure I.3* [6] :



*Figure I-3 : classement des nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité [6].*

**i) Dimension 0 :** cette classe de nanomatériaux recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètre.

**ii) Dimension 1 :** on retrouve les fibres ultrafines, les nanotubes. Le diamètre de ces objets est de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur atteignant désormais quelques millimètres.

**iii) Dimension 2 :** ce sont les dépôts en couche minces. Nous retrouvons dans cette catégorie les multicouches pour application électronique mais également depuis une dizaine d'années, les revêtements pour applications mécaniques (résistance au frottement et /ou à l'abrasion).

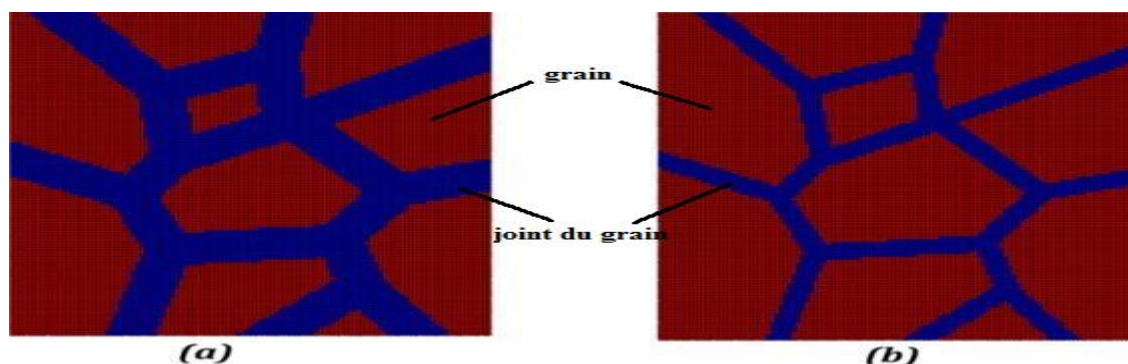
**iv) Dimension 3 :** les nanomatériaux massifs constituent cette classe. Nous y ajouterons également les poudres méconiques nanostructures essentiellement produites par les procédés mécaniques de type mécano synthèse. Nous pourrions introduire dans cette classe tous les revêtements épis (de quelques dizaines de micromètre à quelques millimètres). Ces revêtements peuvent être élaborés par voie électrochimique ou par dépositions par voie plasma.

#### **I-4. Propriétés des nanomatériaux**

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés physiques, mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différant parfois des propriétés du même matériau à une échelle déférente [7].

##### **I-4-1. Propriétés structurales**

La structure atomique des nanomatériaux a été étudiée par plusieurs méthodes de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission haute résolution, la spectrométrie Mössbauer et la diffraction de neutrons. La structure des cristaux nanométrique est formée d'un ensemble des grains cristallisé séparés par des joints des grains (*figure I-4*). La réduction de la taille des cristallites conduit à une augmentation importante de la fraction volumique des joints de grains. Par exemple pour des tailles des grains de 50 nm et 20 nm, la fraction volumique des joints du grain peut atteindre des valeurs de l'ordre de 6% et 14% respectivement [8].

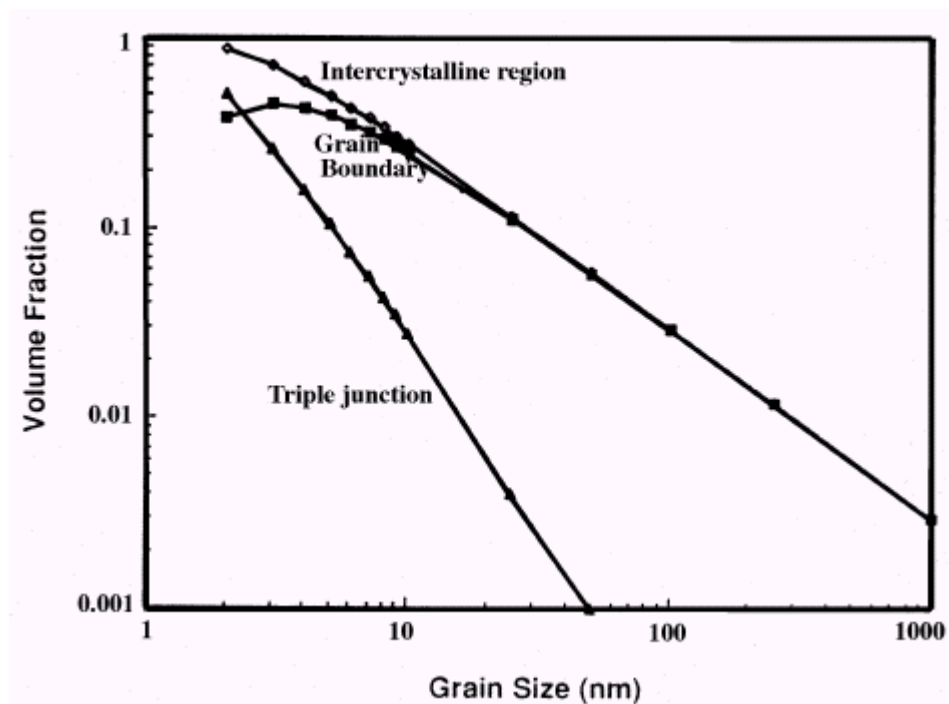


*Figure I-4 : Configuration de deux modèles de poly-cristal constitués respectivement de grains de taille égale à (a) 20 nm et (b) 50 nm*

En effet, l'amélioration des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux est liée à deux mécanismes :

- (1) le grand rapport atomique surface/volume (présence d'une large fraction d'atomes à la surface des nanomatériaux).
- (2) La forme, la distribution et la taille fines des cristallites.

La **figure I.5** montre la variation de la fraction volumique des joints de grains (grain boundary) et de la jonction triple (triple Junction) en fonction de la taille des cristallites. On peut observer que cette fraction est importante pour les tailles des grains inférieurs à 100 nm. La fraction volumique des jonctions triples varie linéairement en fonction de la taille des grains tandis que celle des joints de grains dévie de la linéarité pour les faibles tailles de grains (< 10 nm)[9].



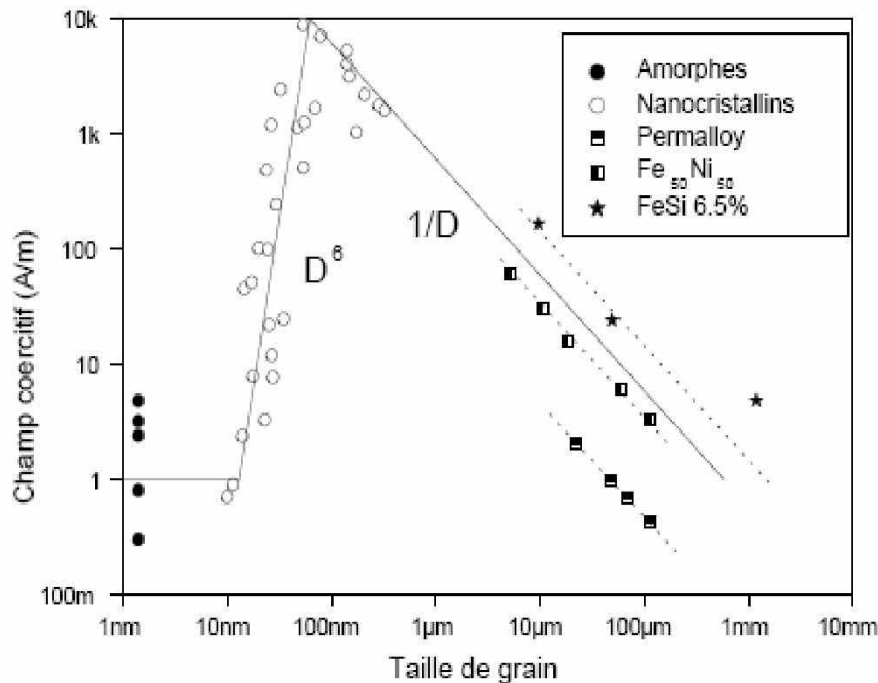
**Figure I.5 :** Variation de fraction volumique des joints de grains et la jonction triple en fonction de la taille des cristallites

La structure du joint de grain a été largement étudiée pour contrôler les propriétés des nanomatériaux. Le joint de grains est une interface située à la jonction entre deux régions d'un même cristal d'orientation différente. Il a été montré que la structure nanométrique est instable thermodynamiquement à cause de l'augmentation de la densité des défauts et la distribution aléatoire des atomes au niveau d'interface [8].

#### **I-4-2 Propriétés magnétiques**

L'amélioration des performances magnétiques dans les nanomatériaux sont souvent obtenues lorsque leur taille devient comparable aux longueurs d'échelles caractéristiques du magnétisme (taille des domaines magnétiques et largeur des parois de Bloch). Les nanomatériaux magnétiques

sont caractérisés par une faible perte électromagnétique, une grande perméabilité magnétique et une faible coercivité. La **figure I.6** montre la relation entre la valeur du champ coercitif et la taille des grains. On observe des faibles valeurs du champ coercitif pour les tailles des grains inférieure à 100 nm [10].



**Figure I-6 :** la relation entre la valeur du champ coercitif et la taille des grains

### I-4-3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nanomatériaux sont fortement liées à la nature et la densité des défauts structuraux, ainsi qu'à la présence de contraintes internes qui permettent de modifier les contraintes élastiques. Les mesures du module élastique ont montré des écarts importants entre les nanomatériaux et les matériaux à gros grain en raison des différents défauts (porosités, fissures...) introduits lors de la synthèse du matériau [11]. Toutefois, le contrôle des conditions d'élaboration réduit ces écarts. Il a été montré que le module d'Young du tungstène nanocristallin est le même celui du matériau massif [12].

**I-5. Fabrication des nanomatériaux**

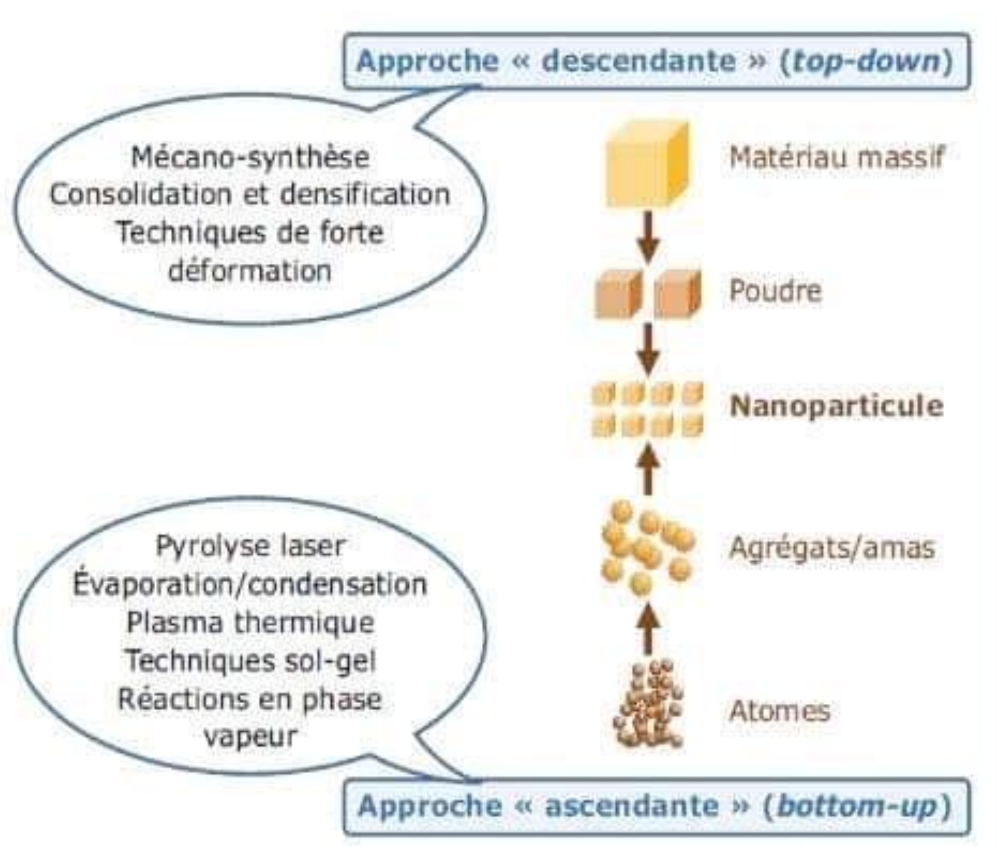
Pour fabriquer les nanomatériaux, ils existent deux méthodes d'approches (figure I.7):

✚ Une méthode dite « ascendante » (ou Bottom up) :

Cette méthode permet l'assemblage ou le positionnement d'atomes ou de molécules de façon précise permettant ainsi la fabrication des matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques.

✚ Une méthode dite « descendante » (ou Top down) :

Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels, les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.



**Figure I-7 :** Approche Bottom-up (ascendante) et approche Top-down (descendante) [13].

## CHAPITRE I : Généralités sur les nanomatériaux

Les procédés actuels de la fabrication des nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories (*tableau I.1*) [1] :

*Tableau I-1 : Procédés actuels de la fabrication des nanomatériaux.*

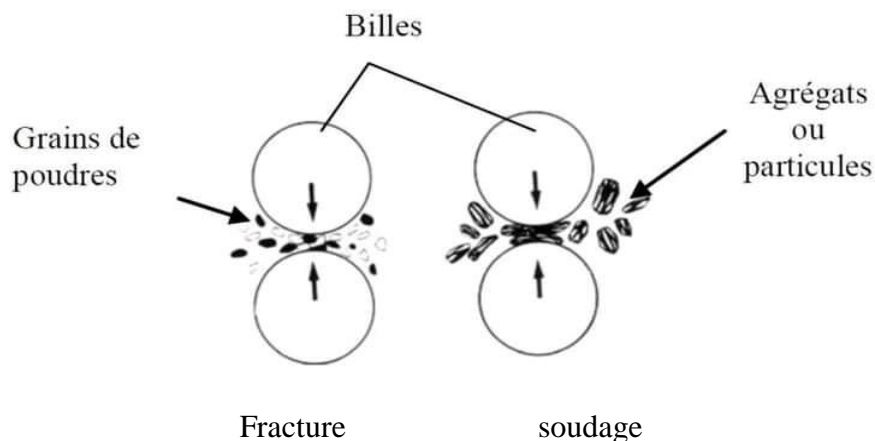
<b>Classement</b>	<b>Procédés</b>
<b>voie physique</b>	L'évaporation / condensation L'ablation laser La décharge électrique Les flammes de combustion La pyrolyse laser Les micro-ondes L'irradiation ionique ou électronique La décomposition catalytique Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapeur déposition), etc.
<b>voie chimique</b>	Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapeur déposition) Les réactions en milieu liquide : coprécipitation chimique, hydrolyse, etc... Les réactions en milieu solide Les fluides supercritiques avec réaction chimique Les techniques sol-gel à base de silice..
<b>voie mécaniques</b>	Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse A consolidation et la densification Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

## **I-6. Le broyage mécanique à haut énergie**

### **I-6-1. Introduction**

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécano-synthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin pour réaliser des dispersions d'oxydes [14, 15] dans les 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. Des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés. La technique de mécano-synthèse a une potentielle d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pour quoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990 [7].

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie quand les poudres initiales ont une composition différente de celle d'arrivée, et de "mechanical milling" dans le cas contraire (*figure I.8*) [6].



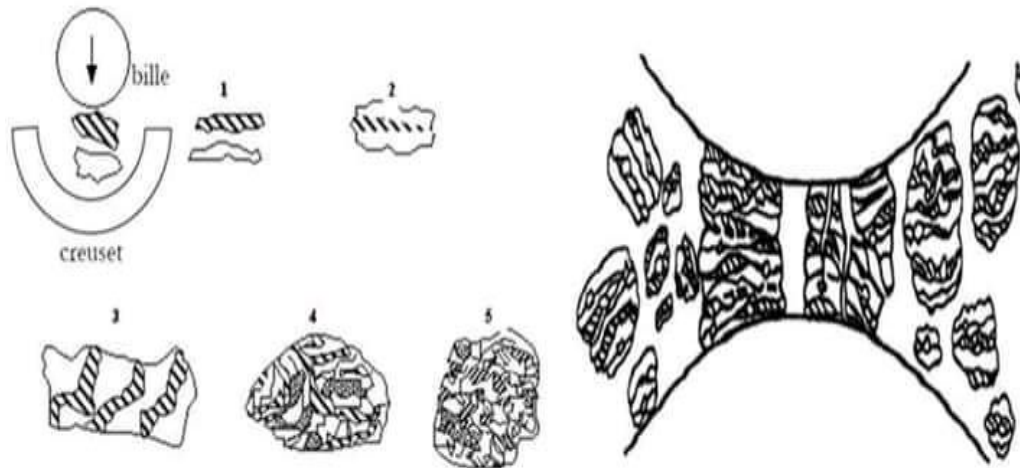
*Figure I-8 : Représentation schématique du broyage mécanique de poudre.*

### **I-6-2. Principe de mécano-synthèse**

Dans le cas général, quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux (*figure I.9*) :

- ✓ Des poudres élémentaires ou préallées constituant le produit à élaborer,

- ✓ Un moyen de choc, des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée,
- ✓ Un type de mouvement permettant des chocs successifs, chocs aléatoires par les palettes ou mouvement de collage-décollage
- ✓ Un container dans lequel se fait la mécano-synthèse (les jarres dans le cas de broyeurs planétaires, des cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux, attriteur et verticaux, les cellules dans le cas de broyeurs vibratoires) [7].



*Figure I-9 : Schéma de principe de broyage à haut-énergie Alternance entre déformation plastique, fracture et collage.*

L'évolution de la mixture des poudres passe par quatre stades [16].

- ❖ Stade initial,
- ❖ Stade intermédiaire,
- ❖ Stade final

### **I-6-3. Les paramètres impliqués dans les mécano-synthèse**

#### **I-6-3-1. Les paramètres contrôlables**

- **L'énergie du broyeur**

Elle dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final. L'énergie du broyeur permet de donner un autre paramètre important : la vitesse de broyage [17].

- **La nature des billes et des jarres**

Elle considère le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont des influences sur les efficacités du broyage.

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

Il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final.

- **Temps de broyage**

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température du broyage.

- **Broyage continue ou séquentiel**

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses.

### **I-6-3-2. Les paramètres non contrôlables**

- **L'atmosphère**

Elle peut influencer la nature de produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc.

- **La température**

Elle est une influence sur la formation de l'état final du produit. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haut pendant la période de formation du produit final observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types poudre broyées (ductiles, fragiles) [17].

- **La contamination**

C'est le grand défi de la mécano- synthèse. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres, nous citons :

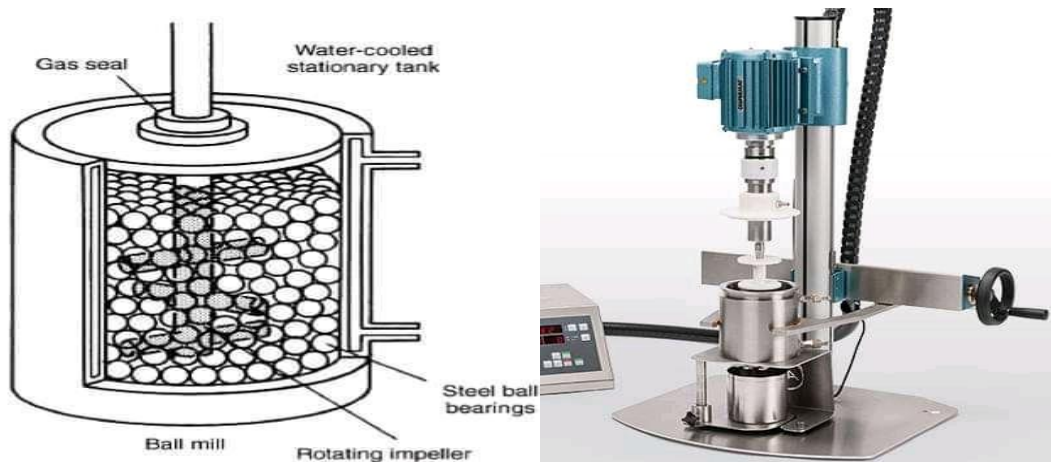
- ✚ les billes et les jarres : contamination en fer qui est dépendante de l'énergie du broyeur, du temps du broyage et la température qui est atteinte dans la jarre.
- ✚ l'atmosphère de broyage : réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés.

## **I-7. Les différents broyeurs mécaniques**

Les principaux broyeurs utilisés sont de trois types : broyeur attriteur, broyeur vibratoire et broyeur planétaire

### **I-7-1. Broyeur attriteur**

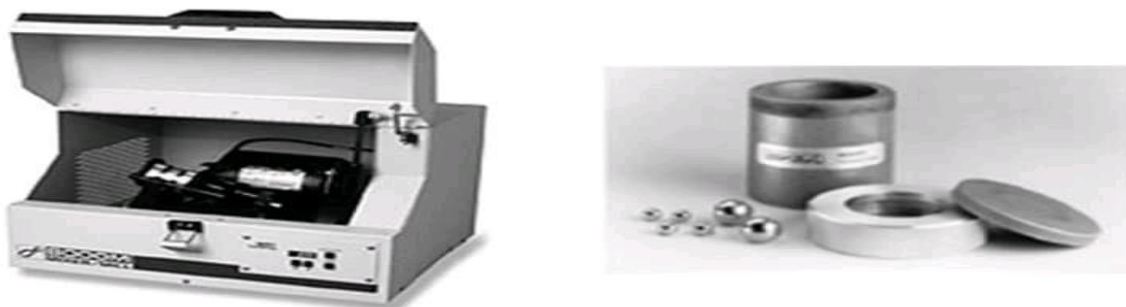
Les broyeurs attriteur sont utilisés pour la synthèse d'une grande quantité de poudre de 0.5 à 50 Kg. Ce type de broyeur est utilisé pour le broyage à basse énergie. Le broyage agite uniquement par frottement des billes sur la poudre (*figure I.10*) [18].



*Figure I-10 : Schéma d'un broyeur attriteurs.*

### **I-7-2. Broyeur vibratoire**

Le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haut fréquence (20Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 40 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10 g (*figureI-11*) le broyage se fait uniquement par chocs [19].



*Figure I-11 : Schéma broyeur vibratoire Spex 8000M et creuset de broyage.*

### **I-7-3. Broyeur planétaire**

Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritsch pulvérisette (c'est -à-dire, capable de pulvériser et de réduire un solide en poudre ou en fines parcelles) P7, P6, P5 et P4. La **figure I.12** illustre l'appareil expérimentale d'un broyage planétaire. Le broyage agit soit par choc, soit par frottement, hors chauffage extérieure, la température moyenne du des jarres est comprise entre 50 et 120 °C, suivant la vitesse des billes, l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300 °C [19]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. Généralement l'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés [20].



*Figure I-12 : Schéma d'un broyeur planétaire.*

## Référence

- [1] F. Boukhatem, thèse de Doctorat, Université DjillaliLiabes de Sidi Bel Abbes, (2021).
- [2] Marc Depuis, série augo, "nanomatériaux " paris, (2001).
- [3] E. Gaffet- Nanotechnologies & Nanomatériaux, Applications Actuelles - Enjeux, paris (2008).
- [4] S. Fross Hansen, B. H. Larsen, S. I. Olsen et A. Baun, Catégorisation Framework to aid Hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology*,1(3), 243-250 (2007).
- [5] martine revner « les nanomatériaux bilan et perspectives en santé et sécurité au travail » (2007).
- [6] Ashby, M. F, Ferreira, P. J., &Schodek, D. L. Chapter 6 – Nanomaterials: Classes and Fundamentals *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design* (pp. 177-197) 2009.
- [7] M. Garib, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2013).
- [8] Tjong, S. and H. Chen " Nanocrystalline materials and coatings." *Material Science and Engineer R: Rereports* 45(1) 2004.
- [9] Palumbo G., Thorpe S. J and Aust K. T. *Scripta. Metali. et Mater.* 1996.
- [10] GiselherHerzer *Phys. Scr.* (1993) 307
- [11] P. Houdy, C. Brechignac, M. Lahmani, la collection Échelles, Éditions Belin, 2006.
- [12] P. Villain, P. Goudeau, P O. Renault, ...-*AppliedPhysics*, (2002).
- [13] M. Ricaud et O. Witschger, « les nanomatériaux, INRS, ED 6050,(2012).
- [14] X C Liu. *Theses The Doctorate, France*, 1993.
- [15] Y. Berriche, Thèse the Doctorat, France, 1995.
- [16] Younes Abderrahmane, Mémoire de Magister, Université Saad Dahleb-blida(2009).
- [17] N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, université M’Hamed Bougara-Boumerdès,(2015).
- [18] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and millign, *Progress Mater. Sci.* 46(2001) 1-184.
- [19] Broyage Mécanique « EricGaffet Gérard le CaerJanuary(2000).

[20] A.Guittoum, Thèse doctorat, université Ferhat Abbas de setif, (2008).

## CHAPITRE II

### Généralités sur le système Ni-Cu

---

*Dans ce chapitre nous exposons les travaux antérieurs sur le système nickel –cuivre. Les propriétés physiques et chimiques du nickel et du cuivre, ainsi que les propriétés structurales, magnétiques et morphologiques de l’alliage Ni-Cu seront présentés.*

---

## **II.1. Les alliages à base de Nickel**

Le nickel, matériau de base, présente une structure cubique à faces centrées de paramètre de la maille de l'ordre de 0,3523 nm, une température de fusion autour de 1747 K et un module d'Young de l'ordre de 210 GPa. Les alliages à base de nickel tels que Ni-P, Ni-B, Ni-Co, Ni-W, Ni-Fe et Ni-Cu sont très connus pour leur résistance mécanique ainsi que leur résistance à la corrosion. Ils sont utilisés pour le revêtement de pièces complexes telles que les stabilisateurs de forage pétrolier, les aubes de turbine, l'intérieur des chambres de combustion [1].

Il a été montré que l'addition du nickel aux alliages à base de Fe-Cu-Mo, permet d'améliorer les propriétés magnétiques [2]. A l'échelle industriel, les alliages qui contiennent jusqu'à 50 % de nickel sont largement utilisés à cause de leur grande déformabilité à froid avec prise d'érouissage modérée et leur aptitude au soudage[3].

Il existe plusieurs types d'alliages à base du nickel qui diffèrent eux aussi par leurs éléments d'alliage. Les alliages le plus connus sont :

- **Nickel forgé**

Le nickel pur est utilisé dans l'industrie chimique pour sa résistance à la corrosion, en particulier pour les alcalins. Il est également utilisé pour ses propriétés dans le blindage contre les interférences électromagnétiques et dans les transducteurs.

- **Alliages nickel-fer**

Cet alliage est utilisé comme un matériau magnétique souple, comme les joints de verre à métal et comme matériaux avec des propriétés d'expansion thermique définies. Les alliages contenant 72-83% de nickel ont les meilleures propriétés magnétiques douces et sont utilisés dans les transformateurs, les inducteurs, les amplificateurs magnétiques, les boucliers magnétiques et les dispositifs de stockage de mémoire.

- **Alliages nickel-cuivre**

L'alliage Ni-Cu possède une meilleure résistance à la corrosion par des solutions alcalines, des sels non oxydants et de l'eau de mer.

- **Les superalliages :**

Les superalliages à base nickel présentent des résistances mécaniques à haute température très supérieures à celles de tous les alliages métalliques industriels (aciers, base

aluminium, titane, cuivre...). Ils constituent les meilleurs matériaux actuellement développés pour répondre aux problèmes de mécanique-thermique. Ils offrent des caractéristiques métallurgiques très particulières pour expliquer cet ensemble de propriétés.

## **II.2 Le système Ni-Cu**

### **II-2-1. Introduction**

L'alliage de à base de Ni-Cu possède d'une excellente résistance à la corrosion, en particulier dans les environnements marins d'eau salée. L'alliage est généralement utilisé en eau de mer et équipement de service contiennent 10 à 30 % de nickel. Dans certains cas, les propriétés chimiques de Ni-Cu peuvent être améliorées par l'addition de manganèse. En plus d'être très résistant à la corrosion à l'eau de mer, les alliages Ni-Cu sont l'alliage est le plus couramment utilisé dans des applications électriques et électroniques, tels que les tubes pour circuits de refroidissement à bord des navires et les centrales électriques, divers produits de la mer y compris les vannes, pompes, raccords, équipements pour la construction navel[4].

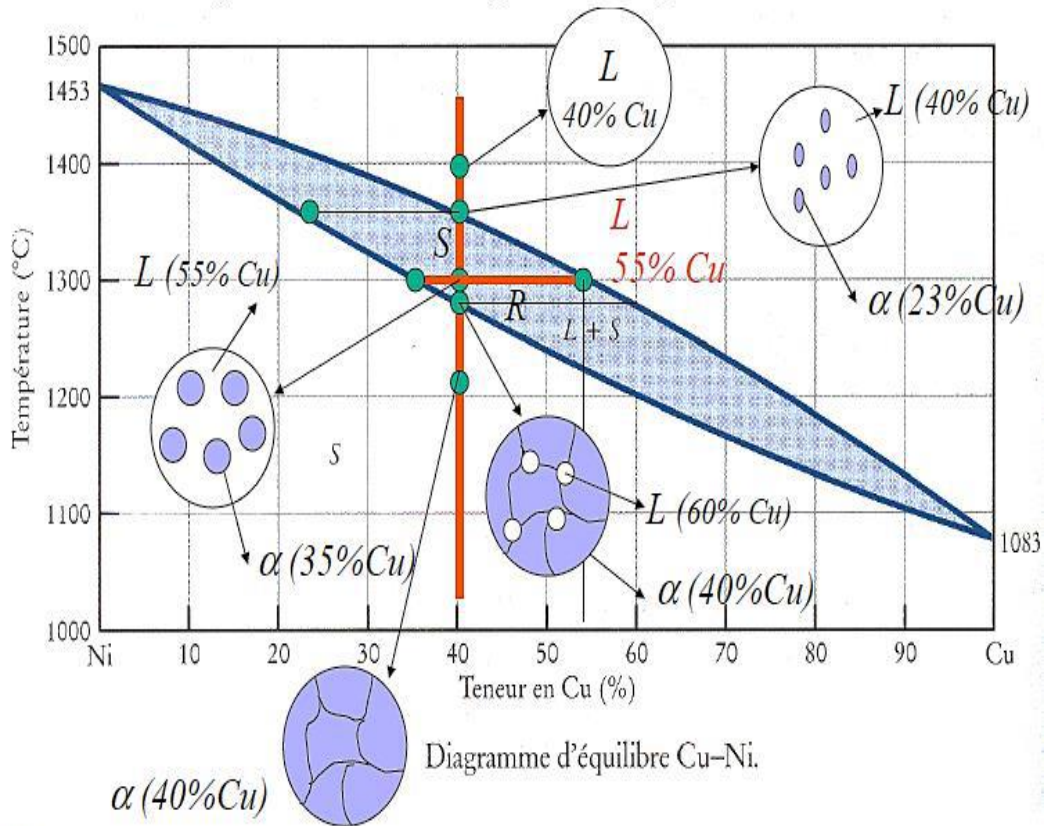
Le cuivre et le nickel sont deux éléments chimiques situés très proches l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleïev. Cette situation fait que les propriétés physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments. Quelques propriétés physiques du nickel et du cuivre sont présentées dans le *tableau II.1*

*Tableau II.1 : Propriétés des éléments purs*

	<b>Nickel</b>	<b>Cuivre</b>
<b>Symbole</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
<b>Structure cristalline</b>	<b>CFC</b>	<b>CFC</b>
<b>Paramètre cristalline (nm)</b>	<b>0,0352</b>	<b>0,0366</b>
<b>Numéro atomique (Z)</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
<b>Rayon métallique (nm)</b>	<b>0,124</b>	<b>0,157</b>
<b>Masse volumique</b>	<b>8.902</b>	<b>8.96</b>
<b>Limite d'élasticité</b>	<b>45-48</b>	<b>150-60</b>
<b>Etat magnétique</b>	<b>Ferromagnétique</b>	<b>Diamagnétique</b>

Thermiquement l'alliage Ni-Cu est stable. Le diagramme de phase d'alliage est très simple (*figure II.1*). Il présente une miscibilité totale en toute proportion. Sur le diagramme, la courbe de refroidissement du cuivre à 1082°C et celle du nickel à 1453°C.

Entre ces deux extrêmes, les alliages à différentes concentrations présentent un intervalle de solidification non isotherme. De 0 %wt à 100 %wt de nickel, les point d'inflation supérieure qui correspondent au début de solidification forment une courbe appelée liquides, les points d'inflexion inférieure qui correspondent à la solidification totale forment une courbe appelée solidus [5].

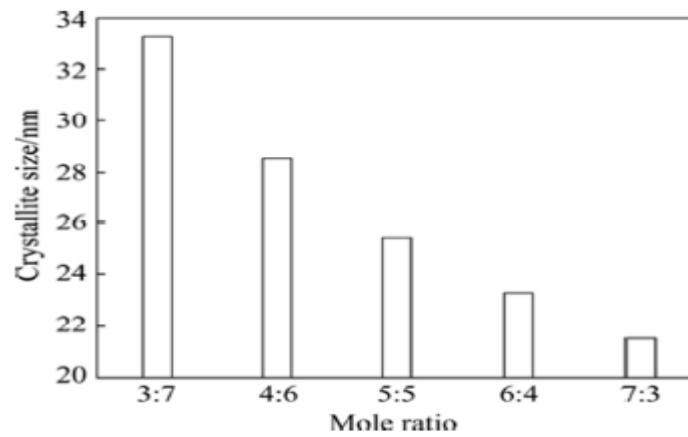


**Figure II.1 : Diagramme d'équilibre Ni-Cu**

### II-2-2. Propriétés structurales

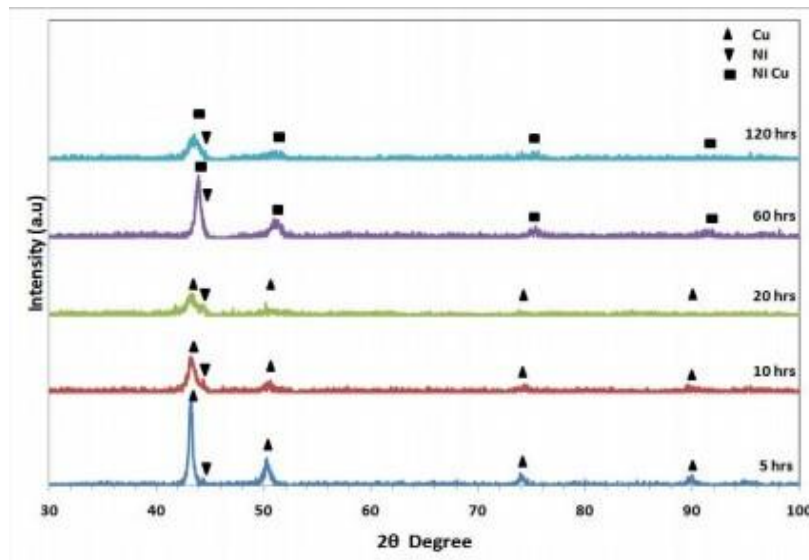
Les analyses structurales par diffraction des rayons x montrent la formation d'une phase prédominante correspondant d'une solution solide contenu de structure cubique à face centré. Les nanoparticules Cu-Ni a été élaboré par combinaison induit par micro-onde [6]. Les spectres de diffraction de rayons X ont montré l'existence des pics (111), (200) et (220) indiquent à la formation d'une solution solide. Ces auteurs ont attribué le changement de la position et la diminution de l'intensité des pics à l'augmentation de la teneur du Ni. Ainsi, la taille des grains calculer par la loi de Scherrer diminue de

33,25nm à 22,56 nm dans les alliages  $\text{Cu}_3\text{Ni}_7$  et  $\text{Cu}_7\text{Ni}_3$  respectivement. La **figure II.2** montre la diminution de la taille des grains avec l'évolution du rapport molaire Cu/Ni



**Figure I.2 :** Evolution de la taille des grains en fonction du rapport Cu/Ni [6].

Le mélange des poudres Ni-Cu a été élaboré par broyage mécanique pour les temps de 5, 10, 20, 60 et 120h. La rotation des jarres appliqués est de l'ordre de 300tr/min. La **figure II-3** présente l'analyse par diffraction de rayons X des poudres broyées. Ils ont observé la formation d'une solution solide après 60h. Au-delà 120 h de broyage un affinement important de la taille des grains a été observé [7].



**Figure II-3 :** Diffractogrammes des poudres Ni, Cu non moulues et broyées pendant quelques temps du broyage [7]

Le mélange de poudre  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  a été élaboré par broyage mécanique dans un broyeur planétaire, les rotations des jarres sont de 300tr/min. Les résultats obtenus par

DRX relèvent qu'après 30h de broyage la disparition des pics du nickel indique la formation d'une solution solide Cu (Ni) [8]. Toutefois, l'augmentation de l'intensité du courant dans les couches Cu-Ni élaborées par électrodéposition conduit à la diminution de la taille des grains [9]. *Le tableau II-2* montre que la taille des cristallites dans ces films varie entre 15 et 46nm. Une légère diminution des paramètres de maille avec la réduction de taille des grains a été obtenue.

*Tableaux II-2 : Taille des grains et paramètre des films Cu-Ni dans les conditions de dépôt sous vide à 400°C pendant 1h [9].*

Densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	Dépôts	Taille de grain (nm)	Paramètre de maille (nm)
2.5	Cu <sub>0.98</sub> Ni <sub>0.02</sub>	46	3.623
5.0	Cu <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub>	35	3.602
7.5	Cu <sub>0.89</sub> Ni <sub>0.11</sub>	28	3.597
10	Cu <sub>0.77</sub> Ni <sub>0.23</sub>	19	3.583
15	Cu <sub>0.56</sub> Ni <sub>0.44</sub>	17	3.562
20	Cu <sub>0.38</sub> Ni <sub>0.62</sub>	15	3.541

Le *tableau II.3* résume le paramètre structural et microstructuraux des mélanges des nano-poudres Cu-Ni-Co-Fe broyés pendant 30 h. D'après les résultats obtenus, il est clair que l'augmentation du pourcentage du cuivre conduit à l'augmentation du paramètre cristallin tandis que le surplus du nickel résulte en une augmentation importante du taux de distorsion du réseau cubique à face centré.

**Tableau II-3 : Paramètres microstructuraux du Cu dans les alliages Cu-Ni-Co-Fe [10]**

<b>Alliages</b>	<b>L (nm)</b>	<b>a (nm)</b>	<b><math>\Delta a</math> (<math>10^{-3}</math>)</b>
<b>Cu<sub>35</sub>-Ni<sub>25</sub>-Co<sub>20</sub>-Fe<sub>20</sub></b>	9,28	0,35843	14.50
<b>Cu<sub>50</sub>-Ni<sub>20</sub>-Co<sub>15</sub>-Fe<sub>15</sub></b>	11,7	0,359645	12.34
<b>Cu<sub>60</sub>-Ni<sub>15</sub>-Co<sub>12,5</sub>-Fe<sub>12,5</sub></b>	10,5	0,360593	11.39

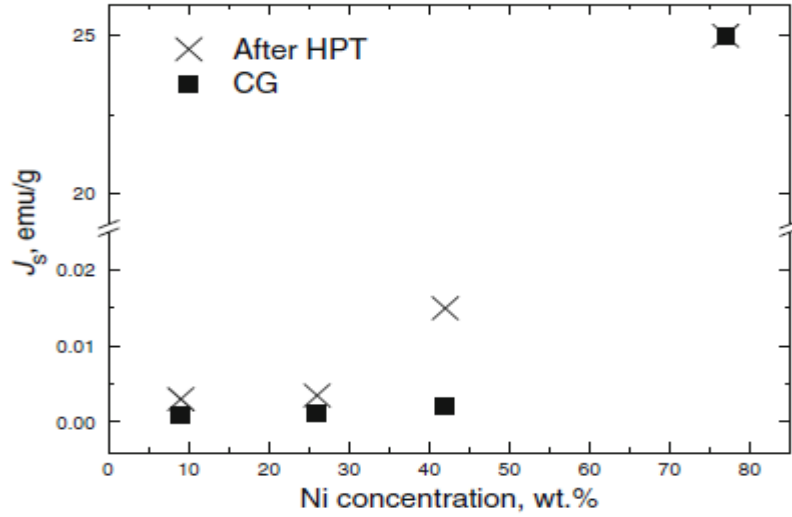
### **II-2-3. Propriétés magnétiques**

Les propriétés magnétiques de l'alliage Ni-Cu dépendent fortement à l'état structural, les méthodes d'élaboration et de la composition chimique. En effet, dans les alliages pauvres en cuivre, un état ferromagnétique peut être formé. Tandis que, les alliages riches en cuivre présentent un diamagnétique. L'augmentation de la teneur en cuivre entraîne une diminution importante de l'aimantation à saturation [11]. Les couches nanométriques Ni-(0,38-0,89)-Cu ont été élaborés par électrodéposition à différents densité du courant. Les résultats obtenus par magnétomètre à échantillon vibrant montre que tous les composés présentent un ferromagnétique, sauf le composé Ni<sub>0.11</sub>Cu<sub>0.89</sub> qui élaboré à densité de courant de 7,5 (A/dm<sup>2</sup>) présente un diamagnétique. Ceci peut attribuer à la diminution de la teneur en nickel [9].

Mondal et al ont étudié l'effet de la température de broyage sur les propriétés magnétiques des poudres 50Cu-50Ni (wt. %). Ils ont observés une diminution progressive de l'aimantation à saturation avec l'augmentation de la température du broyage. En effet, les valeurs de l'ordre de 6,18 uem/g et 4,2 uem/g ont été obtenus pour les températures 550°C et 650°C respectivement. La formation d'un alliage non magnétique peut être liée à la formation d'une solution solide Ni(Cu) riche en cuivre avec l'augmentation de la température de broyage [8].

Le traitement thermique des rubans Cu<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> à 835°C pendant 60 min résulte en une augmentation importante de l'aimantation à saturation (~ 72,00 emu/g) par rapport aux mêmes rubans non traité thermiquement (~ 55,5 emu/g)[12].

La **figure II.4** révèle l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en nickel dans l'alliage Cu-Ni, avant et après une déformation de torsion à haute pression (HPT). On peut observer un comportement ferromagnétique dans les alliages contenant une teneur élevée du nickel. Donc, une transition magnétique est formée lorsque la teneur en Ni saute de 9 à 77 wt.% [13].



**Figure II-4** : Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration du Ni [13].

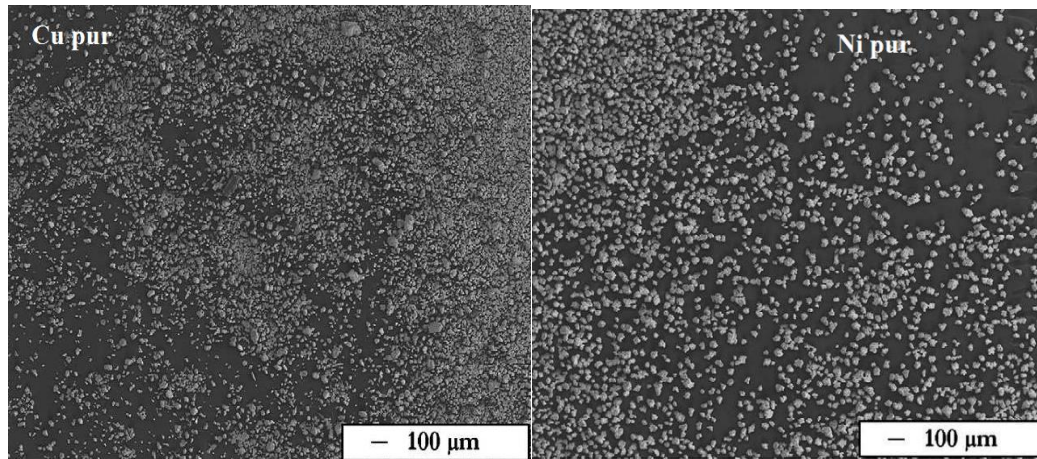
Différentes valeurs de l'aimantation à saturation ont été obtenues pour les alliages Ni-Cu. Le **tableau II.4** résume quelques paramètres magnétiques dans les alliages à base de Ni-Cu

**Tableau II.4** : Valeurs de paramètres magnétiques dans quelque alliage à base de Ni-Cu

Alliage (% massique)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	référence
$Cu_{50}Ni_{25}Fe_{25}$	42	8,38	136,36	[8]
$Cu_{60}Ni_{20}Fe_{10}Co_{10}$	55.2	5.5	594.1	[12]
$Cu_{1-x}Ni_x$ (60-70)	50 uem/g	/	/	[15]

### **II.2.4. Propriétés morphologiques**

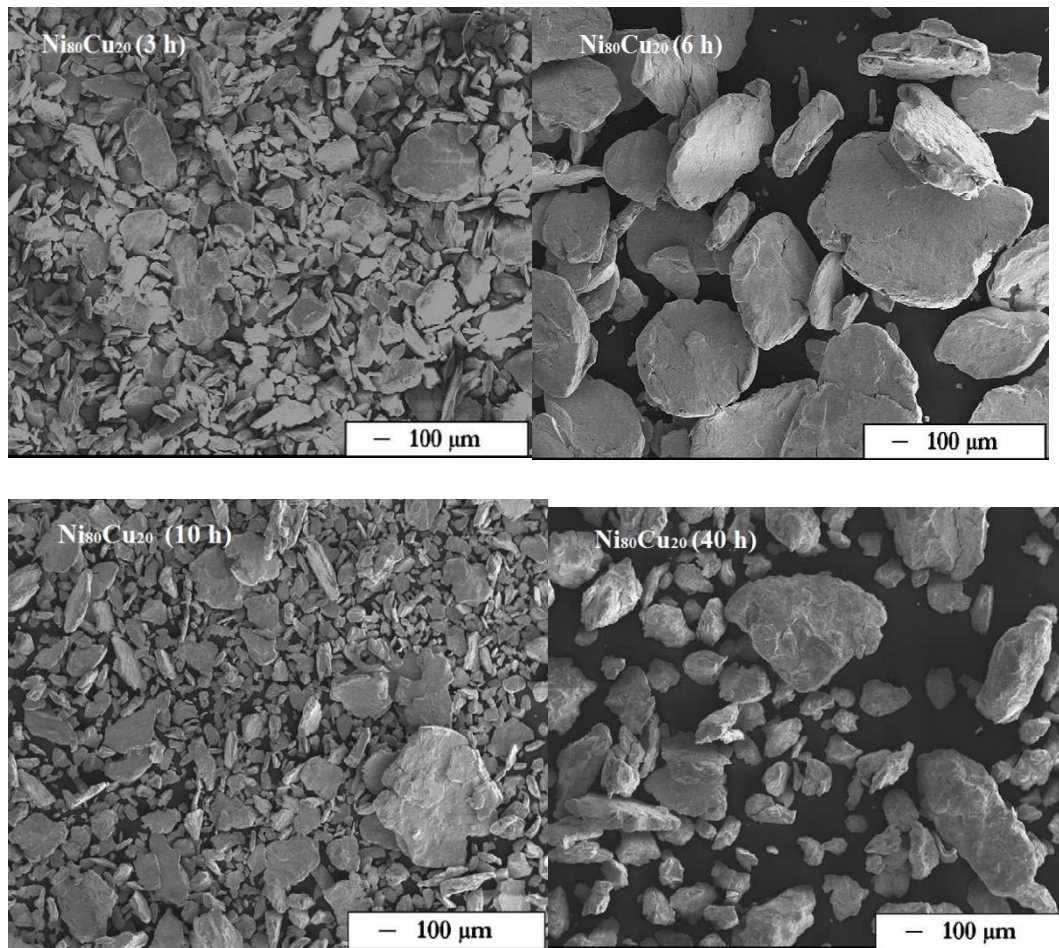
La morphologie des poudres pures du nickel et du cuivre est donnée par les micrographies des *figures III.5*[16] obtenues par MEB. La figure montre que les particules des poudres présentent sous forme sphérique dont la taille est de l'ordre de 10 $\mu$ m.



*Figure II-5 : Morphologie des poudres de Ni et de Cu observée par microscopie électronique à balayage*[16].

Le broyage mécanique des poudres Ni<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub> conduit à un échange de la morphologie des poudres de base *figure II.6*. En effet, Les observation de la microscopie électronique du mélange obtenu après 3 h et 6h de broyage montrent que les particules prennent une forme irrégulière. Cette morphologie attribuée aux effets répétés de fractures et de soudages. Cependant, la formation des gros agrégats de diamètre de ~ 1-3 mm pour le mélange broyé jusqu'à 6 h peut lier à la compétition entre ces deux phénomènes [16].

Le broyage mécanique jusqu'à 10 h conduit à la diminution de la taille des particules. La structure de ces poudres apparait plus homogène attribuable à l'affinement de la taille des grains. Le broyage contenu de la poudre après 10 h permet de produire une structure plus lisse et dense. La forme et la taille fine des particules de la poudre broyée après 40 h de broyage correspondent à un état stationnaire du processus de broyage caractérisé par un équilibre entre la fracture et le soudage.



*Figure II-6: Morphologie du mélange  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  obtenu par broyage mécanique [16].*

## ***References***

- [1] Steen, W.M., Mazumder, J. Laser Material Processing, 4th ed. Springer 2010.
- [2] POPA Florin, thèse Doctorat Université Joseph Fourier, Grenoble (2008).
- [3] Ross, J.R., Celis J.P, Buelens C., Goris D, Proc. Metall. 3 (1984) 177.
- [4] K. Otsuka, X. Ren, « Physical Metallurgy of Ti-Ni Based Shape Memory Alloys », Progress in Materials Science, (2005).
- [5] Camus. Cerines.fr.
- [6] J. ARUL MARY, A. MANIKANDAN, L. JOHN KENNEDY, M. BOUOUDINA, R. SUNDARAM, J. JUDITH VIJAYA « Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24(2014) 1467–1473 »
- [7] ImanFarahbakhsh, AlirezaZakeri, PalavesamuthuManikandan, Kazuyuki Hokamoto. Applied Surface Science 257 (2011) 2830–2837.
- [8] Mondal B.N., Basumallick A., Chattopadhyay P.P. J. Magn. Magn. Mat 309 (2007) 290–294.
- [9] Baskaran, I., Sankara Narayanan T.S.N., Stephen A (2006). Materials Letters 60 (2006) 1990.
- [10] B. N. Mondal, A. Basumallick, D. N. Nath, P. P. Chattopadhyay, Materials Chemistry and Physics 116 (2009).
- [11] Kubinski D.J., Holloway H., J. Appl. Phys. 77 (6) (1995) 2508].
- [12] Dong-Qin Ma , Zi-Hui Ge , Yun-Fe Cao , He-Wei Ding , Yan-Fei Jiang, Ji-Bing Sun. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 530 (2021) 167949.
- [13] B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin, E. Rabkin , D. Goll , G. Schütz , B. Baretzky, R. Z. Valiev ‘J. Mater Sci (2012) 47:360–367’

## **CHAPITRE II : Généralités sur le système Ni-Cu**

[15] Irena Ban, Janja Stergar, Miha Drofenik, Gregor Ferik, Darko Makovec ; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2254–2258

[16] Laurence Durivault, Oleg Brylev, David Reyter, Mathieu Sarrazin, Daniel Bélanger, Lionel Roué, Journal of Alloys and Compounds 432 (2007) 323-332.

## CHAPITRE III

### *Analyses structurales et microstructurales*

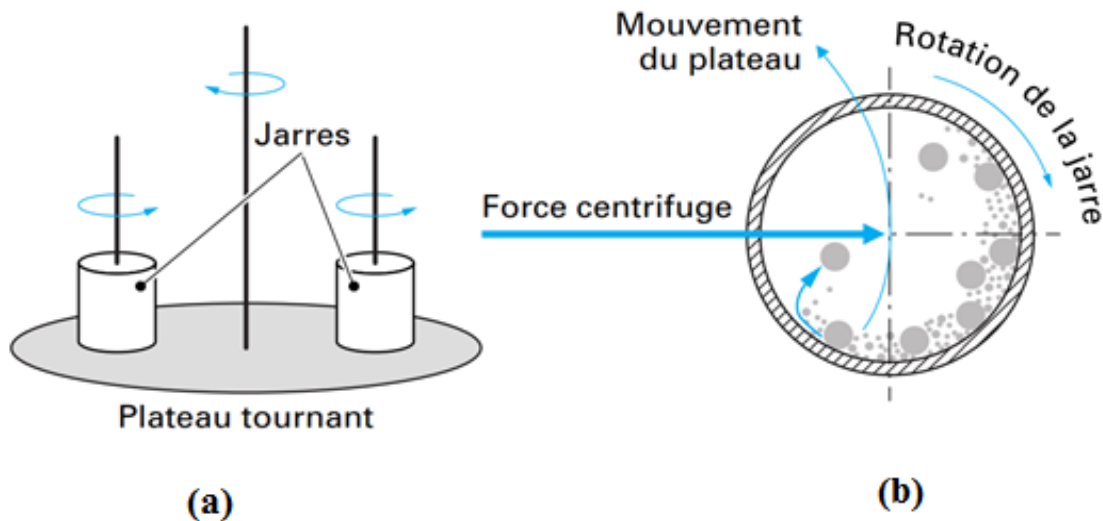
---

*Dans ce chapitre nous présentons les conditions d'élaboration et les résultats de la caractérisation du mélange de poudres  $Ni_{50}Cu_{50}$  préparé par broyage mécanique haute énergie. Le mécanisme de formation de l'alliage sera discuté à travers la variation des paramètres structuraux et microstructuraux.*

---

### III.1 Conduction d'élaboration

Le mélange de poudre Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> a été élaboré à partir de poudre élémentaire de nickel, Ni (pureté 99,8) et de cuivre, Cu (pureté 99,9) par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire type Retsch PM 400/2. Ce broyeur est constitué de deux jarres fixées sur un plateau et tournent en sens inverse (*figure III.1*). Le broyage a été fait à température ambiante avec un rapport massique bille/poudre de 10:1 et une vitesse de rotation des jarres de 300 trs/min. le mélange de poudre a été broyé pendant 30 min avec un temps d'arrêt de 15 min. pour limiter l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres.



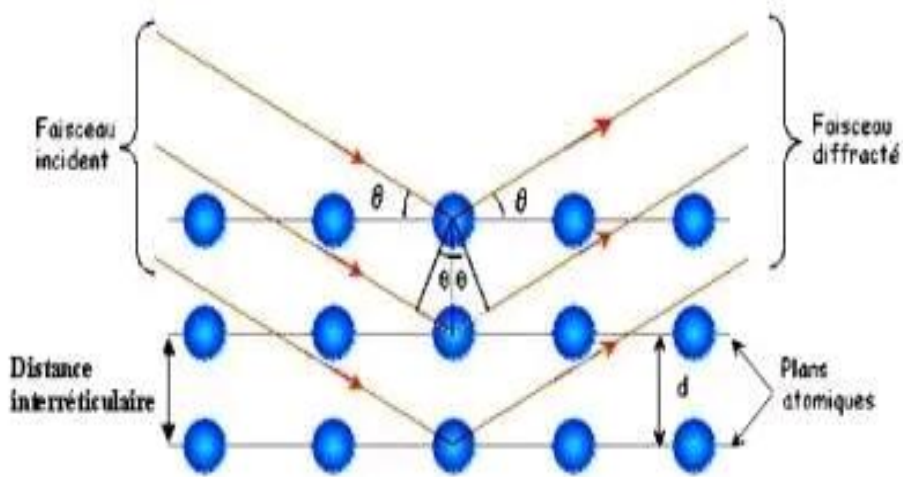
*figure III.1 : Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire*

### III.2 Caractérisation par diffraction de rayons X

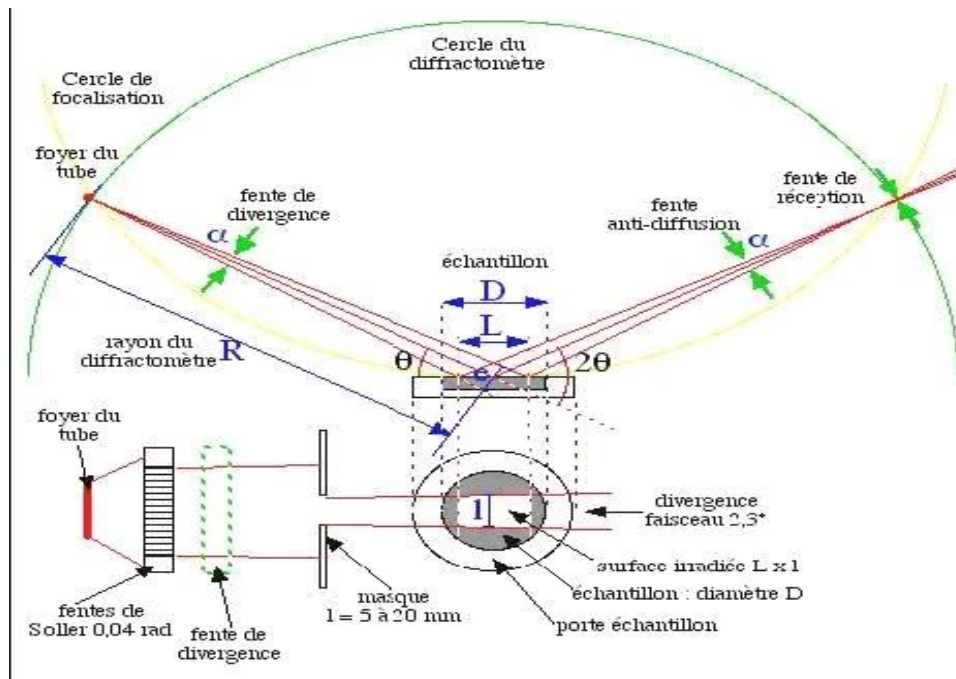
La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour l'identification et la caractérisation structurales des poudres obtenues par broyage haute énergie. Cette technique de caractérisation est simple, facile et non destructif. Nous avons utilisé cette technique pour contrôler la nature de poudres broyées et suivre l'évolution du paramètre cristallin et de la taille des grains en fonction du temps de broyage. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker Advance D8 en utilisant la radiation CuK<sub>α</sub> de longueur d'onde  $\lambda = 0,154056$  nm.

**III.2.1 principe de diffraction de rayons x**

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction élastique d'une onde plane de rayons X (RX) avec la matière cristallisée. La technique consiste donc à envoyer un rayonnement X sur la surface de l'échantillon suivant une direction connue et la récolter les rayonnements diffractés (*figure III.2*), (*figure III.3*).

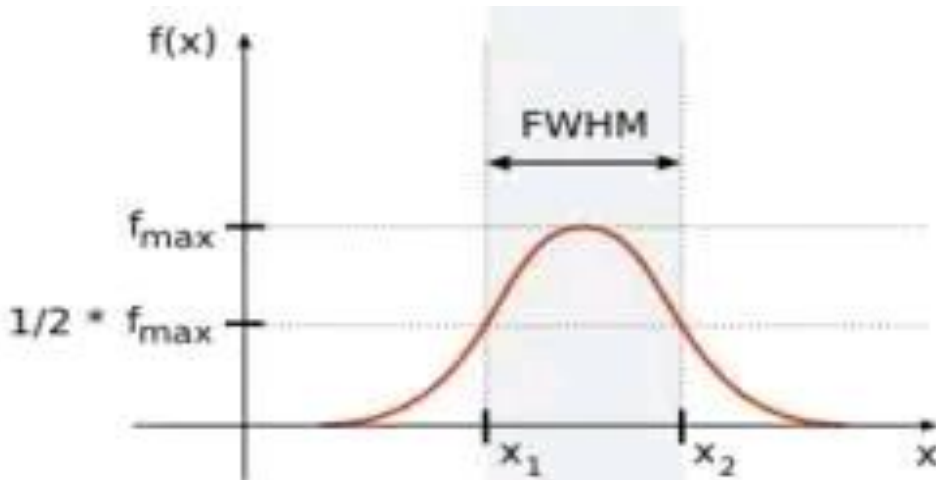


*Figure III-2 : Principe de diffraction de rayons X.*



*Figure III-3 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre restant des rayons X.*





**Figure III-4 :** Schéma d'estimation de la largeur à mi-hauteur (FWHM).

▪ **Calculer le paramètre cristallin**

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plans, d , dans l'espace réciproque. Ces plans parallèles sont indexés par trois coordonnées (h, k, l) dans l'espace défini par les axes cristallographiques. La distance interréticulaire, d<sub>hkl</sub>, s'écrit selon l'équation suivante de structure cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots \dots \text{III.3}$$

Telle que :

h, k, l sont les indices de Miller des domaines diffractant

λ=0.154056nm : la longueur d'onde du faisceau diffractant.

a : paramètre de maille (nm),

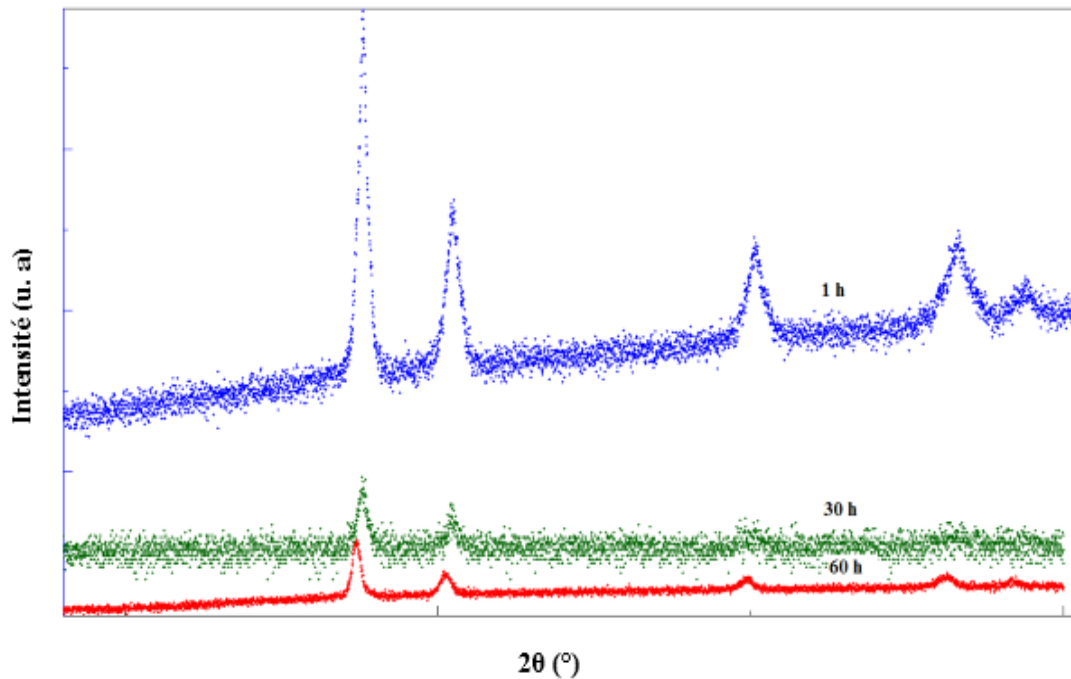
Le paramètre de maille dans un système cubique est estimé suivant la relation **III.4**

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots \dots \dots \text{III.4}$$

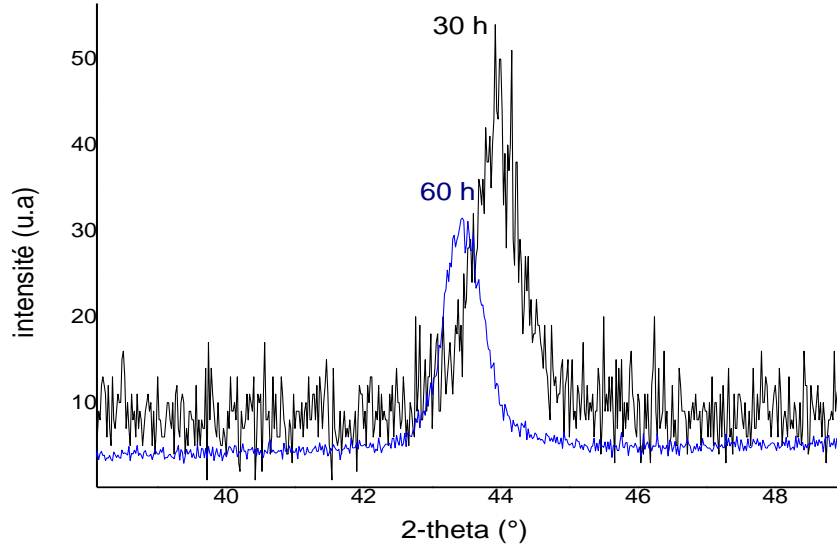
**III.3 Résultats et interprétation**

Les diffractogrammes de rayons X des mélanges broyés Ni<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> ont été analysés à l'aide du programme Origin 9.0. Le programme permet de contrôler les paramètres

structuraux et microstructuraux du mélange (paramètres de maille, taille des cristallites, taux de micro-contrainte). La superposition des diffractogrammes des poudres Ni-Cu broyées (0 h, 30 h et 60 h) sont représentés dans la *figure III.5*. Il est observé une diminution importante de l'intensité des pics de diffraction en fonction du temps du broyage. Les mélanges des poudres broyées pendant 30 h et 60 h présentent des pics de diffraction assez larges liée à la diminution de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique. Ce comportement a été largement observé dans les poudres élaborées par broyage mécanique haute-énergie. De plus, la superposition des pics montre un élargissement accompagné d'un léger décalage des pics vers les petits angles (voir *figure III.6*). Ceci peut être lié à l'augmentation de la distance interatomique lorsque le temps du broyage augmente et/ou à la distorsion des structures cristallines suite au remplacement des atomes de Ni par ceux du cuivre. Il existe une corrélation entre le déplacement de raies de diffractogramme vers les faibles angles et la présence des contraintes de premier ordre. En effet, ils ont montré que l'augmentation du taux de la contrainte résulte en un décalage des pics de Bragg vers le petit angle[1].

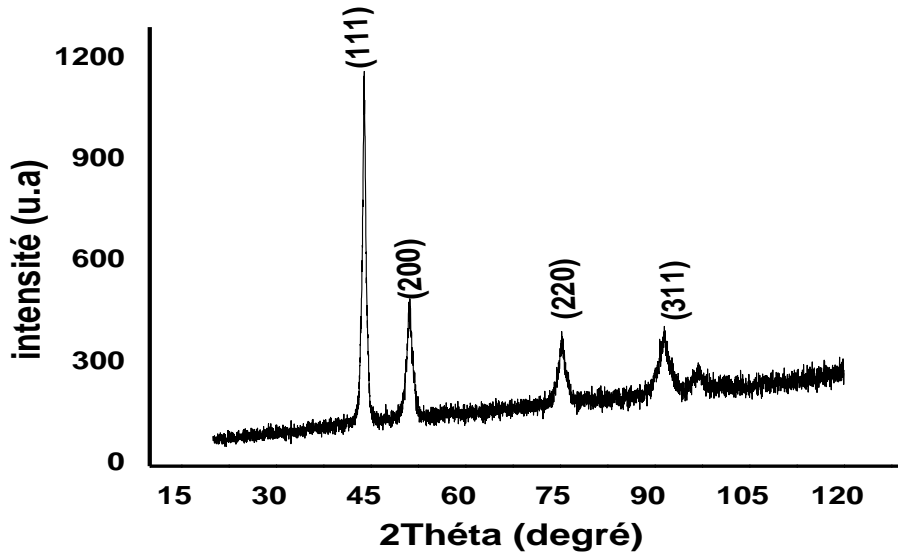


*Figure III-5 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> en fonction du temps de broyage*

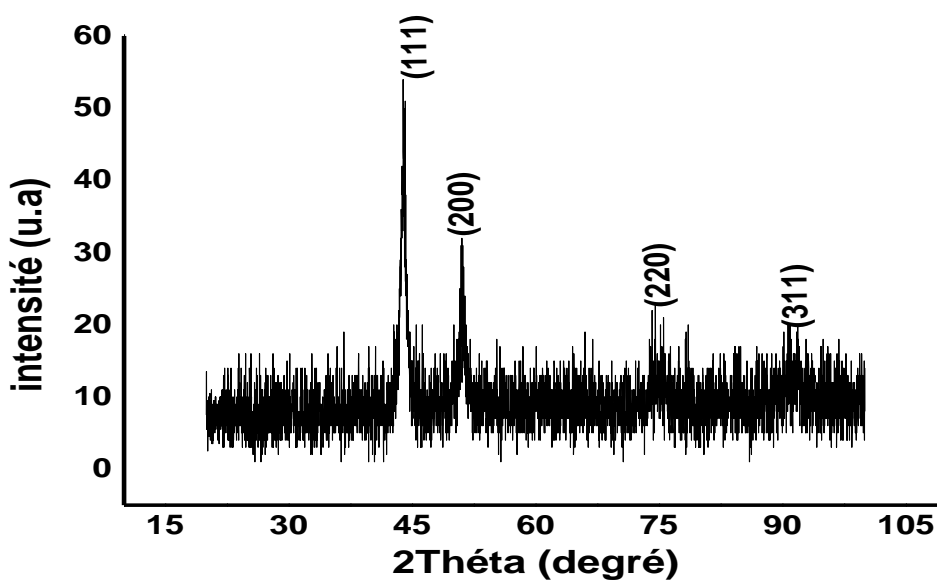


**Figure III.6 :** Illustration du décalage du pic le plus intense

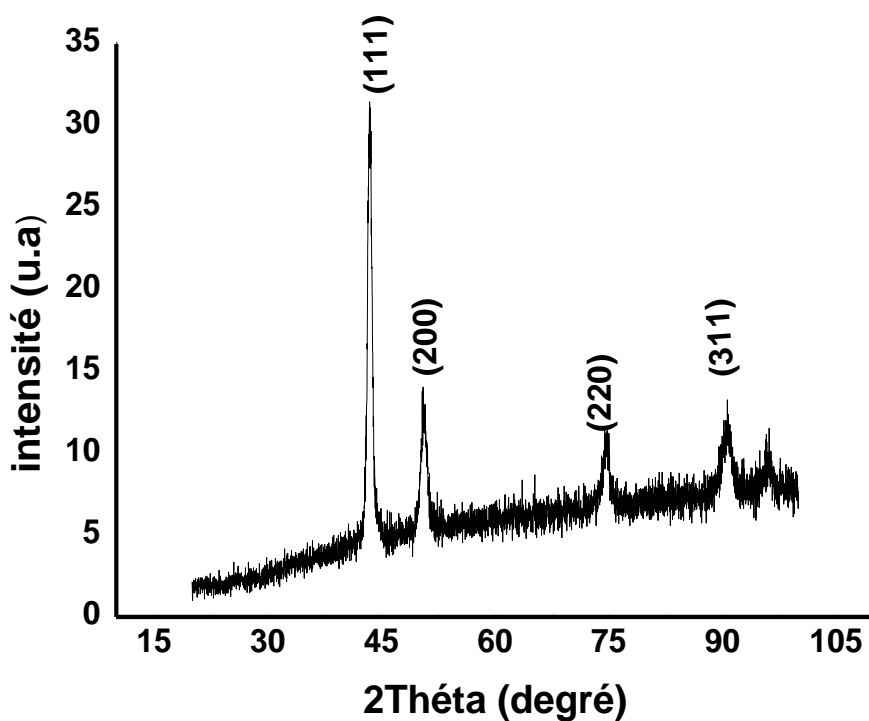
Les **figure III.7**, **figure III.8** et **figure III.9** montrent les diffractogrammes de rayons X des mélanges des poudres broyés pendant 1h, 30h et 60h.



**Figure III. 7 :** Diffractogramme des rayons x de mélange  $Ni_{50}Cu_{50}$  broyé pendant 1 h.



*Figure III. 8 :Diffractogramme des rayons x de mélange  $Ni_{50}Cu_{50}$  broyé pendant 30 h.*



*Figure III. 9 :Diffractogramme des rayons x de mélange  $Ni_{50}Cu_{50}$  broyé pendant 60 h.*

Les diffractogrammes révèlent la présence du pic (111), (200) et (220) du nickel. Les pics formés sont en accord avec les résultats théoriques présentés dans la fiche

### CHAPITRE III : Analyses structurales et microstructurales

JCPDS(*figure III.10*). Cette résultat confirme la formation d'une solution solide de cuivre dans le réseau cristallin du nickel Ni(Cu).

```
Nickel
Wyckoff R W G
Crystal Structures 1 (1963) 7-83
Second edition. Interscience Publishers, New York, New York
cubic closest packed, ccp, structure
_database_code_amcsd 0011153

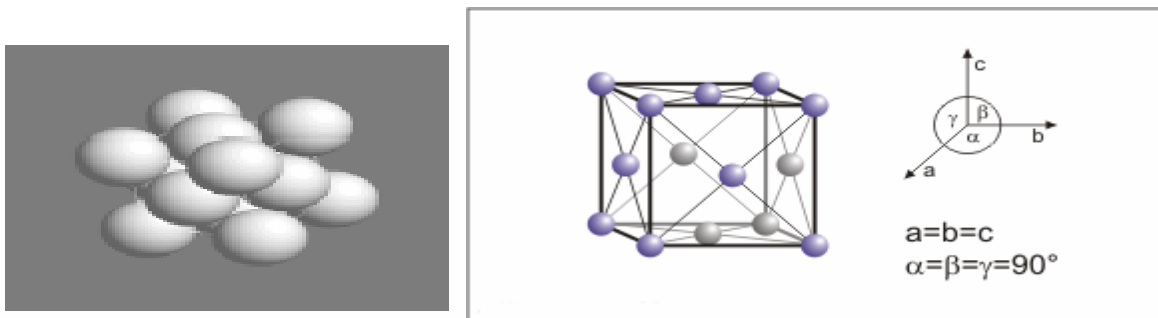
CELL PARAMETERS: 3.5239 3.5239 3.5239 90.000 90.000 90.000
SPACE GROUP: Fm3m
X-RAY WAVELENGTH: 1.541838
Cell Volume: 43.758
Density (g/cm3): 8.908
MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 294.2589185
RIR: 10.756
RIR based on corundum from Acta Crystallographica A38 (1982) 733-739
```

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity
44.53	100.00	2.0345	1	1	1	8
51.89	45.24	1.7619	2	0	0	6
76.45	23.00	1.2459	2	2	0	12

=====  
XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs  
For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

*Figure III.10 : FICHE ICPDS du nickel*

Lorsque le Ni est allié, avec le Fe, Cr, Cu, Mo et P il forme une solution solide substitutionnelle avec le réseau FCC (*figure III.11*). En générale, le surplus de ces éléments dans la maille du Ni conduit à la formation des phases intermétallique, sauf dans l'alliage Ni-Cu où la coexistence d'une seule phase qui correspondant d'une solution solide peut lier à la réaction entre le Cu et le Ni qui mène à la formation d'une solution solide contenu de type  $\alpha$ -Ni (Cu).



*Figure III.11 : Structure de la solution solide cubique à face centré*

Les études réalisées par diffraction des rayons X sur les poudres Cu-Ni obtenues à différents temps du broyage ont montré qu'après 60 h de broyage, le Ni se dissout complètement dans la matrice du cuivre. L'absence des pics caractéristiques du Cu indique

la formation d'une solution solide monophasé de Cu (Ni) [2]. Des résultats similaires ont été obtenus dans le mélange Cu<sub>50</sub>Fe<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub> broyé pendant 20 h [3]. L'augmentation du pourcentage du cuivre conduit à l'augmentation du paramètre cristallin [4].

### III. 4. Paramètres structuraux :

#### III.4.1 Détermination des distances inter-réticulaire(d)

La distance inter-réticulaire du mélange Ni-Cu a été déterminée par la formule du Bragg. Le **tableau III.1** résume les valeurs trouvées. La comparaison des positions des pics avec ceux du nickel pur (fiche ICPDS) montre les résultats indiqués précédents. En effet, Le décalage

*Tableau III-1 : Résultats expérimentaux de l'intensité, 2θ et de la distance inter-réticulaire comparé par la fiche ICPDS.*

Temps (heurs)	hkl	Intensité (μ.a)	2 Thêta (degré)	Fiche ICPDS		d <sub>hkl</sub>
				Intensité (μ.a)	2 Thêta (degré)	
<b>1</b>	111	1140,89	43,93	100	44,45	<b>0,205</b>
	200	349,29	51 ,46	45,24	51,89	<b>0,177</b>
	220	218,36	75,44	23,00	76,75	<b>0,125</b>
<b>30</b>	111	50,44	44,05	100	44,45	<b>0,207</b>
	200	23,64	51,15	45,24	51,89	<b>0,180</b>
	220	12,32	75,02	23,00	76,75	<b>0,127</b>
<b>60</b>	111	30,96	43 ,52	100	44,45	<b>0,205</b>
	200	10,38	50,48	45,24	51,89	<b>0,178</b>
	220	6,96	74,52	23,00	76,75	<b>0,126</b>

des pics vers les faibles angles montre la formation de la solution solide type Ni(Cu) qui est due à la dissolution du cuivre dans la matrice du nickel suite à la distorsion de la maille du Ni.

Après 20h de broyage le poudre  $Cu_{1-x} Ni_x$ , *ban et al* ont observé une augmentation progressive de la distance inter-réticulaire du pic (111) en fonction du pourcentage atomique du cuivre. Ces auteurs ont attribué ce comportement au mécanisme de diffusion entre le Cu et le Ni [5].

### III.4.2 Détermination du paramètre cristallin

Le **tableau III-2**, montre les valeurs des paramètres cristallins,  $a$ , de poudre Ni-Cu obtenues pendant 1h, 30h et 60h. Ces valeurs ont été déterminées suivant la **formule III-4**.

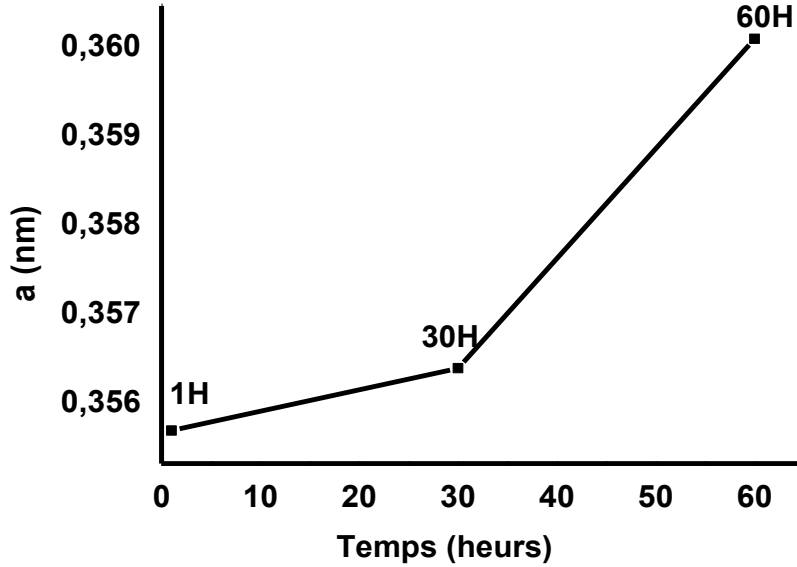
D'après les tableaux, on remarque que les valeurs obtenues sont très proches que celle du nickel pur. Pour les poudres obtenues pendant 1 h et 30 h, la faible augmentation du paramètre cristallin peut attribuer à la diffusion du Cu dans le Ni (**figure III.12**). Le paramètre cristallin des films d'alliages Cu-Ni diminue avec l'augmentation de la teneur de Ni [6].

**Tableau III-2** : Paramètres cristallins de poudre obtenue après 1h, 30h et 60h.

TEMPS (heurs)	(hkl)	a (nm)	$a_0$ (nm)
1 H	111	0.3558	0.3523
30 H	111	0.3565	0.3523
60 H	111	0.3602	0.3523

L'augmentation du paramètre cristallin avec le temps du broyage dépend de la variation des distances interatomiques dues aux contraintes internes et autres défauts introduits suite aux phénomènes répétés de fracture et de soudage des particules de poudre durant le broyage mécanique. Au-delà de 60 h de broyage, l'augmentation du paramètre  $a$  jusqu'à 0,3602 nm

peut être expliquée par l'enrichissement en cuivre du réseau cristallin du nickel où les atomes de Cu occupent des sites substitutionnels



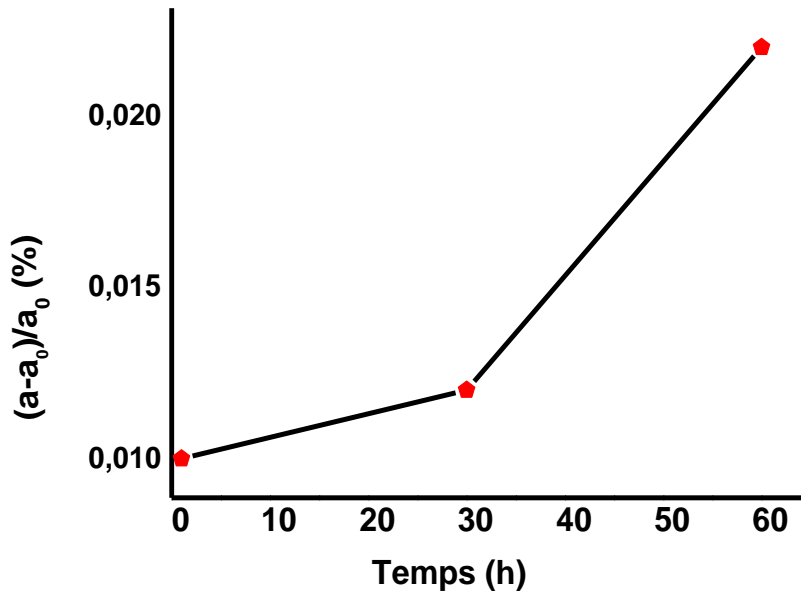
**Figure III-12 :** Evolution du paramètre de maille du mélange Ni<sub>50</sub>-Cu<sub>50</sub> en fonction de temps du broyage.

La déviation relative du réseau cristallin par expansion ou contraction de la maille peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0} \dots \dots \dots III. 5$$

Où *a* est le paramètre cristallin après un certain temps de broyage et *a*<sub>0</sub> est celui d'un cristal parfait obtenu à partir des fiches ICSD.

L'évolution de la déviation relative en fonction du temps de broyage (**figure III-13**) révèle une augmentation de 0,01 à 0,022 L'expansion du paramètre cristallin peut être liée à la diminution de la taille des grains suite à la déformation plastique au cours le broyage. Donc, plus la taille des grains est petite, plus la distorsion du réseau cristallin est significative. Les défauts cristallins et l'augmentation du nombre de joint de grain peuvent induire des distorsions du réseau cristallin. La distorsion sera plus élevée dans les cristallites nanométriques.



*Figure III-13 : Evolution de la déviation relative du mélange Ni-Cu en fonction de temps du broyage.*

### **III.5 Paramètres microstructuraux :**

#### **III.5.1 Détermination de la Taille de grain**

La largeur à mi-hauteur a été appliquée pour déterminer la taille des grains dans la formule de Scherer (*formule III-2*).

On remarque que la taille moyenne des grains décroît de 16,6 7 à 4,19 pour les temps du broyage 1h et 60 h (*tableau III-5*). Un comportement analogue a été observé dans les alliages obtenus par mécano-synthèse. *Farahbakhsh et al* ont observé une diminution de la taille des grains après 20 h de broyage [2].

**Tableau III-3** :taille de grain obtenue après 1h, 30h et 60h.

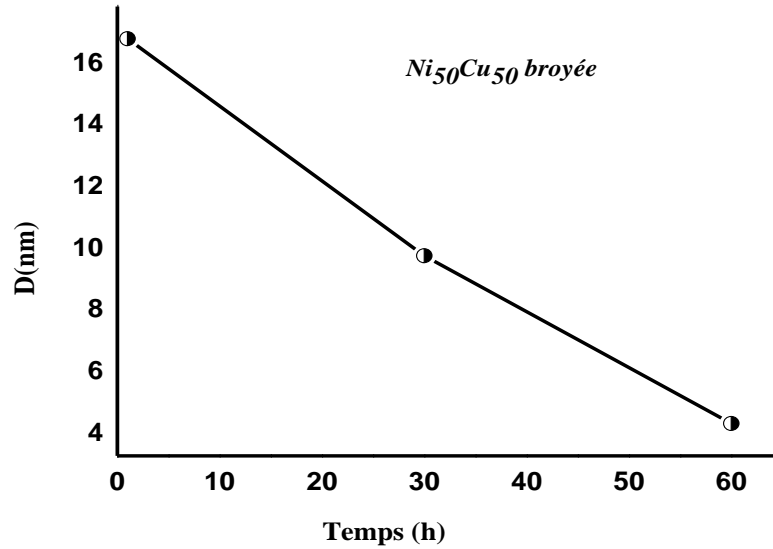
TEMPS (heurs)	hkl	D (nm)	D moy (nm)
<b>1 H</b>	<b>111</b>	15.60	<b>16.67</b>
	<b>200</b>	16.12	
	<b>220</b>	18.29	
<b>30 H</b>	<b>111</b>	8.67	<b>9.63</b>
	<b>200</b>	9.83	
	<b>220</b>	10.39	
<b>60 H</b>	<b>111</b>	3.94	<b>4.19</b>
	<b>200</b>	4.04	
	<b>220</b>	4.60	

**Tableau III-4** : Largeur mi-hauteur du mélange Cu-Ni en fonction de temps de broyage

Temps (h)	$\beta$ (Rad)
<b>1</b>	0,009
<b>30</b>	0,018
<b>60</b>	0,037

La diminution de la taille des grains en fonction du temps durant le broyage mécanique peut être expliquée par la présence d'une forte densité de défaut à cause de la déformation

plastique importante et les phénomènes répétés de fractures et de soudage, les tailles des cristallites sont réduites considérablement comme illustré dans *figure III.14*.



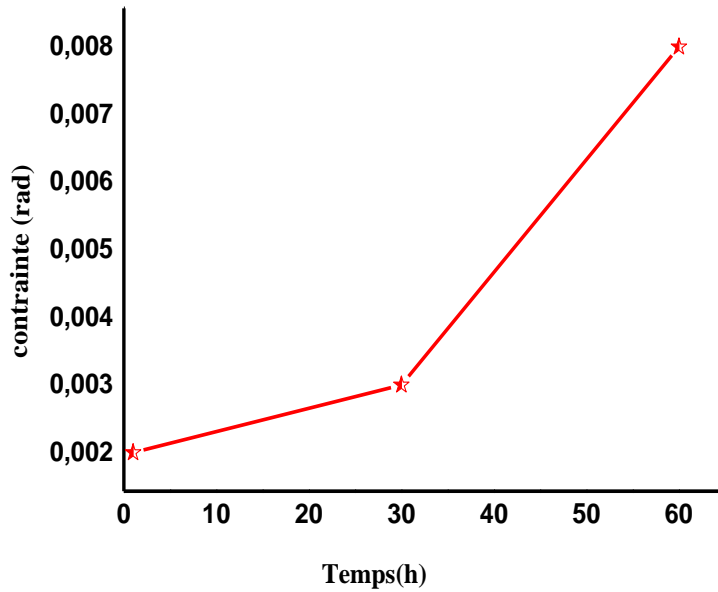
*Figure III-14 : Evolution des tailles moyennes des grains en fonction de temps de broyage.*

### III.5.2 Détermination des contraintes

Les contraintes sont les force interne à la matière, si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline, elles vont faire varier les distances interarticulaire  $d$  et donc décaler la position des pics, si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc déduire l'état de contrainte de nos poudres. Le signe de ce paramètre indique la nature compressive (négative) ou bien extensive (positif) de la contrainte et avec une relation entre la taille moyenne.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots \dots \dots III.$$

Comme montre la *figure III.15* la contrainte augmente avec l'évolution du temps. Elle varie de façon inverse que la taille des grains.



*Figure III-15 : Evolution des contraintes du mélange Ni<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> on fonction du temps de broyage.*

### **III.6 Conclusion**

D'après l'analyse des résultats, on conclure les point suivante :

- Le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution solide Ni(Cu) dont la taille des grains varie à l'échelle nanométrique.
- L'évolution du temps de broyage résulte en une augmentation du paramètre cristallin et une diminution de la taille des grains.

## ***Références***

- [1] M. M. L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprauel, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, publication scientifiques et techniques, vol. 22, (1982).
- [2] Iman Farahbakhsh, Alireza Zakeri, Palavesamuthu Manikandan, Kazuyuki Hokamoto. Applied Surface Science 257 (2011) 2830–2837.
- [3] Mondal B.N., Basumallick A., Chattopadhyay P.P. J. Magn. Magn. Mat 309 (2007) 290–294.
- [4] B. N. Mondal, A. Basumallick, D. N. Nath, P. P. Chattopadhyay, Materials Chemistry and Physics 116 (2009).
- [5] Irena Ban, Janja Stergar, Miha Drofenik, Gregor Ferik, Darko Makovec ; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2254–2258
- [6] Baskaran. I, Sankara Narayanan T.S.N., Stephen A. Materials Letters 60 (2006) 1990.

## *Conclusion générale*

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur une étude expérimentale concernant des poudres Ni-Cu élaborées par broyage mécanique à haut énergie. Les caractérisations structurales et microstructurales des poudres ont été suivies par diffraction de rayons X en utilisant le logiciel Origin 9,0 pour tracer les diffractogrammes. Les résultats obtenus sur les poudres broyées à 1 h, 30 h et 60 h peuvent être résumés comme suit.

1. Les diffractogrammes de rayons X montrent l'existence des pics (111), (200) et (220) du nickel. La structure des dépôts est constituée d'une phase majoritaire correspondant à une solution solide de type  $\alpha$ -Ni(Cu).
2. Le décalage de pic le plus intense (111) vers les petits angles peut être lié à la présence des défauts et/ou à la diffusion des atomes du cuivre dans le réseau cristallin du nickel.
3. Le paramètre cristallin a été calculé à l'aide de la formule de Bragg. Les valeurs obtenues sont très proches de celle du nickel pur. L'augmentation du paramètre cristallin en fonction du temps de broyage montre la distorsion du réseau cristallin qui atteint une valeur de l'ordre de 0.022% dans la poudre obtenue à 60 h.
4. Les calculs expérimentaux de la taille des grains en utilisant la loi de Scherrer montrent la formation d'une structure nanométrique dont la taille de grains diminue de 16.67 nm à 4.19 nm avec l'augmentation du temps de broyage de 1 h à 60 h respectivement.
5. La contrainte calculée atteint une valeur de l'ordre de 0.008 dans la poudre obtenue pendant 60 h.