



**HAL**  
open science

# Élaboration de nanocomposites alumine-métal (Fe, Cr, Ni) par mécanosynthèse

Dominique Osso

► **To cite this version:**

Dominique Osso. Élaboration de nanocomposites alumine-métal (Fe, Cr, Ni) par mécanosynthèse. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995. Français. NNT : 1995INPL050N . tel-01776463

**HAL Id: tel-01776463**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776463v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

1360285 230

95 INFLUSON

Institut National Polytechnique de Lorraine

[M] 1995 OSSO, D.

THESE

**ELABORATION DE NANOCOMPOSITES ALUMINE-METAL  
(Fe,Cr,Ni) PAR MECANOSYNTHESE**

présentée à

**L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'I.N.P.L.**  
(Science et Génie des Matériaux)

par

**Dominique OSSO**

soutenue le 19 mai 1995 devant la commission d'examen

**JURY**

M. Jean BIGOT *président*  
M. Eric GAFFET *rapporteur*  
M. Paolo MATTEAZZI *rapporteur*  
M. Töre LINDBACK  
M. Gérard LE CAER  
M. Alain MOCELLIN







*" L'élaboration d'un choix opérationnel se produit dans un creuset d'erreurs instructives. Ainsi, l'intelligence accepte la faillibilité. Et si les options absolues (infaillibles) sont impossibles à déterminer, alors l'intelligence prend ses risques en se servant au mieux des données limitées qu'elle trouve dans une arène où les erreurs sont non seulement possibles, mais indispensables "*

Chapterhouse : Dune  
Franck HERBERT

*" Oui. Je suis assez fier de partager l'ignorance des scientifiques ! "*

Mafalda  
QUINO



**Je tiens à remercier (sans ordre particulier) :**

les membres du jury et plus particulièrement les rapporteurs :

Jean BIGOT (*président*)(CECM Vitry)  
Eric GAFFET (*rapporteur*)(Institut Polytechnique de Sévenans)  
Paolo MATTEAZZI (*rapporteur*)(Dipartimento di Scienze e Tecnologia  
chimiche, Udine Italie)  
Türe LINDBACK (*examineur*)(Division of Engineering Materials,  
University of Technology, Luleå Suède)

mes directeurs de thèse :

Gérard LE CAER et Alain MOCELLIN,

toutes les personnes du LSG2M, et plus particulièrement :

Antoine PIANELLI, Marc ZANDONA  
et tous mes collègues doctorants ou assimilés (trop nombreux pour être tous  
cités, mais ils se reconnaîtront)

l'équipe GLCAM (remerciements chaleureux) :

Sylvie BEGIN-COLIN,  
Pierre DELCROIX,  
Jean-Louis GUICHARD,  
Marie-Odile KIENZT,  
Olivier TILLEMENT,  
Bernard VIGNERON,

Rénato DE ARAUJO PONTES (*ex GLCAM*)(Joao Pessoa Brésil)

Jean-Pierre FEIEREISEN (LMPSM, EMN Nancy)

François WOLF (*ex GLCAM*)(Dipartimento di Scienze e Tecnologia chimiche, Udine Italie)

Oleg BABUSHKIN (Division of Engineering Materials, University of Technology, Luleå Suède)

l'atelier fer de l'Ecole des Mines

Frau HAETTICH (Institut für Neue Materialien, Saarbrücken Allemagne)

Isabelle VANNIER et Jean JOURDE qui ont bien voulu relire la thèse et dénicher les dernières fautes

et, *last but not least*, le Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur et tous ceux qui ont  
pu m'aider d'une manière ou d'une autre dans la réalisation de ce travail.



\* S O M M A I R E \*

	pages
INTRODUCTION	4
CHAPITRE 1 - BIBLIOGRAPHIE	
1-1 Les cermets : des composites céramique-métal	6
1-1-a les composites alumine-métal	8
1-1-b élaboration des cermets	8
1-1-c l'interface métal-céramique	9
1-2 La mécanosynthèse	10
1-3 Conclusion	16
<b>PREMIERE PARTIE : MECANOSYNTHESE</b>	
CHAPITRE 2 - MECANOSYNTHESE DES SYSTEMES ALUMINE-METAL	
2-1 Généralités	27
2-2 Système alumine-fer	30
2-2-a broyage direct	30
2-2-b broyage réactif	34
<i>chemin réactionnel</i>	45
2-2-c addition d'alumine lors du broyage réactif	45
2-3 Système alumine-chrome	47
2-4 Conclusion	56
CHAPITRE 3 MECANOSYNTHESE DES SYSTEMES ALUMINE-ALLIAGES	
3-1 Généralités	60
3-2 Système alumine-(fer,chrome)	63
3-2-a composition $Fe_{0,87}Cr_{0,13}-Al_2O_3$	63
<i>broyage réactif</i>	63
<i>broyage direct</i>	71
3-2-b composition $Fe_{(1-x)}Cr_x-Al_2O_3$ avec $x=(0,13-0,70)$	71
3-3 Systèmes alumine-(fer,nickel)	77
3-3-a composition $Fe_{70}Ni_{30}-Al_2O_3$	77
3-3-b composition $Fe_{(1-y)}Ni_y-Al_2O_3$ avec $y=(0,10-0,80)$	79
3-4 Systèmes $Fe_{(1-x-y)}Cr_xNi_y-Al_2O_3$	85
3-5 Conclusion	87
CHAPITRE 4 - MODELE MECANOCHIMIQUE DU BROYAGE REACTIF	
4-1 Physique du broyage	91
4-1-a macroscopique	91
4-1-b microscopique	92
4-1-c modèle mécanochimique	94
4-2 Chemin réactionnel et diagramme d'énergie	99
4-3 Conclusion	101
<b>DEUXIEME PARTIE : MISE EN OEUVRE DES POUDRES</b>	
CHAPITRE 5 - BROYAGE EN MILIEU LIQUIDE	
5-1 Généralités	107
5-2 Attrition	110
5-3 Broyage réactif	112
5-3-a broyage en milieu cyclohexane	112
5-3-b broyage en milieu tétrahydrofuranne	114
5-4- Conclusion	118
CHAPITRE 6 - EVOLUTION A HAUTE TEMPERATURE DES SYSTEMES BROYES	
6-1- Effet d'un broyage réactif préalable sur les réactions d'échanges effectuées par activation thermique	121

6-1-a résultats expérimentaux	121
6-1-b modèle mécano-chimique	129
6-2 Evolution à haute température des poudres élaborées par mécanosynthèse	131
6-2-a évolution de la taille des cristallites	131
6-2-b système alumine-fer	134
<i>broyage réactif à sec</i>	134
<i>broyage réactif à sec et attrition en milieu liquide (dibutylphtalate)</i>	138
<i>broyage réactif en milieu liquide</i>	140
6-2-c systèmes alumine-alliages	143
<i>systèmes alumine-(fer,chrome)</i>	145
<i>systèmes alumine-(fer,nickel)</i>	147
<i>systèmes alumine-(fer,chrome,nickel)</i>	150
6-3 Conclusion	150

## CHAPITRE 7 -CONSOLIDATION ET MICROSTRUCTURES

7-1 Généralités	153
7-2 Frittage classique	155
7-2-a dilatométrie	155
7-2-b microstructures	157
7-3 Frittage sous charge	163
7-3-a dilatométrie	166
7-3-b microstructures	166
7-4 Conclusion	172

## CONCLUSION GENERALE 175

## ANNEXES

Annexe I : Techniques expérimentales	179
Annexe II : Calcul de la taille moyenne des cristallites à partir de la diffraction X	189
Annexe III : Spectrométrie Mössbauer	191
Annexe IV : Diagrammes de phases	196
Annexe V : Congrès et publications	201





## INTRODUCTION

Si la métallurgie et la céramurgie sont deux activités humaines très anciennes, l'art d'associer les deux matériaux n'est apparu qu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Depuis, les composites céramique-métal (**les cermets**) ont été largement étudiés mais les problèmes liés à l'hétérogénéité inhérente aux cermets a fortement ralenti leur développement et leurs utilisations restent liées à quelques applications et compositions particulières. Dans ces systèmes, les interfaces céramique-métal jouent un rôle déterminant au cours des diverses étapes du procédé d'élaboration et orientent fortement les performances atteintes par le produit fini. Au début des années 1970, un nouveau procédé d'élaboration appelé **mécanosynthèse** ("mechanical alloying") est apparu pour préparer des alliages à dispersion d'oxydes. Cette technique, fondée sur le broyage à haute énergie a par la suite élargi son domaine d'application à de nombreux matériaux. Ainsi, des réactions chimiques induites par broyage ont pu être mises à profit pour la synthèse de matériaux composites. Cette méthode d'élaboration a la particularité de permettre l'obtention de matériaux à structure nanocristalline (**nanomatériaux**), la taille des grains qui les constituent est alors comprise entre 10 et 100 nanomètres et une forte proportion de la matière est donc située dans les zones interfaciales. De tels matériaux présentent de nombreuses propriétés originales. Les particularités de la structure nanométrique peuvent apporter des solutions aux problèmes relatifs aux interfaces, en modifiant notamment leurs propriétés physico-chimiques. Tout cela justifie l'intérêt porté aux composites nanostructurés (**les nanocomposites**).

Les associations alumine-métal, en particulier, sont susceptibles d'offrir de bonnes résistances à l'usure. Pour ces applications, les composites WC-Co ont été et sont encore largement utilisés. Cependant, leur faible résistance au fluage et à la corrosion limite leurs domaines d'applications, ce

qui a conduit à utiliser des outils céramiques malgré leurs propriétés en ténacité moindres. Une amélioration de cette dernière propriété peut être obtenue par l'adjonction d'une phase métallique au sein de la céramique. Cette étude se propose d'élaborer par mécanosynthèse des composites alumine-métal à structure nanométrique. La synthèse réactive réalisée lors du broyage à haute énergie est basée sur une réaction d'échange entre un mélange d'aluminium et d'oxydes métalliques conduisant à la formation de l'alumine et de l'alliage visé.

Le chapitre 1 présente une revue bibliographique des connaissances actuelles sur les composites alumine-métal, les nanomatériaux et la mécanosynthèse. Nous détaillons plus particulièrement les réactions d'échanges induites par broyage.

La première partie du mémoire décrit l'élaboration des poudres composites (chapitres 2-4). Les chapitres 2 et 3 de la première partie sont consacrés aux mécanismes de la réaction d'échange dans les systèmes simples aluminium-oxyde de fer et oxyde de chrome. Les systèmes complexes aluminium-mélange d'oxydes (Fe, Cr, Ni) seront aussi abordés, pour un large domaine de compositions. Nous proposons dans le chapitre 4 un modèle mécano-chimique des réactions induites par mécanosynthèse.

La seconde partie traite de la mise en oeuvre des poudres synthétisées. Le chapitre 5 s'intéresse au broyage en milieu humide avec deux objectifs principaux : l'amélioration des caractéristiques granulométriques des poudres et la réalisation d'un broyage réactif ménagé. Le chapitre 6 présente l'évolution, lors d'un traitement thermique, des poudres élaborées par broyage. Le chapitre 7 présente les microstructures obtenues suivant les conditions d'élaboration de ces poudres.





## CHAPITRE 1 - BIBLIOGRAPHIE

### 1-1. LES CERMETS : DES COMPOSITES CERAMIQUE - METAL

La dénomination cermet, de cer- pour céramique et met- pour métal, désigne une variété de matériaux consistant en une association hétérogène de métal ou d'alliage avec une ou plusieurs phases céramiques [1]. Les céramiques qui interviennent le plus souvent à hauteur de 15 à 85% volumique sont aussi bien les oxydes métalliques que les borures, les nitrures, carbures, carbonitrures ou les siliciures. L'idée générale est de proposer des matériaux combinant les propriétés intéressantes des céramiques et des métaux. Cette dénomination cermet n'incluait pas à l'origine les composites en couches minces, les composites à fibres ou à dispersoïdes.

La première utilisation industrielle, apparue dans les années 1930, fut pour des outils de coupe à base de WC-Co puis de ses dérivés [2]. Par la suite, de nouvelles utilisations furent envisagées pour des applications structurales à hautes températures. Malgré un effort de recherche important durant les années 1950-60, en particulier sur les composites à base de TiC et d'alumine [3], les vastes débouchés industriels attendus n'ont pas eu lieu car les performances obtenues sont restées modestes notamment quant à la résistance aux chocs thermiques et à la cohésion métal-céramique. Durant les années 1970-80, les importantes recherches sur les céramiques ont permis, par l'amélioration des procédés d'élaboration et des propriétés, d'élargir le domaine d'applications. Aujourd'hui le champ d'utilisation des cermets s'est ouvert avec, par exemple, des utilisations dans le domaine des outils de coupe ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ ), du nucléaire ( $\text{UO}_2\text{-W}$  ou  $\text{Al}$ ), des propriétés à haute température ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mo-Cr}$ ), électriques ( $\text{MgO-Co}$ ) ou électroniques ( $\text{ThO-Mo}$  ou  $\text{W}$ ) [1,4].

Tableau 1 : ténacité ( $K_{1c}$ ) de composites alumine-métal et de l'alumine (à titre comparatif)

matériaux (%masse de métal)	$K_{1c}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	ref.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ni (28%)	5	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ni (20%)	6	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ni (11%)	4,5	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al (5%)	9	19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mo (38%)	6	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mo (12%)	6	17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mo (12%)	7,2	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ti (20%)	4,1	21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ti (12%)	4,3	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe (10%)	7,2	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr (20%)	6,3	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> (20%)	8	12

## 1-1-a. Les composites alumine-métal

Les composites alumine-métal ont été parmi les premiers cermets à avoir été étudiés. En particulier les combinaisons suivantes [1,5-8] :  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Cr,Mo)}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(W,Cr)}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cr}$  pour des applications comme pièces de turbopropulseur par exemple. Plus récemment, des composites à base d'alumine avec pour phase métallique de l'aluminium, du nickel [9,10], du fer [11,12] ou un alliage fer chrome [12] ont été envisagés.

L'objectif poursuivi est de remédier aux problèmes de fragilité et de fiabilité des céramiques par l'addition d'une seconde phase ductile qui augmente la ténacité, c'est-à-dire la résistance à la propagation des fissures. Le mécanisme de renforcement est alors fondé sur la déformation plastique du métal qui crée un pont entre les bords de la fissure avançante. Pour rendre optimal ce mécanisme de renforcement les conditions suivantes doivent être remplies [9] :

- le module élastique du métal doit être plus faible que celui de la matrice céramique afin que la phase métallique présente une déformation plastique. Les métaux tel que le chrome ou le nickel ont un module de l'ordre de 200 à 250 GPa [13] tandis que le module élastique de l'alumine vaut 400 GPa [14].

- la liaison entre la phase céramique et métallique doit être forte. Les contraintes à l'interface dues aux différents coefficients de dilatation doivent être faibles pour ne pas induire de fissures. L'alumine a un coefficient de dilatation de  $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [15] alors que les métaux ont des coefficients plus élevés tels que  $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le chrome,  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le nickel et  $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le fer [13].

Le tableau 1 regroupe quelques valeurs publiées de la ténacité ( $K_{1C}$ ) de composites alumine-métal. Les valeurs mesurées dépendent fortement de la microstructure du matériau, notamment de sa densité relative, de la taille des grains et des plages métalliques. On voit ainsi que l'addition de métal améliore la résistance du matériau. Les différences de ténacité qui existent entre des matériaux de même composition montrent bien l'importance de la microstructure et de la nature de la phase métallique dans ce type de composite.

## 1-1-b Elaboration des cermets

L'élaboration des composites céramique-métal se fait généralement par la synthèse puis la consolidation de poudres selon des procédés issus de la métallurgie des poudres [22].

La première étape de l'élaboration est la préparation des poudres. Le mélange des poudres d'alumine et de métaux se fait dans des broyeurs à billes de diverses natures. D'éventuels ajouts de liquide sont faits pour éviter à la fois une élévation de la température, une oxydation et une agglomération des poudres [5,6,20,21].

Un autre procédé, appelé frittage réactif, permet de former l'alumine et le métal par une réaction chimique au cours du traitement de consolidation [7,23-28]. Il nécessite comme précédemment de préparer un mélange de poudres.

Plus récemment, des poudres composites alumine-métal ont été obtenues par d'autres méthodes :

- réduction en phase gazeuse [9]
- coprécipitation d'oxalate mixte suivie d'une décomposition thermique ménagée [12]
- réaction d'échange par broyage (mécanosynthèse) [29,30]
- procédé sol-gel [16]

Dans tous les cas les poudres ainsi obtenues sont consolidées après addition d'éventuels liants et plastifiants, soit par frittage classique, soit par pressage uniaxial ou isostatique à chaud.

### 1-1-c L'interface métal-céramique

La nature des liaisons entre le métal et la céramique joue un rôle essentiel dans l'élaboration de matériaux composites car les propriétés sont directement liées aux qualités des interfaces céramique-métal et donc à la mouillabilité [31-36].

L'interaction physique entre un métal et une céramique peut être décrite par le travail d'adhésion ( $W_{ad}$ ) correspondant à la somme des énergies superficielles du métal ( $\gamma_m$ ) et de la céramique ( $\gamma_c$ ) diminuée de l'énergie interfaciale ( $\gamma_{mc}$ ) [37] :

$$W_{ad} = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \quad (1)$$

Cette grandeur représente le gain d'énergie obtenu par le recouvrement d'un matériau par un autre. Le travail d'adhésion ( $W_{ad}$ ) est donné par la relation de Young-Dupré [38]. Il dépend de l'angle de contact ( $\Theta$ ) établi par un métal en contact avec la céramique :

$$W_{ad} = \gamma_m(1 + \cos\Theta) \quad (2)$$

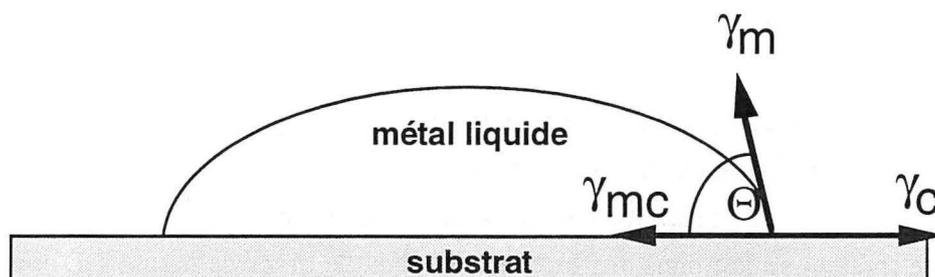


figure 1 : angle de contact ( $\Theta$ ) entre un métal liquide et un substrat solide en céramique.  $\gamma_m$  énergie superficielle du métal,  $\gamma_c$  de la céramique et  $\gamma_{mc}$  de l'interface.

Le travail d'adhésion dépend fortement de la composition de la phase métallique (tableau 2).

Tableau 2 [39] : travail d'adhésion de composites métal-alumine. Composition de l'alliage en fraction massique.

matériaux	$W_{ad}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	adhésion
FeCr <sub>15</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2900	excellente
FeCr <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	bonne
FeMo <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1100	
FeNi <sub>40</sub> Cr <sub>10</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	moyenne
$\gamma$ Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600-400	faible
FeNi <sub>40</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	

Au niveau atomique l'organisation en surface des oxydes est différente de celle en volume. Il se produit une rétraction des cations de sorte que seuls les anions sont présents en surface [40]. Toute la difficulté d'allier un métal à un oxyde apparaît alors car le nuage électronique du métal tend à repousser les charges négatives des atomes d'oxygène. De nombreuses études ont été développées afin de mieux comprendre la nature locale de l'interface [37,39,41,42].

Cependant, les difficultés d'adhésion du métal et de la céramique peuvent partiellement être résolues par la formation à l'interface de nouvelles phases. Ainsi, le couple Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo peut voir se développer à son interface un spinelle MoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [32] de même que les couples Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)[43] et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)[44,45]. Certains auteurs n'ont pas observé la formation de FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe mais seulement de très faibles quantités de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [46]. Pour le couple Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti, l'interface présente à la fois un oxyde de titane et un composé intermétallique Ti<sub>3</sub>Al [47-50]. De plus, le titane peut être utilisé comme élément d'addition à la phase métallique pour aider au mouillage du métal sur l'alumine [51]. Dans le cas du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr, comme l'oxyde métallique (CrO) n'est pas thermodynamiquement stable, il se forme une fine couche d'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui entre en solution dans l'alumine.

Aux problèmes d'adhérence s'ajoutent ceux dus aux caractéristiques physiques de la céramique et du métal, notamment à la différence de coefficients de dilatation [39]. Cette différence génère des contraintes à l'interface qui peuvent induire une décohésion des deux phases.

## 1-2. LA MECANOSYNTHESE ET LES NANOMATERIAUX

La mécanosynthèse, (en anglais : mechanical alloying), a été développée à la fin des années 1970 pour élaborer des alliages à dispersion d'oxydes [52-55] par broyage de poudres métalliques et

d'oxydes, suivi d'une consolidation par extrusion [56]. Depuis, le broyage à haute énergie s'est révélé être une technique intéressante pour provoquer une variété de réactions à l'état solide telles que : l'amorphisation [57], les transformations allotropiques [58,59], la formation de solutions solides [60], les réactions chimiques [61] et les synthèses d'alliages [62]. La mécanosynthèse se présente comme une des méthodes d'élaboration de nanomatériaux [63-65].

Dans ce type de matériau à structure nanométrique et selon la taille des grains, 30 à 50% du volume est occupé par les joints de grains ou interfaces [66]. Cette forte proportion qui fait que certains considèrent le matériau comme biphasé, conduit à des propriétés améliorées ou différentes de celles du matériau classique à grains micrométriques. Ces changements concernent aussi bien les propriétés mécaniques, que magnétiques ou optiques [67-79]. Ces matériaux peuvent aussi être élaborés par divers procédés tels que l'évaporation-condensation, les méthodes sol-gel, la coprécipitation [80-84]. L'élaboration des nanocomposites reste par ailleurs liée à la métallurgie des poudres avec comme principal souci de garder une structure nanométrique malgré le traitement de consolidation. Des nanocomposites à base d'alumine avec comme seconde phase : SiC, TiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Cr, Fe, (Fe,Cr), W, Ni, Mo ont déjà été étudiés [18,12,85].

La mécanosynthèse met en jeu une répétition de chocs sur les poudres, créés par des billes en mouvement dans un broyeur. On admet généralement que les poudres sont soumises à une succession de soudages et de fractures. Au cours d'un choc, plusieurs types de forces agissent sur les poudres piégées entre les billes : principalement la compression et le cisaillement [86]. Plusieurs revues bibliographiques ont traité de la mécanosynthèse [87-90], il ne nous apparaît donc pas utile de développer plus amplement les généralités. Nous préférons porter l'attention du lecteur sur les réactions d'échanges induites par broyage.

Il a été observé que, lors de la mécanosynthèse, on augmentait la densité de défauts et la proportion de joints de grains par la réduction de la taille des grains. De plus, les chocs induisent une élévation locale de la température. Ainsi, le broyage permet d'augmenter fortement la diffusion atomique grâce à l'élévation de température et à la présence de défauts. Le système broyé est considéré hors équilibre car le cisaillement plastique continu maintient une fraction des atomes en dehors de leurs positions d'équilibre tandis que les sauts atomiques d'origine thermique tendent à restaurer un certain degré d'ordre atomique [91]. Le solide broyé est dans un état plus réactif (activation mécanique) [92] grâce aux défauts, à la taille des cristallites et aux interfaces réactives.

Des réactions d'échange à l'état solide entre un métal réducteur (R) et un oxyde (MO) peuvent être ainsi mises à profit pour la synthèse de composites céramique-métal :



Tableau 3 : références de publications sur des réactions entre un oxyde et un métal effectuées par broyage

Réducteur (R)	Al	Ti	Si	Zn	Fe	Ca	Mg	Mn	Ni
Oxyde (MO)									
<b>Fe</b>	30,106 107,108 101,102	106	30	106					
<b>V</b>	30,106 116	30,116	30	106			116		
<b>Cr</b>	30,106	30	30	106					
<b>Mn</b>	30	30	30						
<b>Co</b>	30	30	30						
<b>Ni</b>	30	30	30						
<b>Cu</b>	30,114 112	30,114 112	30		106,107 113,109 111,97 21,114	100,114 100	114	114	114
<b>Zn</b>	30	30,113	30			110,100			
<b>Nb</b>	30	30	30						
<b>Mo</b>	30	30	30						
<b>W</b>	30	30	30						
<b>Si</b>	30	30	30						
<b>Ti</b>	115,29								

Différents autres types de matériaux peuvent aussi être réalisés par réaction chimique [24,93,94]. Plusieurs couples métal-oxyde métallique ont déjà été étudiés (tableau 3). En général par simple traitement thermique, une température minimale de 900°C est nécessaire pour l'amorçage de ces réactions [7,95-97]. Dans le cas du broyage, la température locale est à relier aux conditions expérimentales et notamment à l'énergie de choc (l'énergie cinétique est reliée à la vitesse et à la densité des billes)[98,99]. Cependant, il n'existe pas de consensus sur la valeur de la température locale obtenue. Cette valeur est pourtant importante lorsque l'on considère des phénomènes qui font intervenir la diffusion à l'état solide.

L'énergie dégagée durant la réaction de réduction ( $\Delta H_r$ ) permet d'obtenir des réactions autopropagées ou même explosives durant le broyage [97]. En effet, l'initiation de la réaction en un petit volume localisé permet par l'énergie dégagée, sa propagation dans tout le système (poudres d'oxyde et de métal) soumis au broyage. Ces réactions peuvent être conduites de manière progressive grâce au broyage dans un solvant [100] ou par l'ajout de poudre non réactive [101,102]. Les conditions expérimentales affectent fortement le transfert énergétique des éléments de broyage vers le matériau et par conséquent la cinétique et les produits de la réaction [103-105].

Ces réactions peuvent en première approche être décomposées en trois étapes [102] :

- période d'incubation : mélange des réactifs, réduction de la taille des cristallites et accumulation de défauts;
- la réaction proprement dite : quand celle-ci progresse rapidement de manière autopropagée (combustion) ou plus lentement ;
- le mélange des produits de la réaction, la formation de phases transitoires et la possibilité d'obtenir des transformations de phase par une prolongation du temps de broyage.

D'un point de vue thermodynamique, ces réactions d'échange sont en première approche semblables aux réactions autopropagées à haute température (S.H.S: Self propagating High temperature Synthesis) [117]. Dans le cas du broyage, l'initiation de la réaction est due aux chocs successifs et non plus à la simple activation thermique. Bien que cette approche ne soit pas totalement correcte car elle ne prend pas en compte l'aspect dynamique du broyage, il nous apparaît utile de la présenter car les travaux déjà réalisés sur ces réactions en font état.

On définit ainsi la température adiabatique ( $T_{ad}$ ) comme la température maximale pouvant être atteinte par le système grâce à l'énergie dégagée par la réaction (en supposant le système adiabatique). En première approximation, on peut écrire la relation :

$$\Delta H_r = \sum C_p^s \cdot (T_m - T_i) + \sum \Delta H_m + \sum C_p^l \cdot (T_{ad} - T_m)$$

Tableau 4 : données thermodynamiques pour les couples aluminium-oxyde

système	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$T_{ad}$ (K)	$T_{fusion\ métal}$ (K)
Al-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	535	2381	2130
Al-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850	3622	1809
Al-NiO	950	3524	1726

Température de fusion de l'alumine : 2315K

Tableau 5 : température adiabatique ( $T_{ad}$ ) et durée d'incubation ( $t_{ig}$ ) pour divers couples oxyde/métal réducteur. Broyeur vibrant (V) ou planétaire (P). Billes carbure de tungstène (WC) ou acier (Ac). (\*) pas de réaction combusive.

systèmes	$-\Delta G$ (kJ/mol)	$T_{ad}$ (K)	$t_{ig}$ (min)	conditions exp.	réf.
CuO/Ca	477	4716	19	V - Ac	114
CuO/Ca	477	4716	10	V - WC	111
CuO/Mg	443	4531	34	V - Ac	114
CuO/Mn	238	2227	43	V - Ac	113
ZnO/Ti	217	1982	*	V - Ac	113
CuO/Ni	92	1668	102	V - Ac	114
ZnO/Ca	284		87	V - Ac	113
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al	3280		10	V - Ac	102

$\Delta H_r$  étant l'enthalpie de la réaction,  $\Delta H_m$  l'enthalpie de fusion des produits de la réaction,  $C_p^s$  la capacité calorifique moyenne des produits solides,  $C_p^l$  celle des produits liquides,  $T_i$  température initiale et  $T_m$  la température de fusion des produits de la réaction. Dans ce calcul on considère que toute l'énergie dégagée par la réaction sert à l'augmentation de la température des produits et qu'il n'y a pas de perte d'énergie. On considère que la réaction est totale. La température adiabatique définit donc la limite supérieure de la température que le système peut atteindre. Cette approche n'est justifiée que dans le cas de systèmes simples ne présentant pas de réactions simultanées. Dans beaucoup de systèmes métal-oxyde la  $T_{ad}$  est supérieure aux températures de fusion des produits formés (tableau 4). L'énergie brutalement dégagée peut permettre la fusion locale des produits de la réaction [118]. En effet, le système de broyage (jarre essentiellement) ne peut dissiper une telle quantité de chaleur dégagée en un temps si faible.

De même, on peut définir la durée critique ( $t_{ig}$ ) d'initiation (ou durée d'incubation) de la réaction par analogie avec la température critique d'initiation. Il a été ainsi montré que le broyage intensif augmentait la réactivité des solides [92] en diminuant la température critique d'initiation de ces réactions d'échange. En effet, la réduction de la taille des cristallites, l'augmentation de la densité de défauts et le mélange des produits de départ augmentent la fraction d'interfaces réactives ainsi que la diffusion [112,113]. La durée critique d'initiation ( $t_{ig}$ ) peut alors varier de 5 à 150 minutes suivant les systèmes [113].

Il a été suggéré dans l'étude de plusieurs systèmes qu'une température adiabatique de 1800 K est nécessaire pour que la réaction de réduction soit de type combustif par activation thermique [119]. Une température encore plus basse (1300 K) a même été proposée dans le cas spécifique d'une réaction d'échange induite par broyage [112]. Il a été montré [113] que la durée d'incubation ( $t_{ig}$ ) diminuait quand  $T_{ad}$  augmentait. Enfin, Schaeffer et coll. considèrent que la durée d'incubation est fonction du temps nécessaire pour abaisser l'énergie d'activation et donc la température d'initiation ( $T_{ig}$ ) au niveau de la température locale ( $T_{loc}$ ) lors des chocs [97]. Cette température est définie comme la température atteinte localement dans la particule soumise au choc.

Cependant, le critère thermodynamique ( $T_{ad}$ ) seul ne permet pas d'expliquer à lui seul les différences observées selon les systèmes étudiés (tableau 5). En effet, le système CuO/Ni, par exemple, avec une  $T_{ad}$  plus faible et une énergie libre plus grande que celle du système ZnO/Ti broyé dans les mêmes conditions, présente une réaction combustive alors que la réaction est progressive pour le second. Il apparaît donc parmi tous les résultats de la bibliographie des contradictions qui ne sont pas expliquées actuellement.

En effet, jusqu'à présent les théories des réactions autopropagées (S.H.S) qui sont proposées [119-126] et qui sont utilisées pour les réactions obtenues par broyage sont peu adaptées aux systèmes sous sollicitations mécaniques répétées. En effet, ces approches concernant les réactions chimiques ne

prennent pas en compte l'état hors équilibre du système broyé et l'aspect dynamique relatif au mouvement des particules, à leurs états contraints puis relaxés et l'effet statistique du broyage.

Gerasimov et coll. [104] expliquent que la mécanosynthèse diffère profondément des réactions par diffusion à l'état solide car le processus de broyage induit une homogénéisation chimique en volume ainsi qu'une décomposition des produits formés. Il se forme alors un équilibre tribochimique différent d'un simple équilibre chimique car la règle des phases de Gibbs ne s'applique plus. L'équilibre tribochimique dépend à la fois de la composition chimique et du traitement mécanique. De même Martin et coll. [91,127] considèrent, dans une approche semblable à celle mise en oeuvre pour rendre compte des transitions de phase dans les solides sous irradiation, qu'il existe un équilibre dynamique qui s'explique dans le cadre d'une thermodynamique des systèmes forcés. Ainsi, s'ajoutent aux sauts atomiques d'origine thermique qui tendent à placer les atomes dans leurs positions d'équilibre, des déplacements induits par les chocs qui tendent au contraire à les placer dans des positions hors équilibre.

Cependant, aucune de ces approches n'a été appliquée à notre connaissance aux réactions d'échange par broyage. En effet, nous nous trouvons là à la fois dans le cadre des réactions d'échange exothermiques (thermite reactions) et dans celui des systèmes sous fortes sollicitations mécaniques (mécanosynthèse).

### 1-3 CONCLUSION

Ce travail se donne pour objectif l'élaboration de poudres céramique-métal à structure nanométrique par mécanosynthèse. Nous porterons notre attention à la fois sur la mise en oeuvre de plusieurs compositions de phase métallique et sur la compréhension des mécanismes réactionnels.

Le chapitre 2 présente l'étude de la réaction d'échange pour des couples simples (aluminium-oxyde de fer et de chrome) par broyage à sec.

Le chapitre 3 s'intéresse quant à lui à l'étude des systèmes alumine-alliages (fer,chrome, nickel) par broyage à sec. En effet, il apparaît que très peu d'études ont porté sur la synthèse de poudres alumine-alliage métallique. La majeure partie des travaux déjà publiés porte sur des matériaux avec une phase métallique pure. Or, il semble important, en vue des applications futures, de pouvoir obtenir un alliage comme composante métallique du cermet. Le chapitre 4 propose une nouvelle approche du broyage réactif s'appuyant à la fois sur les modifications physiques apportées par le broyage et sur des considérations thermodynamiques et énergétiques.

Par ailleurs, nous avons rappelé que les propriétés des composites alumine-métal étaient directement reliées à la nature de la phase métallique et à la microstructure du matériau. Pour pouvoir mieux contrôler la nature de la microstructure nous avons étudié le broyage réactif en présence de liquide. Nous montrerons au chapitre 5 que dans certains cas la microstructure du matériau peut être différente de celle du matériau préparé par broyage réactif à sec.

Le chapitre 6 présente l'évolution des poudres broyées étudiées dans les chapitres précédents lorsqu'elles sont soumises à un traitement thermique. De plus, nous présenterons l'effet de courts broyages sur le déroulement de la réaction d'échange par activation thermique.

Le chapitre 7 présente les microstructures obtenues à partir des poudres alumine-métal préparées par les diverses méthodes que nous avons étudiées dans les chapitres précédents.

Les annexes présentent les techniques expérimentales utilisées dans ce travail et des rappels utiles concernant la spectrométrie Mössbauer, le calcul de la taille des cristallites par la diffraction des rayons X et les diagrammes de phases des systèmes étudiés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.L.ELLIS, C.G.GOETZEL, Cermets, Metal Handbook **2** (1990) 978-1007
- [2] P.ETTMAYER, W.LENGAUER, The story of cermets, Powder Met. Int. **21** (1989) 37-38
- [3] J.R.TINKLEPAUGH, W.B.CRANDALL, Cermets, Ed. by J.R.TINKLEPAUGH, W.B.CRANDALL Reinhold Pub. Corp. (1960)
- [4] R.L.HATSCHEK, Take a new look at ceramics/cermets, American Machinist, **5** (1981) 165-175
- [5] T.S.SHEVLIN, C.A.HAUCK, Fundamental study and equipment for sintering and testing of cermets bodies : VII fabrication testing and properties of 34 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-66 Cr-Mo cermets, J. Am. Ceram. Soc. **38** (1955) 450-54
- [6] T.S.SHELVIN, Fundamental study and equipment for sintering and testing of cermets bodies : IV fabrication testing and properties of 72 chromium-28 alumina cermets, J. Am. Ceram. Soc. **37** (1954) 140-145
- [7] J.D.WALTON, N.E.POULOS, Cermets from thermite reactions, J. Am. Ceram. Soc. **42** (1959) 40-49
- [8] A.R.BLACKBURN, T.S.SHELVIN, Fundamental study and equipment for sintering and testing of cermet bodies : V fabrication testing and properties of 30 chromium-70 alumina cermets, J. Am. Ceram. Soc. **34** (1951) 327-31
- [9] W.H.TUAN, R.J.BROOK, Reactive sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composites, Brit. Ceram. Proc. **46** (1990) 335-44
- [10] L.CHANG, S.C.CHEN, W.H.TUAN, R.J.BROOK, Interfacial characterisation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni composites, J. of European Ceram. Soc. **12** (1993) 479-85
- [11] S.K.MUKHERJEE, B.COTTERELL, Y.W.MAI, Sintering iron-ceramic composites, J. Mat. Sci. **28** (1993) 729-34
- [12] X.DEVAUX, Nanocomposites à matrices céramiques systèmes alumine-métaux de transition (fer, chrome) et alumine-alliages fer-chrome, Thèse (1991) Université Paul Sabatier Toulouse
- [13] Metal Handbook, properties of pure metals, **9** (1984)
- [14] H.ITOH, H.SUGIMOTO, H.IWARA, J.OTSUKA, S.IIO, Microstructure and properties of the sintered composite prepared by hot pressing of TiN-coated alumina powder, J. Mat. Sci. **28** (1993) 6761-66

- [15] K.WEFERS, G.M.BELL, Oxides and hydroxides of aluminium, Technical paper N°19; Alcoa Research Laboratories (1972)
- [16] E.BREVAL, Z.DENG, S.CHIU, C.G.PANTANO, Sol-gel prepared Ni-alumina composite materials, part I : microstructure and mechanical properties, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 1464-68
- [17] D.T.RANKIN, J.J.STIGLICH, D.R.PETRAK, R.RUK, *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1993) 277
- [18] K.NIHARA, A.NAKAHIRA, T.SEKINO, New nanocomposite structural ceramics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **286** (1993) 405-12
- [19] S.H.KIM, S.N.SINHA, Microstructure and interface in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5wt%Al CMC synthesized by plasma sintering of attrition-milled precursor, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.* **7** (1992) 855-862
- [20] M.NAWA, T.SEKINO, K.NIIHARA, Fabrication and mechanical behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo nanocomposites, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 3185-92
- [21] Y.NAERHEIM, Strength toughness and thermal shock resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti cermets, *Powder Met. Int.* **18** (1986) 158-162
- [22] G.CIZERON, Métallurgie des poudres, *La Revue de Métallurgie CIT* **5** (1994) 683-92
- [23] D.OSSO, A.MOCELLIN, G.LE CAER, A.PIANELLI, Preparation of alumina-chromium composites by reactive hot-pressing Al+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based powders, *J. Phys. IV* **3** (1993) 1311-16
- [24] C.H.HENAGER, J.L.BRIMHALL, Synthesis of a MoSi<sub>2</sub>/SiC composite in situ using a solid state displacement reaction between MoC<sub>2</sub> and Si, *Scripta Met.* **26** (1992) 585-89
- [25] C.NISHIMURA, C.T.LIU, Reactive sintering of Ni<sub>3</sub>Al under compression, *Acta Met.* **41** (1993) 113-120
- [26] G.GROBETY, T.SPERISEN, A.MOCELLIN, Influence of powder processing on mechanical properties of TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate composite prepared by reaction Hot-pressing of AlN/TiO<sub>2</sub>, *Sci. of Ceram.* **14** (1987) 315-20
- [27] R.A.CUTLER, A.V.VIRKAR, J.B.HOLT, Synthesis and densification of oxide-carbide composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **6** (1985) 715-28
- [28] S.C.CHUANG, C.T.KUO, C.S.LEE, C.T.HO, A.K.LI, Alumina-chromium carbide composite through an internal synthesis method, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 5844-48
- [29] S.BEGIN, L.R.DE ARAUJO PONTES, G. LE CAER, A. PIANELLI, A.MOCELLIN, P.MATTEAZZI, Synthesis of metal-ceramic composites powders (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti) by mechanical alloying, *Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Conference on Mechanochemistry, KOSICE SLOVAQUIE* (1993) 51-54
- [30] P.MATTEAZZI, G.LE CAER, Synthesis of nanocrystalline alumina-metal composites by room temperature ball milling of metal oxide and aluminium, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 2749-55
- [31] J.INTRADER, The challenge of bonding metals to ceramics, *Machine Design* **23** (1989) 95-100
- [32] J.C.BERNIER, Chimie des interfaces métal/céramiques, *L'Industrie Céramique* **819** (1987) 569-75
- [33] N.EUSTATHOPOULOS, D.CHATAIN, L.COUDURIER, Wetting and interfacial chemistry in liquid metal ceramic systems, *Mat. sci. Eng.* **A135** (1991) 83-88
- [34] R.E.LOEHRMAN, Interfacial reactions in ceramic-metal systems, *Ceram. Bull.* **68** (1989) 891-96

- [35] P.KRITSALIS, B.DREVET, N.VALIGNAT, N.EUSTAPOPOULOS, Wetting transitions in reactive metal/oxide systems, *Scripta Met.* **30** (1994) 1127-32
- [36] F.DELANNAY, L.FROYEN, A.DERUYTTERE, The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal matrix composites, *J. Mat. Sci.* **22** (1987) 1-16
- [37] M.RUHLE, G.EVANS, structure and chemistry of metal/ceramic interfaces, *Mat. Sci. Eng.* **A107** (1989) 187-97
- [38] J.G.LI, Wetting and interfacial bonding of metals with ionocovalent oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 3118-26
- [39] J.M.HOWE, Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces : Part I chemical bonding, chemical reaction, and interface structure, *Int. Mat. Rev.* **38** (1993) 233-56
- [40] C.BERAUD, C.ESNOUF, Liaison cuivre-alumine : évolution et caractérisation microscopique des composés interfaciaux, *Microscopie Microanalyse Microstructure* **1** (1990) 69-90
- [41] F.S.OHICHI, M.KOHYAMA, Electronic structure and chemical reactions at metal-alumina and metal-aluminium nitride interfaces, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1163-87
- [42] M.W.FINNIS, Metal-ceramic cohesion and the image interaction, *Acta Met.* **40** (1992) S25-37
- [43] C.WAN, M.DUPEUX, Solid state bonding of single crystals of Ni(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 5079-87
- [44] C.BANSAL, Metal to ceramic bonding in (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe) cermet studied by Mössbauer spectroscopy, *Bull. Mater. Sci.* **6** (1984) 13-16
- [45] TK.P.TRUMBLE, Thermodynamic analysis of aluminate formation at Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces, *Acta Met.* **40** (1992) S105-110
- [46] T.EPICIER, C.ESNOUF, M.A.SMITH, D.POPE, Preliminary high-resolution electron microscopy study of (1120) oriented Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe interfaces, *Philosophical Magazine Letters* **65** (1992) 299-309
- [47] R.E.TRESSLER, T.L.MOORE, R.L.CRANE, Reactivity and interface characteristics of titanium-alumina composites, *J. of Mat. Sci.* **8** (1973) 151-61
- [48] M.KOYAMA, S.ARAI, S.SUENAGA, M.NAKAHASHI, Interfacial reactions between titanium film and single crystal alumina, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 830-34
- [49] G.BRAICHOTTE, G.CIZERON, Sintering of (alumina+titanium) powder mixtures and elaboration of the corresponding cermets, *J. Mat. Sci.* **24** (1989) 3123-36
- [50] J.H.SELVERIAN, F.S.OHUCHI, M.BORTZ, Interface reactions between titanium thin films and (112) saphire substrates, *J. of Mat. Sci.* **26** (1991) 6300-08
- [51] H.RONG, Diffusion bonding behaviour of austenitic stainless steel containing titanium and alumina, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 6274-78
- [52] J.S.BENJAMIN, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Met. Trans.* **1** (1970) 2943-51
- [53] J.S.BENJAMIN, The mechanism of mechanical alloying, *Met. Trans.* **5** (1974) 1929-34

- [54] J.H.WEBER, R.D.SHELLENG, Mechanical alloying of dispersion strengthened aluminium : a retrospective review, Dispersion strengthened aluminium alloys Ed. by Y.M.KIM, W.M.GRIFFITH, The Minerals, Metals & Materials Society (1988) 467-81
- [55] T.TAKAHASHI, Y.HASHIMOTO, Preparation of dispersion-strengthened coppers with NbC and TaC mechanical alloying, Mat. Trans. JIM **32** (1991) 389-397
- [56] J.S.BENJAMIN, Mechanical alloying, Scientific American **234** (1976) 40-48
- [57] L.SCHULTZ, Glass formation by mechanical alloying, J. Less Common Metals **145** (1988) 233-49
- [58] S.BEGIN-COLIN, G.LE CAER, A.MOCELLIN, M.ZANDONA, Polymorphic transformation of titania induced by ball milling, Phil. Mag. Let. **69** (1994) 1-7
- [59] D.MICHEL, F.FAUDOT, E.GAFFET, L.MAZEROLLES, Elaboration d'oxydes céramiques par voie mécano-chimique, Powder Metallurgy Materials Featuring Specific Physical Properties Colloquium 6-8 avril (1992) Paris
- [60] F.LI, K.N.ISHIHARA, P.H.SHINGU, The formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminium and copper system, Met. Trans. A **22A** (1991) 2849-54
- [61] P.MATTEAZZI, D.BASSET, F.MIANI, G.LE CAER, Mechanosynthesis of nanophase materials, Nanostructured materials **2** (1993) 217-229
- [62] X.YAN, N.BOIS, G.CIZERON, Comportement structural et propriétés mécaniques d'une poudre prémélangée Al-Cu-Mg-Si traitée par mécanosynthèse, La Revue de Métallurgie CIT **5** (1994) 733-44
- [63] H.GLEITER, Materials with ultrafine microstructures : retrospectives and perspectives, Nanostructure Materials **1** (1992) 1-19
- [64] C.C.KOCH, The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition : a review, Nanostructured materials **2** (1993) 109-129
- [65] W.SCHLUMP, H.GREWE, Nanocrystalline material by mechanical alloying, Technische mitteilungen **2** (1989) 69-76
- [66] G.PALUMBO, S.J.THORPE, K.T.AUST, On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials, Scripta Met. **24** (1990) 1347-50
- [67] N.RIDLEY, Superplastic discussions, Materials World **1** (1993) 502
- [68] R.DAGANI, Nanostructured materials promise to advance range of technologies, C&EN **23** (1992) 18-24
- [69] J.KARCH, R.BIRNINGER, H.GLEITER, Ceramics ductile at low temperature, Nature **330** (1987) 556-58
- [70] H.HAHN, Microstructure and properties of nanostructured oxides, Nanostructured Materials **2** (1993) 251-65
- [71] R.A.ANDRIEVSKI, Review nanocrystalline high melting point compound-based materials, J. Mat. Sci. **29** (1994) 614-31
- [72] S.KOMMARNENI, Nanocomposites, Journal of Material Chemical **2** (1992) 1219-30

- [73] B.BAUDELET, J.LANGUILLAUME, Comportement mécanique des nanomatériaux, La Revue de Métallurgie CIT **9** (1993) 1101
- [74] R.BOHN, T.HAOBOLD, R.BIRRINGER, H.GLEITER, Nanocrystalline intermetallic compounds an approach to ductility, Scripta Met. **25** (1991) 811-16
- [75] K.LU, W.D.WEI, J.T.WANG, Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloy, Scripta Met. **24** (1990) 2319-23
- [76] R.ROFAGHA, R.LANGER, A.M.EL-SHERIK, U.ERB, G.PALUMBO, K.T.AUST, The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel, Scripta Met. **25** (1991) 2867-72
- [77] M.J.MAYO, D.C.HAGUE, D.J.CHEN, Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity, Materials Science and Engineering **A166** (1993) 145-59
- [78] T.KIZUKA, H.ICHINOSE, Y.ISHIDA, Structure and mechanical properties of nanocrystalline Ag/MgO composites, J. of Mat. Sci. **29** (1994) 3107-12
- [79] A.G.EVANS, J.P.HIRTH, Deformation of nanoscale cermets, Scripta Met. **26** (1992) 1675-80
- [80] R.D.SHULL, Nanometer-scale materials and technology, JOM nov. (1993) 60-61
- [81] R.D.SHULL, View point : nanocrystalline and nanophase materials, Nanostructured Materials **2** (1993) 213-216
- [82] P.DEROIN, L'aube des nanomatériaux, L'Usine Nouvelle N°2400 (1993) 62
- [83] R.W.CAHN, Nanostructured materials, Nature **348** (1990) 389-90
- [84] F.H.FROES, Powder metallurgy in aerospace and defense technologies, JOM (1991) 20-21
- [85] K.NIIHARA, New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites, Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi **99** (1991) 974-82
- [86] ASM COMMITTEE, Milling of brittle and ductile materials, Metal handbook **7** (1984) 56-70
- [87] F.H.FROES, New materials by mechanical alloying, JOM (1989) 25-26
- [88] E.GAFFET, N.MALHOUREUX-GAFFET, M.ABDELLAOUI, A.MALCHERE, Transitions de phases sous sollicitation mécaniques : élaboration par mécanosynthèse de matériaux à nanostructures (alliages métalliques, semi-conducteurs, céramiques), La Revue de Métallurgie CIT **5** (1994) 757-69
- [89] P.S.GILMAN, J.S.BENJAMIN, Mechanical alloying, Ann. Rev. Mat. Sci. **13** (1983) 279-300
- [90] C.C.KOCH, Materials synthesis by mechanical alloying, Ann. Rev. Mat. Sci. **19** (1989) 121-43
- [91] G.MARTIN, P.BELLON, Non equilibrium phase transitions in intermetallics, Metallurgical Science and Technology **9** (1991) 61-74
- [92] K.P.THIESSEN, On the origin of increased activity in mechanochemistry of solids, J. de Chimie Physique **83** (1986) 717-24
- [93] H.YANG, P.G.McKORMICK, Reduction of tantalum chloride by magnesium during reaction milling, J. Mat. Sci. Lett. **12** (1993) 1088-91
- [94] P.MATTEAZZI, G.LE CAER, Room-temperature mechanosynthesis of carbide by grinding of elemental powders, J. Am Ceram. Soc. **76** (1991) 1382-90
- [95] Z.A.MUNIR, Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion reaction methods, Ceram. Bull. **67** (1988) 342-48

- [96] R.A.CUTLER, K.M.RIGTRUP, Synthesis sintering microstructure and mechanical properties of ceramics made by exothermic reactions, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 36-43
- [97] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, On the kinetics of mechanical alloying, *Met. Trans. A* **23A** (1992) 1285-90
- [98] D.R.MAURICE, T.H.COURTNEY, The physics of mechanical alloying, *Met. Trans. A* **21A** (1990) 289-303
- [99] A.K.BHATTACHARYA, E.ARZT, Temperature rise during mechanical alloying, *Scripta Met.* **27** (1992) 749-54
- [102] L.TAKACS, Reduction of magnetite by aluminium : a displacement reaction induced by mechanical alloying, *Materials letters* **13** (1992) 119-124
- [100] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, Combustion synthesis by mechanical alloying, *Scripta Met.* **23** (1989) 835-838
- [101] M.PARDAVI-HORVATH, L.TAKACS, Iron-alumina nanocomposites prepared by ball milling, *IEEE trans.mag., intermag* (1992) JD-11
- [103] E.PARADISO, A.IASONNA, M.MAGINI, S.MARTELLI, F.PADELLA, On the energy transfer mechanism in the ball milling powder processing, "ordering and disordering in alloys" Ed. by A.R.SAVARI elsevier 1992
- [104] K.B.GERASIMOV, A.A.GUSEV, E.Y.IVANOV, V.V.BOLDYREV, Tribochemical equilibrium in mechanical alloying of metals, *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 2495-2500
- [105] J.L.HARRINGA, B.A.COOK, B.J.BEAUDRY, Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in  $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Ge}_{20}$ , *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 801-04
- [106] L.TAKACS, Metal-metal oxide systems for nanocomposites formation by reaction milling, *Nanostructure Materials* **2** (1993) 241-49
- [107] M.PARDAVI-HORVATH, L.TAKAS, Magnetic properties of copper-magnetite nanocomposites prepared by ball milling, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6958-60
- [108] P.MATTEAZZI, F.MIANI, D.BASSET, Iron-alumina nanocomposites obtained by mechanosynthesis synthesis kinetic in a vibratory ball mill, submitted
- [109] L.TAKACS, M.PARDAVI-HORVATH, Magnetic properties on nanocomposites prepared by mechanical alloying, TMS'92 conf. proc. "nanophase and nanocrystalline structure" (1992)
- [110] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, Reduction of metal oxides by mechanical alloying, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 45-46
- [111] T.D.SCHEN, K.Y.WANG, M.X.QUAN, J.T.WANG, Displacement reaction between Fe and CuO induced by mechanical alloying, *Scripta Met.* **25** (1991) 2143-2146
- [112] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, Combustion and resultant powder temperatures during mechanical alloying, *J. Mat. Sci. Lett.* **9** (1990) 1014-16
- [113] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, Anormalous combustion effects during mechanical alloying, *Met. Trans. A* **22A** (1991) 3019-24
- [114] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, Displacement reaction during mechanical alloying, *Met. Trans. A* **21A** (1990) 2789-94

- [115] D.OSSO, G.LE CAER, S.BEGIN-COLIN, A.MOCELLIN, P.MATTEAZZI, Synthesis of alumina-metal nanocomposites by mechanical alloying, *J. Phys. IV* **3** (1993) 1407-12
- [116] H.YANG, P.G.McCORMICK, Mechanochemical reduction of  $V_2O_5$ , *J. Solid State Chem.*, **110** (1994) 136-41
- [117] J.SUBRAMANYAM, M.VIJAYAKUMAR, Review self-propagating high-temperature synthesis, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 6249-73
- [118] K.Y.WANG, T.D.SHEN, M.X.QUAN, J.T.WANG, Self sustaining reaction during mechanical alloying of  $Ni_{60}Ti_{40}$  in oxygen atmosphere, *Scripta Met.* **26** (1992) 933-37
- [119] H.C.YI, J.J.MOORE, Review self-propagating high-temperature combustion synthesis (SHS) of powder-compacted materials, *J. Mat. Sci.* **25** (1990) 1159-68
- [120] A.K.BHATTACHARYA, Modelling of the effects of porosity and particles size on the steady-state wave velocity in combustion synthesis, *J. Mat. Sci.* **27** 1992 1521-27
- [121] A.M.KANURY, A kinetic model for metal+non metal reactions, *Met. Trans. A* **23A** (1992) 2349-56
- [122] R.ARMSTRONG, Theoretical models for the combustion of alloyable materials, *Met. Trans. A* **23A** (1992) 2339-47
- [123] A.H.ADVANI, N.N.THADHANI, H.A.GREBE, R.HEAPS, C.COFFIN, T.KOTTKE, Dynamic modelling of material and process parameter effects on self propagating high-temperature synthesis of titanium carbide ceramics, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 3309-17
- [124] Z.A.MUNIR, Reaction synthesis processes : mechanisms and characterizations, *Met. Trans. A* **23A** (1992) 7-13
- [125] J.SUBRAMANYAM, M.VIJAYAKUMAR, Review self-propagating high-temperature synthesis, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 6249-73
- [126] L.L.WANG, Z.A.MUNIR, Y.M.MAXIMOV, Review thermite reactions : their utilization in the synthesis and processing of materials, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 3693-3708
- [127] G.MARTIN, E.GAFFET, Mechanical alloying : far from equilibrium phase transition ?, *Colloque de physique C4* **14** (1990) 71-77

**PREMIERE PARTIE : MECANOSYNTHESE**



## CHAPITRE 2 - MECANOSYNTHESE DES SYSTEMES ALUMINE-METAL

Ce chapitre est consacré à la préparation de poudres composites alumine-fer par broyage réactif et broyage direct. L'addition d'alumine dans le but de contrôler la fraction de céramique dans le matériau sera également étudiée. La dernière partie présente la synthèse par broyage réactif de poudres composites alumine-chrome.

### 2-1 GENERALITES

Autant les composites alumine-chrome ont été étudiés par broyage direct ou par frittage réactif, autant le broyage réactif d'un mélange d'oxyde de chrome et d'aluminium a été peu étudié. A notre connaissance seuls Matteazzi et Le Caër en ont fait état [1]. Ils rapportent succinctement la synthèse de poudres composites par le broyage d'un mélange  $\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{Al}$  au moyen d'un broyeur planétaire et des éléments de broyage en carbure de tungstène pendant 90 min.

Par ailleurs, la mécanosynthèse de poudres composites alumine-fer par cobroyage réactif d'aluminium et d'oxyde de fer a été pratiquée à partir des deux oxydes de fer, la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [2,3] et l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [4,1]. Des poudres similaires ont été également obtenues par broyage direct du fer et de l'alumine [5,6,1]. Dans tous les cas la taille des cristallites obtenue après broyage est à l'échelle de la dizaine de nanomètres.

Takacs [2] a présenté les effets des écarts à la stoechiométrie et a caractérisé les produits formés pour les réactions de réduction d'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans un broyeur vibrant. Il observe la formation d'alumine- $\alpha$ , de fer et de phases transitoires (alumine- $\gamma$  et hercynite [ $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ]) juste après le début de la réaction. Il note aussi la possible existence d'une très faible quantité de wüstite

(FeO). Un défaut d'aluminium conduit à la formation de fer et d'hercynite alors qu'un excès conduit à l'alumine- $\alpha$  et à un alliage fer-aluminium. Les écarts à la stoechiométrie augmentent le temps d'incubation de la réaction ou conduisent à une réaction progressive et non plus combusive. La morphologie des poudres avec des particules globulaires ou angulaires, les tailles importantes (>1mm) de certaines particules et les inclusions sphériques d'alumine présentes dans le métal juste après la réaction, permet aux auteurs de montrer que la température de fusion de l'alumine a été atteinte au moins localement.

Dans le cas de la réduction de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans un broyeur vibrant Matteazzi et coll. [1] observent la formation de fer, d'alumine et d'hercynite pour un broyage de 24h dans des éléments en WC-Co. Lorsque les éléments de broyage sont en acier [4], ils observent la formation de magnétite, de fer et d'hercynite au début du broyage (3h). Lorsque le broyage est prolongé (18 à 48h) l'hercynite disparaît et des amas de fer dans l'alumine sont observés. Lorsque le broyage est effectué dans un broyeur planétaire, la formation d'hercynite transitoire n'est pas mise en évidence.

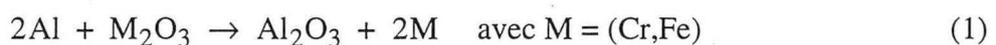
Le broyage direct de fer et d'alumine conduit à la formation d'une certaine fraction d'hercynite [5]. Une fraction volumique de fer à peu près constante d'environ 0,05 est engagée dans l'oxyde mixte quelle que soit la fraction volumique initiale de fer (de 0,1 à 0,5) broyé avec l'alumine. D'autres auteurs [7] ont observé à la fois la formation d'hercynite et de wüstite pour un broyage de 24h. Bien que les auteurs n'en fassent pas état, la formation de l'hercynite semble être un problème de contamination. En effet, il n'est pas thermodynamiquement concevable que l'on réduise l'alumine au profit du fer. Ceci semble d'ailleurs confirmé par les travaux d'Ambrose et coll. [6] qui, dans des conditions expérimentales peut-être plus propres, n'observent pas la formation d'hercynite même pour des temps de broyage de 144h. L'oxygène nécessaire à l'oxydation du fer proviendrait soit de l'atmosphère de broyage soit des espèces adsorbées en surface des poudres. Plusieurs sources d'oxygène ont ainsi été identifiées dans le procédé de broyage telles que les oxydes en surface des poudres, l'oxygène de l'air, la réaction avec la vapeur d'eau, la présence d'oxygène dans l'argon [8].

#### *conditions expérimentales*

L'oxyde de fer choisi pour ce travail est l'hématite car sa réduction par l'aluminium ne conduit pas à un dégagement d'énergie trop important ( $\Delta H_f = 850 \text{ kJ/mol}$ ) mais suffisant pour espérer une réaction totale et rapide.

La réaction de l'aluminium avec l'oxyde de chrome choisi (eskolaite,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) présente une enthalpie ( $\Delta H_f$ ) d'environ 535kJ/mol. Dans le cas du broyage avec les oxydes  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  ou  $\text{CrO}_3$  les  $\Delta H_f$  élevées (respectivement 2100 kJ/mol et 1080 kJ/mol) permettent difficilement d'empêcher que la réaction ne devienne explosive.

Les poudres ont toujours été broyées dans les proportions stoechiométriques de la réaction :



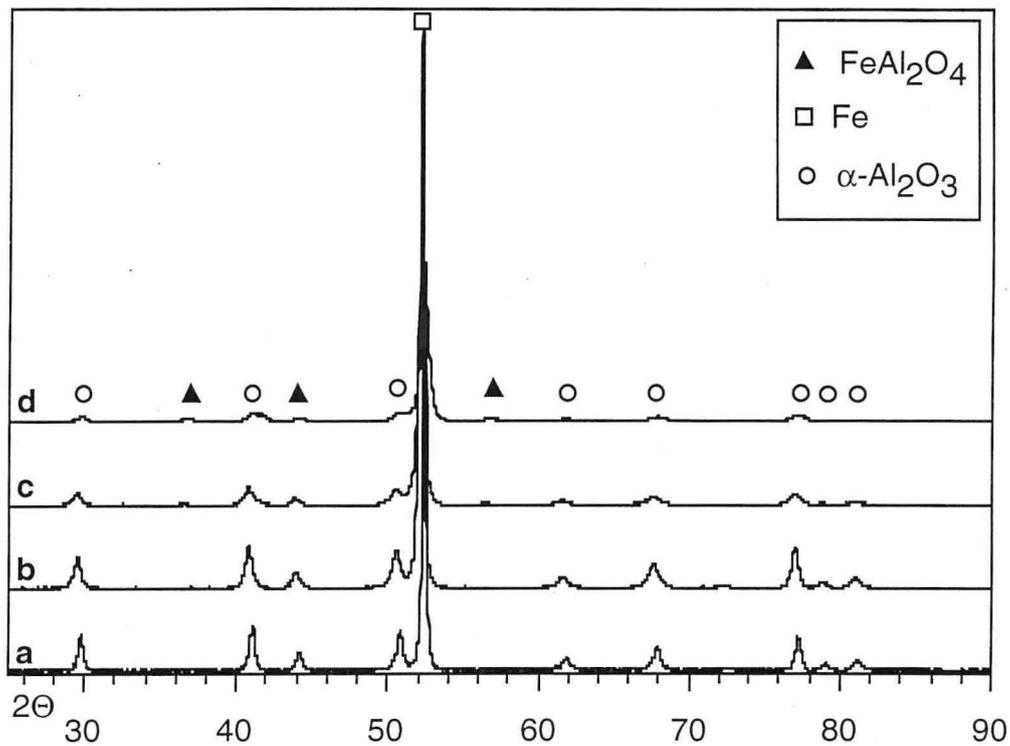


fig 1 : diffractogrammes de poudres  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  (P7, 1/20) obtenues par broyage direct. (a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min (d) 240 min.

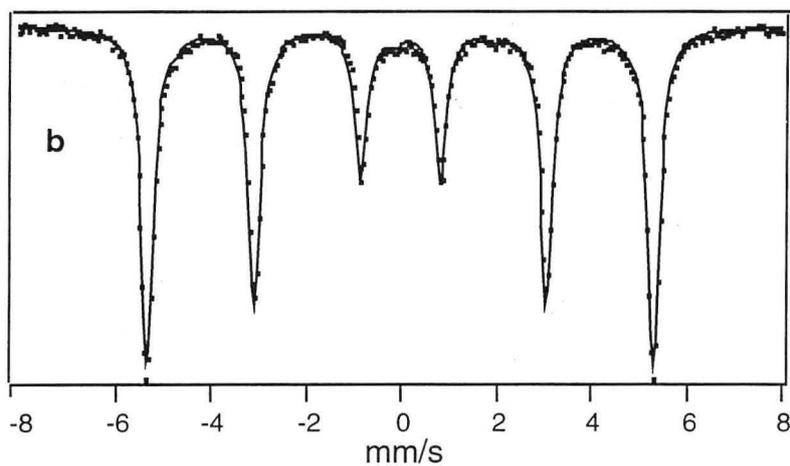


fig 2 : spectre Mössbauer de poudres alumine-fer obtenues par broyage direct (P7, 1/20, 4h).

dans un broyeur planétaire (P7) selon plusieurs rapports de la masse des poudres sur la masse des billes (RPB).

## 2-2 SYSTEME ALUMINE-FER

### 2-2-a Broyage direct

Lors du broyage direct de l'alumine et du fer et sous atmosphère d'argon, il se forme de l'hercynite à partir de 120 minutes (fig 1). La fraction de spinelle augmente avec le temps de broyage. Le spectre Mössbauer associé à ces poudres (fig 2) présente deux sextuplets relatifs à un alliage faiblement allié et un doublet attribué à l'hercynite (tableau 1). L'élément d'alliage du fer doit être le chrome qui provient de la contamination par le broyage.

La formation d'hercynite peut s'expliquer par la réaction directe de l'alumine et du fer sous l'influence des chocs répétés. Cependant, comme la réduction de l'alumine par le fer est exclue, il doit y avoir apport d'oxygène. Dans notre cas, l'oxygène pourrait provenir des -OH en surface de l'alumine ou autres molécules d'eau ou d'oxygène chimisorbées en surface car la surface spécifique de l'alumine utilisée est élevée ( $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La formation de l'hercynite par broyage peut être comparée à d'autres expériences conduisant à la formation du spinelle à partir des mêmes matériaux. En effet, la puissance mécanique injectée lors des chocs, est comparable à celle créée par d'autres modes de sollicitation tels que l'irradiation par des faisceaux d'ions ou d'électrons à très haute tension [9,10]. Or, dans le cas d'interfaces alumine-métal soumises à un faisceau d'ions, il se forme de l'hercynite à l'interface [11-13]. De même, des ions  $\text{Fe}^{2+}$  associés au spinelle  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  ont été observés par implantation de fer dans l'alumine [14].

Tableau 1 : paramètres hyperfins des poudres Fe et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après broyage (240 min.)

site	aire	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	H (kG)
Fe	0,96	0,00	0,00	331
Fe	0,03	0,00	0,03	294
$\text{Fe}^{2+}$	0,02	0,90	2,1	0,0

La taille moyenne des cristallites ( $\langle d \rangle$ ) d'alumine calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffractions (fig 3) est inférieure à 50 nm dès 30 min. de broyage (P7, 1/20). Après 240 minutes de broyage,  $\langle d \rangle$  est d'environ 12 nm.

La figure 4 présente la microstructure des poudres obtenues par broyage. Elle est à comparer avec celle obtenue par broyage réactif dans les mêmes conditions expérimentales et de temps (fig 8).

Le volume de la maille de l'alumine augmente lors du broyage direct de  $254,7 \pm 0,5 \text{ \AA}^3$  à  $257,0 \pm 0,5 \text{ \AA}^3$  entre 30 et 120 min. Cela semble indiquer l'accumulation d'importantes déformation du réseau cristallin. Le paramètre du fer augmente entre 30 et 60 min. pour ensuite rester stable autour de  $a=0,287 \pm 0,002 \text{ nm}$ .

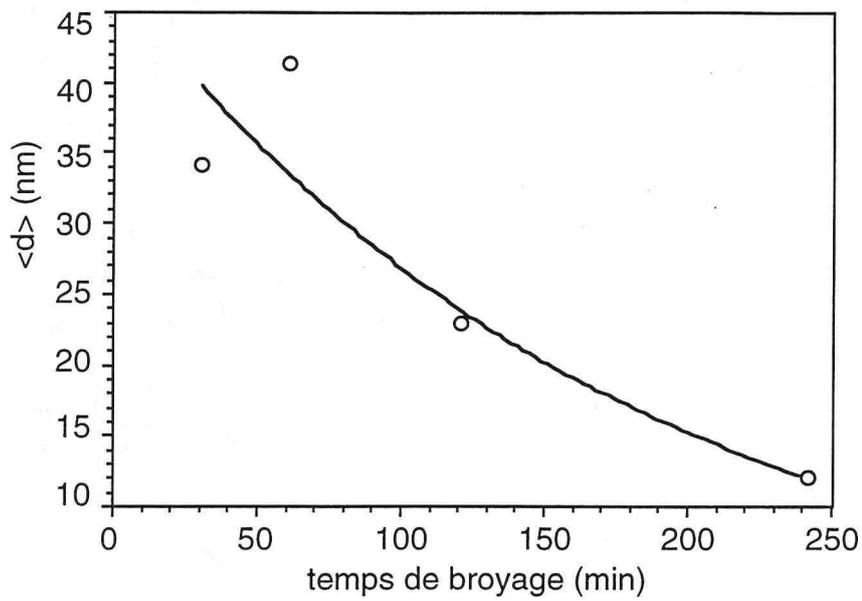


fig 3 : taille moyenne ( $\langle d \rangle$ ) des cristallites d'alumine lors du broyage direct de mélanges de poudres de fer et d'alumine (P7, 1/20)

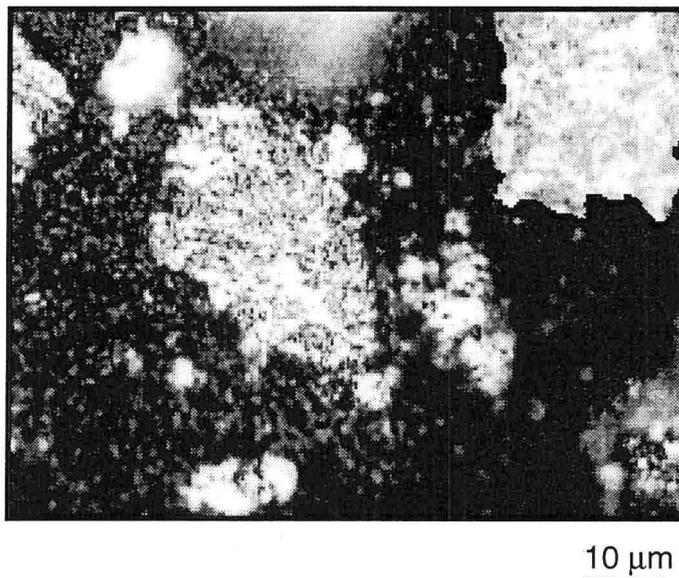


fig 4 : microstructure de poudres Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage direct (P7, 1/20, 4h).  
zone claire : Fe zone grise :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La taille des particules n'est pas représentative de la population totale. microscopie optique.

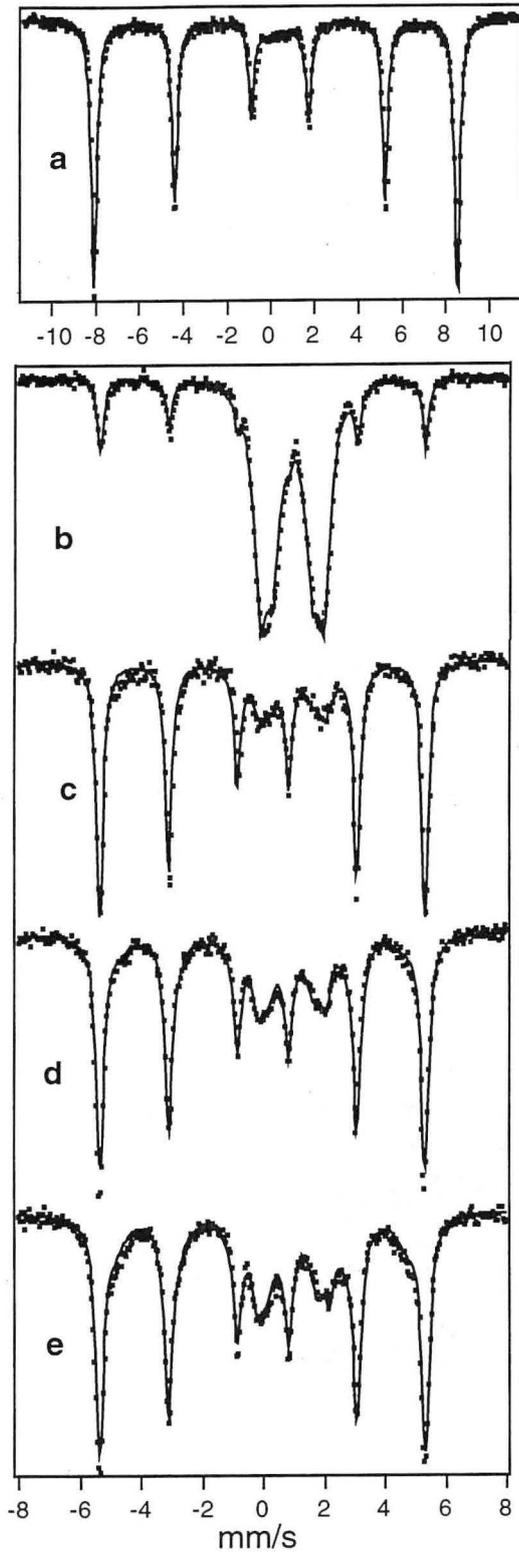


fig 5-a,b,c,d,e : spectres Mössbauer du mélange  $2Al+Fe_2O_3$  en fonction du temps de broyage (P7, 1/10).  
 (a) 20 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 120 min, (e) 240

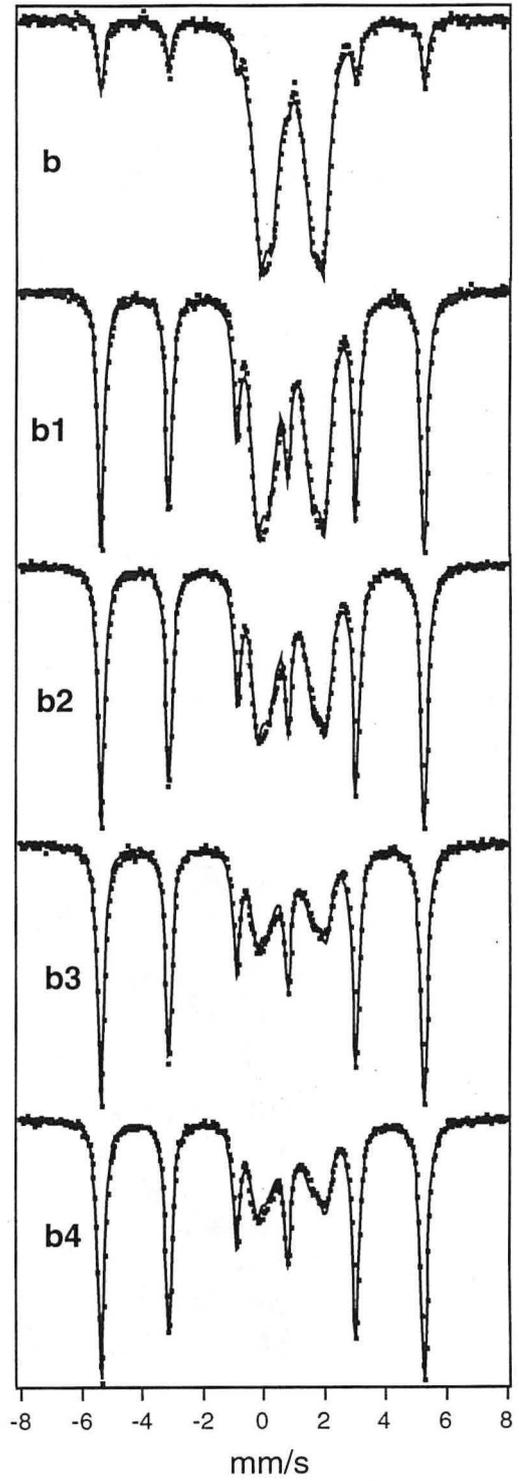


Fig 5-b<sub>1</sub>,b<sub>2</sub>,b<sub>3</sub>,b<sub>4</sub> : spectres Mössbauer du mélange  $2Al+Fe_2O_3$  broyé 30 min puis par séquences de 5 min (P7,1/10).  
 (b) 30 min, (b<sub>1</sub>) 35 min, (b<sub>2</sub>) 40 min, (b<sub>3</sub>) 45 min (b<sub>4</sub>) 50 min.

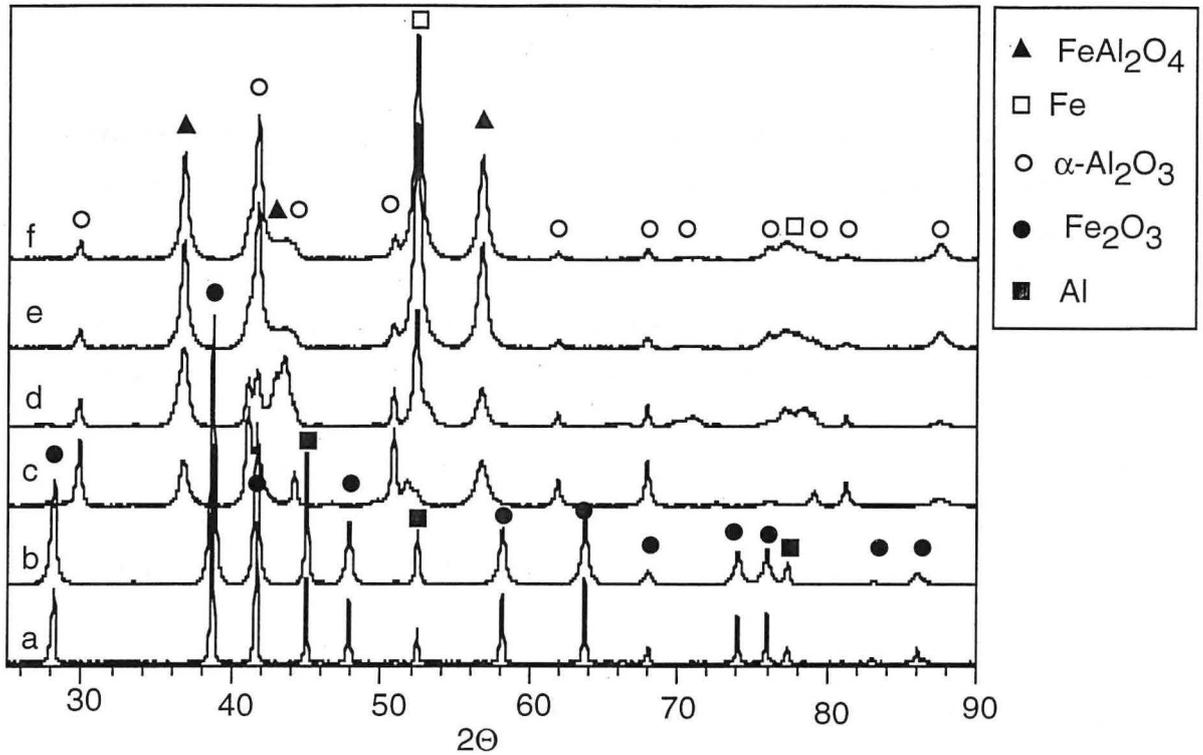


fig 6 : diffractogrammes de poudres Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/10) (a) 0 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 60 min (e) 120 min (f) 240 min.

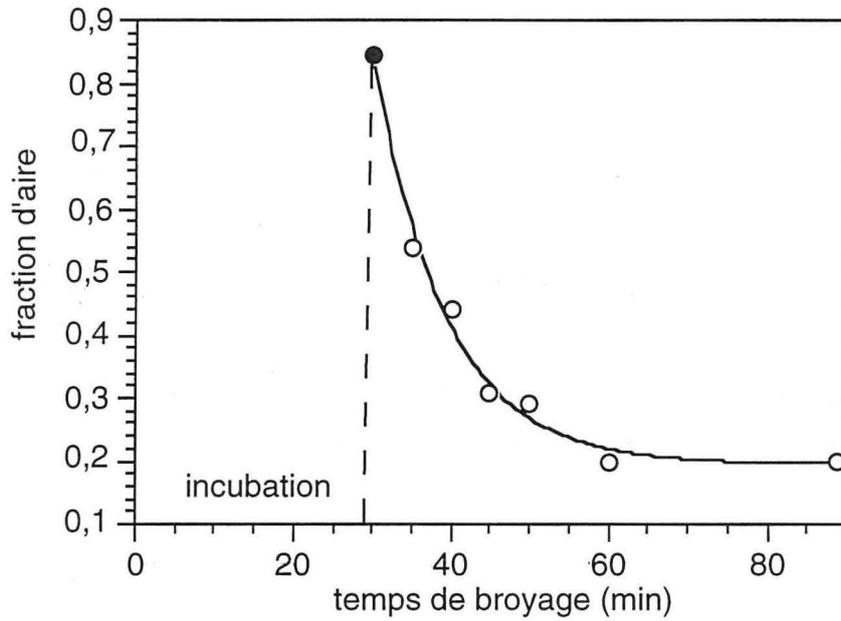


fig 7 : évolution de la fraction d'aire (x) du sous-spectre relatif à l'hercynite pour les poudres obtenues par broyage réactif pendant 30 min. (●) puis par séquences de 5 min. (○) (P7, 1/10). (1-x)= aire du fer

## 2-2-b Broyage réactif

Le début de la réaction de réduction est observé après une période d'incubation de 20 à 30 minutes pour les conditions expérimentales suivantes : rapport masse des poudres sur masse des billes (RPB) de 1/10, broyeur P7, billes et jarre en acier. Il existe une incertitude de l'ordre de 10 minutes sur le temps d'incubation qui provient du caractère aléatoire du broyage. La rapidité de la réaction est mise en évidence par la disparition totale de l'hématite entre 20 et 30 minutes (fig 5-a,b). Pour 30 minutes de broyage le spectre Mössbauer est composé d'une intense composante centrale sous la forme de doublets relatifs à l'hercynite et d'un faible sextuplet dû au fer- $\alpha$ . Le diffractogramme associé présente les raies caractéristiques de l'alumine- $\alpha$ , de l'hercynite et du fer- $\alpha$  (fig 6). La proportion d'hercynite diminue rapidement (après quelques minutes supplémentaires de broyage). Pour 60 minutes de broyage, le spectre Mössbauer est caractéristique du fer et d'une faible fraction d'hercynite (fig 5-c).

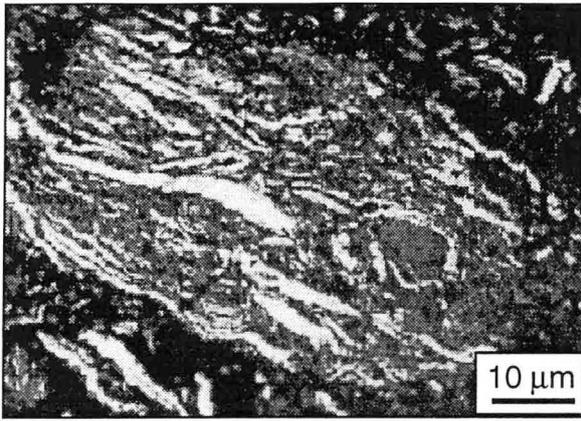
Une succession de broyages de 5 minutes suivis de refroidissements ont été réalisés à partir d'un échantillon préalablement broyé 30 minutes. Ces broyages permettent de suivre la disparition progressive de l'hercynite au profit du fer et de l'alumine (fig 5-b<sub>1</sub>,b<sub>2</sub>,b<sub>3</sub>,b<sub>4</sub>). La figure 7, présentant la variation d'aire du sous-spectre de l'hercynite, montre que pour 30 minutes de broyage, la fraction surfacique attribuée à l'oxyde mixte est de 84% de l'aire totale. Par la suite, entre 30 et 60 minutes, la fraction d'hercynite diminue pour se stabiliser autour d'une fraction d'aire de 20% du spectre dans le cas d'un RPB de 1/10.

Tableau 2 : paramètres hyperfins de Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> broyé pendant 240 minutes

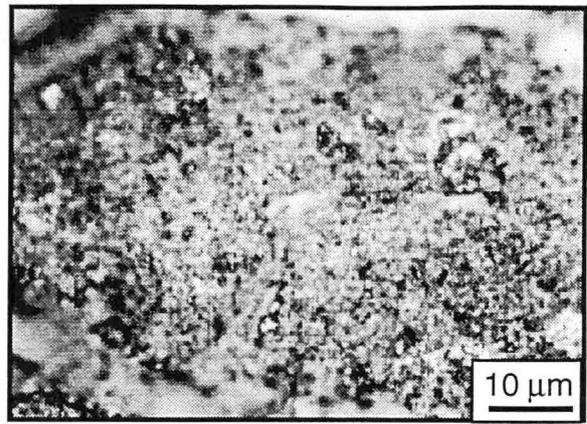
site	aire	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	H (kG)
Fe(1)	0,58	0,00	0,00	332
Fe(2)	0,21	-0,04	0,01	298
Fe <sup>2+</sup>	0,14	0,99	1,66	0
Fe <sup>2+</sup>	0,07	0,98	2,44	0
Fe <sub>sp</sub>	0,02	-0,06	0	0

Entre 60 et 240 minutes (fig 5-b,c), les seules évolutions notables sont la dissolution d'éléments d'alliages dans le fer. Ceci est mis en évidence par l'augmentation de l'intensité d'un sextuplet avec un champ hyperfin d'environ 310 kG représentatif des atomes de fer qui ont pour voisins des atomes d'éléments d'alliages (tableau 2)(fig 5-e). Les éléments d'alliage possibles, sont le chrome et/ou l'aluminium, le chrome provenant de la contamination par les éléments de broyage (alliage à 13%massique de Cr). L'aluminium ne peut cependant pas provenir de phases déjà oxydées car il est thermodynamiquement impossible de réduire l'alumine par le fer ou le chrome.

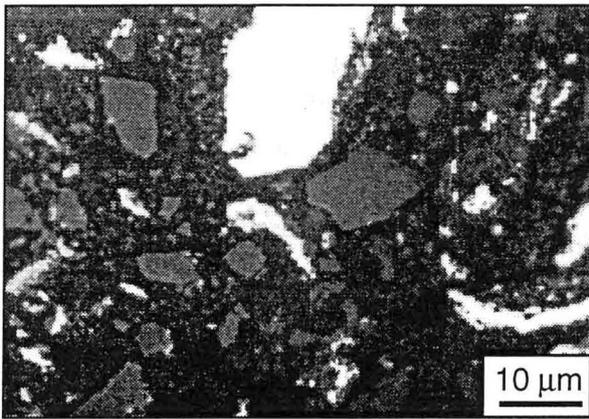
La composante centrale qui devient dissymétrique met en évidence la présence d'un singulet. Il peut être attribué soit à du Fe<sup>4+</sup> soit à des amas de FeO dans l'alumine [3] comme cela a déjà été



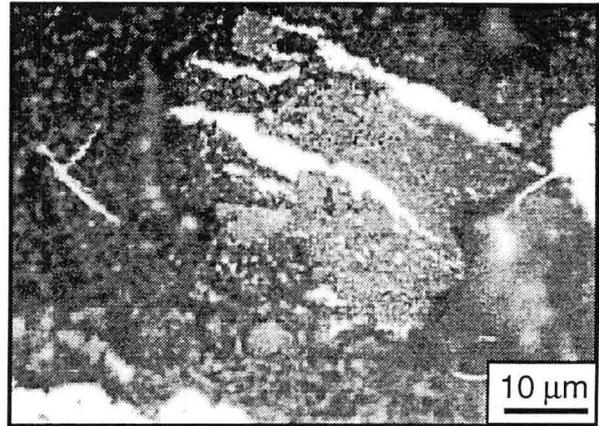
- a -



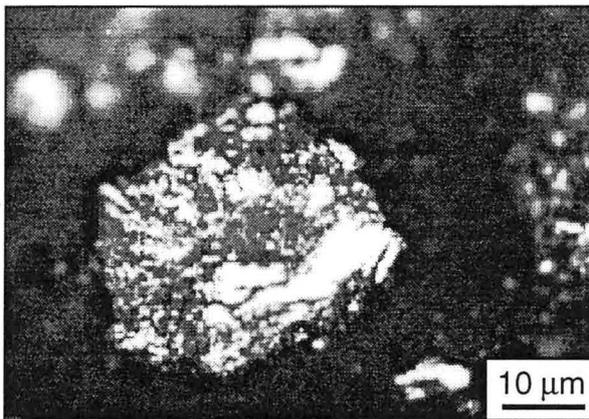
- b -



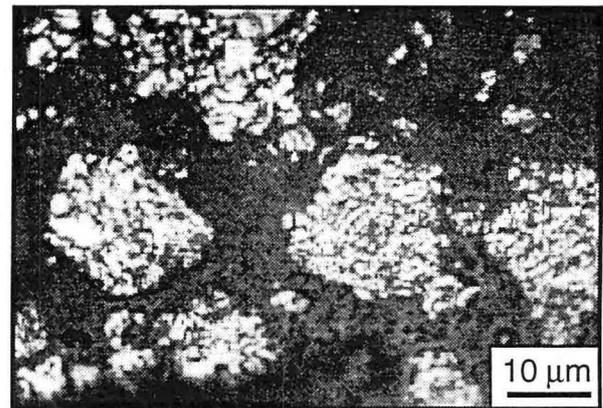
- c -



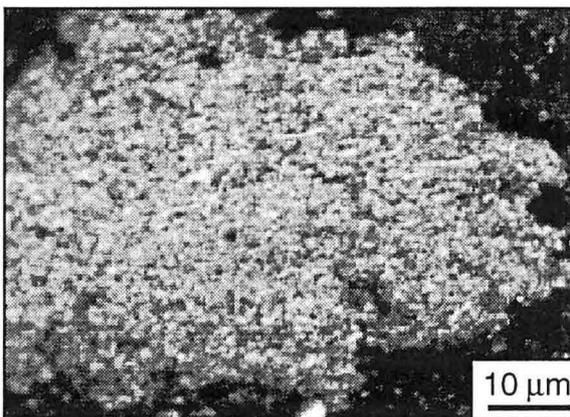
- d -



- e -



- f -



- g -

fig 8 : microstructures de poudres Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues par broyage réactif (P7, 1/20).  
microscopie optique.

(a) 8 min. (b) 13 min. (c) 15 min. (d) 30 min.  
(e) 60 min. (f) 120 min. (g) 240 min.

zone claire : métal [(a-b) : Al, (c-g) : Fe]

zone grise : céramique [(a-b) : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d-g) : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

La taille des particules n'est pas représentative de toute la population.

observé dans le cas de l'implantation de fer dans l'alumine [14] ou dans le cas d'une interface alumine-fer soumise à un faisceau d'ions [11]. Il est cependant peu probable que, dans nos conditions physico-chimiques, on forme un fer ( $\text{Fe}^{4+}$ ) dans un état d'oxydation plus élevé que celui du fer de départ ( $\text{Fe}^{3+}$ ) alors qu'on est globalement en milieu métallique réducteur.

Dans nos essais, le système broyé suit l'évolution en trois étapes présentée par Takacs [2]. La première étape correspond à une période d'incubation pendant laquelle les particules sont fracturées, soudées et laminées (fig 8-a). Les poudres ont alors une structure lamellaire anisotrope puis composée de petites lamelles isotropes au niveau submicronique (fig 8-b). Le système emmagasine de l'énergie grâce aux défauts induits par le broyage, et augmente sa fraction d'interfaces réactives. La réaction n'a pas commencé.

Pendant la seconde étape (fig 8-c) la réaction a lieu. Celle-ci est très rapide. On note une élévation brutale de la température extérieure de la jarre. Les poudres sont alors sous la forme non plus de composites mais de particules distinctes de céramique et de métal. Les particules métalliques sont essentiellement de grandes dimensions (de 0,1 à 1 mm) tandis que les particules céramiques sont plus petites (de 10 à 20  $\mu\text{m}$ ). Une telle augmentation de la taille des particules métalliques et la séparation des phases suggèrent que le point de fusion du fer soit atteint au moins localement du fait de l'élévation de la température au cours de la réaction. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère l'importante enthalpie de réaction qui est libérée. Cette énergie transmise aux régions avoisinantes permet alors la propagation de la réaction [15-18]. De telles réactions exothermiques très rapides présentent des similitudes avec le procédé appelé synthèse par réaction autopropagée à haute température (SHS).

La troisième étape est semblable à la première à la différence près que les produits broyés sont l'alumine et le fer (fig 8-d,e,f,g). Finalement un état stationnaire est obtenu et les poudres ont une structure composée de fines lamelles convoluées à l'échelle submicronique. En microscopie optique les particules apparaissent homogènes (fig 8-g).

Tableau 3 : fraction d'aire des composantes Mössbauer des poudres  $\text{Al}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  broyées pour divers temps et rapport masse des poudres sur masse des billes (RPB).

temps de broyage	30min	240min	30min	240min
RPB	1/10	1/10	1/20	1/20
Fe	0,15	0,84	0,95	0,98
$\text{FeAl}_2\text{O}_4$	0,84	0,16	0,05	0,02

Lorsque le broyage réactif est effectué avec un RPB inférieur à 1/10 (de 1/20 à 1/40) la fraction d'oxyde mixte obtenue est nettement plus faible (tableau 3)(fig 9,10). Nous n'avons pas pu mettre en évidence, comme pour les expériences présentées précédemment (RPB=1/10), la formation transitoire de l'hercynite. Avec un RPB plus faible la cinétique est plus rapide car le nombre de chocs par unité de volume de poudres et par unité de temps augmente. Il est donc

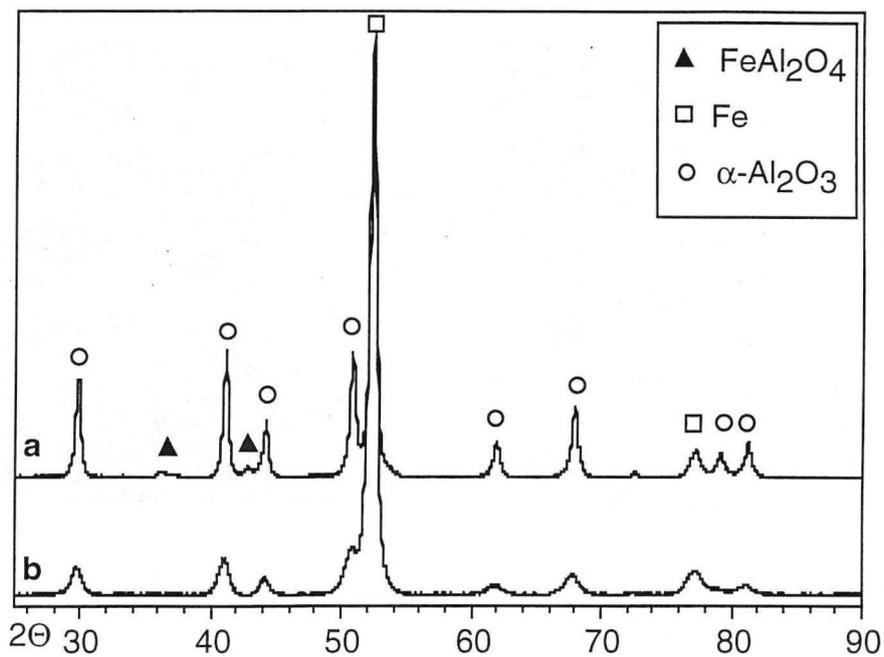


fig 9 : diffractogrammes de poudres Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/20).  
(a) 30 min (b) 240 min.

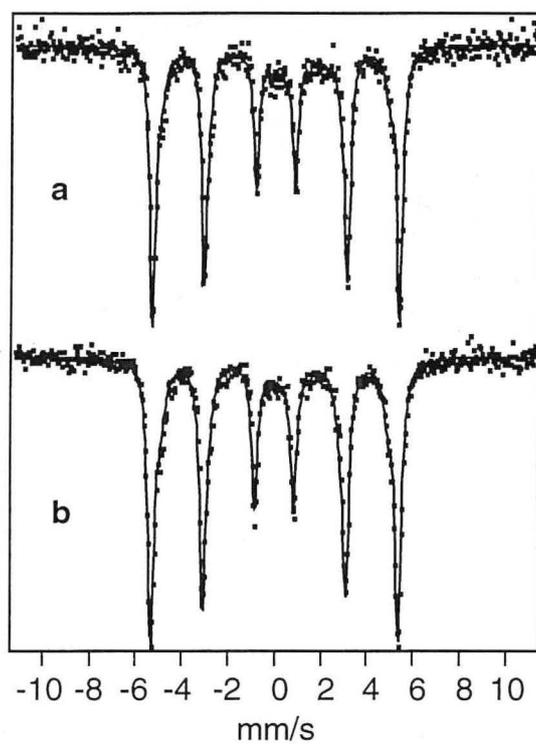
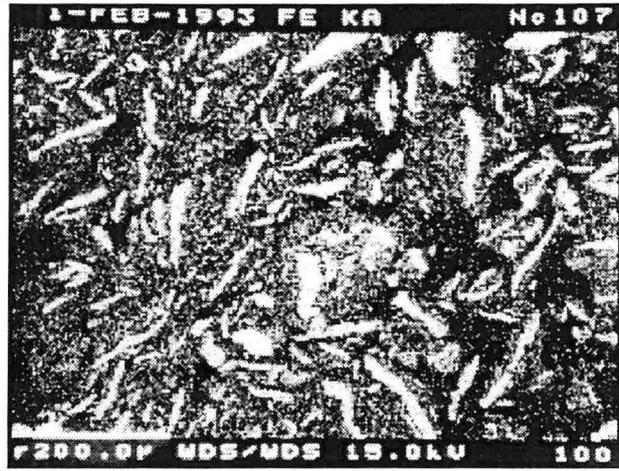


fig 10 : spectres Mössbauer de poudres Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/20)  
(a) 30 min (b) 240 min.



- a -



- b -



- c -



- d -

200 μm

fig 11 : poudres  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7,1/10, 60 min.), MEB électrons secondaires (a) et images X : (b)  $\text{K}_\alpha\text{Fe}$  (c)  $\text{K}_\alpha\text{O}$  (d)  $\text{K}_\alpha\text{Al}$ .

Remarque : la résine d'impregnation contient de l'oxygène.

difficile d'observer la formation d'une phase transitoire dont la durée de vie est faible. Il ne faut pas oublier qu'il existe une incertitude sur la durée d'incubation qui est égale au temps d'existence de l'hercynite (quelques minutes).

L'analyse chimique par microsonde électronique sur un échantillon broyé pendant 60 minutes indique que le fer est pur à 99,9%at en accord avec le champ hyperfin du fer de 331 kG. L'analyse des zones d'alumine montre la présence d'une fraction de 8,0%at. de fer. Dans le cas de l'analyse de la phase métallique il est certain que le volume d'analyse de quelque  $\mu\text{m}^3$  n'englobe pas la phase céramique car la teneur en oxygène est de 0,0%at. En ce qui concerne l'analyse de l'alumine il n'est pas interdit de penser qu'une fraction du fer analysé provient de la phase métallique. En effet, le volume d'analyse peut englober des atomes de la phase métallique sans qu'on puisse le détecter comme précédemment grâce à l'absence d'oxygène. Malgré cela, les images X (fig 11) confirment bien la présence de fer dans l'alumine. Ces atomes de fer proviennent alors des amas de fer dans la phase céramique et d'autre part de la présence d'hercynite.

Pour une durée de broyage plus longue, l'analyse à la microsonde n'est plus possible car la taille des domaines métalliques et céramiques est trop petite par rapport au volume d'analyse de la sonde. Seules la spectrométrie Mössbauer ou la diffraction X permettent d'étudier les différentes phases et d'évaluer leurs compositions chimiques.

La spectrométrie Mössbauer nous permet d'estimer la composition de l'alliage à base de fer par la variation de son champ hyperfin [19-20]. Le calcul effectué sur les poudres broyées pendant 240 min. donne une fraction (c) de 2,9%at. de chrome si l'on considère que celui-ci est le seul élément d'alliage du fer. Le calcul est effectué de la manière suivante à partir des aires des pics comme cela est expliqué dans l'annexe A-III :

$$\frac{0,22}{0,59} \cong \frac{14 \times c \times (1-c)^{13}}{(1-c)^{14}} = \frac{p(0,1) + p(1,0)}{p(0,0)} \text{ soit } c \cong 2,9\% \text{atCr}$$

Le chrome provient des éléments de broyage dont la composition est de 13% massique de chrome (alliage Z30C13).

L'analyse élémentaire des poudres montre une fraction de 1,3%at. de Cr dans le fer (si on considère tous les atomes de chrome et de fer analysés à l'état métallique). Les résultats obtenus par ces deux techniques restent du même ordre de grandeur. Dans le cas de la spectrométrie Mössbauer il faut noter que nous avons une incertitude importante sur la fraction de chrome calculée. En effet :

- le calcul considère que les atomes de chrome sont aléatoirement répartis dans la matrice de fer.

- la taille nanométrique des cristallites et les interfaces métal-céramique sont responsables de la présence d'une fraction non négligeable d'atomes de fer dans un environnement différent de celui du fer massif.

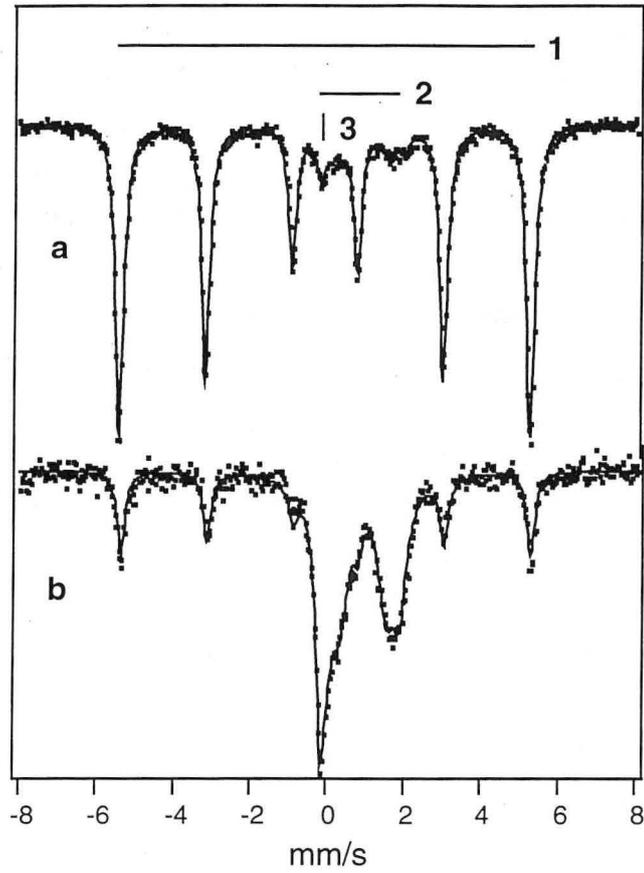


fig 12 : spectres Mössbauer d'un composite massif Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant (a) et après dissolution de la phase métallique (b). (1) fer métal (2) Fe<sup>2+</sup> (3) amas de fer dans l'alumine.

- enfin, il a été montré que le fer nanocristallin présentait une distribution de champ hyperfin avec deux composantes, l'une relative aux atomes de fer dans les grains et l'autre aux atomes de fer dans les joints de grains. Cette dernière composante large est centrée sur un champ de 320 kG [21].

Le paramètre cristallin du fer n'augmente pas de façon significative entre 60, 120 et 240 min. de broyage soit  $a=0,287\pm 0,002\text{nm}$ . De même, le volume de la maille d'alumine ne varie pas de façon notable entre 60 et 240 minutes de broyage, soit respectivement  $254,4\pm 0,5\text{\AA}^3$  et  $254,2\pm 0,5\text{\AA}^3$ . Cela laisse penser que la composition de l'alumine ne change pas. L'incorporation dans le réseau cristallin de défauts dus au broyage n'est pas mise en évidence par l'augmentation du volume de la maille d'alumine. La présence de  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'alumine n'est pas mise en évidence par spectrométrie Mössbauer même au début de la réaction. Par contre des atomes de fer sont à l'état  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'hercynite ou forment des amas de  $\text{FeO}$  dans l'alumine.

Tableau 4 : paramètres hyperfins de Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  avant (a) et après dissolution (b) de la phase métallique. (Fe) fer, ( $\text{Fe}^{2+}$ ) hercynite, ( $\text{Fe}_{\text{sp}}$ ) amas de fer

site	aire	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	H (kG)	$\Gamma$ (mm/s)
(a) Fe	0,89	0,00	0,01	332	0,26
$\text{Fe}^{2+}$	0,02	1,01	2,12	0	0,24
$\text{Fe}^{2+}$	0,06	0,99	1,41	0	0,48
$\text{Fe}_{\text{sp}}$	0,02	-0,15	0	0	0,27
(b) Fe	0,25	0,00	0,00	331	0,25
$\text{Fe}^{2+}$	0,25	0,98	1,91	0	0,42
$\text{Fe}^{2+}$	0,35	0,98	1,21	0	0,54
$\text{Fe}_{\text{sp}}$	0,14	-0,13	0	0	0,28

Afin de mieux caractériser les atomes de fer présents dans la céramique, la phase métallique a été dissoute pendant 24 heures dans un bain bouillonnant d'acide chlorhydrique dilué. Cette expérience a été faite avec un échantillon fritté par pressage isostatique à haute température (HIP)(1050°C, 1050 bar, 60 minutes) à partir de poudres préparées dans le broyeur P5 (1/20, 8h).

Après dissolution (fig 12)(tableau 4) les composantes Mössbauer observées restent les mêmes mais présentent des variations importantes de leurs intensités. Bien qu'il subsiste un faible sextuplet dû à la dissolution partielle du fer, les sous-spectres des composantes centrales ont alors les aires les plus importantes. Il est donc possible d'affirmer que le singulet est bien relatif à des atomes de fer présents dans l'alumine qui ne peuvent être dissous par l'acide. Ceux-ci sont sous forme d'amas comme le proposent Matteazzi et coll. [4] bien qu'il n'y ait eu à ce jour aucune observation directe, par microscopie électronique à transmission, sur ce type de poudres préparées par broyage réactif.

En ce qui concerne la structure nanométrique des poudres ainsi synthétisées, la diffraction des rayons X nous apporte, par la largeur à mi-hauteur des pics, une évaluation de la taille des

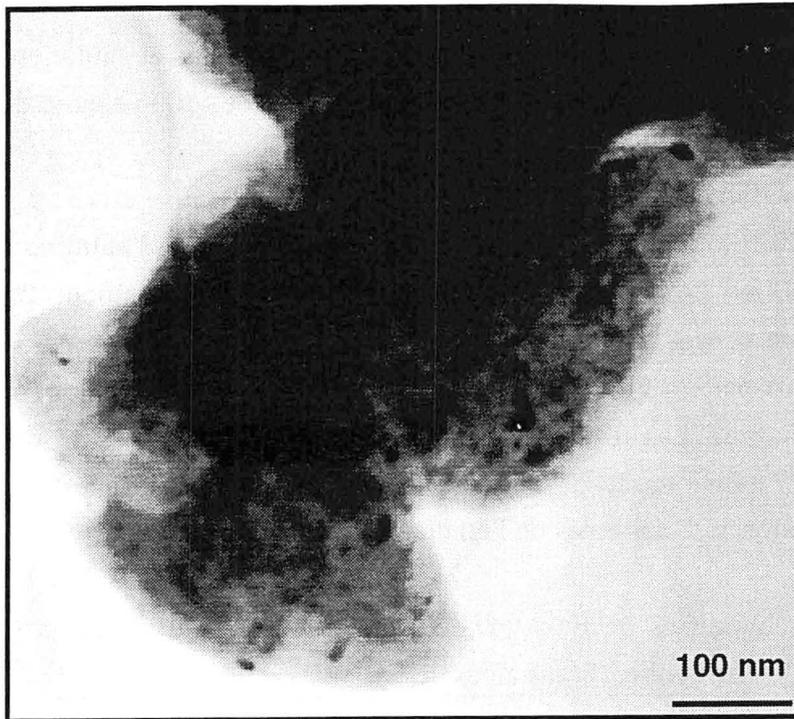


fig 13 : poudre alumine-fer obtenue par broyage réactif (P7, 1/20, 4h)  
microscopie électronique à transmission (fond clair)

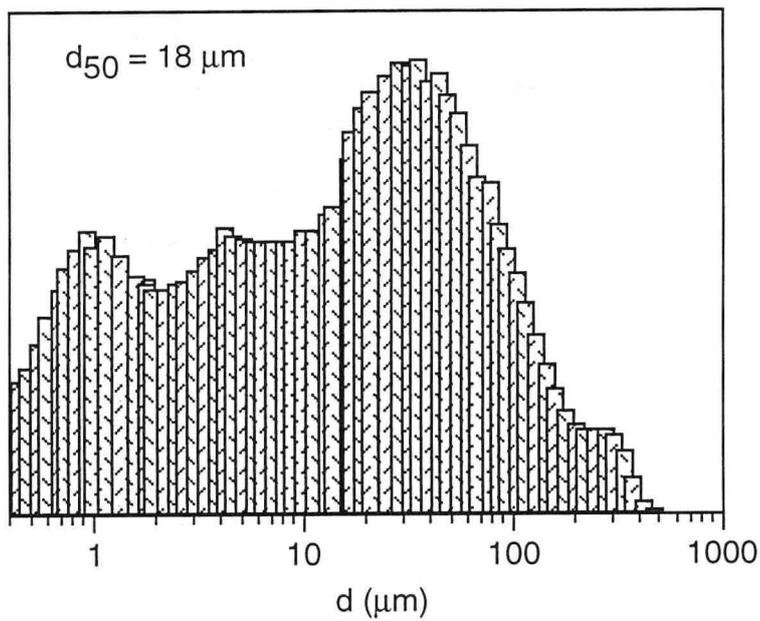


fig 14 : distribution en taille d'une poudre alumine-fer obtenue par broyage réactif (P5, 1/20, 8h)  
(diffraction laser)

crystallites. La taille moyenne des cristallites ( $\langle d \rangle$ ) d'alumine après 240 min. de broyage (RPB 1/20) est de 14 nm. Le même calcul n'est pas possible pour les raies du fer car il n'existe qu'une raie du fer qui n'est pas perturbée par celles de l'alumine. Un  $\langle d \rangle$  calculé par la loi de Scherrer (nécessité d'une seule raie) est sujet à une plus grande incertitude. Ce dernier calcul montre néanmoins que les cristallites de fer sont nanométriques.

Une observation directe des poudres en microscopie électronique à transmission confirme bien leur caractère nanométrique (fig 13). En effet, sur cette image on met bien en évidence la petite taille des cristallites voisine de la dizaine de nanomètres malgré la présence de quelques cristallites de taille plus importante (15-30 nm). Cela montre bien la dispersion qui existe dans la taille des cristallites.

Après le broyage réactif les particules ont des tailles qui vont de 500  $\mu\text{m}$  à 0,1  $\mu\text{m}$  (fig 14). La distribution en taille présente trois maxima à 25, 8 et 1  $\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  de 18  $\mu\text{m}$ . Cela montre bien la forte agglomération (soudage ?) des particules durant le broyage haute énergie à sec.

La contamination par les éléments métalliques de broyage a pu être quantifiée grâce au broyage de l'alumine seule (P5,1/20,10h). Le fer dosé par analyse élémentaire, qui provient alors exclusivement de la contamination par les éléments de broyage, représente une fraction de 2,7%at sur l'analyse globale des atomes Fe, Al, O. Le fer est alors majoritairement sous forme métallique d'un alliage (Fe,Cr) comme le montre le spectre Mössbauer correspondant (fig 15). Le spectre présente aussi un singulet peu intense relatif aux amas de fer.

Le broyage réactif a été pratiqué sous air et non plus sous argon comme pour les expériences précédemment décrites. Cela nous permet de savoir si l'oxygène présent dans l'atmosphère de la jarre peut oxyder une partie des phases métalliques. En effet, il a été montré que l'atmosphère de broyage peut intervenir dans la nature des produits obtenus en réagissant avec les produits broyés [22-25]. Le broyage est effectué pendant 240 min. avec un RPB de 1/20 dans le broyeur P7.

Les poudres ainsi élaborées (fig 16) sont quasi identiques à celles broyées sous argon (fig 10). Les fractions d'aires des sous-spectres de l'hercynite respectivement de 0,02 et 0,05 sous argon et sous air sont très voisines comme le montre la figure 10. La seule différence notable réside dans le sous-spectre attribué aux amas de fer dans l'alumine, dont l'intensité est plus importante lors du broyage sous air.

L'atmosphère de broyage (argon ou air) dans notre montage expérimental a donc peu d'incidence sur la nature des produits formés et sur leurs fractions respectives.

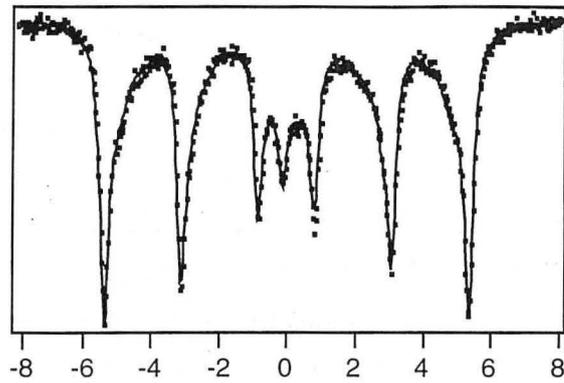


fig 15 : spectre Mössbauer de l'alumine broyée (P5, 1/20, 10h)  
Le fer provient de l'alliage composant les éléments de broyage

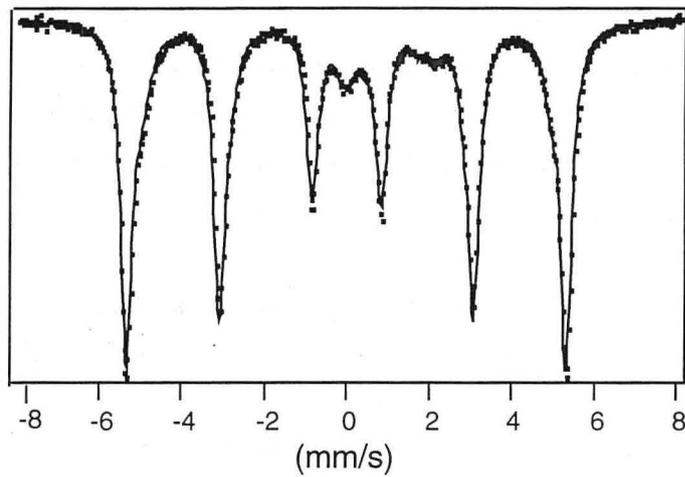
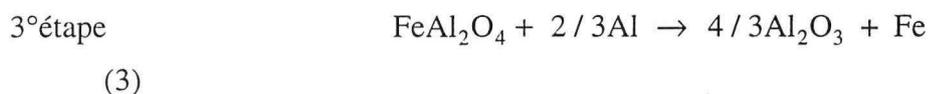
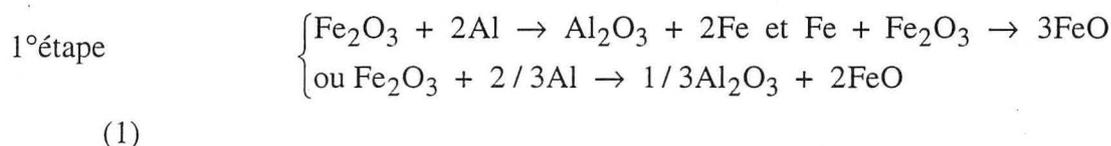


fig 16 : spectre Mössbauer de poudres de  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif sous air (P5, 1/20, 8h)

*chemin réactionnel*

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont mis en évidence la formation d'un oxyde mixte intermédiaire dans la réduction de l'hématite. Nous proposons alors de décrire la réduction de l'hématite par une réaction qui comporte trois étapes. Ces étapes sont très rapides (de l'ordre de quelques minutes). Ce mécanisme est à inclure dans la seconde étape de la description proposée par Takacs [9]. Ces mécanismes sont les suivants :



La présence simultanée de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (hématite) et de  $\text{FeO}$ , est mise en évidence par spectrométrie Mössbauer (chap 3, fig 1-b), lors de la réduction d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome et aussi lors du broyage dans un solvant (chap 5), semble confirmer la première étape de la réaction. L'hématite serait réduite par l'aluminium pour former le fer et l'alumine. En même temps le fer formé réagirait avec l'hématite pour donner un sous-oxyde de fer noté  $(\text{FeO})$  (réaction 1). Cet oxyde ne doit pas être considéré ici comme étant la wüstite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) mais indique seulement la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  à un instant donné.

Ce  $\text{Fe}^{2+}$  réagirait alors avec l'alumine déjà synthétisée pour donner l'hercynite (réaction 2). Il paraît raisonnable de proposer ce mécanisme bien que l'on n'ait pas pu mettre en évidence la formation transitoire de "FeO" par spectrométrie Mössbauer ou diffraction des rayons X pour les poudres broyées. Cette réaction doit être en effet très rapide. La réaction de réduction de l'hercynite est elle aussi très rapide (réaction 3).

Ainsi, l'hercynite formée réagit avec de l'aluminium pour donner les produits de la réaction attendus car le broyage seul de l'hercynite ne conduit pas à une dissociation de celle-ci.

## 2-2-c addition d'alumine lors du broyage réactif

Les ajouts d'alumine sont pratiqués dans un double but (i) modérer la réaction, (ii) disposer de poudres composites dont la fraction volumique d'alumine soit ajustable. La réaction (1) n'apporte qu'une fraction de 64% vol. d'alumine. Des ajouts d'alumine ont donc été réalisés jusqu'à l'obtention d'une fraction de 80% vol. (2,5 mol) d'alumine dans les poudres (tableau 5) selon la réaction :

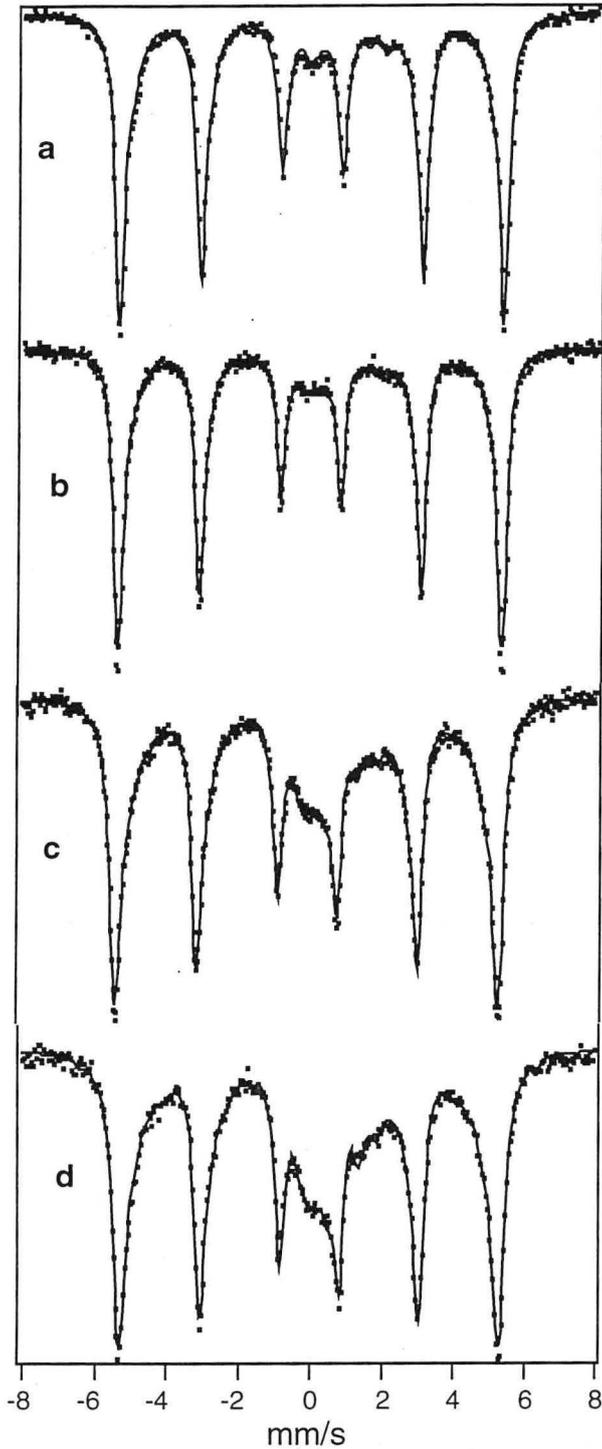


fig 18 : spectres Mössbauer de poudres  $2Al+Fe_2O_3+xAl_2O_3$  broyées ( P5, 1/20, 8h)  
 (a)  $x=0,7$  mol (b)  $x=0,9$  mol (c)  $x=1,1$  mol (d)  $x=1,5$  mol

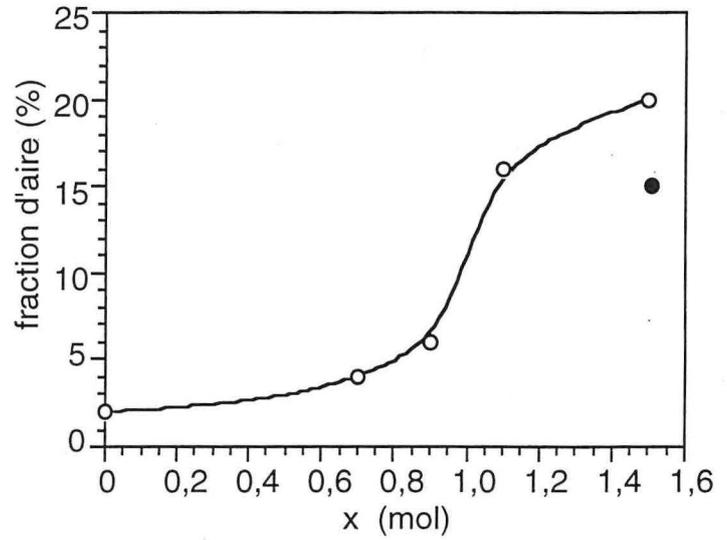


fig 17 : évolution de la fraction d'aire de l'hercynite lors du broyage réactif en fonction de l'ajout d'alumine (P5, 1/20, 8h). (○) ajout avant la réaction de réduction, (●) après la réaction.

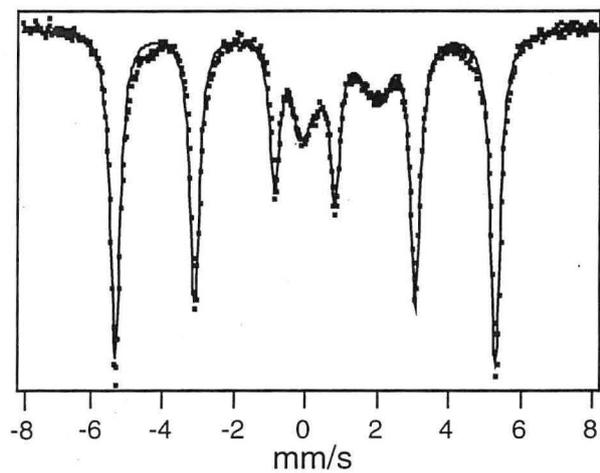


fig 19 : spectre Mössbauer de poudres  $2Al+Fe_2O_3$  broyées 1h puis 7h après ajout de 1,5 mole de  $Al_2O_3$  (P5, 1/20).

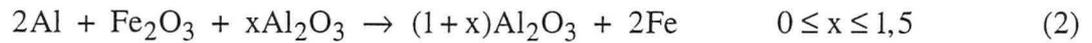


Tableau 5 : variation du volume d'alumine des poudres composites en fonction de l'ajout d'alumine

ajout d'alumine (mole)	0,0	0,7	0,9	1,1	1,5
volume d'alumine attendu (%)	64	75	77	79	82

Au-delà d'un ajout d'alumine de 1,5 mol la réduction de l'hématite n'est plus que partielle même après 4h de broyage (P7, 1/20). En diffraction des rayons X, on observe encore les raies de l'oxyde de fer. D'autre part, plus la fraction d'alumine ajoutée augmente, plus il se forme d'hercynite (fig 17,18) bien que cette fraction semble se stabiliser autour de 20%. De manière à minimiser la quantité d'hercynite formée, l'addition d'alumine peut être faite après la réaction de réduction. La fraction d'hercynite est alors plus faible (soit une fraction d'aire de 15,6% au lieu de 20% pour un ajout de 1,5 mol d'alumine)(fig 19).

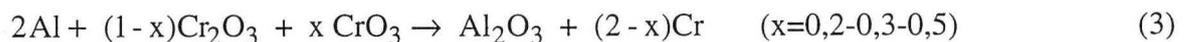
Il semble donc que l'on ne puisse éviter la formation d'une fraction importante d'hercynite lorsque l'ajout d'alumine est supérieur à 0,9 mol (soit 77%vol. d'alumine). Il faut remarquer que la transformation du spinelle, formé par broyage, en alumine et fer a lieu pour une température voisine de 1000°C [8]. Cependant, nous n'avons pas procédé à des essais de stabilité de l'hercynite ainsi formée lors de traitement thermique. Par ailleurs, les poudres alumine-fer élaborées avec un ajout de 0,9 mole d'alumine puis chauffées à 1100°C ont montré une augmentation de la fraction d'hercynite (chap 6).

### 2-3 SYSTEME ALUMINE-CHROME

Comme pour le système alumine-fer il est possible d'élaborer des poudres composites alumine-chrome par broyage réactif d'un mélange de poudres d'aluminium et d'oxyde de chrome. Comme nous allons le voir, deux matériaux ont été utilisés comme éléments de broyage : un acier au chrome identique à celui utilisé lors du broyage du système alumine-fer, et du carbure de tungstène.

Le broyage réactif avec des éléments en acier n'a pu permettre d'effectuer la réduction totale et rapide de l'oxyde de chrome. Même pour des durées importantes ([960 minutes, P7, 1/10] ou [240 min. P7, 1/40]) la réaction n'a pu être totale (fig 20). Il faut remarquer que, bien que la réaction ne soit pas totale, les pics de diffraction de l'aluminium ne sont plus observables par diffraction des rayons X.

Dans le but d'aider la réaction à se produire, le broyage réactif de mélanges d'oxydes de chrome a été effectué selon le schéma suivant :



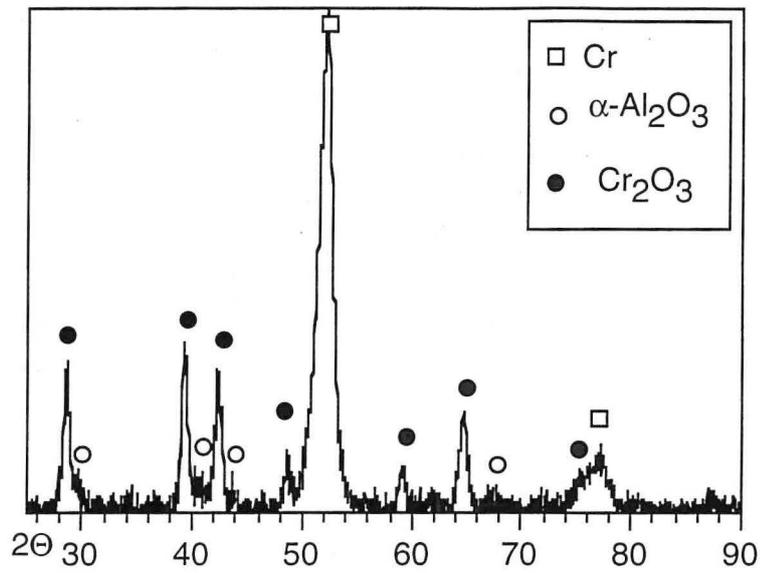


fig 20 : diffractogramme de poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cr broyées 16h obtenues par broyage réactif (P7, 1/40, acier)

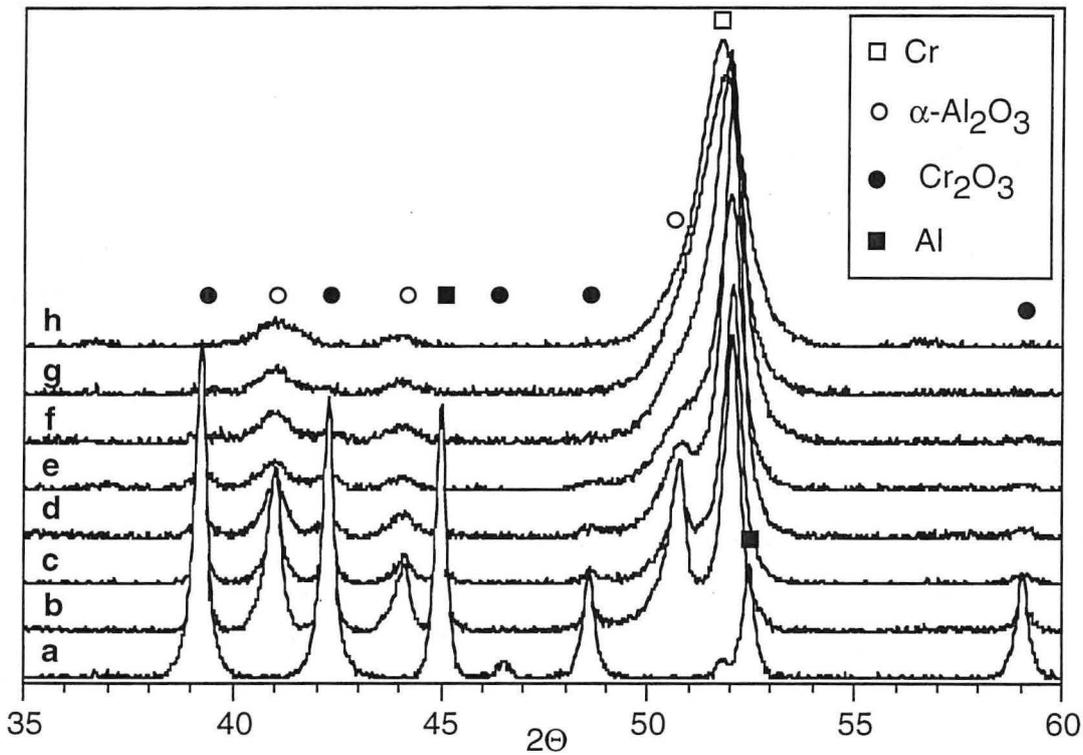


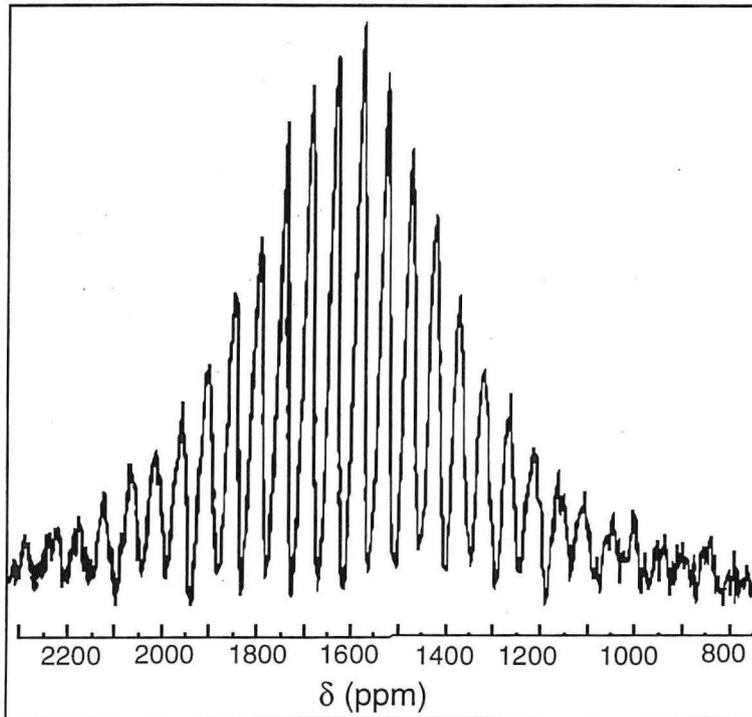
fig 21 : diffractogrammes de poudres  $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/40, WC).  
(a) 8 min. (b) 15 min. (c) 23 min. (d) 30 min. (e) 45 min. (f) 60 min. (g) 90 min. (h) 180 min.

La réduction de  $\text{CrO}_3$  qui présente un dégagement d'énergie plus important que celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut aider à initier la réduction de ce dernier. Lorsque la fraction de  $\text{CrO}_3$  est de 0,2 et 0,3 la réduction totale de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'a pas eu lieu après 4h de broyage (P7, 1/20). Seul  $\text{CrO}_3$  est réduit. Dans le cas où  $x=0,5$  les deux oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CrO}_3$  sont totalement réduits après 4h de broyage. Les seules phases observables par diffraction X sont l'alumine- $\alpha$  et le chrome métallique. Dans ce cas l'énergie dégagée par la réduction du  $\text{CrO}_3$  est suffisante pour initier la réduction du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

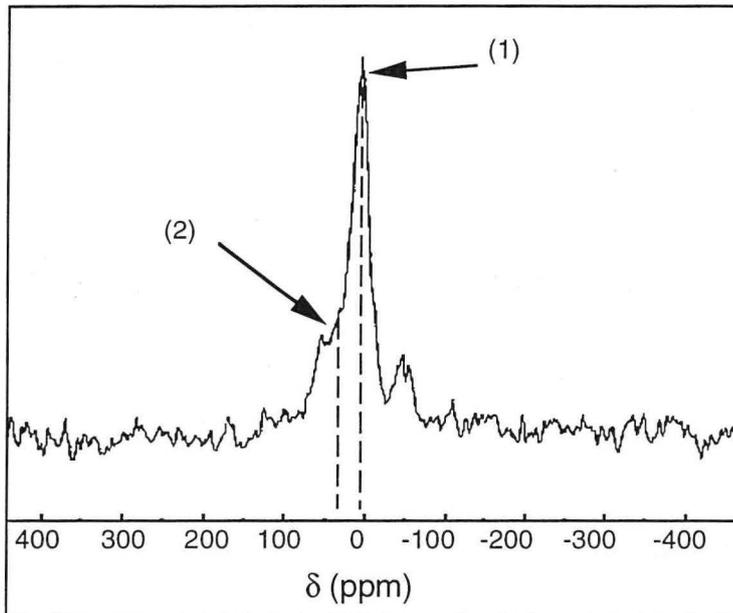
De manière à simplifier l'étude de la réaction à un seul oxyde à réduire et à apporter au système une énergie de choc plus grande, il est possible d'utiliser des éléments de broyage en carbure de tungstène. En effet, l'énergie de choc est directement liée à la densité des billes (respectivement  $7,3\text{g/cm}^3$  et  $15,6\text{g/cm}^3$  pour l'acier et le carbure de tungstène). Dans ces nouvelles conditions expérimentales (P7, 1/40), la durée d'incubation de la réaction est de 10 à 15 minutes. La réaction est ensuite rapide. Les pics caractéristiques de l'alumine et du chrome apparaissent brusquement (fig 21). Les raies de l'oxyde de chrome sont toujours présentes bien que moins intenses. Une réaction totale (disparition des raies de l'oxyde de chrome) n'est obtenue qu'après 120 minutes de broyage. Entre 120 et 180 minutes il y a peu d'évolution des diffractogrammes si ce n'est l'élargissement des raies dû à la diminution de la taille des cristallites et à l'augmentation des déformations du réseau cristallin.

Les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire par rotation à l'angle magique (MAS.NMR) permettent de suivre l'évolution des atomes d'aluminium au cours de la réaction. Pour un broyage de 8 min. un fort signal à 1600 ppm, caractéristique de l'aluminium métallique, est observé [26](fig 22). Pour 15 min. le signal principal présente un déplacement chimique ( $\delta$ ) à 10 ppm caractéristique de l'alumine- $\alpha$  [27,28] et un autre beaucoup plus faible à 1600 ppm. Après 120 min. on observe un déplacement chimique à 9-10 ppm et un plus faible à 30-40 ppm (5%). On n'observe plus le pic à 1600 ppm, relatif à l'aluminium métallique, confirmant que la réaction est bien totale. Le premier signal est relatif aux atomes d'aluminium dans un environnement octaédrique d'oxygène (alumine- $\alpha$ ) et le second est relatif à un environnement pentaédrique [28]. Ce dernier environnement qui ne peut être attribué à de l'alumine- $\gamma$  ( $\delta=67$  ppm [27]), peut être associé aux atomes d'aluminium dans l'alumine qui ont un environnement pentaédrique du fait des distorsions du réseau et des nombreux défauts induits par le broyage.

Après le début de la réaction, la microstructure des poudres (fig 23-24) est constituée de plages métalliques et céramiques bien séparées. Au cours du broyage les phases se mélangent (fig 23-b,c,d) pour donner une structure composite submicronique (fig 23-e). Les poudres synthétisées sont (fig 24-a), juste après le début de la réaction, sous la forme à la fois de grosses particules ( $>50\text{ }\mu\text{m}$ ) et de particules plus fines ( $1-5\text{ }\mu\text{m}$ ). Lorsque le broyage se prolonge, les plus grosses particules disparaissent (fig 24-b,c). La figure 24-c montre bien une particule fracturée de taille importante. Au bout de 180 min. (fig 24-d) la dispersion en taille des particules semble se

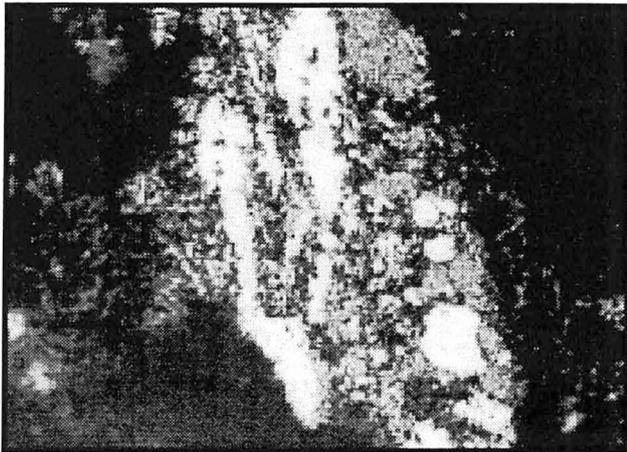


- a -



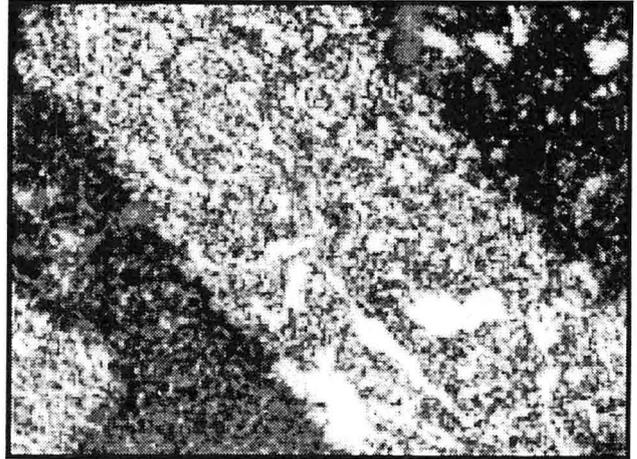
- b -

fig 22-a,b : Résonance Magnétique Nucléaire de poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/40, WC) broyées (a) 8 min. (b) 120 min .  
Coordinnace : (1)octaédrique (2)pentaédrique



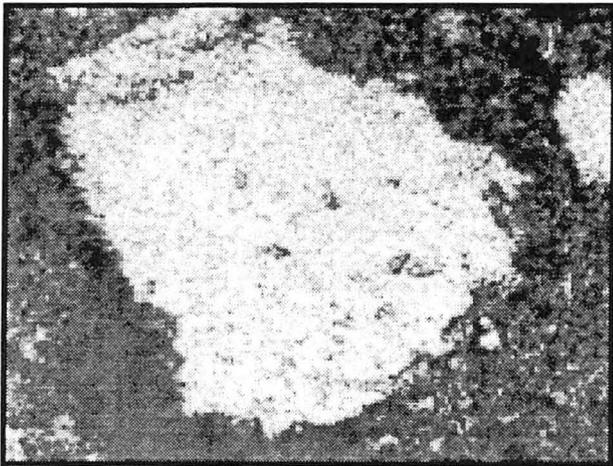
- a -

10 μm



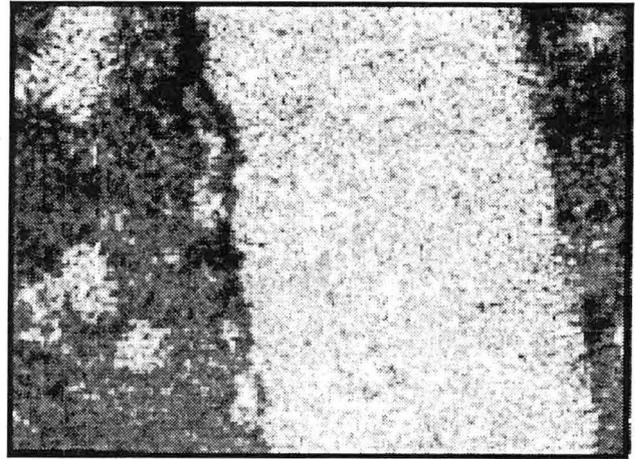
- b -

10 μm



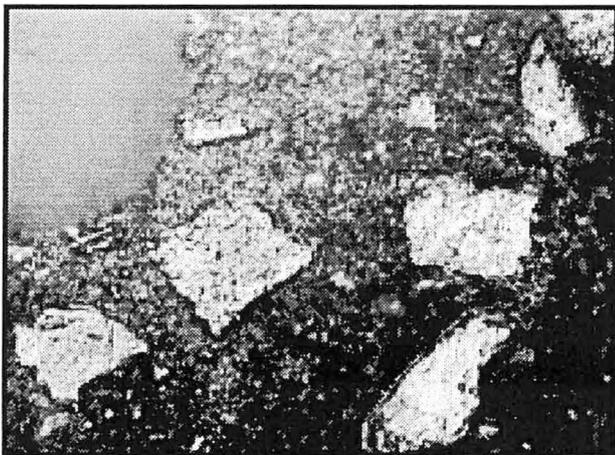
- c -

10 μm



- d -

10 μm



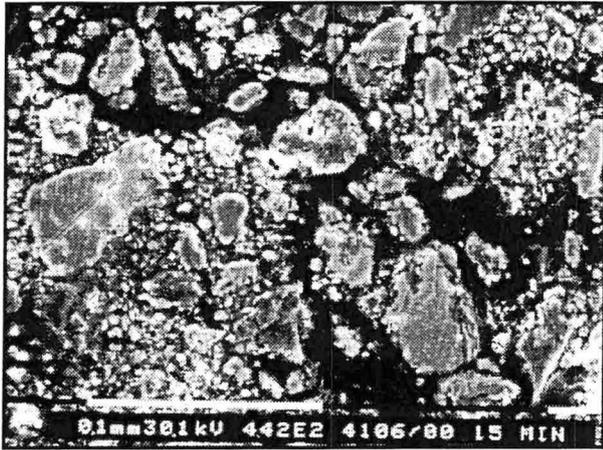
- e -

10 μm

fig 23 : microstructures de poudres  $Al_2O_3$ -Cr obtenues par broyage réactif (P7, 1/40, WC). microscopie optique.

(a) 15 min. (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min. (e) 180 min.

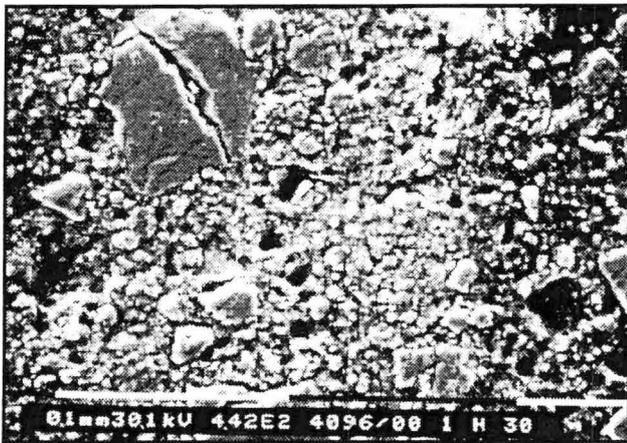
la morphologie et la taille des particules ne sont pas représentatives de la population totale.



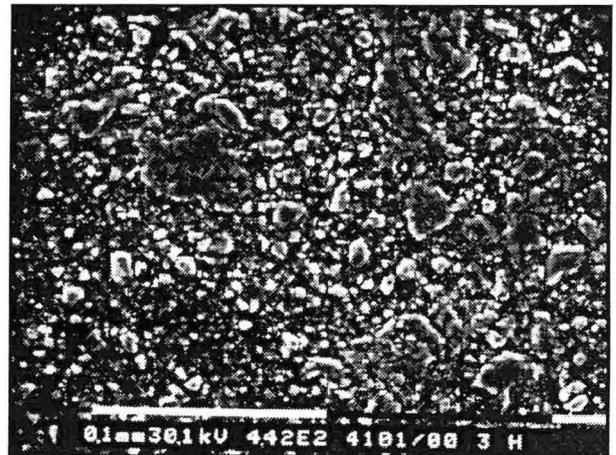
- a -



- b -



- c -



- d -

fig 24 : morphologie des particules de poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  (P7, 1/40, WC) obtenues par broyage réactif ( électrons secondaires MEB)  
(a) 15 min. (b) 30 min. (c) 90 min. (d) 180 min.

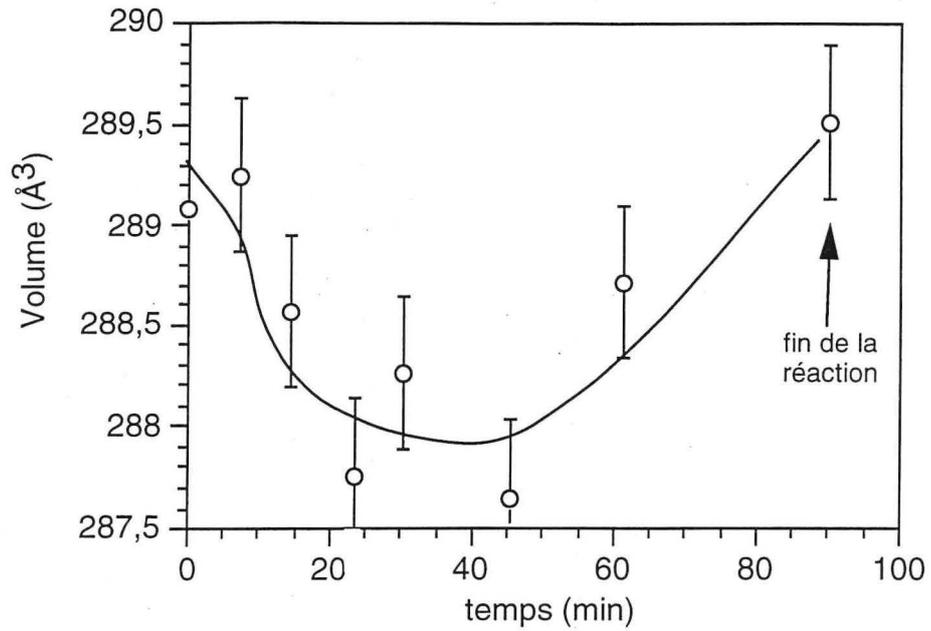


fig 25 : variation du volume de la maille de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours du broyage réactif du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr (P7, 1/40, WC)

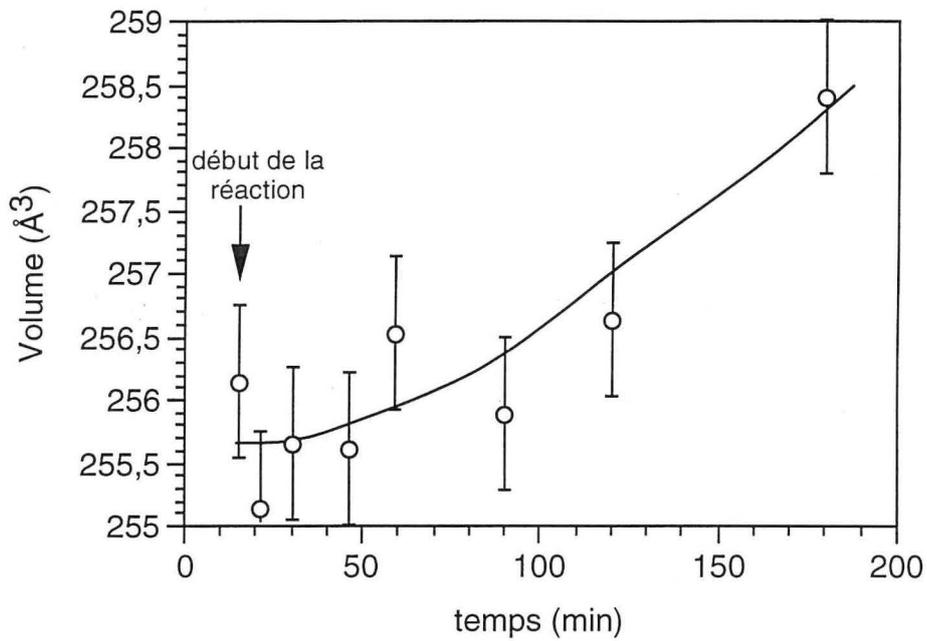


fig 26 : variation du volume de la maille d'alumine au cours du broyage réactif du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr (P7, 1/40, WC)

réduire bien qu'on puisse observer encore quelques particules de tailles importantes (10-20  $\mu\text{m}$ ) qui peuvent être dues à une réagglomération des particules les plus fines.

Les variations des volumes de maille de l'alumine et de l'oxyde de chrome (fig 25-26) peuvent être associées à la mise en solution respectivement du chrome ou de l'aluminium dans les oxydes broyés.

Le volume de la maille de l'oxyde de chrome diminue au début de la réaction pour atteindre la valeur de  $287,6 \text{ \AA}^3$  pour 45 min. de broyage. Cette évolution tend à montrer qu'au début de la réaction une fraction d'alumine formée est dissoute dans le réseau de l'oxyde de chrome ( $V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 254,70 \text{ \AA}^3$  et  $V_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 289,49 \text{ \AA}^3$ )[29]. Les ions  $\text{Al}^{3+}$  plus petits que les ions  $\text{Cr}^{3+}$  entraînent une diminution du volume de maille de la solution solide. Le broyage intensif qui perturbe le réseau cristallin a tendance au contraire à faire augmenter le volume de maille [30]. En début de broyage l'effet de la mise en solution d'alumine dans l'oxyde de chrome prédomine sur l'évolution du volume de maille tandis que pour des durées de broyage plus longues, les effets du broyage sur le volume de maille semblent prédominants. C'est pourquoi le volume de la maille augmente après 45 min. puis retrouve sa valeur initiale. Pour des durées de broyage plus grandes l'oxyde de chrome n'est plus observé, la réaction est totale.

Le volume de maille de l'alumine (fig 26) augmente continûment lors du broyage. Cela s'explique à la fois par les perturbations du réseau cristallin, comme dans le cas du broyage de l'oxyde de chrome, et par l'éventuelle dissolution de  $\text{Cr}^{3+}$  dans l'alumine.

Le paramètre cristallin du chrome (fig 27) augmente entre 15 et 90 min. puis n'évolue plus de façon notable jusqu'à 180 min. Ce comportement s'explique par les effets du broyage sur la maille du chrome jusqu'à une certaine limite à partir de laquelle le paramètre ne varie plus même si l'on prolonge le broyage. Il existe alors un équilibre dynamique entre les effets du broyage (défauts, distorsions du réseau cristallin, réduction de taille de cristallites etc...) et la restauration du matériau (élimination des défauts). Il y a alors compétition entre la création de défauts due au broyage et la restauration due à l'élévation locale de température lors des chocs.

Il faut cependant noter que les variations du paramètre de maille pour les métaux ou du volume de maille pour les oxydes que l'on observe doivent être interprétées avec précaution car l'incertitude sur les mesures est importante : de l'ordre de  $0,5 \text{ \AA}^3$  pour le volume de maille et de  $0,005 \text{ \AA}$  pour le paramètre de maille. De plus, plusieurs phénomènes concomitants (mise en solution, distorsion du réseau, etc...) modifient simultanément le volume de maille.

La taille des cristallites ( $\langle d \rangle$ ) pour l'alumine et le chrome (fig 28) décroît rapidement entre le début de la réaction et 60 minutes puis atteint ensuite une valeur moyenne stable autour de 10 nm. Il faut noter qu'en début de réaction ce que l'on mesure à partir de la largeur à mi-hauteur (cf annexe A-II) est la taille des domaines de diffraction cohérents qui, pour des temps de broyage courts, peuvent être différents des grains. En effet, le broyage crée tout un réseau de défauts (dislocations) qui diminue alors la taille des domaines de diffraction cohérents mais pas la taille des grains.

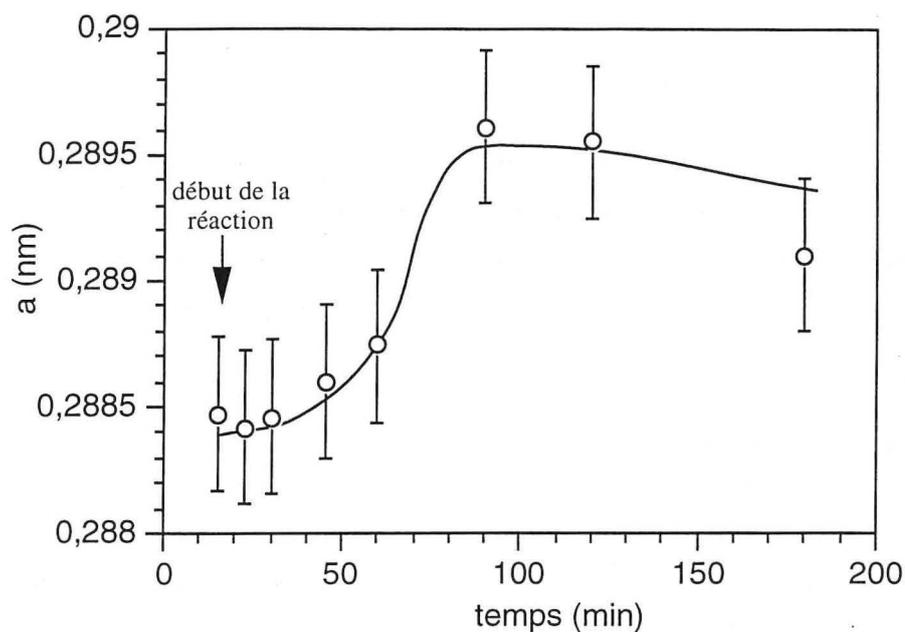


fig 27 : évolution du paramètre de maille du chrome lors du broyage réactif des poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  (P7, 1/40, WC).

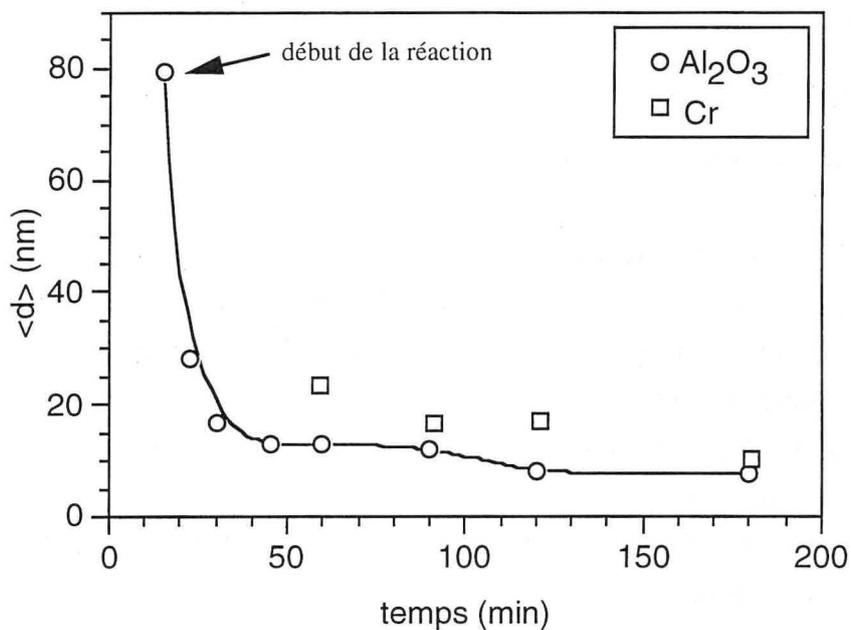


fig 28 : taille moyenne (<d>) des cristallites lors du broyage réactif du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  (P7, 1/40, WC)

La contamination par le carbure de tungstène n'est pas trop importante comme le montre le tableau 6. Il faut noter que le carbure de tungstène ne réagit pas chimiquement avec les constituants du système broyé.

Tableau 6 : analyse élémentaire de mélange de poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  (P7, 1/40, 3h) broyées au moyen d'éléments en WC

éléments	Al	Cr	W
teneurs (%at.)	50,40	49,13	0,45

## 2-4 CONCLUSION

Nous avons présenté le broyage réactif de mélanges de poudres aluminium-oxydes métalliques (fer ou chrome) et avons montré les différences de comportement entre les deux systèmes. Le premier oxyde est très rapidement réduit avec une phase transitoire (hercynite) tandis que le second présente une réduction directe lente. Les conditions expérimentales à mettre en oeuvre pour obtenir une réaction rapide dans le système alumine-chrome doivent conduire à des chocs plus énergétiques que dans le cas du système alumine-fer.

Nous avons étudié les effets d'une addition d'alumine sur les produits de la réaction dans le cas du système alumine-fer. Nous avons montré que l'on peut porter la fraction volumique de céramique dans le produit final à 77%vol. environ sans modifier fortement la nature des produits de la réaction.

Les poudres synthétisées par broyage réactif présentent, après un temps de broyage adapté, une microstructure homogène à l'échelle micronique. Les tailles des particules restent cependant très dispersées (de 0,1 à 500  $\mu\text{m}$ ).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.MATTEAZZI, G.LE CAER, Synthesis of nanocrystalline alumina-metal composites by room temperature ball milling of metal oxide and aluminium, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 2749-55
- [2] L.TAKACS, Reduction of magnetite by aluminium : a displacement reaction induced by mechanical alloying, *Materials Letters* **13** (1992) 119-124
- [3] M.PARDAVI-HORVATH, L.TAKACS Iron-alumina nanocomposites prepared by ball milling, *IEEE Trans. Mag.* (intermag,1992) JD-11
- [4] P.MATTEAZZI, F.MIANI, D.BASSET, Iron-alumina nanocomposites obtained by mechanosynthesis synthesis kinetic in a vibratory ball mill, sous presse
- [5] S.LINDEROTH, M.S.PEDERSEN, Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites prepared by high-energy ball milling, sous presse

- [6] T.AMBROSE, A.GAVRIN, C.L.CHIEN, Formation and magnetic properties of nanocomposites Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using high energy ball milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **116** (1992) L311-L314
- [7] P.MATTEAZZI, D.BASSET, F.MIANI, G.LE CAER, Mechanosynthesis of nanophase materials, *Nanostructured Materials* **2** (1993) 217-229
- [8] K.WOLSKI, Influence de la dispersion de phases céramiques sur la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl, (1994) thèse INPG
- [9] E.GAFFET, N.MALHOUROUX, M.ABDELLAOUI, A.MALCHERE, Transition de phases sous sollicitations mécaniques : élaboration par mécanosynthèse de matériaux à nanostructures (alliages métalliques, semiconducteurs, céramiques), *Revue de Métallurgie CIT* **5** (1994) 757-69
- [10] G.MARTIN, E.GAFFET, Mechanical alloying : far from equilibrium phase transition?, colloque de de physique C4 **14** (1990) 71-77
- [11] A.PEREZ, E.ABONNEAU, G.FUCHS, M.TREILLEUX, C.J.McHARGUE, D.L.JOSLIN, Ion beam mixing of metal-ceramic interface, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B65** (1992) 129-138
- [12] E.ABONNEAU, A.PEREZ, G.FUCHS, M.TREILLEUX, Microstructural and chemical characterization of ion beam mixed Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface ; effect on adhesion enhancement, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B 659/60** (1991) 1183-1186
- [13] S.B.OGALE, D.M.PHASE, S.P.CHAUDHARI, S.V.GHAISAS, S.M.KANETKAR, P.P.PATIL, Ion beam mixing at the Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface as revealed by conversion electron Mössbauer spectroscopy, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 1593-01
- [14] P.S.SKALD, C.W.WHITE, G.C.FARLOW, A.PEREZ, G.MAREST, Microstructural and chemical effects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implanted with iron at room temperature and annealed in oxidizing or reducing atmosphere, *J. Mat. Res.* **6** (1991) 2145-59
- [15] M.ATZMON, In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying, *Physical Review Letters* **64** (1992) 487-90
- [16] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, Combustion and resultant powder temperature during mechanical alloying, *Journal of materials science letters* **9** (1990) 1014-16
- [17] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, Anormalous combustion effects during mechanical alloying, *Metallurgical Transaction A* **22A** (1991) 3019-24
- [18] A.K.BHATTACHARYA, E.ARZT, Temperature rise during mechanical alloying, *Scripta Met.* **27** (1992) 749-54
- [19] S.M.DUBIEL, K.KROP, Influence of neighbouring chromium atoms on hyperfine fields at <sup>57</sup>Fe nuclei and isomer shifts in Fe-Cr alloys, *J. de Physique* **C6-12** (1974) 459-64
- [20] S.M.DUBIEL, J.ZUKROWSKI, Experimental verification on the models describing the hyperfine magnetic fields in Fe-Cr, *Acta Physica Polonia* **A58** (1980) 37-49
- [21] J.JING, U.GONSER, H.GLEITER Investigation of nanocrystalline iron materials by Mössbauer spectroscopy, *Appl. Phys. let.* **50** (1987) 472-74
- [22] K.Y.WANG, T.D.SHEN, M.X.QUAN, J.T.WANG, Self sustaining reaction during mechanical alloying of Ni<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub> in oxygen atmosphere, *Scripta Met.* **26** (1992) 933-37

- [23] Y.OGINO, T.YAMASAKI, M.MIKI, N.ATSUMI, K.YOSHIOKA, Synthesis of TiN and (Ti,Al)N powders by mechanical alloying in nitrogen gas, *Scripta Met.* **28** (1993) 967-71
- [24] J.C.RAWERS, R.C.DOAN, Mechanical processing of iron powders in reactive and nonreactive gas atmospheres, *Met. and Mat. trans. A* **25A** (1994) 381-88
- [25] W.Y.LIM, M.HIDA, A.SAKAKIBARA, Y.TAKEMOTO, S.YOKOMIZO, Structural stability and mechanochemical activity of titanium nitride prepared by mechanical alloying, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 3463-66
- [26] J.HAASE, D.FREUDE, T.FRÖHLICH, G.HIMPEL, F.KERBE, E.LIPPMAA, H.PFEIFER, P.SARV, H.SCHÄFER, B.SEIFFERT,  $^{27}\text{Al}$  magic-angle-spinning NMR studies of aluminium nitride ceramics, *Chem. Phys. Lett.* **156** (1989) 328-32.
- [27] R.DUPREE, M.M.LEWIS, M.E.SMITH, Structural characterization of ceramic phases with high-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR, *J. Appl. Cryst.* **21** (1988) 109-16
- [28] E.LIPPMAA, A.SAMOSON, M.MAGI, High-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR of aluminosilicates, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1730-35
- [29] Fichiers JCPDS 10-173 et 38-1479
- [30] J.MIGNOT, D.RONDOT, Etude par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission d'un alliage Cu-1,35%Sn déformé par compression, *J. Apply. Cryst.* **6** (1973) 447-56





## CHAPITRE 3 - MECANOSYNTHESE DES SYSTEMES ALUMINE-ALLIAGES

### 3-1 GENERALITES

Ce chapitre étudie la synthèse de poudres composites alumine-alliages (fer, chrome, nickel). Il est souhaitable de pouvoir élaborer diverses nuances de composites selon les propriétés et les utilisations recherchées. Les alliages à base fer sont bien adaptés à cet objectif. Par exemple, les alliages Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>, connus pour leurs stabilités dimensionnelles (effet INVAR)[1], peuvent conduire à des composites avec de faibles contraintes d'origine thermique à l'interface métal-céramique. Les alliages fer, chrome, nickel aussi sont bien connus pour leurs propriétés de résistance à la corrosion.

Nous avons organisé l'exposé en trois parties. La première traite des composites alumine-(Fe,Cr), la seconde des composites alumine-(Fe,Ni) et la troisième des composites alumine-(Fe,Cr,Ni). L'accent est mis plus particulièrement dans la première et la seconde partie sur le mécanisme réactionnel pour une composition particulière : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>0,87</sub>Cr<sub>0,13</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>0,70</sub>Ni<sub>0,30</sub>. La composition de la phase métallique du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>0,87</sub>Cr<sub>0,13</sub> a été choisie afin de réduire les problèmes liés à la contamination. En effet, l'acier (Z30C13) constituant les éléments de broyage a la même composition que la phase métallique attendue. Ainsi, les conséquences de l'apport de métal dû à l'usure des billes et de la jarre sont réduites au minimum. Le second intérêt de ce système est de ralentir la cinétique de réduction de l'hématite par l'ajout d'oxyde de chrome afin de mieux comprendre le début de la réaction. Pour ce qui concerne la composition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>0,70</sub>Ni<sub>0,30</sub>, elle a été choisie car la spectrométrie Mössbauer est, dans ce domaine de composition, très sensible aux faibles variations de composition chimique (cf annexe III).

En ce qui concerne la littérature, si la mécanosynthèse d'alliages fer-chrome et fer-nickel a été déjà étudiée, comme nous le rappellerons plus loin, cela n'est pas le cas pour la mécanosynthèse

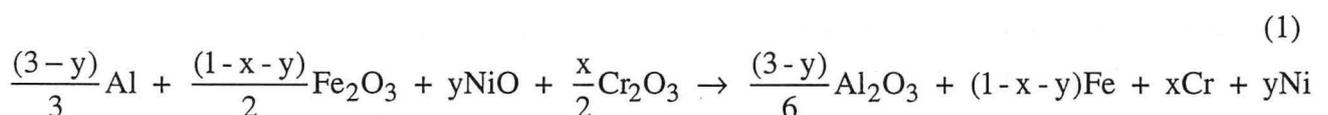
de composites alumine-alliage. Seuls Matteazzi et coll. [2] font état de la synthèse de composites Alumine-Fe<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub> et Fe<sub>74</sub>Cr<sub>18</sub>Ni<sub>8</sub> par broyage réactif de mélanges d'oxydes pendant 3h.

Le broyage de poudres élémentaires de fer et de nickel a été étudié par plusieurs auteurs [3, 4]. Kuhrt et coll. [3] mettent en évidence la formation d'alliages sursaturés de structure  $\alpha$  pour des fractions atomiques  $x$  de nickel comprises entre 0,15 et 0,30 ; d'alliages  $\gamma$  pour  $x$  allant de 0,50 à 0,80 et un domaine biphasé pour  $x$  entre 0,30 et 0,50. Un diagramme de phases hors équilibre dépendant de la composition chimique des alliages et de l'intensité de broyage est présenté. L'intensité de broyage est modifiée grâce à la variation de la vitesse de rotation du broyeur. La taille moyenne des cristallites ( $\langle d \rangle$ ) dépend à la fois de la structure cristallographique et de la composition chimique. Un  $\langle d \rangle$  minimum de 25 nm est obtenu pour les alliages  $\alpha$ -FeNi et un  $\langle d \rangle$  minimum de 35 nm pour les alliages  $\gamma$ -FeNi qui présentent de fortes variations de taille selon la teneur en nickel. De Araujo Pontes [4] montre quant à lui que pour les alliages Fe<sub>34</sub>Ni<sub>36</sub> et Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, une structure de type  $\gamma$  est obtenue après broyage des poudres élémentaires ( $\langle d \rangle$  de 9 nm). Ces différences de résultats s'expliquent aisément par les conditions expérimentales de broyage. En effet, De Araujo Pontes utilise un montage expérimental (broyeur P7, billes et jarre en WC) beaucoup plus énergétique que celui de Kuhrt et coll. (broyeur P5, jarre et billes en acier) bien que le temps de broyage soit plus long, respectivement 9 et 60 heures. Ceci est corroboré par le diagramme hors équilibre présenté par Kuhrt et coll. qui montre que la structure  $\gamma$  est favorisée au détriment de la structure  $\alpha$  lorsque l'intensité de broyage augmente.

Le broyage élémentaire de fer et de chrome a été étudié [5,6] à l'aide d'un montage expérimental du type Pulvérisette P5 et billes d'aciers, pour des compositions allant de  $x=0,20$  à  $x=0,70$  de chrome. Les auteurs montrent la nécessité d'un broyage long (100 h) pour obtenir un alliage homogène pour  $x=0,20$  et 0,50 tandis qu'un broyage de 400 h est nécessaire pour  $x=0,70$ . Cela est expliqué par la diffusion plus rapide des atomes de chrome dans le fer que des atomes de fer dans le chrome. Quelle que soit la composition, l'alliage présente une structure  $\alpha$ . Les phases  $\sigma$  et  $\gamma$  ne sont jamais observées.

#### *conditions expérimentales du présent travail*

Les différents mélanges d'oxydes de fer (hématite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de chrome (eskolaite, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de nickel (bunsénite, NiO) sont broyés avec l'aluminium dans les conditions stoechiométriques de la réaction suivante :



$x$  et  $y$  représentent les fractions atomiques de chrome et de nickel attendues suivant la réaction (1) mais ne sont pas nécessairement celles des phases réellement synthétisées. Le mélange des poudres

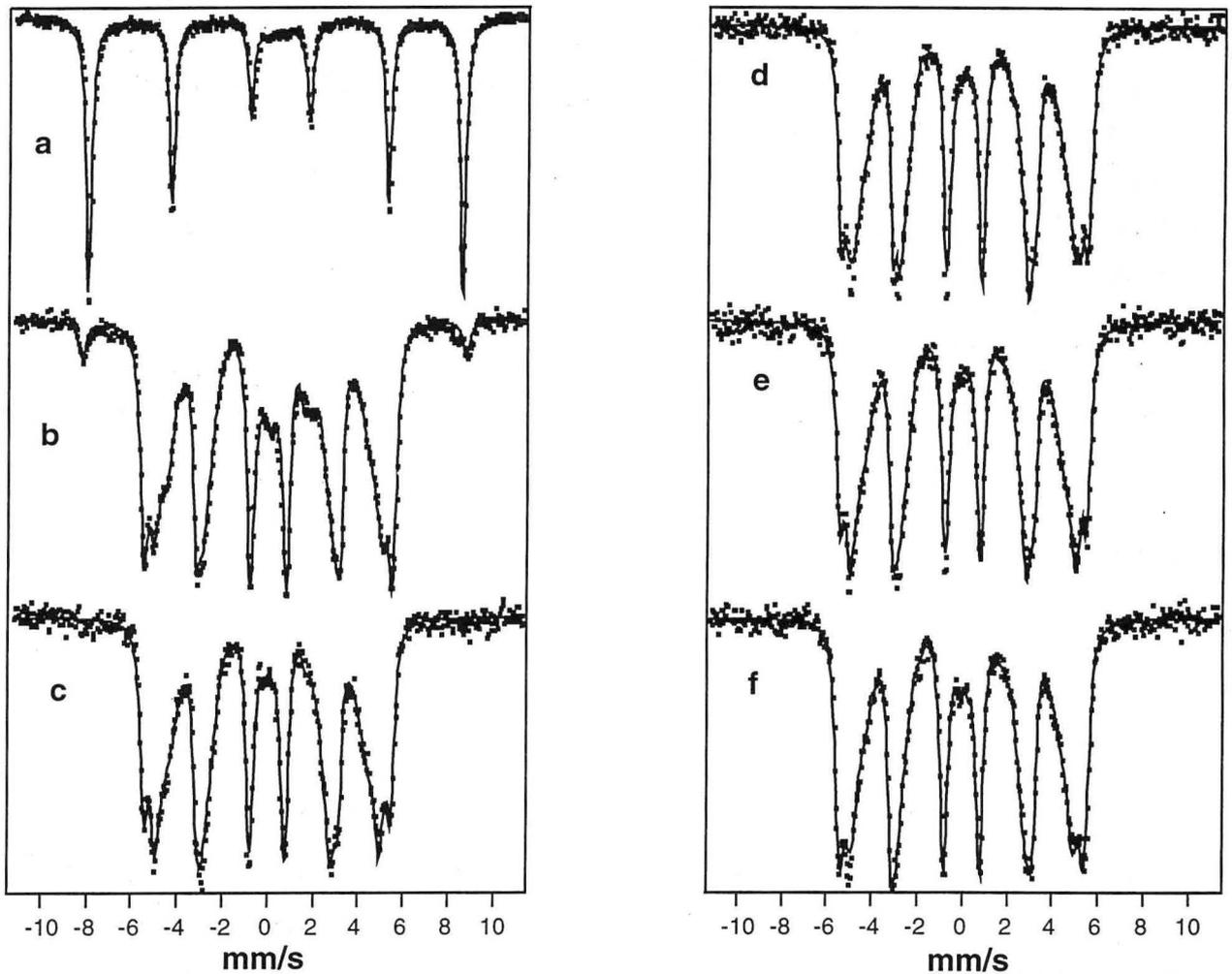


fig 1 : spectres Mössbauer à la température ambiante du mélange  $Fe_{0,87}Cr_{0,13}-Al_2O_3$  au cours du broyage (P7, 1/20). (a) 10 min. (b) 15 min. (c) 30min. (d) 60 min. (e) 120 min. (f) 240 min.

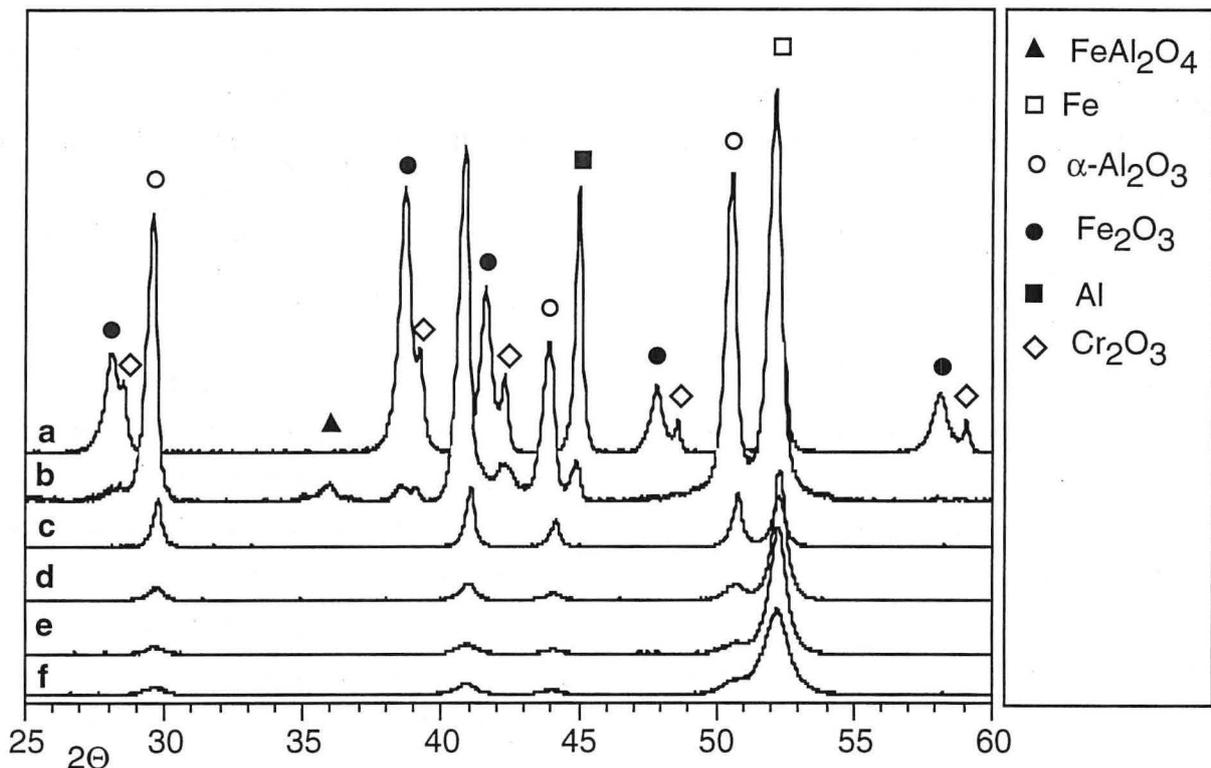


fig 2 : diffractogrammes du système  $Fe_{0,87}Cr_{0,13}-Al_2O_3$  lors du broyage réactif (P7, 1/20). (a) 13 min. (b) 15 min. (c) 30 min. (d) 60 min. (e) 120 min. (f) 240 min

$(1-x-y)/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $y/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{NiO}$  et  $(3-x)/3\text{Al}$  sera noté dans la suite  $\text{Fe}_{(1-x-y)}\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Le broyage a été effectué dans un broyeur planétaire FRITSCH Pulvérisette 5 (P5) pour l'étude des divers systèmes  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  selon un rapport de la masse des poudres sur celle des billes de 1/20 sous atmosphère d'argon avec des éléments de broyage en acier. L'étude du système  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-Al}_2\text{O}_3$  a été faite dans les mêmes conditions.

Pour l'étude du système  $\text{Fe}_{0,87}\text{Cr}_{0,13}\text{-Al}_2\text{O}_3$  un broyeur identique mais de plus faible capacité (FRITSCH P7) a été utilisé dans les mêmes conditions que précédemment. Le même montage expérimental a été choisi pour l'étude du broyage direct (c'est-à-dire : non réactif) du système  $\text{Fe}_{0,87}\text{Cr}_{0,13}\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 3-2 SYSTEMES ALUMINE-(FER,CHROME)

#### 3-2-a composition $\text{Fe}_{0,87}\text{Cr}_{0,13}\text{-Al}_2\text{O}_3$

##### 3-2-a-1 broyage réactif

La durée d'incubation de la réaction est de 10 à 15 min. La réaction est brutale comme le montrent la diffraction X et la spectrométrie Mössbauer (fig 1,2). La réaction n'est cependant pas totale puisqu'il existe une fraction de fer non réduit pour 15 minutes de broyage (fig 1-b, 2-b). Tout l'oxyde de fer ne disparaît qu'après  $t_b=30$  minutes de broyage (fig 1-c). Il faut noter la présence d'un oxyde mixte  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  après le début de la réaction comme nous avons pu l'observer lors de la réduction de l'hématite (cf chapitre 2). L'aire du sous-spectre Mössbauer associé à cette phase représente 13% de l'aire globale. La quantité de cet oxyde diminue lors de la poursuite du broyage pour ne représenter qu'une très faible fraction d'aire (0,5%) pour  $t_b=240$  minutes (fig 3). Cet oxyde mixte est peut-être du type  $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$  bien qu'il nous soit impossible de l'affirmer par les seules techniques utilisées ici. Les phases finales formées, après 240 min., sont un alliage  $(\text{Fe,Cr})\text{-}\alpha$  et l'alumine- $\alpha$ . On note aussi la présence d'un singulet ( $IS=-0,11$  mm/s; aire 1%) que l'on attribue comme dans le cas du système alumine-fer à des amas de  $\text{Fe}_0$  (cf chap 2).

L'évolution des particules de poudres est identique à celle obtenue lors du broyage réactif des composites alumine-fer (§ 2-3-b). Le début du broyage montre la formation de structures lamellaires (oxyde et métal) au sein des particules avant la réaction (8 min). Il faut remarquer que la réaction ne débute que quand les différentes phases sont déjà bien mélangées au sein des poudres (fig 4). Les poudres présentent alors une fraction élevée d'interfaces réactives. Juste après la réaction (15 min) le mélange des poudres est formé de particules d'alumine et de métal. Par la suite, entre 30 et 60 min. les particules sont mélangées pour former des poudres composites de structure lamellaire. Pour des durées plus longues (120-240 min.) le mélange des phases devient isotrope. Il faut cependant attendre 480 minutes pour que les particules présentent une quasi-homogénéité de répartition des phases au niveau submicronique, c'est-à-dire que l'alumine et le métal soient

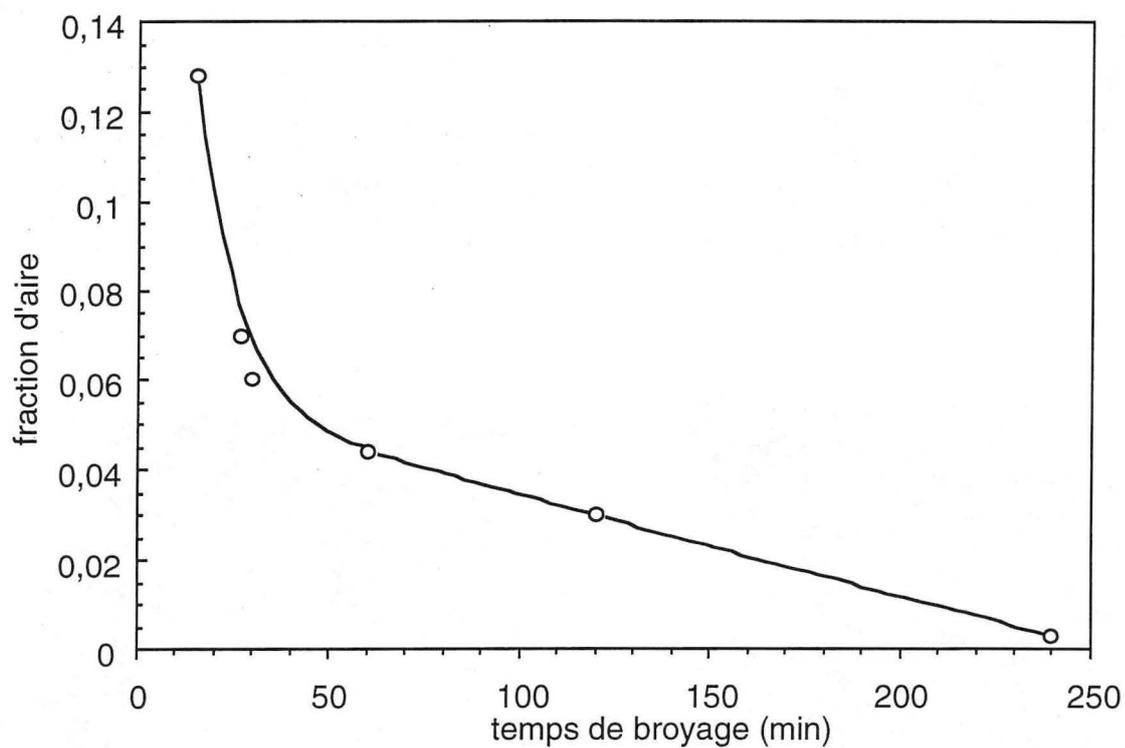
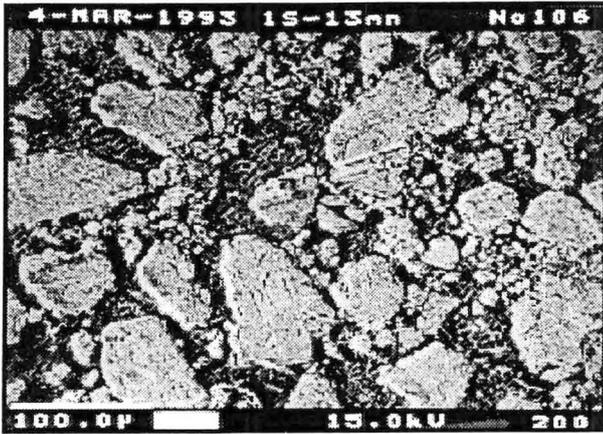
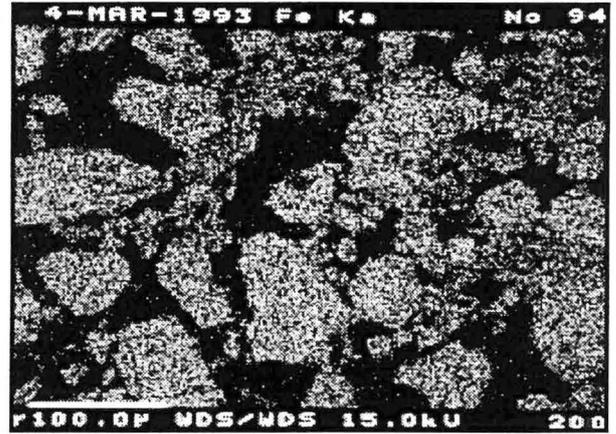


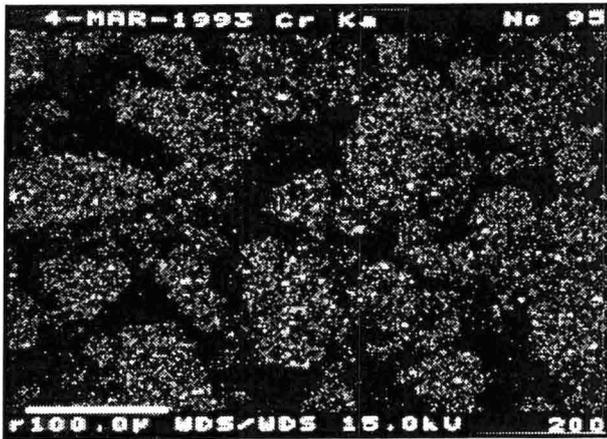
fig 3 : évolution de l'aire du sous-spectre Mössbauer relatif aux Fe<sup>2+</sup> (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) lors du broyage réactif du mélange 0,87Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0,13Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al (P7, 1/20)



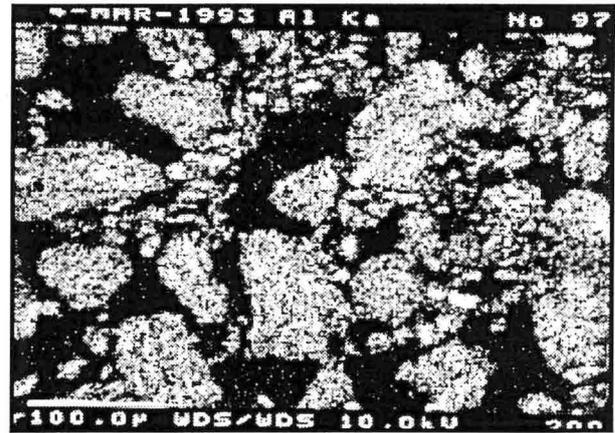
- a -



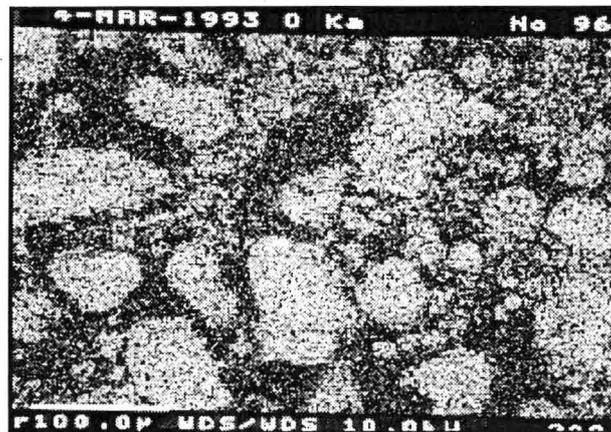
- b -



- c -



- d -



- e -

fig 4 : Poudres broyées du mélange  $0,87\text{Fe}_2\text{O}_3+0,13\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{Al}$  juste avant le début de la réaction  
(a) électrons secondaires, images X (b)  $\text{K}_\alpha\text{Fe}$  (c)  $\text{K}_\alpha\text{Cr}$  (d)  $\text{K}_\alpha\text{Al}$  (e)  $\text{K}_\alpha\text{O}$

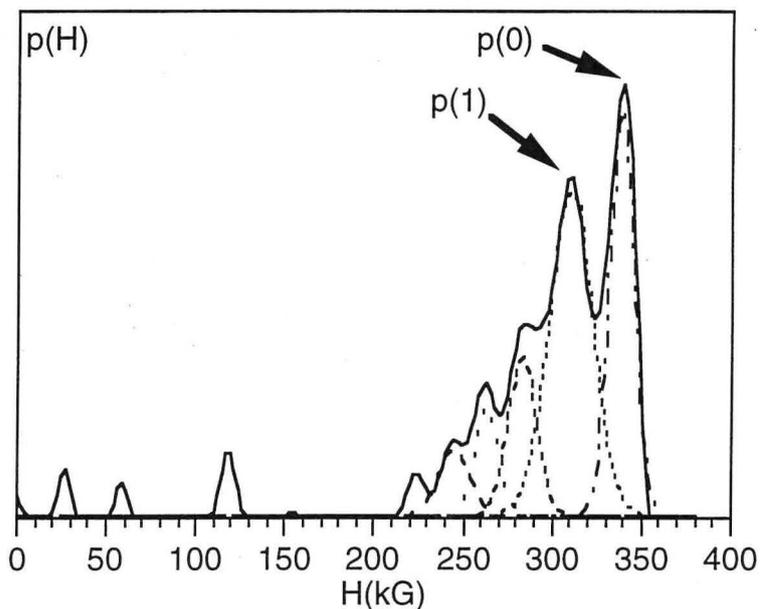


fig 5 : distribution de champ hyperfin ( $p(H)$   $T=300$  K) du système  $Fe_{0,87}Cr_{0,13}-Al_2O_3$  après broyage réactif pendant 240 min. Distribution déconvoluée pour le calcul de la composition en chrome. Les atomes de fer ont  $n$  premiers et  $m$  seconds voisins atomes de chrome. Composante  $p(0)$  avec  $n+m=0$  et  $p(1)$   $n+m=1$ .

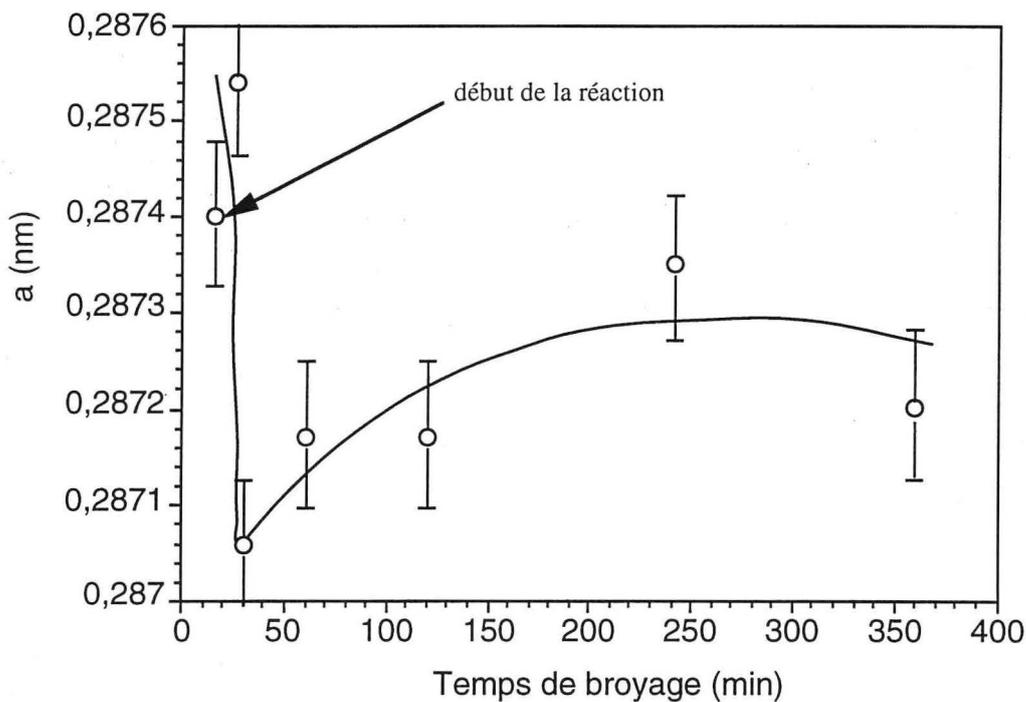


fig 6 : paramètre de maille du fer au cours du broyage réactif du système  $Al_2O_3-Fe_{87}Cr_{13}$  (P7, 1/20)

mélangés de manière homogène pour la résolution du microscope optique (1 $\mu$ m).

Le tableau 1 présente la composition des alliages métalliques formés au cours du broyage. Il s'agit essentiellement d'un fer allié à environ 10%at. de chrome avec une fraction très faible d'aluminium. L'absence d'oxygène dans les mesures effectuées par microsonde électronique permet d'affirmer que le volume d'analyse ne prend en compte que la phase métallique.

Tableau 1 : composition de la phase métallique en fonction du temps de broyage.  $\sigma$  écart type des mesures effectuées (analyses microsonde). \* calculé à partir du spectre Mössbauer.

temps de broyage (min)	30	$\sigma$	60	$\sigma$	120	$\sigma$	240*
Fe (%at)	88,9	0,1	90,2	1,09	89,89	0,16	90,4
Cr (%at)	10,2	0,2	9,4	0,68	9,90 (9,78*)	0,15	9,6
Al (%at)	0,9	0,14	0,4	0,5	0,21	0,08	
O (%at)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

Pour de longues durées de broyage la taille des domaines métalliques ne permet plus l'analyse à la microsonde. La composition chimique peut être cependant évaluée par spectrométrie Mössbauer (cf annexe III). Ainsi, après déconvolution de la distribution de champ hyperfin relatif à l'alliage Fe-Cr broyé 240 min.(fig 5) les fractions relatives de p(H) nous permettent de calculer une concentration de 9,6 %at. de chrome. La composition de l'alliage formé évolue peu ou pas avec le broyage. Le bon accord entre l'analyse à la microsonde et le calcul est vérifié sur l'échantillon broyé 120 min. Il faut noter que la teneur en aluminium dans l'alliage Fe-Cr décroît avec la durée de broyage.

Après la réaction (entre 15 et 30 min.), le paramètre cristallin du fer (fig 6) a une valeur élevée puis décroît au cours du broyage. Cet intervalle de temps correspond à la fin de la réaction de réduction de l'hématite. Entre 30 et 240 min. le paramètre augmente pour ne plus évoluer par la suite. Ces variations peuvent s'expliquer ainsi :

- la diminution du paramètre de maille du fer au début de la réaction est due à la diminution de la teneur en aluminium dissous. Par la suite les atomes d'aluminium sont consommés par la réaction. Cela est en accord avec les analyses effectuées par microsonde, qui montrent bien une diminution de la teneur en aluminium dans la phase métallique. Par ailleurs, l'insertion de chrome dans la phase métallique ne peut expliquer cette variation.

- Par la suite, le broyage intensif a tendance à faire augmenter la valeur du paramètre. C'est d'ailleurs ce dernier phénomène qui prévaut une fois que la réaction est terminée (après 30 min.).

L'écart entre la composition visée (13 %at.) et la composition finale de l'alliage (10 %at.) semble indiquer que l'alumine contient environ 3 %at. de chrome. Cela est confirmé par les analyses

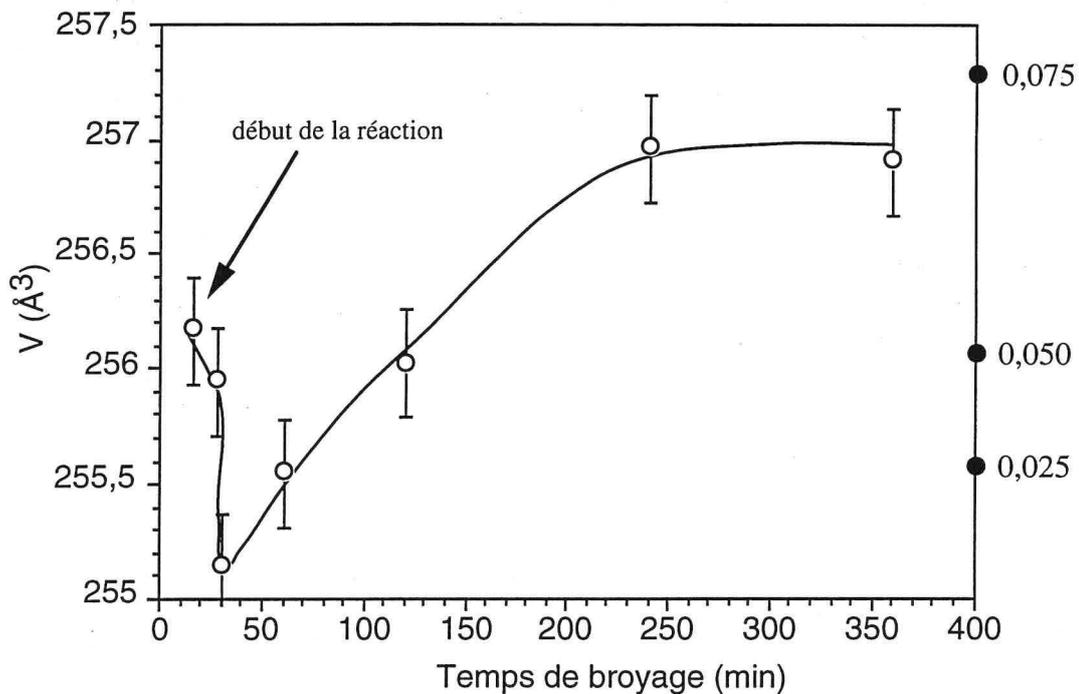


fig 7 : volume de maille de l'alumine au cours du broyage réactif du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{87}\text{Cr}_{13}$  (P7, 1/20).  $V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 254,7\text{\AA}^3$ ,  $V_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 289,5\text{\AA}^3$ . (●) volume de maille d'une solution solide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  selon la fraction atomique d'oxyde de chrome.

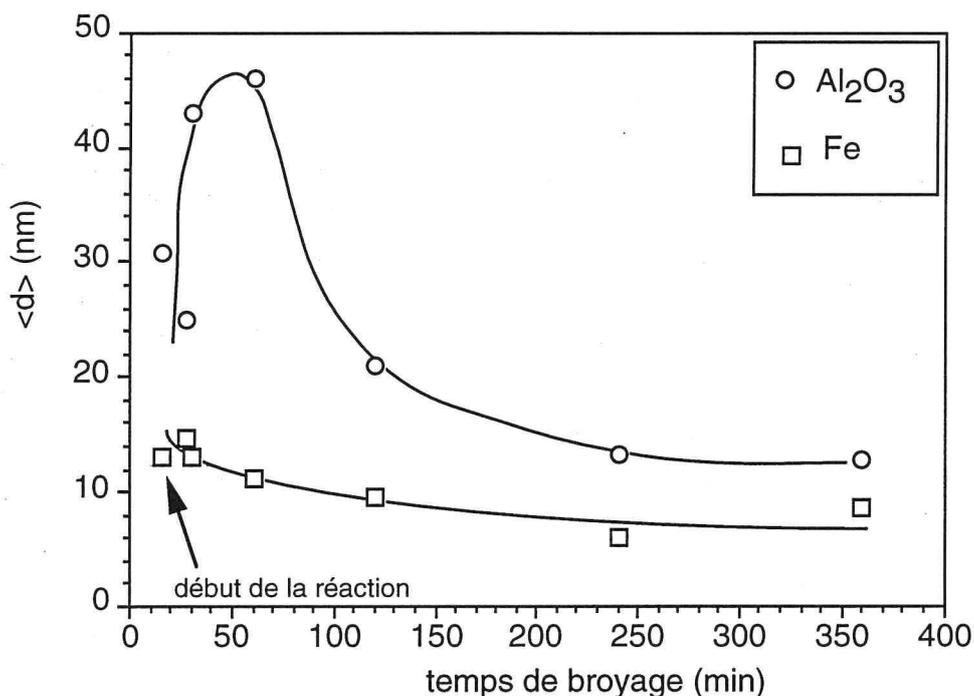


fig 8 : évolution de la taille des cristallites (<d>) au cours du broyage réactif du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{87}\text{Cr}_{13}$  (P7, 1/20). La taille des cristallites de fer est calculée par la loi de Scherrer sur la raie (211).

de la céramique à la microsonde qui donnent une teneur de 2 %at. de chrome (tableau 2). Il faut remarquer que la fraction de chrome et de fer augmente légèrement avec le temps de broyage. Cette augmentation s'explique par l'existence de petits domaines métalliques nanométriques au milieu de l'alumine dont la proportion augmente avec le broyage (effet de mélange). Ceux-ci seraient inclus dans le volume d'analyse sans que l'on puisse les détecter par ailleurs.

Le volume de la maille d'alumine (fig 7) présente de fortes variations au cours du broyage. Avant 30 min. le volume diminue puis il augmente par la suite. Cette évolution est à associer à la présence de chrome dissous dans l'alumine au début de la réaction dont la fraction diminue au fur et à mesure que celle-ci se termine. Le minimum du volume de maille de l'alumine correspond avec la fin de la réaction. L'augmentation du volume entre 60 et 480 min est due aux effets du broyage intensif.

Tableau 2 : composition de la céramique en fonction du temps de broyage (analyse microsonde).  $\sigma$  écart type des mesures effectuées.

temps de broyage (min)	30	$\sigma$	60	$\sigma$	120	$\sigma$
Fe (%at)	0,60	0,18	2,4	1,34	5,0	1,86
Cr (%at)	1,87	0,50	2,1	0,39	2,2	0,28.
Al (%at)	40,0	1,5	40,3	1,78	37,4	1,59
O (%at)	57,5	1,2	55,0	2,21	56,0	1,71

La réduction par le broyage de la taille des cristallites permet d'atteindre une taille moyenne de l'alumine de 13 nm après 360 minutes (fig 8). Pour l'alliage (Fe,Cr) la taille moyenne, calculée par la loi de Scherrer, donne une valeur de 8 nm.

Les cristallites ( $\langle d \rangle$ ) d'alumine obtenus juste après la réaction (entre 15 et 60 minutes) présentent un accroissement de leur taille au début de la réaction. Ceci peut être expliqué simplement par la croissance des grains due à l'énergie dégagée pendant la réaction. Plus vraisemblablement, il s'agirait d'un phénomène de germination-croissance. Au début de la réaction les germes d'alumine croissent (augmentation de  $\langle d \rangle$ ) puis une fois que la réaction est terminée l'effet de réduction de taille des cristallites par le broyage est prédominant (diminution de  $\langle d \rangle$ ). Ceci semble en accord avec le fait que  $\langle d \rangle$  augmente tant qu'il existe de l'hématite ( $t < 30$  min.).

En résumé, il apparaît dans le déroulement du broyage réactif deux périodes distinctes. La première est dominée par la fin de la réaction de réduction (15-30 min.) au cours de laquelle les produits cristallisent : leur réseau s'arrange de manière à être plus dense par l'élimination des défauts liés à la germination des produits de la réaction. La seconde période n'est alors que le simple broyage des réactifs (60-480 min.). Ces deux périodes n'ont pu être mises en évidence dans le cas des systèmes simples tel que l'alumine-fer car la cinétique de la réaction est trop rapide. L'ajout d'oxyde de chrome à l'hématite ralentit la cinétique et permet d'étudier ces phénomènes. Le

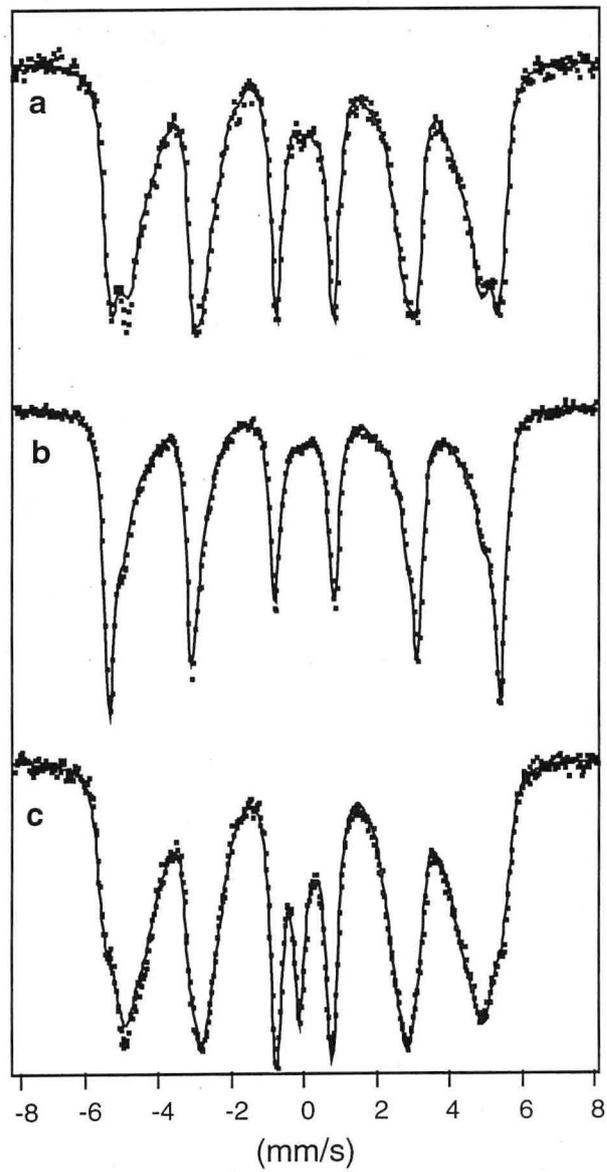


fig 9 : spectres Mössbauer du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{87}\text{Cr}_{13}$  à la température ambiante

(P7, 1/20, 4h).

(a) broyage réactif : aluminium, oxydes de fer et de chrome

(b) broyage direct : alumine, poudres élémentaires fer et chrome

(c) broyage direct : alumine, poudres alliées  $\text{Fe}_{87}\text{Cr}_{13}$

mécanisme de réduction du mélange d'oxyde de chrome et de fer apparaît identique à ceux observés dans le cas de la réduction de l'hématite seule. Nous observons la formation transitoire de l'hercynite.

### 3-2-a-2 broyage direct

Le broyage direct des poudres élémentaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}, \text{Cr}$ ) pendant 480 min. conduit à la formation d'un alliage fer-chrome à environ 3 %at. de chrome (fig 9-b). Le chrome restant se retrouve alors sous forme métallique, non allié. La présence de chrome pur dans le système ne peut être démontrée par la diffraction X du fait de l'élargissement des pics et de la faible fraction de chrome présent. Cela est en accord avec d'autres travaux [5] qui montrent qu'il faut un broyage long (>30h) pour former un alliage Fe-Cr à partir de poudres élémentaires.

L'intérêt du broyage réactif se justifie alors pleinement. En effet, celui-ci permet, avec des durées de traitement courtes (8 h), d'élaborer un composite alumine-alliage dont la phase métallique a la composition voisine de celle visée. Par contre le broyage direct nécessite des durées importantes (>30 h) pour obtenir le même alliage. Il est donc plus facile de former l'alliage durant la réduction des oxydes que par un simple broyage des éléments métalliques correspondant.

Comme la synthèse par broyage direct de l'alliage fer-chrome à partir des éléments est très longue, il est possible d'obtenir les poudres alumine-(fer,chrome) grâce à des poudres métalliques pré-alliées (alliage Z30C13). Dans ce cas, le spectre Mössbauer (fig 9-c) met bien en évidence la présence d'un alliage Fe-Cr à 13%at. La seule différence entre le spectre de l'alliage avant broyage et après broyage avec l'alumine, réside dans la présence d'un singulet proche des vitesses nulles. Celui-ci est attribué à des amas de fer dans l'alumine ou à la présence de fer- $\gamma$ .

### 3-2-b compositions $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec $x=(0,13-0,70)$

La réduction du mélange des oxydes de fer et de chrome est totale jusqu'à une fraction atomique (x) inférieure à 0,60. Pour des fractions plus importantes ( $\geq 0,60$ ) les diffractogrammes présentent les raies de l'oxyde de chrome même après 8 heures de broyage. Par contre, tout l'oxyde de fer est réduit. L'absence d'oxyde de fer est corroborée par spectrométrie Mössbauer (fig 10). La réduction de l'hématite permet, par son dégagement d'énergie, d'initier la réduction de l'oxyde de chrome. Lorsque la fraction d'oxyde de chrome est trop importante, l'énergie dégagée par la réduction de l'hématite n'est plus suffisante. Comme il a été montré au chapitre 2 la réaction de réduction de l'oxyde de chrome dans ces conditions de broyage (éléments de broyage en acier) n'est pas totale pour des temps de broyage raisonnables (<10 heures). Il est donc normal que l'oxyde de chrome qui n'est pas réduit tout de suite après la réduction du fer ne le soit pas totalement par la suite.

Les phases obtenues sont toujours l'alumine- $\alpha$  et un alliage Fe,Cr de structure cubique centrée quelles que soient les fractions d'oxydes. Comme attendu le paramètre de maille de la phase

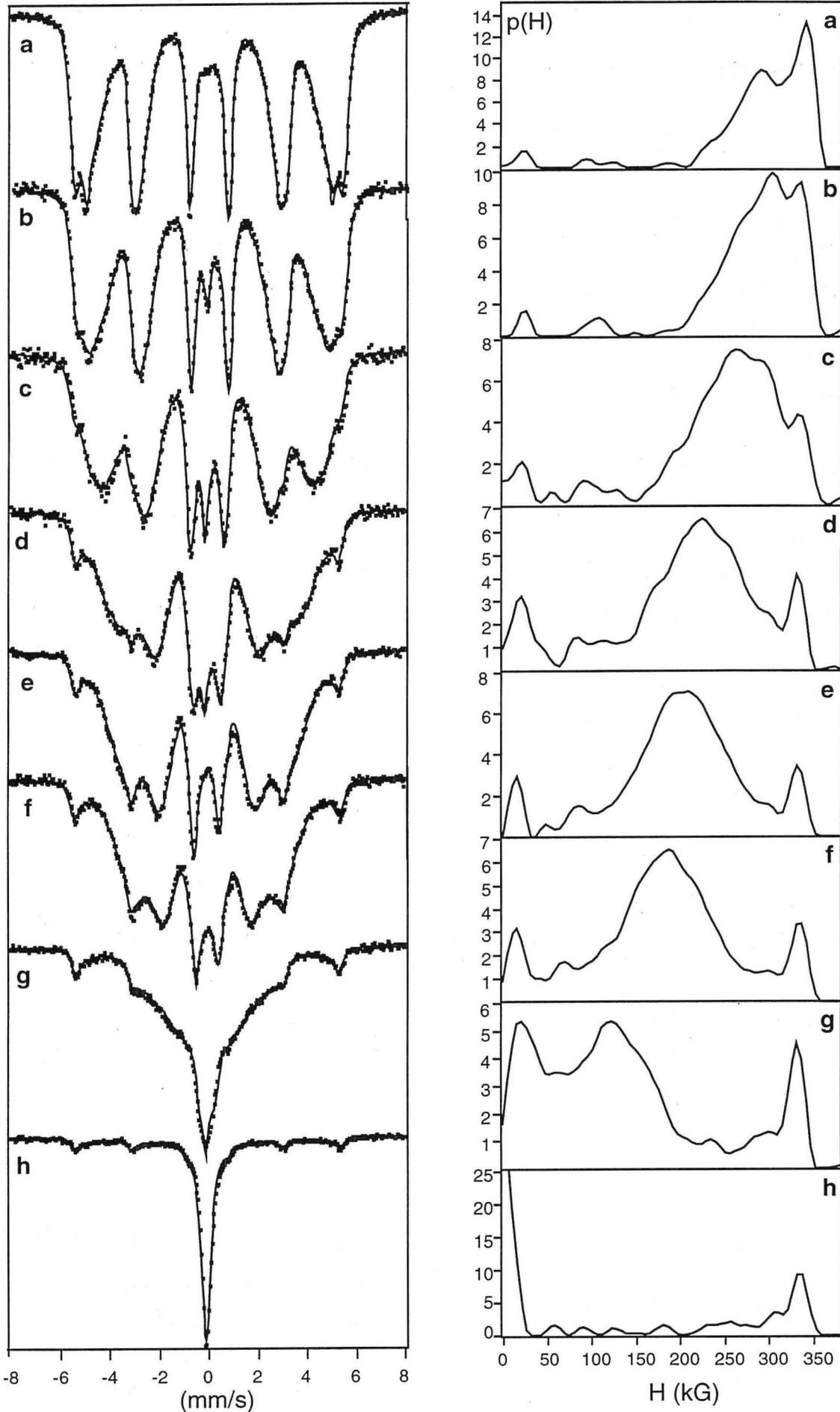


fig 10 : spectres Mössbauer et distribution de champ hyperfin des systèmes  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Al}_2\text{O}_3$  (P5, 1/20, 480 min)(T=300 K) avec x (a) 0,13 (b) 0,20 (c) 0,30 (d) 0,40 (e) 0,45 (f) 0,50 (g) 0,60 (h) 0,70

$\alpha$  augmente quand la proportion de chrome augmente (fig 11).

L'étude plus détaillée de la phase métallique synthétisée s'appuie sur la spectrométrie Mössbauer.

Pour une faible teneur en chrome ( $x=0,13$ ) le spectre Mössbauer (fig 10-a,b) révèle la présence d'un alliage Fe-Cr à 10 %at. (cf § 3-2-a-1) et d'une faible fraction d'hercynite.

Pour une fraction  $x$  de 0,20 à 0,50 les spectres sont composés d'un sextuplet à raies élargies (alliage Fe-Cr) et d'un singulet attribué à un alliage fer-chrome de composition supérieure à 0,70 [10]. Cette dernière composante représente une fraction d'aire d'environ 0,11 (fig 12) pour des compositions  $x$  comprises entre 0,20 et 0,50. Le champ moyen (fig 12) diminue linéairement avec la fraction d'oxyde de chrome. L'estimation de la composition de l'alliage à partir du maximum de la distribution de champ hyperfin est présentée dans le tableau 3. Ce calcul est très approximatif car il donne une fraction de chrome supérieure à la fraction initiale surtout pour les teneurs importantes en chrome. Ces erreurs s'expliquent par la grande hétérogénéité chimique de l'alliage.

Pour des teneurs de 0,60 et 0,70 les spectres sont composés d'un intense singulet et d'un faible sextuplet. On rappelle que pour ces teneurs, tout l'oxyde de chrome n'est pas réduit.

Tableau 3 : compositions moyennes de l'alliage (Fe,Cr) calculées à partir du maximum de  $p(H)$  spectres Mössbauer pour les systèmes  $Fe_{(1-x)}Cr_x-Al_2O_3$  (P5, 1/20, 480 min.)

composition visée fraction $x$	0,13	0,20	0,30	0,40	0,45	0,50
composition Cr obtenue	0,10*	0,12	0,29	0,45	0,52	0,61

\* calcul expliqué au chapitre 2

Il faut noter que, quelle que soit la fraction  $x$  d'oxyde de chrome, il existe toujours une fraction du fer- $\alpha$  très faiblement allié même pour les teneurs importantes en chrome (figure 10). Cela révèle la présence de larges hétérogénéité de composition dans les alliages.

Un broyage prolongé permettrait peut-être d'obtenir un alliage métallique homogène comme cela a été montré par Koyano et coll. [5] qui n'obtiennent un alliage Fe-Cr homogène qu'à partir des durées de broyage de l'ordre de 70 à 80 heures.

Tableau 4 : volume de la maille de l'alumine en fonction du mélange d'oxydes de fer et de chrome

composition visée $x$ en Cr	0,13	0,30	0,50
volume maille $Al_2O_3$ ( $\text{Å}^3$ )	256,9	256,81	256,38

Les variations du volume de la maille d'alumine ne permettent pas de mettre en évidence d'évolution notable quant à la dissolution de  $Cr^{3+}$  dans l'alumine en fonction de la fraction de chrome (tableau 4). La taille des cristallites d'alumine reste sensiblement la même quelle que soit la

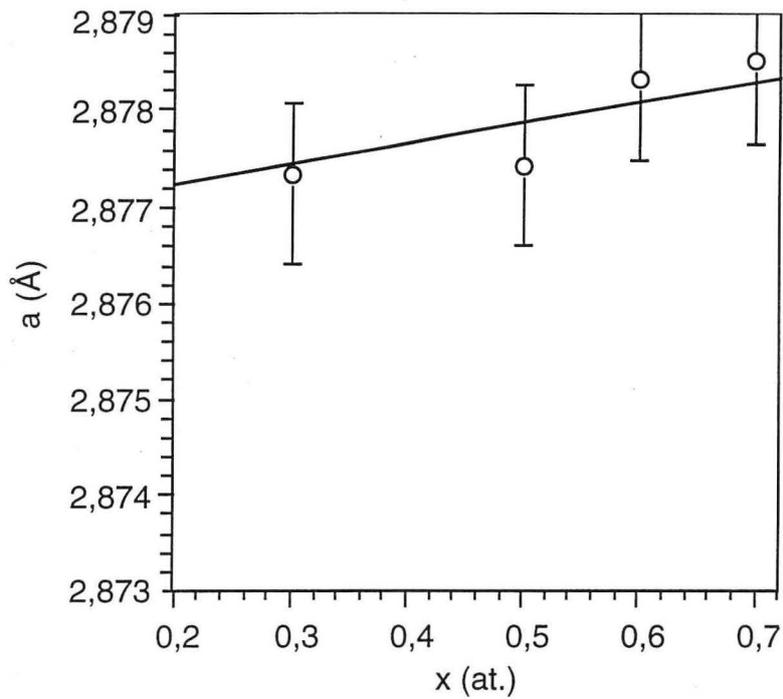


fig 11 : évolution du paramètre de maille de l'alliage Fe-Cr en fonction de la fraction visée de chrome

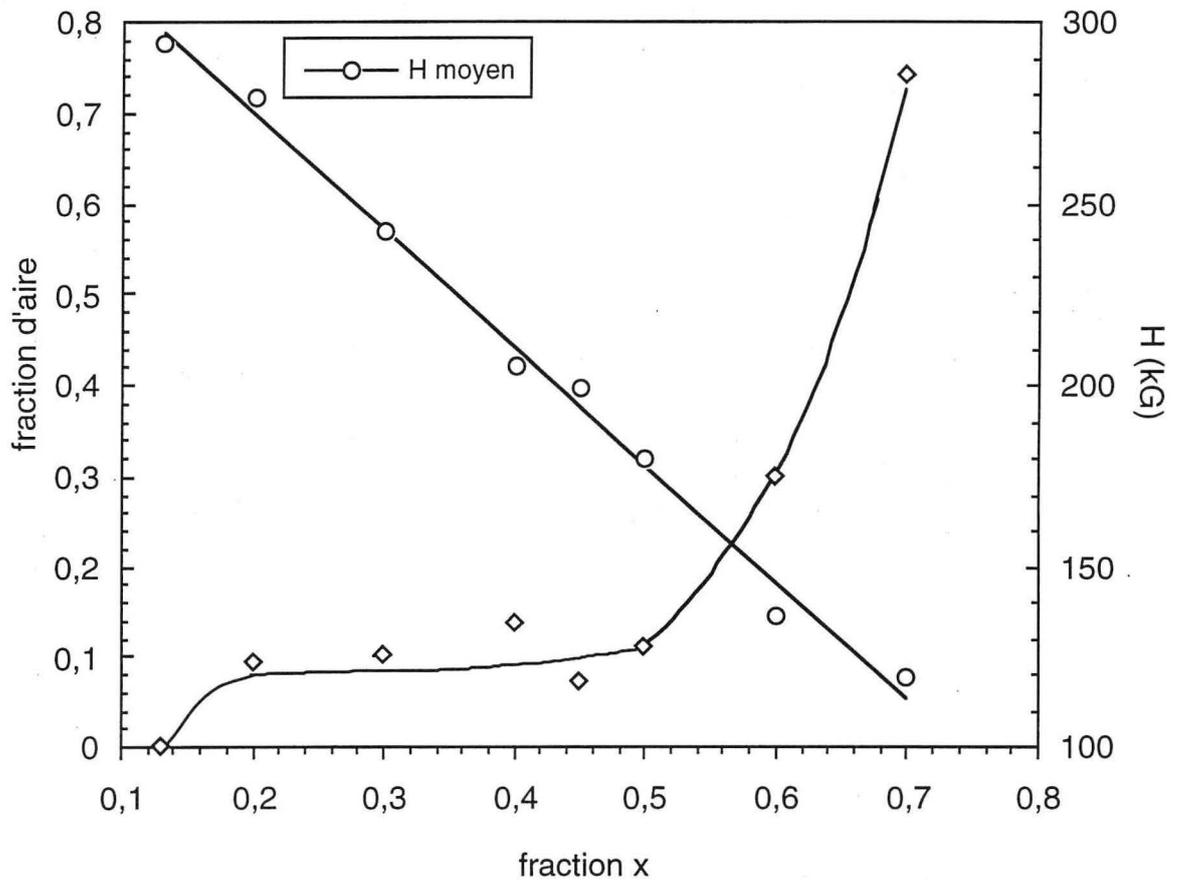


fig 12 : évolution de la fraction d'aire du singlet et du champ moyen des spectres Mössbauer des systèmes  $Fe_{(1-x)}Cr_xAl_2O_3$  (P7, 1/20, 480 min)

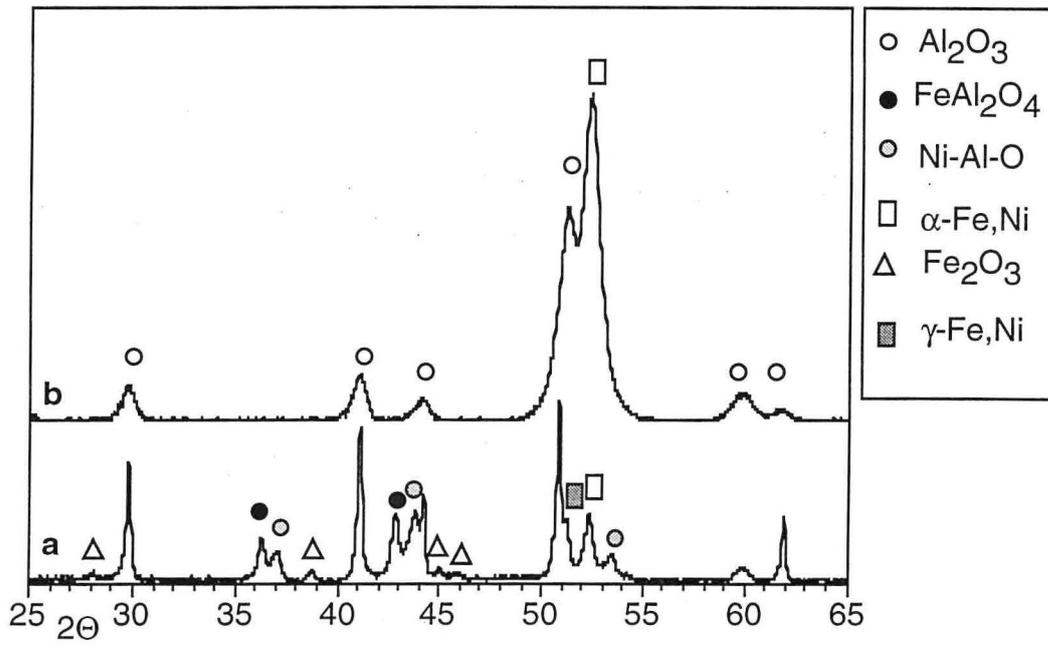


fig 13 : diffractogrammes du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$  (P5, 1/20)  
 (a) 30 min. (b) 480 min.

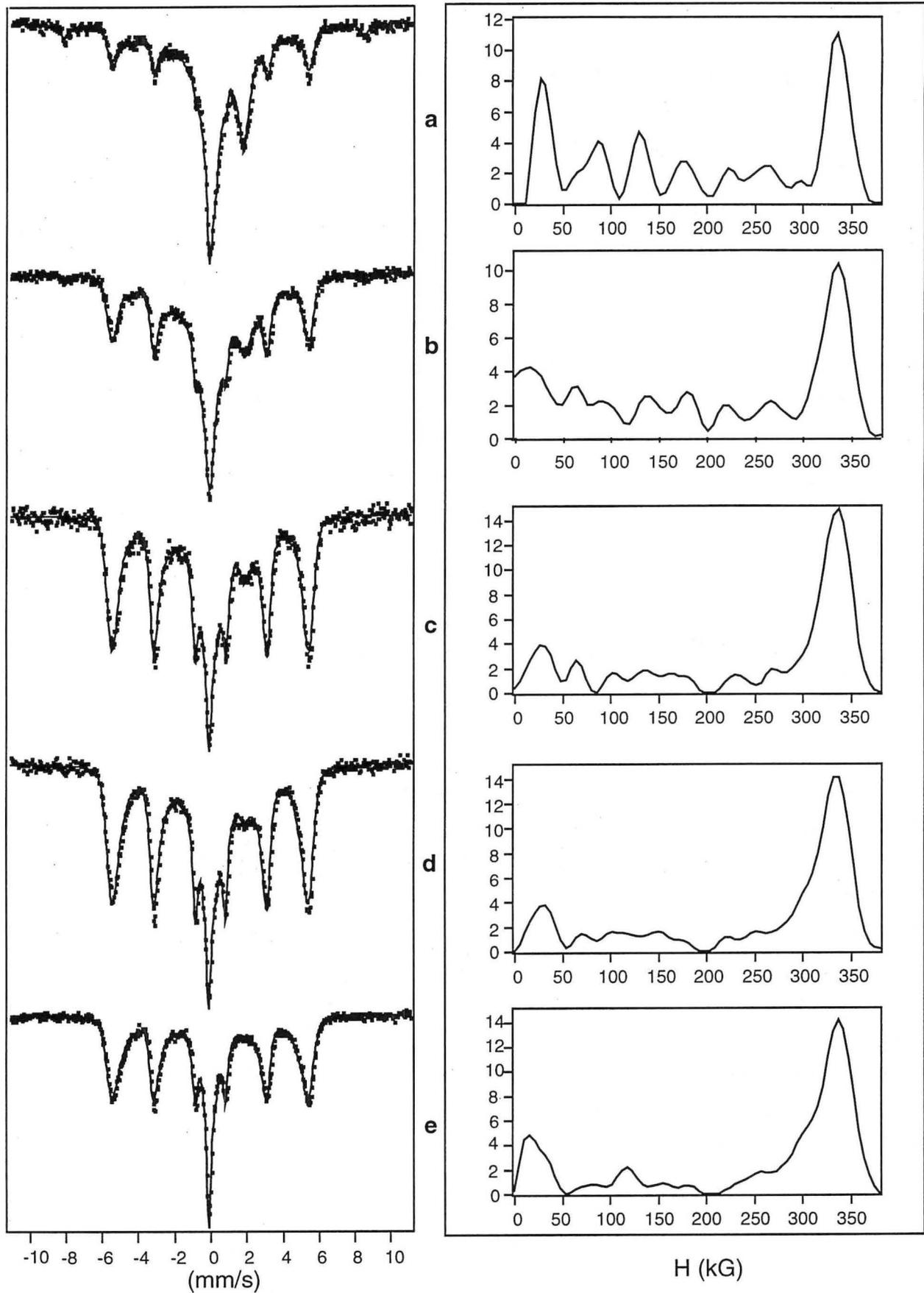


Fig 14 : spectres Mössbauer (T=300 K) du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$  au cours du broyage réactif (P5, 1/20). (a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min (d) 240 min (e) 480 min

composition. Une valeur moyenne de 14 nm est obtenue sur tout le domaine de composition étudié.

### 3-3 SYSTEMES ALUMINE-(FER,NICKEL)

#### 3-3-a composition Fe<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La durée d'incubation de la réaction est d'environ 25 à 30 minutes. Pour 30 minutes de broyage, soit juste après la réaction, le diffractogramme des poudres broyées met en évidence les phases suivantes : l'alumine, les alliages fer-nickel de structure  $\alpha$  et  $\gamma$  (fig 13). De plus, les raies de l'hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et d'oxydes mixtes identifiés comme Ni<sub>0,16</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20] et Ni<sub>0,13</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21] sont observées. Ces deux oxydes mixtes sont des oxydes spinelles que l'on observe généralement à haute température (2000°C)[22]. La formation de ces oxydes mixtes se ferait alors grâce à l'énergie dégagée par la réaction. Par la suite ces oxydes disparaissent car il ne sont pas stable à basse température [22].

Le spectre Mössbauer correspondant (fig 14) est quant à lui composé de :

- deux sextuplets correspondant à l'hématite (H=515 kG) et à l'alliage (Fe,Ni)- $\alpha$  (H=335 kG),
- d'un singlet (IS=-0,08 mm/s) correspondant à l'alliage (Fe,Ni)- $\gamma$  de composition voisine de 0,30 de Ni,
- d'un doublet (IS=0,95 mm/s, EQ=1,7 mm/s) caractéristique du Fe<sup>2+</sup> dans l'hercynite.

La spectrométrie Mössbauer ne peut mettre en évidence la présence d'oxydes mixtes nickel-aluminium au contraire de la diffraction des rayons X. La distribution du champ hyperfin correspondante met en évidence la forte proportion de l'alliage  $\alpha$  (pic centré sur 337kG) mais aussi la présence de plusieurs pics, entre 300 et 0 kG dont l'intensité diminue avec le temps de broyage. Ils correspondent à un ensemble d'alliages  $\gamma$  de compositions différentes.

Lorsque le broyage se poursuit, l'hématite est réduite entièrement après 100 min. et l'hercynite disparaît après 480 min. (fig 15). De même, les oxydes mixtes nickel-aluminium ne sont plus observables pour 480 minutes (fig 13-b). L'homogénéisation de la composition chimique de l'alliage lors du broyage est bien mise en évidence par l'évolution de la distribution de champ. Les pics centrés entre 250 et 0 kG disparaissent progressivement au profit d'un pic centré sur  $\approx$ 310-300 kG. Pour 480 min. on observe bien le pic qui forme un épaulement du pic centré sur 337 kG.

Le mécanisme de réduction du mélange d'oxydes de fer et de nickel comporte la formation transitoire d'oxydes mixtes comme dans le cas de la réduction de l'hématite seule. Lorsqu'il existe, l'oxyde mixte se forme alors au début de la réaction pour disparaître par la suite.

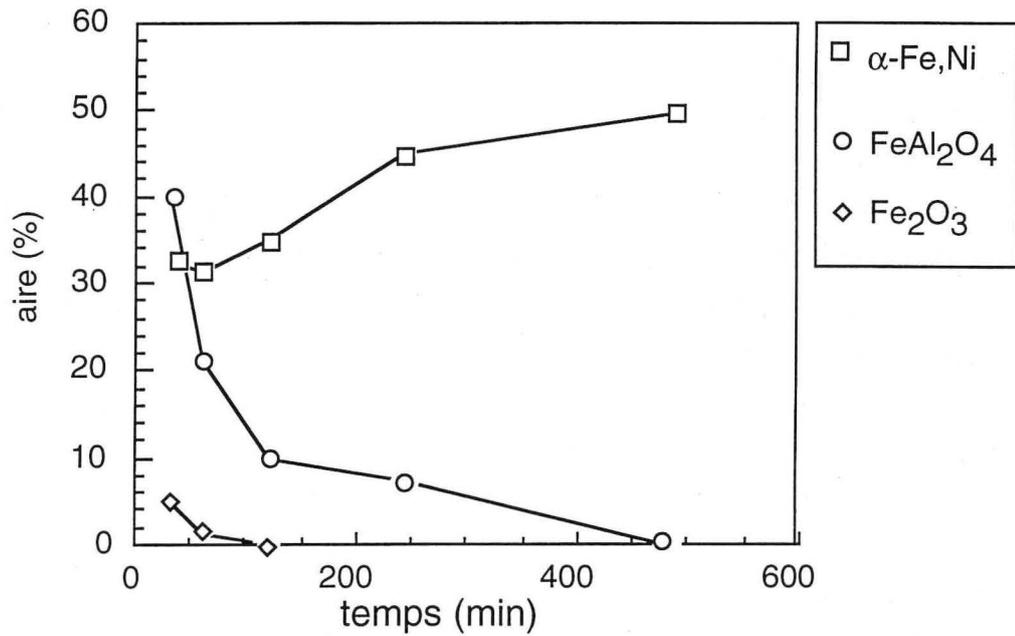


fig 15 : évolution de l'aire des sous-spectres Mössbauer lors du broyage réactif du système  $\text{Fe}_{0,70}\text{Ni}_{0,30}\text{-Al}_2\text{O}_3$  (P5, 1/20)

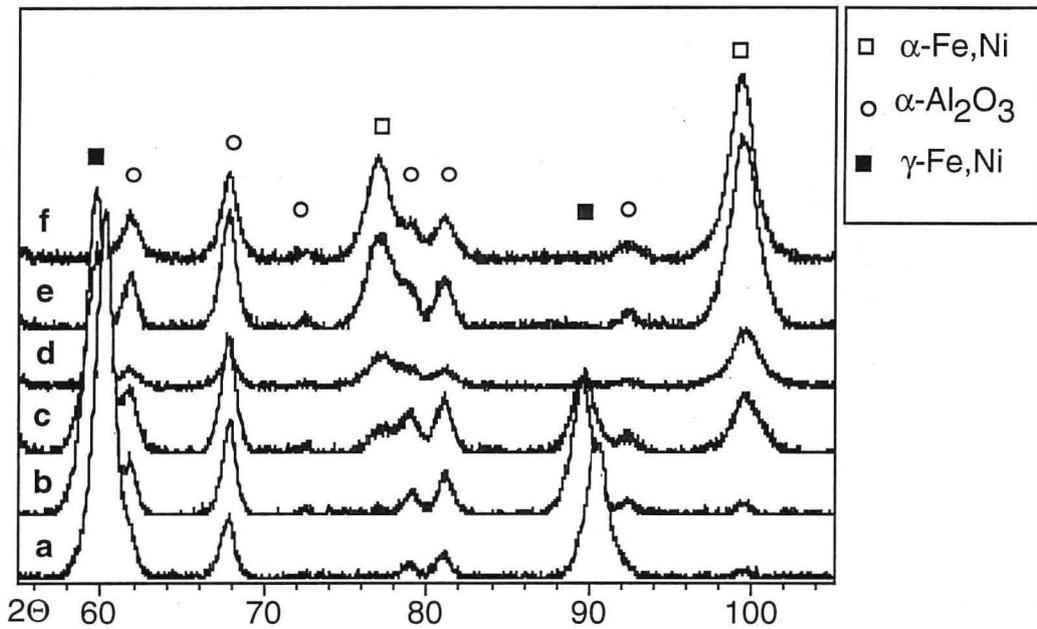


fig 16 : diffractogrammes de systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Ni}_x$  après un broyage réactif (P7, 1/20, 8h) (a)  $x=0,80$  (b)  $x=0,50$  (c)  $x=0,35$  (d)  $x=0,25$  (e)  $x=0,20$  (f)  $x=0,10$

3-3-b compositions  $\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  avec  $y=(0,10-0,80)$ 

Quelle que soit la composition, les phases formées sont l'alumine- $\alpha$  et des alliages fer-nickel de structures cubique à faces centrées ( $\gamma$ ) et cubique centré ( $\alpha$ ) en proportions variables suivant la fraction de NiO initiale (fig 16). Les distributions de champ hyperfin montrent bien la coexistence des deux structures cristallographiques ( $\alpha$  et  $\gamma$ ). Comme l'on pouvait le supposer l'intensité des raies de diffraction X de la phase fer-nickel  $\gamma$  augmente avec la proportion de NiO. Les raies des oxydes de fer et de nickel ne sont plus observables après 8 heures mettant ainsi en évidence une réaction totale quelle que soit la composition.

Les hétérogénéités de composition chimique sont mises en évidence par la spectrométrie Mössbauer qui présente toujours un singulet et un sextuplet quelle que soit la fraction  $x$  de NiO (fig 17-a,b). Pour une fraction  $x$  de 0,60 l'alliage présente un intervalle de composition de plus de 0,25 de large.

Ainsi, il existe toujours une fraction de phase  $\gamma$  avec une composition voisine de 0,30 de nickel (fig 18) sur tout le domaine de composition du mélange initial étudié. Cette fraction proche de 0,05 présente un maximum de 0,30 pour une fraction  $x$  de NiO de 0,30. Pour une fraction  $x$  de NiO inférieure à 0,35 la phase majoritaire est de structure  $\alpha$  et, pour une fraction supérieure, la structure  $\gamma$  est prédominante (fig 19). Par exemple pour une fraction  $x$  de 0,35 le pic centré sur 337 kG (relatif à l'alliage  $\alpha$ ) de la distribution de champ hyperfin présente un épaulement (300-310 kG) caractéristique de l'alliage  $\gamma$ . A l'opposé, pour une fraction  $x$  de 0,80, la distribution de champ hyperfin se compose d'un pic centré sur 294 kG et d'un pic moins intense vers 331 kG. Ceci confirme bien les résultats obtenus par la diffraction des rayons X qui montrent la présence simultanée des deux structures.

La forte dépendance du champ hyperfin avec la composition chimique de l'alliage fer-nickel de structure  $\gamma$  permet d'estimer la proportion de nickel dans l'alliage formé (tableau 5, fig 18). Pour l'alliage de structure  $\alpha$  la faible variation du champ hyperfin avec la composition ne permet pas d'obtenir une estimation satisfaisante.

Tableau 5 : estimation de la composition des alliages (Fe-Ni)- $\gamma$  à partir du champ hyperfin maximum de  $p(H)$ .

fraction $x$ atomique de NiO	champ hyperfin maximum de $p(H)$ (kG)	composition en Ni	fraction d'aire du singulet
0,80	294	0,70	0,05
0,60	308	0,57	0,06
0,50	313	0,50	0,04
0,40	300	0,38	0,08

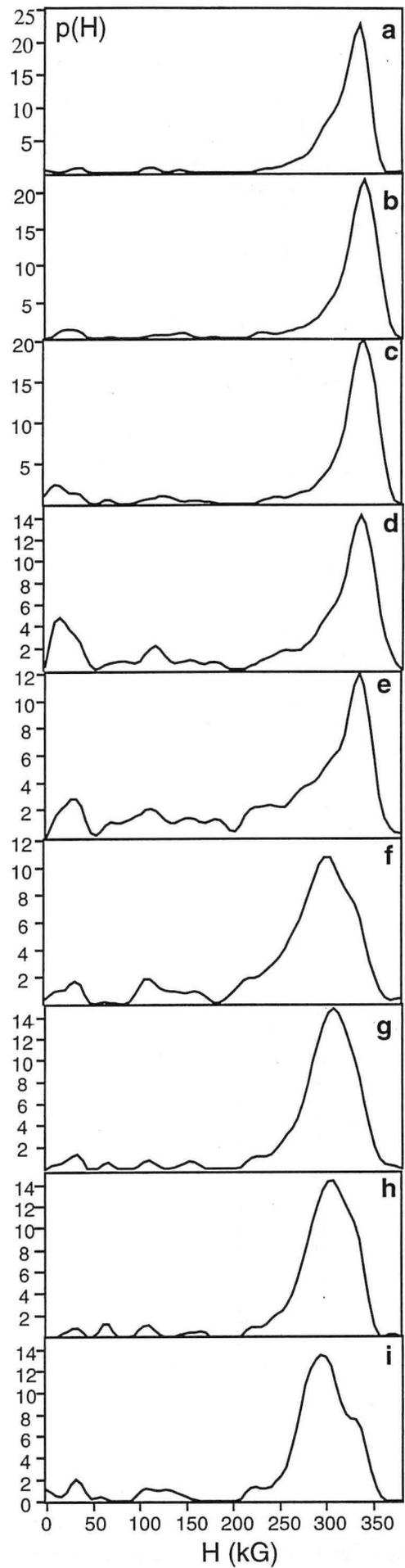
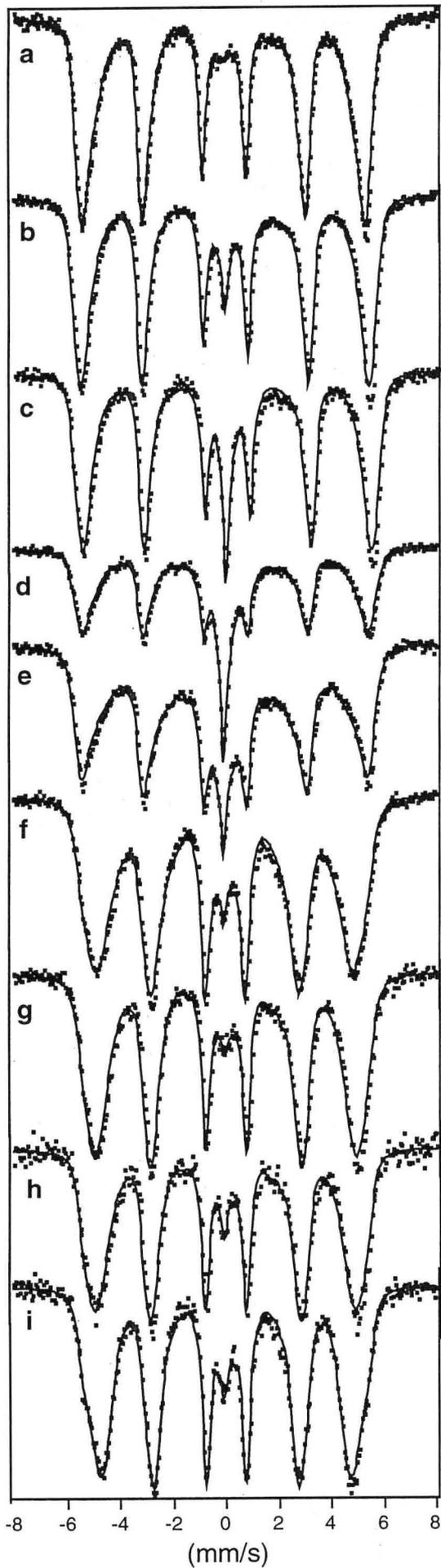


fig 17 : spectres Mössbauer ( $T=300$  K) des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{(1-y)}\text{Ni}_y$  (P5, 1/20, 8h)  
 $y =$  (a) 0,10 (b) 0,20 (c) 0,25 (d) 0,30 (e) 0,35 (f) 0,40 (g) 0,50 (h) 0,60 (i) 0,80

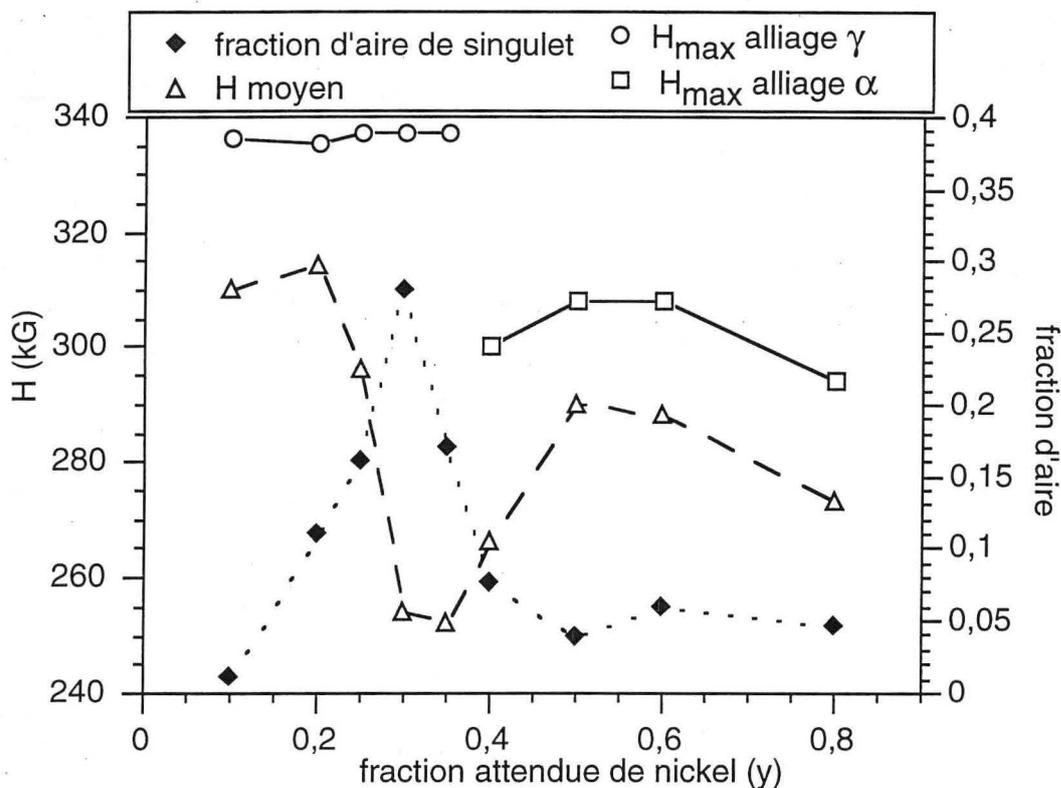


fig 18 : variation des champs hyperfin moyen et maximum et de la fraction d'aire du singlet en fonction de la fraction y de nickel dans les systèmes  $Al_2O_3-Fe_{(1-y)}Ni_y$

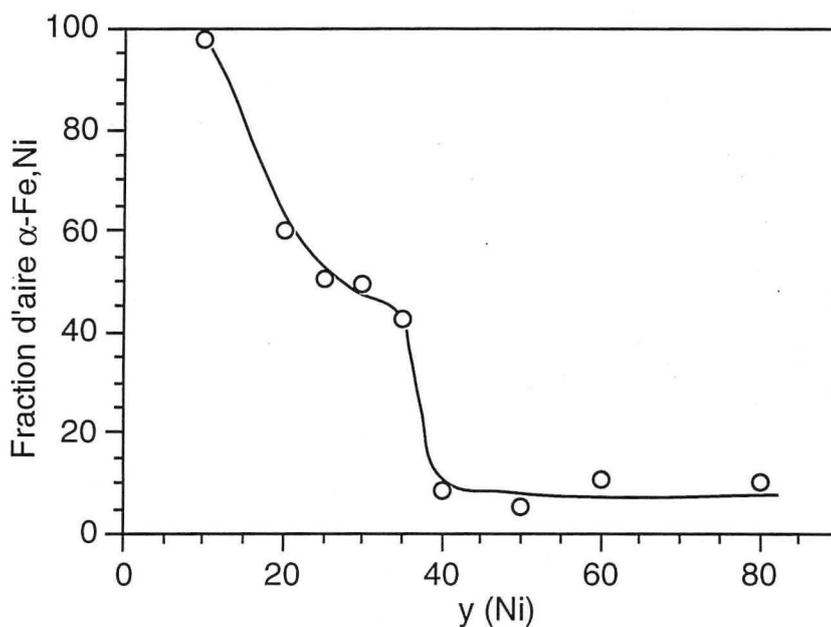


fig 19 : évolution de la fraction d'aire du sous-spectre relative à l'alliage (Fe,Ni)- $\alpha$  dans les systèmes  $Fe_{(1-y)}Ni_y-Al_2O_3$  (P7, 1/20, 480 min)

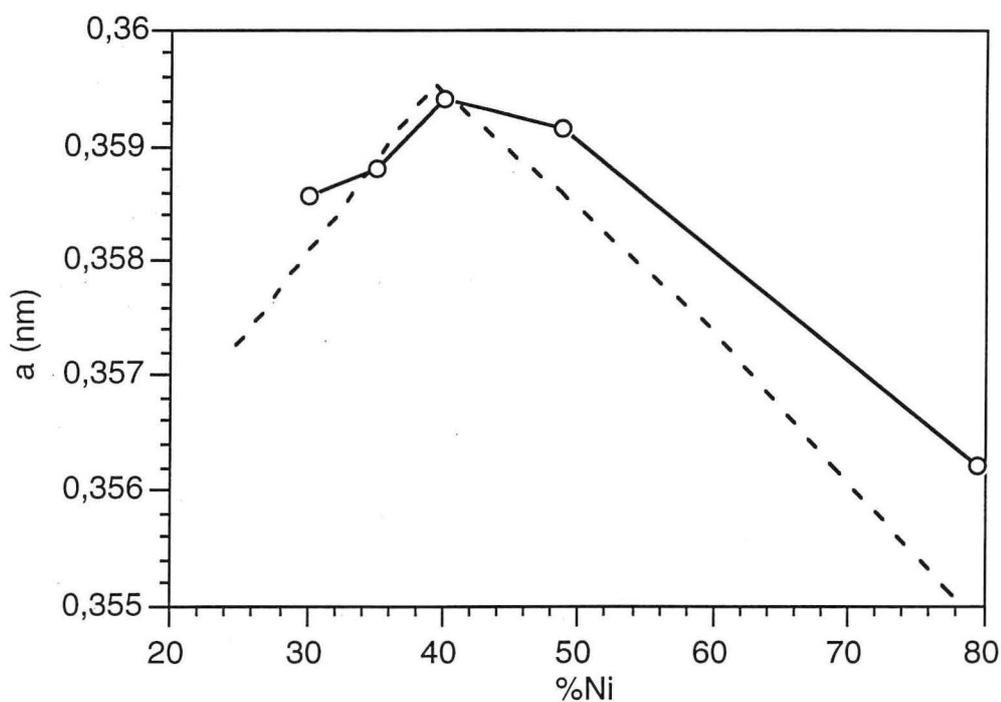


fig 20 : évolution du paramètre de l'alliage (Fe,Ni)- $\gamma$  en fonction de la fraction de nickel visée pour les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{(1-y)}\text{Ni}_y$ . En pointillé paramètres donnés par les fiches JCPDS.

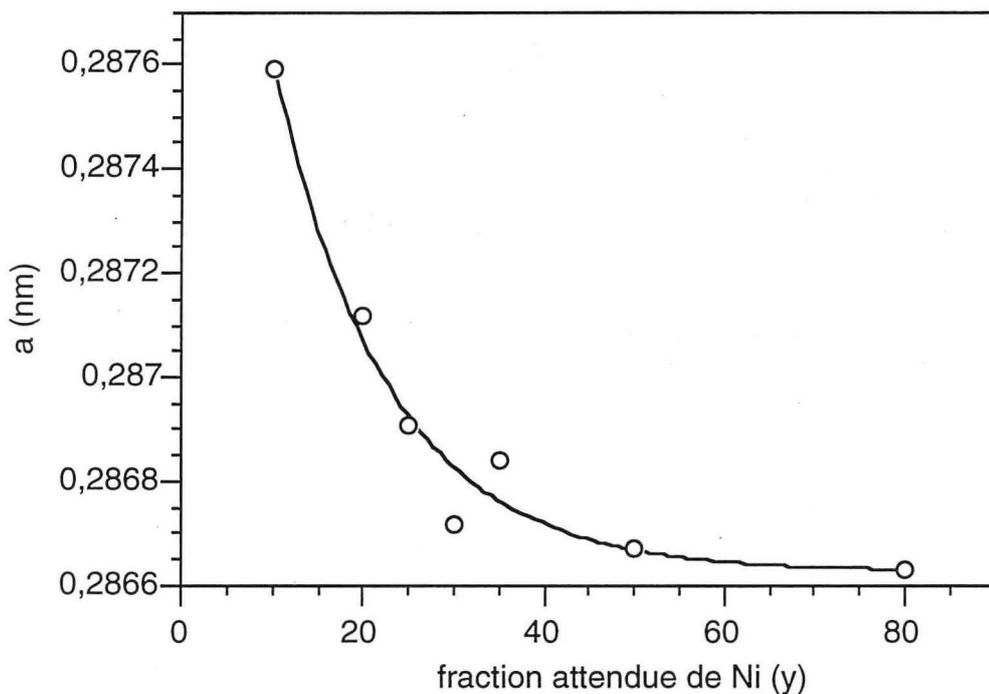


fig 21 : paramètre de maille de l'alliage (Fe,Ni)- $\alpha$  en fonction de la fraction visée de nickel dans les systèmes  $\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ni}_y$  (P5, 1/20, 480 min)

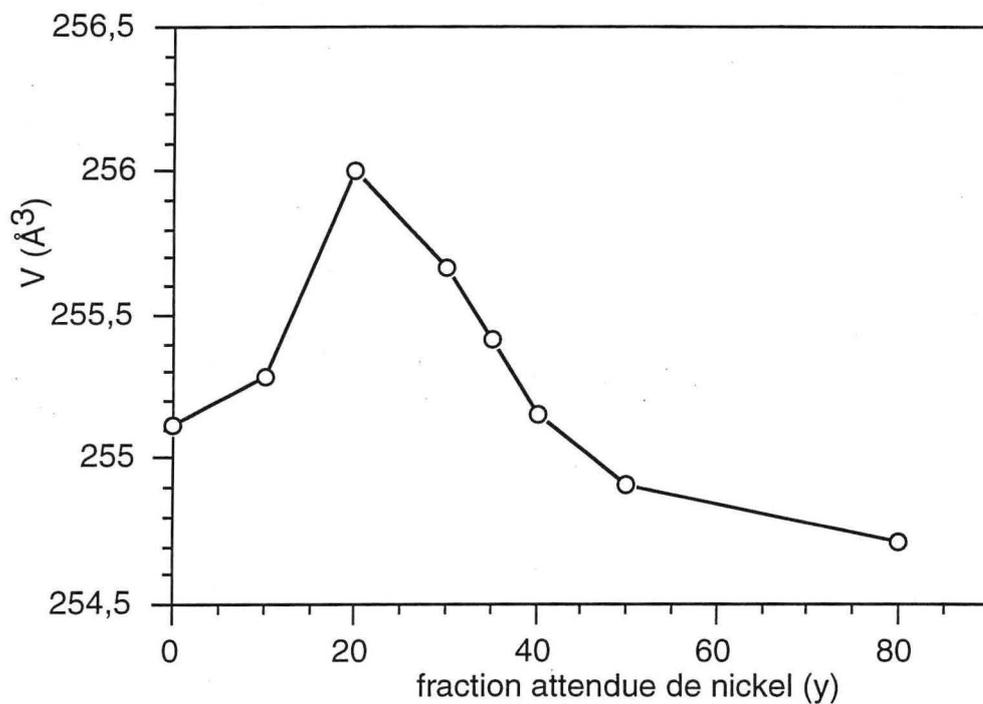


fig 22 : volume de maille de l'alumine en fonction de la fraction (y) visée de nickel (P5, 1/20, 8h) pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{(1-y)}\text{Ni}_y$

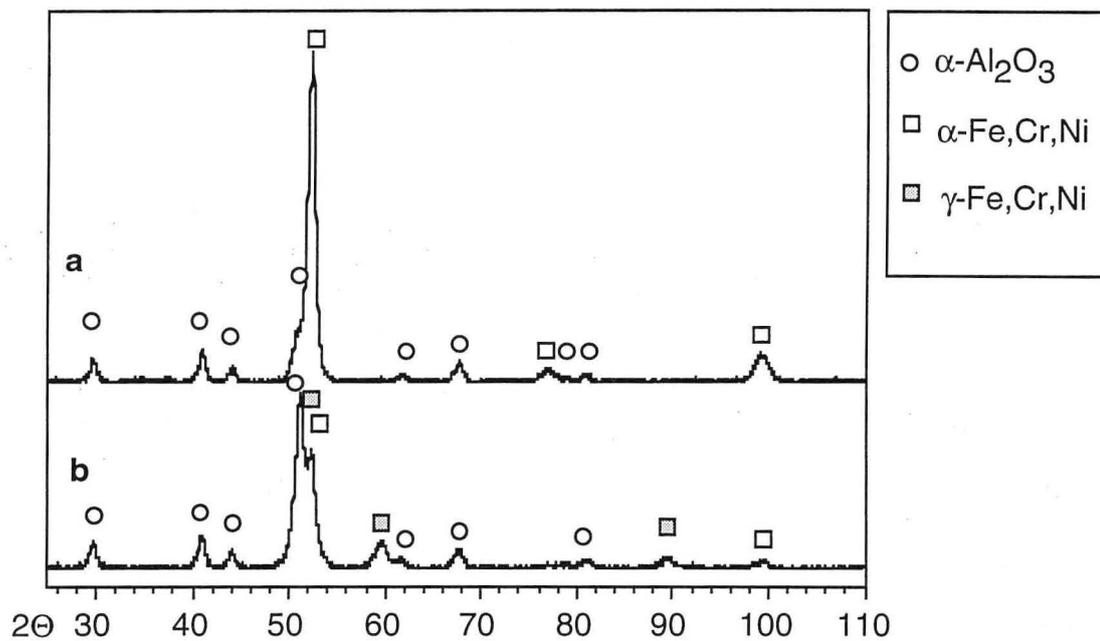


fig 23 : diffractogrammes des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{(1-x-y)}\text{Cr}_x\text{Ni}_y$  (P5, 1/20, 480 min) (a) 72/20/8 (b) 64/20/16

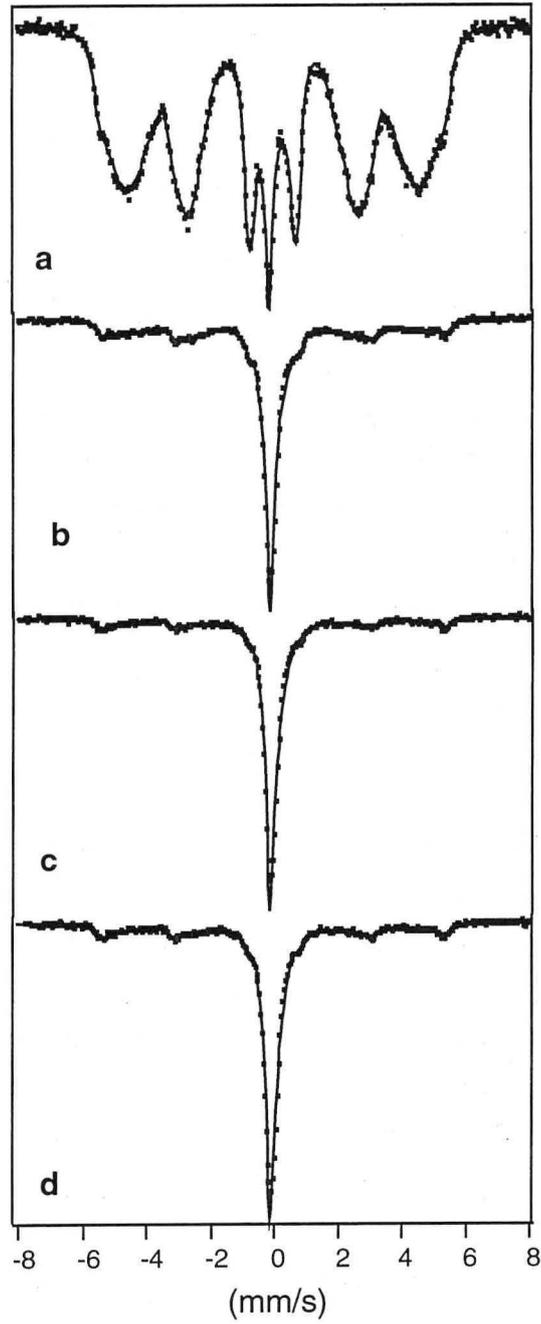


fig 24 : spectres Mössbauer ( $T=300$  K) des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_{(1-x-y)}\text{Cr}_x\text{Ni}_y$  après broyage réactif (P5, 1/20, 480 min.). (a) 72/20/8 (b) 64/20/16 (c) 56/20/22 (d) 60/18/22

Tableau 6 : estimation de la composition de la phase métallique (Fe-Ni)- $\gamma$  à partir du paramètre de maille.

NiO	0,80	0,50	0,35	0,30
Ni	0,70	0,44	0,35	0,32

La diffraction des rayons X (fig 20-21)(tableau 6) corrobore les compositions estimées par spectrométrie Mössbauer : il y a bien un décalage entre la proportion de NiO initiale et la composition de la phase métallique obtenue.

Pour l'alliage de structure cubique centré on remarque que plus la teneur initiale en NiO augmente plus le paramètre de maille de l'alliage se rapproche de celui du fer pur ( $a_{Fe} = 0,28664$  nm). Par contre, pour les teneurs en NiO faibles, le paramètre de maille augmente (mettant en évidence la substitution de nickel dans l'alliage) pour atteindre une valeur de 0,2876 nm pour  $x=0,10$ . A titre de comparaison, un alliage (Fe,Ni) à 6 %at. de nickel a un paramètre de 0,28681 nm [23]. Ces variations montrent que l'alliage  $\alpha$  formé est très pauvre en nickel lorsque la fraction de nickel est élevée : le nickel tend à former avec le fer un alliage de structure  $\gamma$ . Lorsque la fraction de nickel est faible on forme préférentiellement l'alliage  $\alpha$  riche en nickel.

Le volume de maille de l'alumine dépend de la fraction initiale d'oxyde de fer et de nickel. Cela est mis en évidence par la variation du volume de la maille d'alumine en fonction de la fraction de  $Fe_2O_3$  (volume de maille  $302,17 \text{ \AA}^3$ ) et de NiO (fig 22). L'évolution du volume de maille présente un maximum pour la composition attendue de 0,20 de Ni. Ce volume reste toujours plus grand que celui de la maille d'alumine pure ( $254,69 \text{ \AA}^3$ ) quelles que soient les compositions étudiées. Cela semble indiquer une dissolution des éléments qui dépend des fractions respectives de  $Fe_2O_3$  et NiO dans le mélange de départ.

La taille des cristallites, calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, est de l'ordre de 15 nm pour l'alumine- $\alpha$ . Elle ne varie pas de façon significative avec la teneur en oxydes de fer et de nickel. Pour les phases métalliques, il est peu raisonnable d'appliquer le même calcul. En effet, l'élargissement des raies de diffraction est dû à la fois à la petite taille des domaines cohérents, aux déformations du réseau cristallin mais aussi aux hétérogénéités de composition révélées par la spectrométrie Mössbauer. La position ( $2\theta$ ) des raies de diffraction dépend en effet de la composition de l'alliage fer-nickel [24,25].

### 3-4 SYSTEMES $Fe_{(1-x-y)}Cr_xNi_y-Al_2O_3$

Différentes compositions de composites  $Al_2O_3-Fe_{(1-x-y)}Cr_xNi_y$  avec des teneurs en nickel croissantes [(x,y)= (18,22) ; (20,8) ; (20,16) ; (20,22)] ont été étudiées dans le but d'obtenir des poudres composites alumine-acier inoxydable. Dans tous les systèmes, les phases obtenues sont l'alumine- $\alpha$  et des alliages métalliques de structure  $\alpha$  et  $\gamma$  (fig 23). La spectrométrie Mössbauer

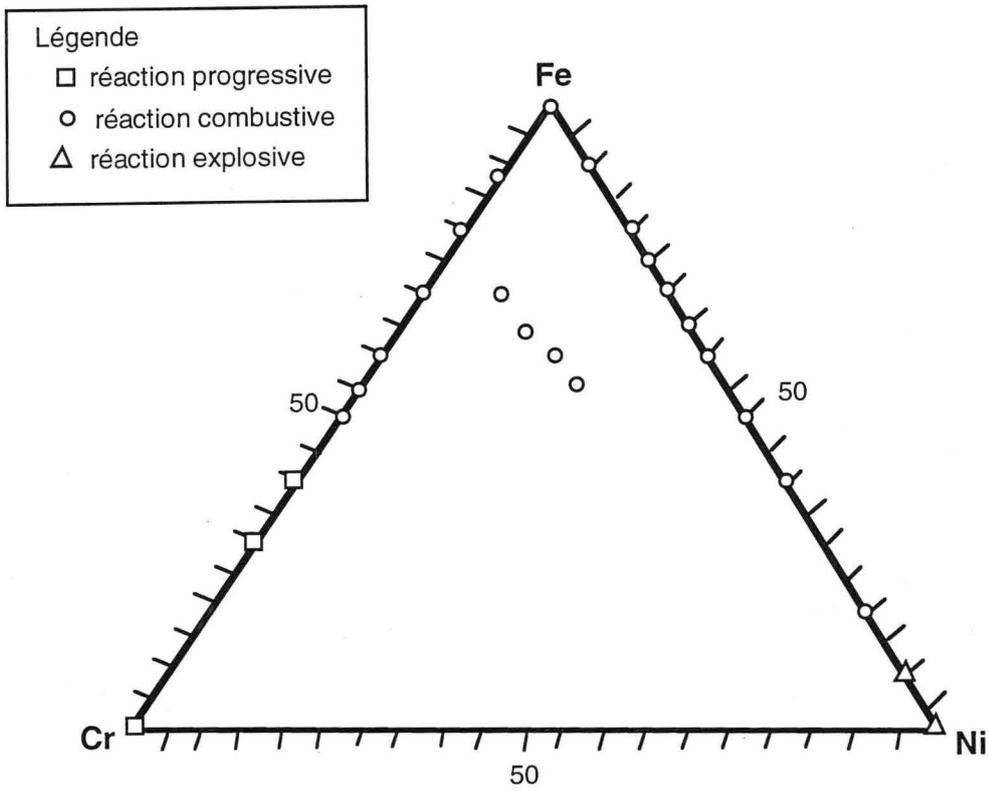


fig 25 : diagramme ternaire Fe-Cr-Ni des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -alliage étudiés (P5, 1/20, 8h)

permet d'estimer les fractions respectives de ces alliages (tableau 7)(fig 24). Il ne nous a pas été possible, même en augmentant la teneur en nickel, de former seulement l'alliage de structure  $\gamma$ . A l'inverse de ce que l'on pouvait attendre pour une même teneur en nickel (élément gammagène) si la fraction de chrome (élément alphagène) diminue de 0,20 à 0,18 la proportion d'alliage de structure  $\alpha$  diminue aussi. Par contre, pour une même fraction atomique de chrome (0,20) la fraction d'alliage  $\gamma$  dépend fortement de la teneur en nickel. Enfin, la distribution de champ hyperfin correspondant à l'alliage  $\alpha$  est large, mettant en évidence de grandes hétérogénéités chimiques au sein de cette phase.

Tableau 7 : fraction d'aire (f) du sous spectre associé à l'alliage  $\gamma$ . La fraction de l'alliage  $\alpha$  est (1-f)

Composition (%at) $Fe_{(1-x-y)}Cr_xNi_y$	fraction d'aire (f)
72/20/8	0,14
64/20/16	0,65
60/18/22	0,71
56/20/22	0,78

### 3-5 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous montrons la possibilité de réaliser par broyage réactif une large gamme de poudres composites alumine-alliages métalliques avec des compositions variées (fig 25). Cependant, les alliages formés présentent tous de grandes hétérogénéités de composition.

Pour les systèmes alumine-(Fe,Cr) l'alliage métallique formé est toujours de structure  $\alpha$ . Il ne semble pas que la fraction de chrome dissous dans l'alumine dépende de la fraction d'oxyde de chrome présente avant la réaction. L'étude du système  $Al_2O_3-Fe_{87}Cr_{13}$  ne montre pas de différence de mécanisme réactionnel avec le système  $Al_2O_3-Fe$  si ce n'est dans la cinétique de réaction plus lente. Ce système nous a permis de mettre en évidence la coexistence en début de réaction de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Fe_0$ . De plus, nous avons pu séparer les effets du mécanisme de germination-croissance lors de la réaction des effets du broyage.

La synthèse des composites alumine-(Fe,Ni) conduit à la formation d'alliages de structure  $\gamma$  et  $\alpha$  dont les proportions respectives dépendent de la teneur en nickel. Le mécanisme de réaction de ces systèmes comporte la formation transitoire d'oxydes mixtes comme on a pu l'observer dans la réduction de l'hématite. Ces oxydes, de type Fe-Al-O et Ni-Al-O se forment au début de la réaction.

Pour les systèmes alumine-(Fe,Cr,Ni), il se forme toujours une fraction d'alliage  $\alpha$  à côté d'alliages de structure  $\gamma$ , même pour des alliages riches en nickel.

Enfin, le broyage direct des poudres élémentaires ne conduit pas à la formation de l'alliage attendu pour les mêmes temps de broyage. Cela justifie alors pleinement la mise en oeuvre du broyage réactif dans le cas de composites alumine-alliage métallique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E.F.WASSERMANN, The invar problem, *J. Magn. and Magn. Material* **100** (1991) 346-62
- [2] P.MATTEAZZI, G.LE CAER, Synthesis of nanocrystalline alumina-metal composites by room temperature ball milling of metal oxide and aluminium, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 2749-55
- [3] C.KUHRT, L.SCHULTZ, Phase formation and martensitic transformation in mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Ni, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 1975-80
- [4] L.R.DE ARAÚJO PONTES, Mécanosynthèse d'alliage et de composés : mécanismes et cinétique de formation, caractérisation des matériaux, Thèse (1992) Nancy INPL
- [5] T.KOYANO, T.TAKISAWA, T.FUKUNAGA, U.MIZUTANI, Mechanical alloying process of Fe-Cr powders studied by magnetic measurements, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 429-33
- [6] H.KUWANO, H.OUYANG, B.FULTZ, A Mössbauer spectrometry study of nanophase Cr-Fe synthesized by mechanical alloying : a measurement of grain boundary width, *Nanostructured Materials* **1** (1992) 143-48
- [7] R.M.CORREIA DA SILVA VILAR, Etude de la démixtion des solutions solides et des évolutions structurales affectant la phase  $\sigma$  - caractérisation de ces phénomènes par spectrométrie Mössbauer, Thèse (1983) Université Paris-Sud Orsay.
- [8] S.M.DUBIEL, K.KROP, Influence of neighbouring chromium atoms on hyperfine fields at  $^{57}\text{Fe}$  nuclei and isomer shifts in Fe-Cr alloys, *J. de physique Colloque C6* **12** (1974) 459-64
- [9] S.M.DUBIEL, J.ZUKROWSKI, Experimental verification on the models describing the hyperfine magnetic fields in Fe-Cr, *Acta Physica Polonia* **A58** (1980) 37-49
- [10] S.M.DUBIEL, Changes in the  $^{119}\text{Sn}$ -site hyperfine field of iron induced by substitutional vanadium and chromium, *Phys. Stat. Sol.* **140** (1987) 191-200
- [11] H.E.H.STREMME, Lattice parameter and ferromagnetic properties of F.C.C. Ni-Fe alloys, *Phys. Lett.* **46A** (1973) 126-128
- [12] U.GONSER, S.NASU, W.KAPPES, Mössbauer spectroscopy of Fe-Ni and Fe-Pt alloys, *J. of Magn. and Magn. Materials* **10** (1979) 244-251
- [13] D.G.RANCOURT, P.HARGRAVES, G.LAMARCHE, R.A.DUNLAP, Microstructure and low temperature magnetism of Fe-Ni invar alloys, *J. of Magn. and Magn. Materials* **87** (1990) 71-82
- [14] J.Y.PING, D.G.RANCOURT, R.A.DUNLAP, Physical basis and break down of hyperfine field distribution analysis in FCC Fe-Ni(5-70at%Fe), *J. of Magn. and Magn. Materials* **103** (1992) 285-313
- [15] D.G.RANCOURT, J.Y.PING, Measured and predicted hyperfine fields distributions (HFD's) in FCC Fe-Ni collinear ferromagnets, *Hyperfine Interaction* **69** (1991) 497-500
- [16] J.SOPUSEK, J.URESTAL, Phase equilibria in the Fe-Cr-Ni and the Fe-Cr-C systems, *Z. Metallkd.* **85** (1994) 111-15.
- [17] A.MUAN, S.SOMIYA, Phase equilibrium studies in the system iron oxide- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) 603-13
- [18] T.BIRCHAL, A.F.REID, *J. Solid State Chem.* **13** (1976) 351
- [19] P.TSOKOV, V.BLASKOV, D.KLISSURSKI, I.TSOLOVSKI, Effects of mechanical

activation on the synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution, J. Mat. Sci. **28** (1993) 184-88

[20] fichier JCPDS 20-0777

[21] fichier JCPDS 20-0776

[22] A.M.LEJUS, Sur la formation à haute température de spinelles non stoechiométriques et de phases dérivées dans plusieurs systèmes d'oxydes à base d'alumine et dans le système alumine-nitride d'aluminium, Rev. Hautes Temper. et Refract. **1** (1964) 53-95

[23] fichier JCPDS 37-474

[24] A.CHAMBEROD, J.LAUGIER, J.M.PENISSON, Electron irradiation effects on iron-nickel invar alloys, J. Magn. and Magn. Material **10** (1979) 139-44

[25] H.E.H.STREMME, Lattice parameter and ferromagnetic properties of F.C.C. Ni-Fe alloys, Phys. Lett. **46A** (1973) 126-128

[26] fichier JCPDS 23-297





## CHAPITRE 4 - MODELE MECANOCHIMIQUE DU BROUYAGE REACTIF

Un modèle mécano-chimique du broyage qui prend en compte les phénomènes physiques et chimiques est proposé dans ce chapitre. Cela nous permet d'expliquer qualitativement tous les paramètres influents et leurs effets sur le système réactif ainsi que les différences rencontrées selon les systèmes étudiés. Ce chapitre 4, qui clôt les travaux concernant le broyage réactif, fait néanmoins appels aux résultats expérimentaux des chapitres précédents et à certains autres qui seront présentés ci-dessous.

### 4-1 PHYSIQUE DU BROUYAGE

Lorsque l'on prête son attention à la physique du broyage et à ses effets sur le matériau broyé il est nécessaire de distinguer les phénomènes macroscopiques (conditions expérimentales, énergie, etc...) et microscopiques (particules) de ceux intervenant au niveau atomique (défauts, surfaces, etc...). Il est bien entendu que tous ces phénomènes restent liés.

#### 4-1-a macroscopique

Tous les paramètres expérimentaux du broyage tels que la vitesse de rotation, le nombre et la nature des billes, etc... peuvent être intégrés dans un paramètre général représentatif comme l'énergie transmise au système broyé : la puissance injectée [1]. Il faut noter que l'énergie d'impact n'est pas forcément la même à chaque choc selon la vitesse des billes et la configuration du choc. La configuration du choc est définie par la position et la vitesse des billes et de la particule dans la jarre au moment du choc. Bien qu'il soit difficile de connaître précisément les mouvements des

billes, l'énergie de choc maximale des billes et la puissance injectée dans la particule broyée ont pu être évaluées. L'énergie cinétique de choc est définie à partir de la composante normale de la vitesse de choc. La vitesse de choc est décomposée en deux composantes normale (choc) et tangentielle (friction). La puissance injectée est définie comme le produit de la fréquence de choc par la différence d'énergie des billes avant et après collision modifiée par un coefficient de remplissage qui tient compte du nombre des billes et du volume de la jarre. Ce dernier est égal à un lorsque la jarre ne contient qu'une bille et à zéro lorsqu'elle est totalement remplie. Cette puissance est considérée comme l'énergie maximale que le système de broyage est susceptible de transférer au matériau.

#### 4-1-b microscopique

L'énergie apportée par le broyage est alors convertie en énergie de déformation plastique et élastique et en chaleur au sein du matériau, en énergie cinétique lorsque la bille rebondit ou en énergie chimique lorsqu'il y a réaction. Bien que la majeure partie de l'énergie soit transformée en chaleur une faible partie de celle-ci est absorbée par le matériau sous forme d'un accroissement de la densité de défauts [2]. La fraction de l'énergie cinétique réellement utilisée par les poudres n'est pas encore déterminée d'une façon précise. Les propriétés mécaniques du matériau déterminent d'ailleurs son aptitude à subir une déformation plastique ou élastique et déterminent donc la fraction de l'énergie utilisée pour déformer plastiquement le matériau et la fraction utilisée pour la déformation élastique. Lorsque le matériau n'est plus soumis à la contrainte, cette dernière fraction d'énergie relaxée est transformée en chaleur.

Cette conversion d'énergie donne lieu à une élévation de la température locale qui est reliée à l'énergie de choc par transformation de l'énergie mécanique initiale (chocs, frottements) en chaleur. Il faut aussi tenir compte du dégagement éventuel d'énergie d'origine chimique (réaction exothermique). La valeur de cette température locale reste inconnue car les paramètres physiques nécessaires à son calcul sont difficiles à évaluer [3-5]. En plus de l'élévation locale de la température, il y a une élévation de la pression locale au moment de l'impact, pour laquelle peu de données sont disponibles.

Dans le cas d'une réaction chimique se produisant au cours du broyage, l'énergie libre de la réaction et le chemin réactionnel sont des paramètres déterminant l'évolution du système.

L'énergie libre associée à une réaction de type  $(a + b \rightarrow c + d)$  entre deux interfaces dépend à la fois de l'énergie libre volumique et interfaciale [6]. On peut considérer en première approche que le broyage intensif permet d'avoir à chaque instant une fraction d'interfaces réactives suffisante qui ne doit pas être un facteur limitant dans la réaction.

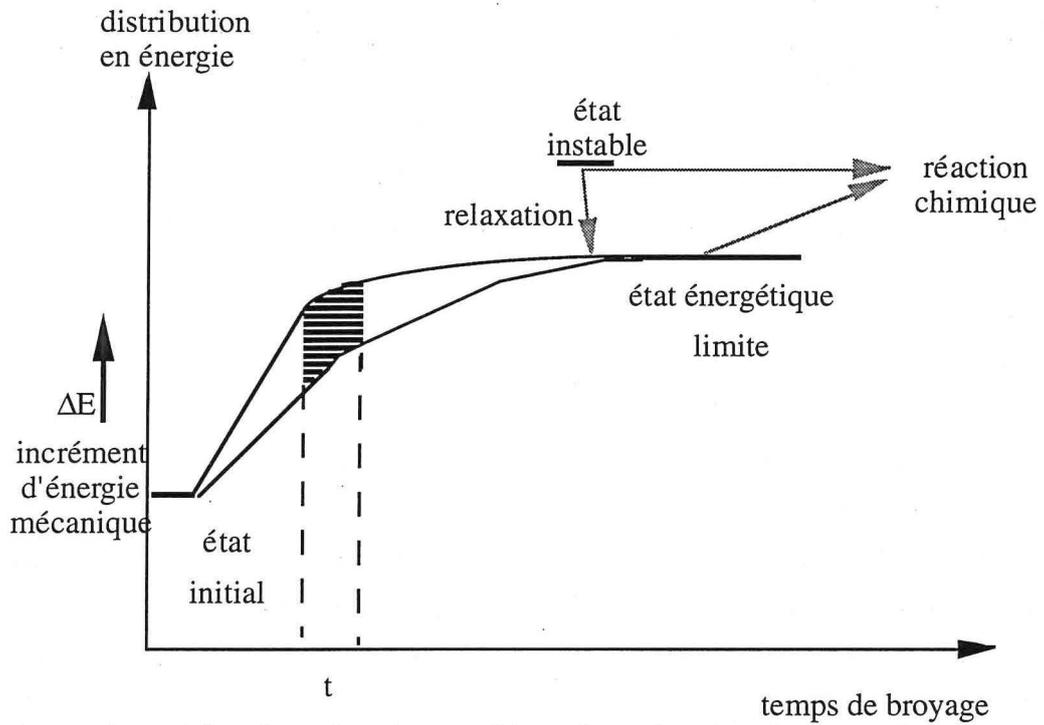


fig 1 : représentation schématique des niveaux d'énergie en fonction du temps de broyage pour la population totale des particules

## 4-1-c modèle

Au niveau atomique le broyage entraîne la mise hors de leurs positions d'équilibre d'un certain nombre d'atomes et conduit à la création de nombreux défauts. Cela augmente largement la diffusion des espèces chimiques ainsi que la réactivité du système. La faible taille des cristallites correspond à une fraction importante de joints de grains qui sont autant de court-circuits de diffusion. On peut donc considérer que le broyage conduit par le stockage d'énergie au sein du matériau à une élévation du niveau d'énergie des poudres broyées. Cet état d'énergie plus réactif correspond à ce que l'on appelle l'activation mécanique [7]. Le gain en énergie est dû aux défauts, à la faible taille des cristallites et à la fraction importante d'interfaces réactives produite par le broyage. Il faut noter que les déplacements des atomes dépendent de la nature des liaisons au sein des matériaux considérés (liaison iono-covalente ou métallique) et de leur structure cristallographique.

Sous l'influence du flux d'énergie dû aux chocs, le système tend à se modifier de manière significative et à augmenter son enthalpie libre moyenne. Le mécanisme aléatoire qu'est le broyage induit dans un premier temps une distribution d'énergie au sein de la poudre broyée (fig 1). Les différentes particules de poudres ne reçoivent pas la même quantité d'énergie à chaque choc. Il faut noter que la population des particules se modifie au cours du broyage. Certaines se fracturent tandis que d'autres se soudent. Cependant, au bout d'un certain temps la population atteint, d'un point de vue statistique, un état stationnaire [8].

Par ailleurs, il existe une limite d'énergie stockable au sein du matériau. Cet état limite dépend à la fois des conditions de broyage et des caractéristiques physico-chimiques du matériau. Lorsque l'énergie transmise à un instant donné est supérieure à cette énergie limite soit la réaction a lieu soit il y a relaxation spontanée vers l'état d'énergie limite (cette relaxation est due soit à une élimination des défauts soit à la transformation de cette énergie supplémentaire en chaleur dissipée). Lorsque le broyage se prolonge les niveaux d'énergie les plus bas ne sont plus représentés, la distribution se réduit et tend vers le niveau d'énergie maximum.

Dans le cas d'un système polyphasé et réactif tel qu'un mélange d'aluminium et d'oxyde métallique, l'état énergétique limite n'est sûrement pas atteint par tout le système car la réaction d'échange intervient et modifie alors la nature même du système. En effet, la durée d'incubation généralement rencontrée dans ces systèmes (de quelques minutes à plusieurs heures) ne permet pas à tout le système d'atteindre ce niveau d'énergie. Par contre, une fraction non négligeable des poudres a atteint ce niveau et peut alors servir pour initier la réaction.

Si on utilise le formalisme d'Eyring (théorie du complexe activé)[9], le début de la réaction est essentiellement déterminé par son énergie d'activation, c'est-à-dire par la différence d'énergie entre l'état activé et l'état initial comme le montre la figure 2. Ainsi une réaction du type

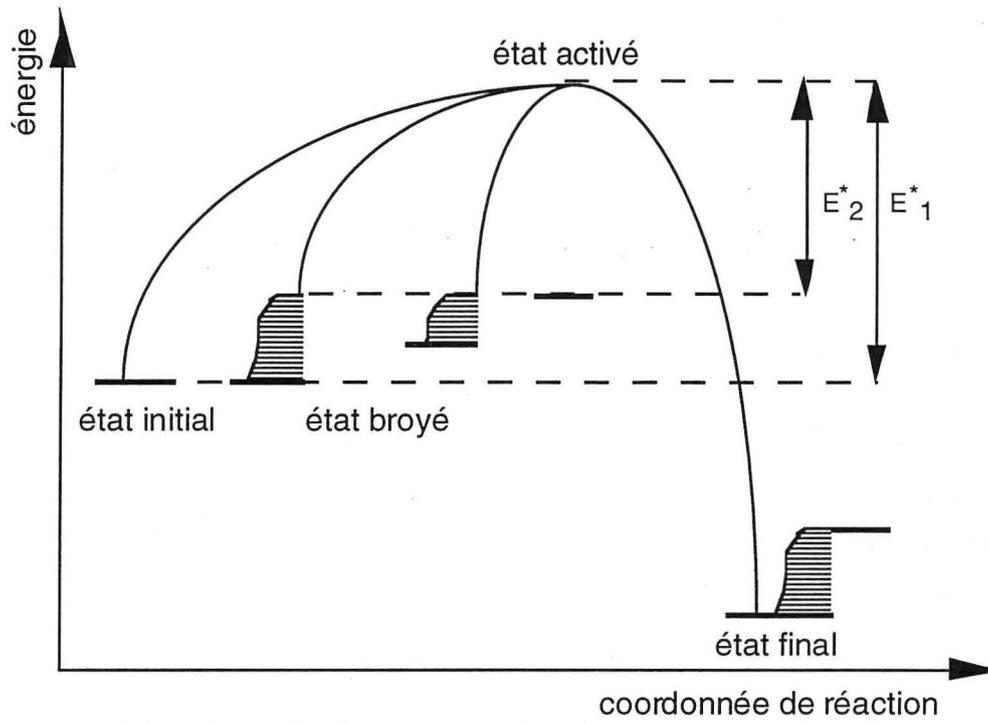


fig 2 : schéma énergétique de la réaction d'oxydo-réduction des systèmes broyés et non broyés. ( $E^*_1$ ) énergie d'activation de l'état non broyé, ( $E^*_2$ ) énergie d'activation de l'état d'énergie le plus haut atteint grâce au broyage.

(A+B → C+D) a une énergie d'activation ( $E_a$ ) qui est définie par [9] :

$$E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

et une constante de vitesse ( $k$ ) définie par  $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$  (2)

L'énergie apportée par le broyage doit permettre d'initier la réaction. Cependant, le transfert d'énergie lors du broyage est limité et dépend des conditions opératoires. Dans ce cas le broyage apporte ou n'apporte pas l'énergie suffisante pour passer la barrière de potentiel qui dépend de la réaction à effectuer. Le temps d'incubation est déterminé par la durée nécessaire pour élever certains niveaux d'énergie d'une quantité  $\omega$  et diminuer ainsi l'énergie d'activation ( $E^* = E_a - \omega$ ) de façon à ce qu'elle soit égale à l'énergie apportée par le choc (fig 2). L'équation (2) s'écrit alors :

$$k = Ae^{\frac{-(E_a - \omega)}{RT}} \quad (3)$$

Une estimation de la quantité d'énergie stockée dans les poudres broyées peut être faite grâce aux expériences de courts broyages d'un mélange aluminium-oxyde de chrome suivis d'un traitement thermique (cf chap 6). En effet, dans ce chapitre nous montrons qu'un court broyage permet d'abaisser la température du début de la réaction de réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium lorsqu'elle est pratiquée par activation thermique. L'énergie stockée dans le système broyé peut alors être estimée par la relation suivante :

$$\frac{E_a}{T_1} = \frac{E_a - \omega}{T_2} \Rightarrow \omega = E_a \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (4)$$

avec :  $T_1$  température du maximum de la réaction sans broyage préalable,

$T_2$  température du maximum de la réaction avec broyage préalable.

$E_a$  énergie d'activation de la réaction et  $\omega$  énergie stockée dans une particule

La température minimale (630°C) de début de réaction obtenue pour un broyage de 30 min. nous permet de déterminer la valeur limite maximale de l'énergie  $\omega$  stockée au sein des particules. Lorsque l'on ne pratique pas de broyage préalable la température de réaction est d'environ 1100°C. L'énergie stockée  $\omega$  est alors de l'ordre de 0,40 $E_a$ . Si l'on considère que  $E_a$  peut être égale à  $RT_1$  (11,4 kJ/mol) alors  $\omega$  a une valeur de 4,56 kJ/mol. Cette énergie  $\omega$  est à comparer avec l'énergie limite stockée pour des métaux broyés, soit 20 à 40% de l'enthalpie de fusion [10,11]. Si l'on compare avec l'enthalpie de fusion de l'aluminium (10,70 kJ/mol)[12]  $\omega$ , qui représente 42% de cette énergie, est du même ordre de grandeur que la limite d'énergie stockée. Il faut noter que

l'oxyde de chrome, qui stocke aussi de l'énergie a une enthalpie de fusion de l'ordre de celle de l'alumine : 118 kJ/mol [12]. De même pour des métaux nanocristallins, mais élaborés par condensation sous gaz inerte, des auteurs ont mesuré une enthalpie totale stockée de 6,5 kJ/mol par rapport à un matériau à grains microniques [13].

Tableau 1 : énergie de choc et puissance injectée pour différents broyeurs [14] d'après [15]

broyeur	nombre de billes	masse bille (g)	rayon bille (mm)	vitesse de rotation (tr/min)	rayon jarre (mm)	éléments	énergie cinétique de choc (J)	puissance injectée (W)
P7	7	13,7	8	700	20	acier	0,377	82,0
P7	7	24,7	8	675	20	WC	0,48	85,3
P5	7	31,7	10	360	26	acier	0,56	59,9

Le broyage avec des billes en acier apporte l'énergie  $E_{ac}$  et les billes en carbure de tungstène l'énergie  $E_{wc}$ , pour le système alumine-chrome, on peut alors classer les énergies telles que :

$$E_{ac} < E^*_2 < E_{wc} < E^*_1 \quad (1)$$

On se reportera au tableau 1 pour avoir une estimation de la valeur des énergies apportées ( $E_{ac}$ ,  $E_{wc}$ ). Ainsi lorsque l'énergie apportée  $E_{wc}$  est supérieure à  $E^*_2$  la réaction a lieu rapidement. Lorsque l'énergie  $E_{ac}$  est plus faible la réaction n'est pas favorisée.

D'un point de vue macroscopique, le système se présente sous la forme de particules microniques avec des cristallites de tailles importantes (>500 nm)(fig 3). La comminution des réactifs a lieu au début du broyage et la taille des cristallites se réduit. A la fin de la période d'incubation la structure des poudres se présente comme un mélange submicronique des réactifs (fig 3).

Lorsque la réaction est initiée, ou bien l'énergie libérée est suffisante pour permettre la propagation de la réaction (réaction combusive) ou bien elle est trop faible et la réaction ne se poursuivra que grâce aux chocs (réaction progressive). Dans le cas d'une réaction combusive la chaleur dégagée par la réaction est telle que l'on peut avoir la fusion locale de la phase métallique qui donne lieu à une séparation des particules de céramique et de métal (fig 3-c).

Après une réaction combusive, les réactants sont eux-mêmes broyés. Ceux-ci stockent alors de l'énergie comme les réactifs. Lorsque la réaction n'est que progressive il y a alors broyage simultané des réactants et des réactifs. Lorsque la réaction progresse les réactants jouent alors le

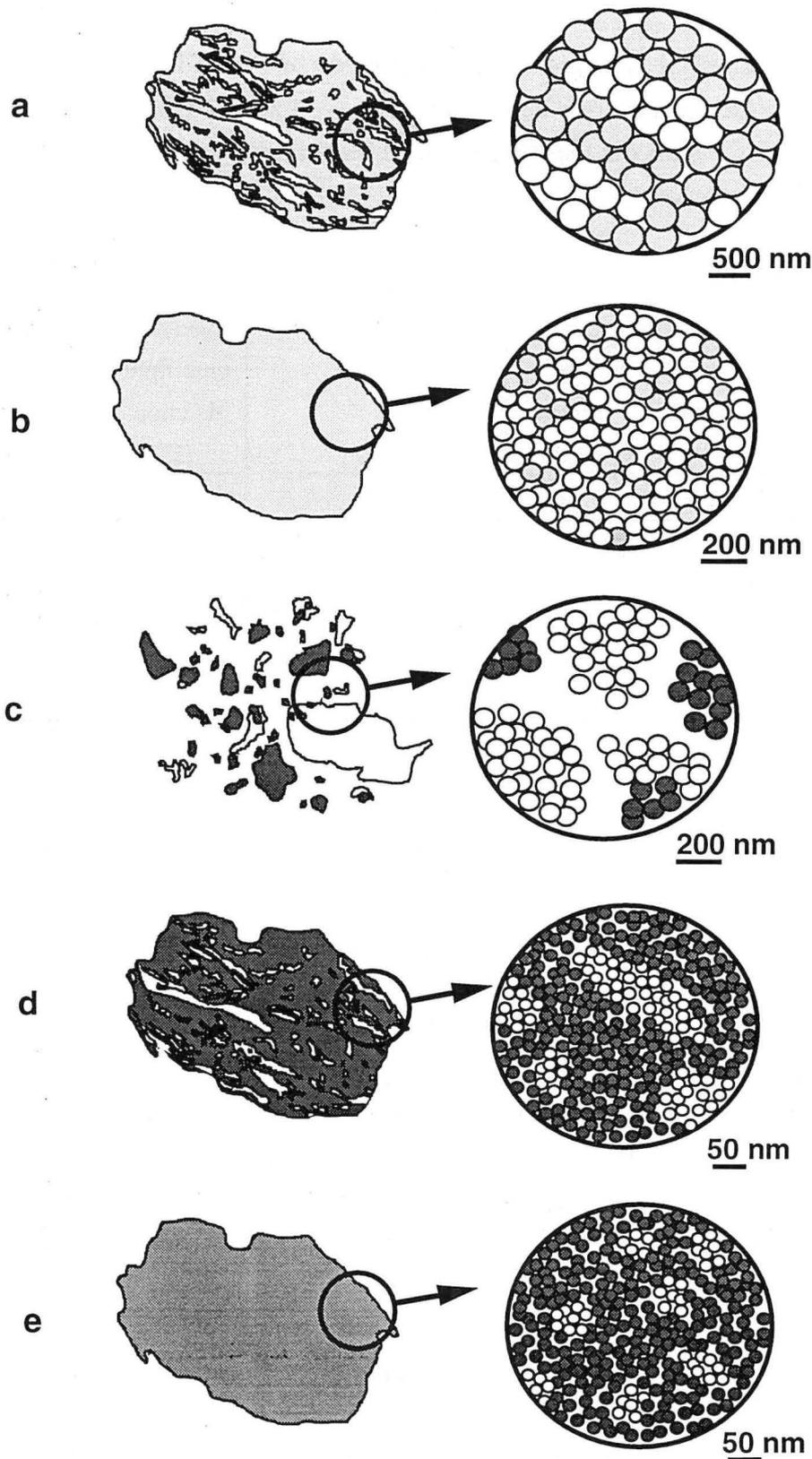


fig 3 : schémas du broyage réactif d'un mélange d'aluminium et d'oxyde métallique ( $2\text{Al} + \text{M}_2\text{O}_3$ )

(a) broyage des réactifs ( $\text{Al}$  et  $\text{M}_2\text{O}_3$ ) particules lamellaires

(b) broyage des réactifs ( $\text{Al}$  et  $\text{M}_2\text{O}_3$ ) particules submicroniques

(c) réaction (formation de  $\text{M}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) particules non composites

(d) broyage des produits de la réaction particules lamellaires et cristallites nanocristallins

(e) broyage des produits de la réaction particules submicroniques et cristallites nanocristallins

légende (nature des cristallites) :  $\bigcirc$   $\text{M}_2\text{O}_3$   $\bullet$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\bigcirc$   $\text{Al}$   $\bigcirc$   $\text{M}$

rôle de modérateur et ont tendance à ralentir la cinétique voire à empêcher la réaction d'aller à son terme. D'un point de vue macroscopique, les phases sont mélangées de façon homogène et la taille des cristallites est réduite jusqu'à l'échelle nanométrique (10-20 nm)(fig 3-d). Les particules composites finales sont un mélange de domaines métalliques et d'alumine à une échelle submicronique. La taille nanométrique minimale des cristallites étant atteinte bien avant que la microstructure ne soit homogène à l'échelle submicronique (fig 3).

#### 4-2 CHEMIN REACTIONNEL ET DIAGRAMME D'ENERGIE

Comme nous l'avons vu précédemment, les réactions de réduction sont limitées par la diffusion et la mise en contact des réactifs chimiques ainsi que par l'énergie transmise par le système de broyage. Cependant, l'effet physique du broyage n'est pas suffisant pour expliquer certaines différences importantes dans le comportement de systèmes à priori peu différents. Ces différences peuvent être expliquées par le chemin réactionnel comme nous allons le montrer.

Il est facile de proposer une explication des différents comportements de ces systèmes à partir d'un diagramme d'Eyring des chemins réactionnels des systèmes alumine-fer et alumine-chrome (fig 4). La cinétique de la réaction est très différente pour les deux systèmes dans des conditions de broyage identiques (acier, P7, 1/20) malgré des énergies libres voisines. Ces différences ne sont d'ailleurs pas expliquées par Schaeffer et coll. [16] qui montrent, d'après des considérations purement thermodynamiques, que les deux systèmes doivent présenter un comportement combustif. Cependant, la réduction de l'hématite est très rapide tandis que la réduction de l'oxyde de chrome est très lente.

On peut considérer a priori que la distribution en énergie des deux systèmes est identique avant le début de la réaction. De plus, les énergies d'activation des deux systèmes doivent être pratiquement égales car leurs énergies libres diffèrent peu. On n'a pas représenté sur la figure 4 la distribution en énergie mais seulement un seul niveau afin de ne pas compliquer le schéma.

L'énergie apportée par le broyage ( $E_b$ ) à un instant donné peut être considérée comme pratiquement égale à l'énergie d'activation ( $E^*_1, E^*_2$ ) de la réduction directe seulement pour les particules dans l'état d'énergie limite. Dans ce cas la réaction progresse lentement comme le montre le système alumine-chrome. En effet, il faut que les particules atteignent les états d'énergie les plus élevés pour que la réaction puisse avoir lieu. Or, la distribution en énergie ne tend que lentement vers le maximum d'énergie. La réaction consomme donc au fur et à mesure les particules de plus haute énergie. L'énergie dégagée par la réaction ( $\Delta H_r=535$  kJ/mol) ne permet pas de propager la réaction de manière combustive.

Dans le cas du système alumine-fer l'énergie d'activation ( $E^*_3$ ) correspondant à la formation du spinelle est plus faible que l'énergie d'activation ( $E^*_1$ ) du chemin réactif direct. Dans ce cas une

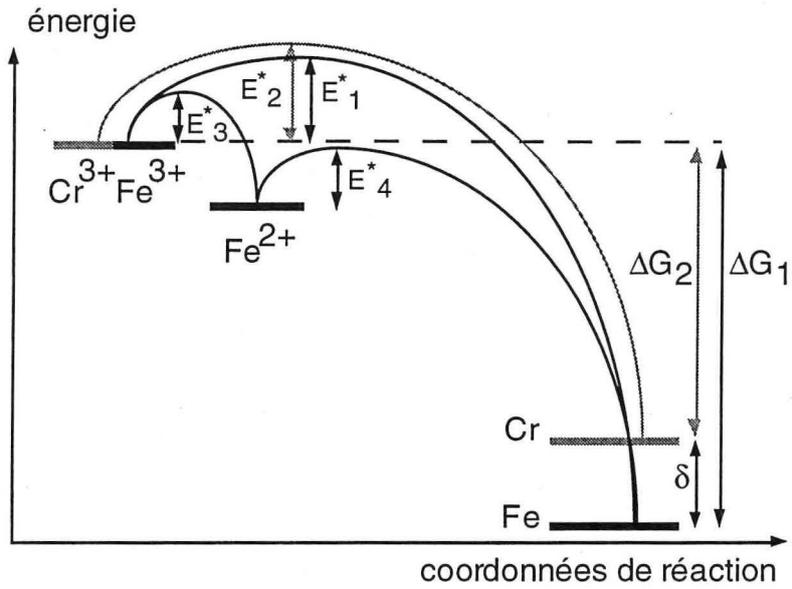


fig 4 : représentation schématique des chemins réactionnels. ( $Cr^{3+}$ ) oxyde de chrome ( $Fe^{3+}$ ) hématite, ( $Fe^{2+}$ ) hercynite, ( $Cr, Fe$ ) métaux, ( $\Delta G$ ) énergie libre de Gibbs, ( $\delta$ ) différences d'énergie libre des deux systèmes, ( $E^*$ ) énergie d'activation.

plus grande population de particules, d'énergie moins élevée, peut réagir. Cela modifie la cinétique de la réaction de manière importante. L'énergie dégagée par la réduction directe de l'hématite plus importante que celle de l'oxyde de chrome ( $\Delta H = 850 \text{ kJ/mol}$ ) aide au développement de la réaction. Il apparaît alors que le chemin réactif par formation d'une phase transitoire est favorisé par rapport au chemin direct. La phase transitoire joue alors le rôle de "court-circuit" de réaction. Cela explique les différences de comportement des deux systèmes.

#### 4-3 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté les mécanismes de la réaction d'échange des systèmes alumine-oxydes métalliques.

Nous avons expliqué alors les effets du broyage sur la réactivité des systèmes par une approche énergétique fondée sur les schémas d'Eyring. Nous montrons l'abaissement de l'énergie d'activation par le broyage et l'influence d'une phase transitoire sur le déroulement de la réaction. Il apparaît donc, outre les considérations thermodynamiques, qu'il faut prendre en compte dans la prédiction du comportement réactionnel, les conditions de transfert énergétique et le chemin réactionnel.

Il semble donc important de choisir des conditions opératoires adéquates (énergie de choc importante) dans la réalisation de la réaction. De même, il sera plus facile d'avoir une réaction totale si le système présente la possibilité d'un court-circuit réactionnel par la formation d'une phase intermédiaire ou par une enthalpie de réaction importante. Cependant, une enthalpie importante rend le système difficile à contrôler. Il peut apparaître alors nécessaire de faire appel à un modérateur approprié.

Le broyage des poudres nous apporte des degrés de liberté plus nombreux dans la synthèse réactive de composites alumine-métal que le simple frittage réactif. D'un point de vue plus technique il est alors possible de combiner les différents paramètres du broyage et de la consolidation pour aboutir à un matériau avec une microstructure optimisée. Ces différentes approches sont présentées sur la figure 5.

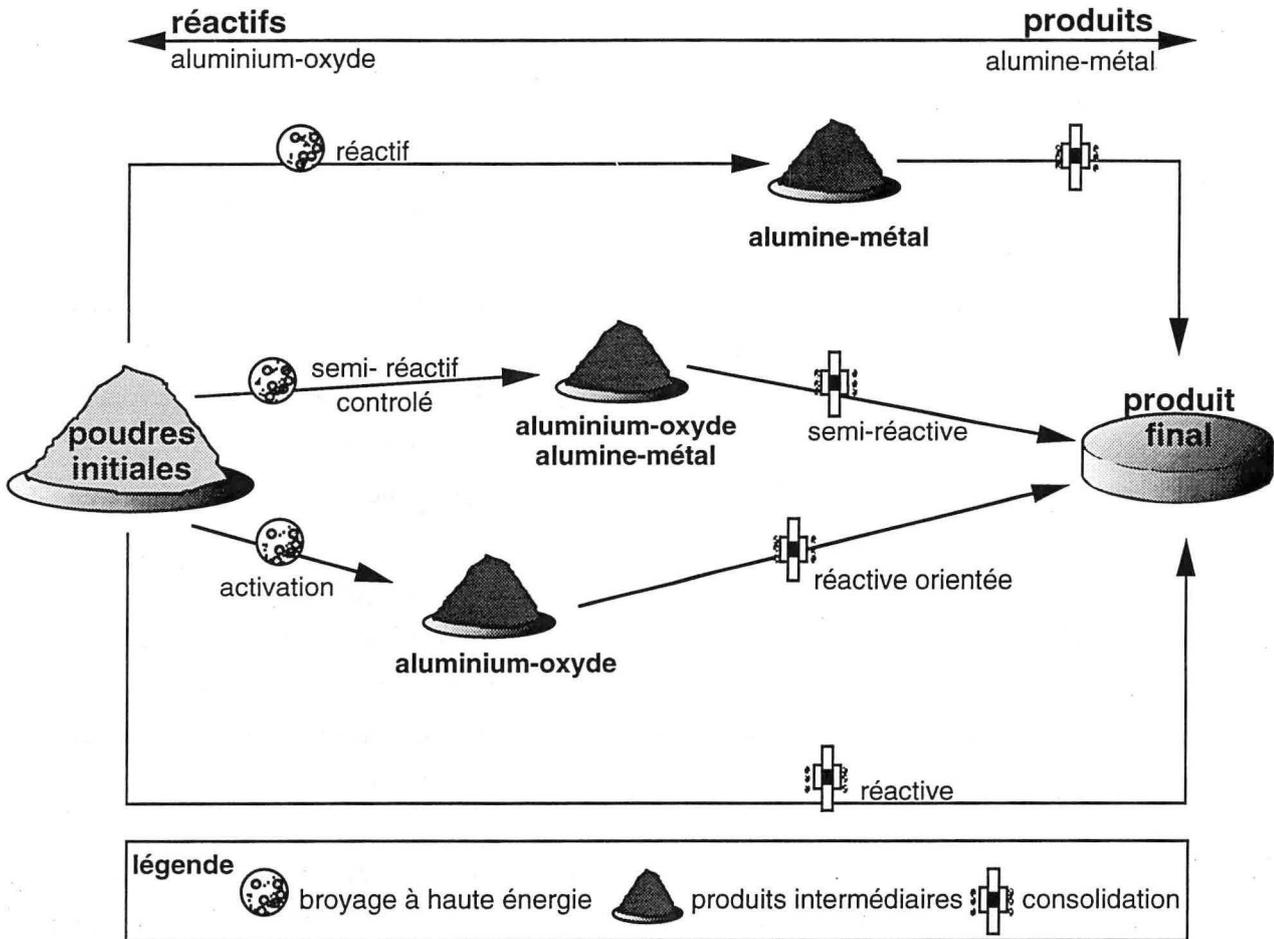


fig 5 : schéma présentant différentes approches combinant le broyage et la consolidation réactive pour la synthèse de composites alumine-métal par réduction d'oxyde métallique par l'aluminium.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.ABDELLAOUI, E.GAFFET, The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill : mathematical treatment, *Acta Met.* **43** (1995) 1087-1098
- [2] E.PARADISO, A.IAONA, M.MAGINI, S.MARTELLI, F.PADELLA, On the energy transfer mechanism in the ball milling powder processing, European Workshop on Ordering and Disordering, Grenoble 10-12 juillet (1991)
- [3] A.K.BHATTACHARYA, E.ARZT, Temperature rise during mechanical alloying, *Scripta Met.* **27** (1992) 749-54
- [4] R.B.SCHWARZ, C.C.KOCH, Formation of an amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics, *Apply. Phys. Lett.* **49** (1986) 146
- [5] R.M.DAVIS, B.McDERMOTT, C.C.KOCH, Mechanical alloying of brittle materials, *Met. Trans.* **19A** (1988) 2867
- [6] M.TAN, Reaction mechanism for the formation of intermetallic compounds from layered Sm/Fe powder obtained by mechanical milling, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 1306-09
- [7] V.V.BOLDYREV, N.Z.LYAKHOV, Y.T.PAVLYUKHIN, E.V.BOLDYREVA, E.Y.IVANOV, E.G.AVVAKUMOV, Achievements and prospects in mechanochemistry, *Sov. Sci. Rev. B Chem.* **14** (1990) 105-161
- [8] P.S.GILMAN, J.S.BENJAMIN, Mechanical alloying, *Ann. Rev. Mat. Sci.* **13** (1983) 279-300
- [9] R.PERRIN, J.P.SCHARFF, *Chimie industrielle*, (1993) MASSON
- [10] H.J.FECHT, E.HELLSTERN, Z.FU, W.L.JOHNSON, Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling, *Met. Trans A* **21A** (1990) 2333-37
- [11] E.HELLSTERN, H.J.FECHT, Z.FU, W.L.JOHNSON, Structural and thermodynamical properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu, *J. Apply. Phys.* **65** (1989) 305-10
- [12] JANAF Thermodynamic Tables 2<sup>nd</sup> Ed. (1971) Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. USA
- [13] A.TSCHOPE, R.BIRNINGER, Thermodynamics of nanocrystalline platinum, *Acta Met.* **41** (1993) 2791-96
- [14] E.GAFFET, M.ABDELLAOUI communication privée
- [15] M.ABDELLAOUI, Transition de phases sous chocs mécaniques : mécanosynthèse du système magnétique Fe-Si, (1994) thèse université Paris VI
- [16] G.B.SCHAFFER, P.G.McCORMICK, Combustion and resultant powder temperatures during mechanical alloying, *J. Mat. Sci. Lett.* **9** (1990) 1014-16



**DEUXIEME PARTIE : MISE EN OEUVRE DES POUDRES**



## CHAPITRE 5 - BROYAGE EN MILIEU LIQUIDE

### 5-1 GENERALITES

Le chapitre 2 a présenté la synthèse de poudres nanocristallines alumine-fer par broyage réactif. Ces poudres présentent une distribution de tailles de particules très large qui n'est pas favorable à l'obtention d'une bonne densification lors du frittage. Pour remédier à ce problème nous avons développé deux approches que nous allons présenter dans ce chapitre.

La première consiste en une attrition par voie humide des poudres préalablement élaborées par broyage réactif à sec. La seconde approche consiste à effectuer le broyage réactif dans un liquide afin d'éviter l'agglomération des particules et s'affranchir de l'attrition ultérieure. De plus, il semble possible de changer la microstructure des poudres grâce aux propriétés physico-chimiques de ce fluide. Ces deux procédés ont été appliqués aux poudres composites alumine-fer.

La présence d'un liquide lors du broyage réactif permet de pratiquer une réaction ménagée et progressive [1], d'éviter l'agglomération et de diminuer la taille des particules de poudre. Il a été montré qu'une grande surface spécifique, améliore la densification et abaisse la température de début de frittage [2]. Il ne faut pas confondre, dans le cas qui nous concerne, les cristallites ou grains (zones de diffraction cohérente) de taille nanométrique avec les particules (amas de grains) de taille micronique.

Lors du broyage à haute énergie, le fluide peut réagir avec les poudres pour former de nouveaux composés tels des carbures [3], des oxydes [4] ou même des nitrures dans le cas du broyage dans l'azote liquide [5]. Par contre, la contamination par les éléments de broyage est

notablement réduite [6].

Une particule d'oxyde présente une surface externe hydratée à la température ambiante. Ces hydroxydes sont soit physisorbés soit chimisorbés sur la surface [7]. De même les particules métalliques présentent toujours une surface oxydée ou hydroxydée. Lorsque les particules sont mises dans un liquide, des charges électriques apparaissent à leur surface. Selon le pH du solvant une charge, positive négative ou neutre, apparaît à la surface des particules par adsorption d'espèces ionisables. Pour préserver l'électroneutralité du mélange, les charges de surface sont compensées par des charges de signe contraires du côté de la solution, il se forme alors une double couche électrochimique constituée, d'une couche où les ions de signes opposés aux charges de surface sont adsorbés électrostatiquement à la surface de la particule et d'une couche diffuse comprenant en majorité des ions de même signe que ceux adsorbés électrostatiquement et quelques ions de signe contraire résultant de l'agitation thermique [8].

Les particules mises dans un fluide ont tendance soit à s'agglomérer (floculation) grâce aux forces de Van der Waals lorsqu'elles s'approchent suffisamment l'une de l'autre, soit à se repousser sous l'action de forces électrostatiques de Coulomb développées par la double couche électrochimique [8,9]. La répulsion peut être due aux potentiels développés à la surface des poudres (répulsion électrostatique) ou à la présence de polymères adsorbés en surface (répulsion stérique)[8]. Dans le premier cas le choix du fluide est capital car il doit mouiller correctement les particules, être polaire et avoir une constante diélectrique la plus élevée possible. En effet, une constante diélectrique faible diminue la dissociation des espèces ionisables et conduit à une faible répulsion électrostatique [10]. Si le solvant est protique et polaire, comme les alcools, il peut développer des liaisons hydrogènes qui favorisent la répulsion entre les particules par un potentiel de surface plus important [7]. Cependant ces liaisons peuvent créer un pont entre les particules, formant alors des agglomérats durs après séchage [11]. Un bon mouillage améliore les interactions liquide-solide qui sont nécessaires à une bonne dispersion. Les données relatives à certains solvants présentées dans le tableau 1 montrent que l'eau est un excellent solvant grâce à une constante diélectrique élevée et une polarité élevée au contraire du cyclohexane.

Tableau 1 : constante diélectrique ( $\epsilon$ ), indice de liaison hydrogène (HBI), moment dipolaire ( $M_d$ ) et température d'ébullition ( $T_{eb}$ ).

solvant	cyclohexane	dibutylphtalate	isopropanol-2	tétrahydrofuranne	eau
$\epsilon$	2,02*	6,43*	19,9*	7,4 <sup>oo</sup>	78,5**
HBI	0,0*	9,5*	18,7*		
$T_{eb}$ (°C)	80	182	82	66	100
Indice de polarité <sup>o</sup>	0			4,2 <sup>o</sup>	9,0 <sup>o</sup>
$M_d$ (debye)	0		1,66***	1,63 <sup>oo</sup>	1,85***

d'après \*[12], \*\*[7], \*\*\*[13], °[14], °°[15]

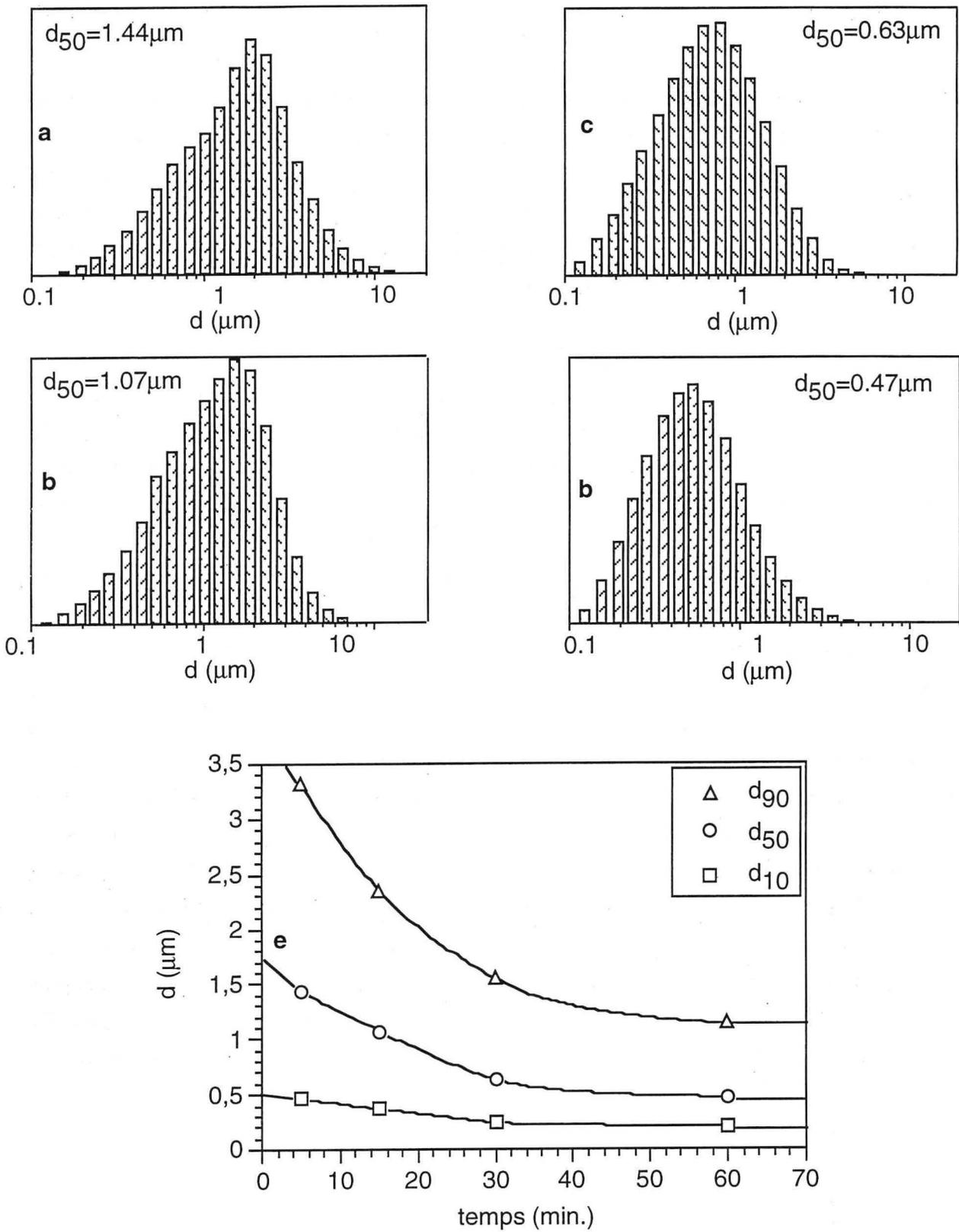


fig 1 : distribution de tailles de particules de poudres  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis broyées en voie humide (Matter, dibutylphtalate). (a) 5 min. (b) 15 min. (c) 30 min. (d) 60 min. (e) évolution de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  avec le temps de broyage

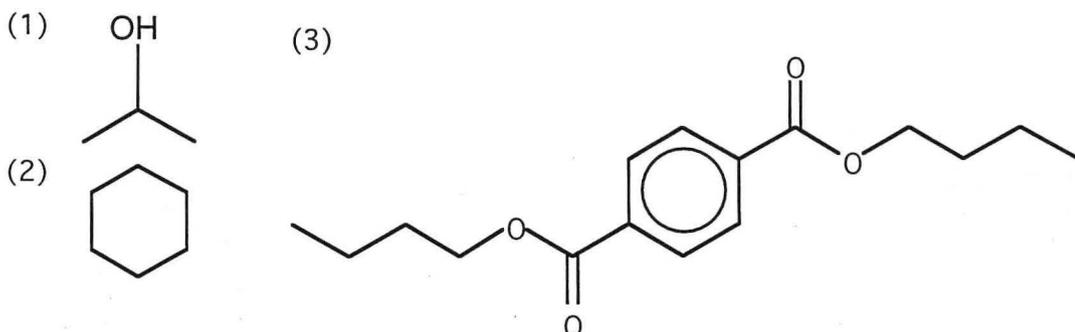
## 5-2 ATTRITION

L'attrition des poudres par voie humide nécessite de choisir le fluide approprié : il ne doit pas modifier la nature chimique des poudres, doit posséder des caractéristiques favorables à la dispersion et dans la mesure du possible avoir un point d'ébullition pas trop élevé pour pouvoir être facilement éliminé. Il est bien entendu que l'on ne peut utiliser l'eau à cause de la présence de la phase métallique qui s'oxyderait. Afin d'éviter l'agglomération des particules nous nous sommes intéressés aux caractéristiques physico-chimiques des solvants et nous n'avons pas introduit de polymères pour améliorer la dispersion.

Les solvants essayés sont l'isopropanol-2<sup>(1)</sup>, le cyclohexane<sup>(2)</sup> et le dibutylphtalate<sup>(3)</sup>.

Le broyage avec le cyclohexane n'a pu être réalisé à cause de l'agglomération des poudres dans la chambre annulaire et dans le système de pompage de l'attriteur. Cela est dû au fait que le cyclohexane n'est pas polaire et possède une faible constante diélectrique. Cette agglomération n'est pas observée avec les autres solvants utilisés. Le broyage dans l'alcool semble modifier la nature chimique des poudres. Lors du traitement thermique ultérieur (1100°C, 1h) il se forme en effet une importante fraction d'hercynite (30% de l'aire totale du spectre Mössbauer) due à l'oxydation partielle des atomes de fer pour former le spinelle avec l'alumine. Il serait peut-être nécessaire de réaliser le traitement thermique en atmosphère réductrice (mélange Ar/H<sub>2</sub>). Afin de surmonter ces difficultés, nous avons choisi de broyer dans le dibutylphtalate.

Les particules de poudres obtenues après un broyage à sec présentent des tailles variant de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  à moins d'un  $\mu\text{m}$ . Cependant, après une attrition de 5 min. les particules les plus grosses ne dépassent déjà plus 20  $\mu\text{m}$  (fig 1). La distribution de tailles des particules est cependant très large et présente un maximum à 1,4  $\mu\text{m}$  (fig 1-a). Malgré l'agitation des particules lors de l'attrition, les plus grosses d'entre elles ont tendance à sédimenter rapidement et ne sont pas comptabilisées lors du prélèvement effectué à l'aide d'une pipette. Lorsque le broyage se poursuit (fig 1-b,c,d) la taille moyenne diminue rapidement pour atteindre une valeur stationnaire après plus d'une heure de broyage (fig 1-e). Dès lors il n'est pas judicieux de prolonger le broyage car la taille moyenne n'est plus que faiblement réduite alors que l'on risque d'augmenter la pollution par les éléments de broyage (ZrO<sub>2</sub>).



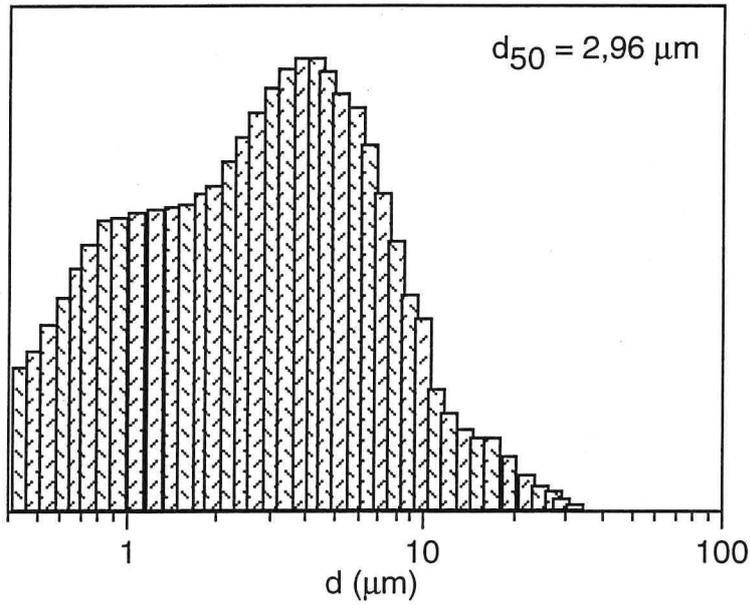


fig 2 : distribution de taille de particules de poudres alumine-fer (après séchage) obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis par attrition (Matter, dibutylphthalate, 1h30)

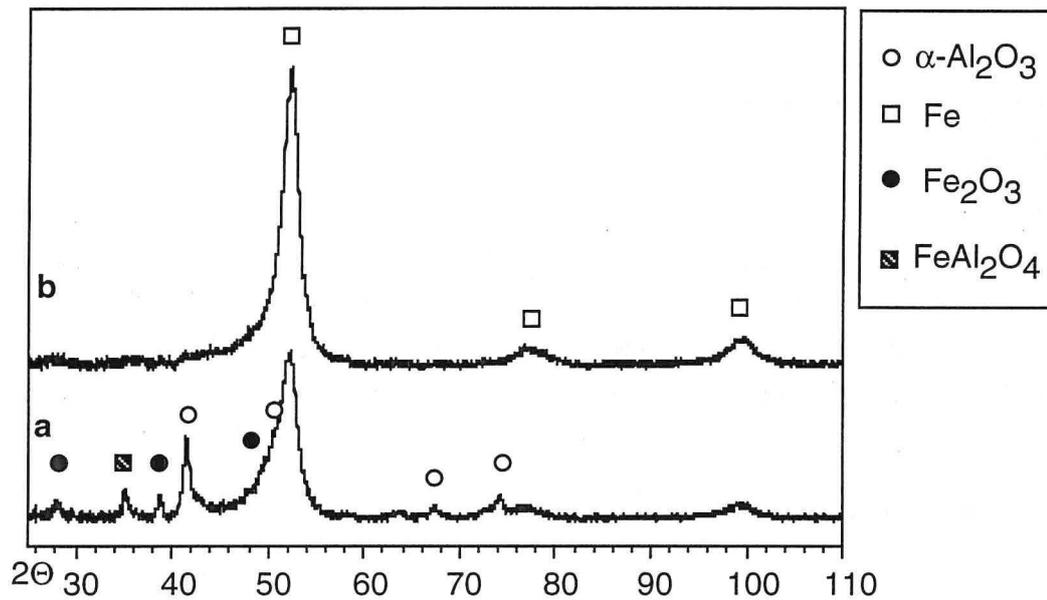


fig 3 : diffractogrammes de mélange de poudres  $2Al+Fe_2O_3$  broyées en présence de cyclohexane (P7, 1/20). (a) 8h (b) 20h

Après une attrition de 90 min. les poudres sont séchées par évaporation sous vide. Après le séchage les particules de poudres se réagglomèrent puisque le maximum de la distribution passe de 0,5  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$ . On peut espérer que ces agglomérats soient peu durs et puissent facilement lors de la compaction. D'un point de vue chimique, il n'existe que peu de différences entre les poudres avant et après broyage humide si ce n'est la très légère augmentation de la fraction d'hercynite et des amas de fer dans l'alumine (tableau 2). L'augmentation de la fraction d'hercynite est peut-être due à une légère oxydation des poudres par l'eau résiduelle présente dans le solvant (1%vol.) ou lors du séchage.

Tableau 2 : fractions surfaciques des sous-spectres Mössbauer des poudres d'alumine-fer (a) broyage réactif (P5, 1/20,8h), (b) broyage réactif et attrition (Matter, dibutylphtalate, 1h30) (Fe<sub>1</sub>) : fer, (Fe<sub>sp</sub>) : amas de fer, (Fe<sup>2+</sup>) : hercynite

traitement	Fe <sub>1</sub>	Fe <sub>sp</sub>	Fe <sup>2+</sup>
(a)	0,95	0,015	0,035
(b)	0,89	0,03	0,08

### 5-3 BROYAGE REACTIF

Lors du broyage réactif en présence d'un liquide, tout milieu aqueux est prohibé à cause de la présence d'aluminium. Le broyage de poudres d'aluminium en milieu alcoolique (isopropanol-2) présente également un réel danger, la réaction pouvant conduire à un dégagement d'hydrogène par réduction de l'alcool [16]. Ce type de solvant a donc été écarté. En définitive notre choix s'est porté sur le tétrahydrofurane (THF) et le cyclohexane. Le THF dont la molécule est très polaire permet d'envisager un effet dispersant voire de dissolution des particules de poudre. Pour vérifier cette hypothèse nous avons en parallèle utilisé le cyclohexane qui présente des caractéristiques peu favorables à la dispersion. Le broyage a consisté en cycles de 1/4 d'heure de broyage suivi d'1/4 d'heure de repos pour éviter toute élévation de température.

5-3-a broyage en milieu cyclohexane :



Le broyage réactif du mélange 2Al+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de cyclohexane a été réalisé pendant 8h et 20h. Pour 8h de broyage la réaction n'est pas totale comme le montrent le diffractogramme (fig 3) et le spectre Mössbauer associés (fig 4-a). Le diffractogramme met en évidence la présence des produits attendus (fer et alumine) et de l'oxyde de fer non réduit (tableau 3). Comme souvent lors du broyage, les pics de l'aluminium ne sont plus observables. Le spectre Mössbauer montre la présence de Fe<sup>2+</sup> (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), de Fe<sup>3+</sup> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de fer à l'état métallique et d'un singulet que l'on peut associer à un alliage Fe-Al riche en aluminium ou au fer superparamagnétique.

Pour 20 h de broyage (fig 4-b) la réduction de l'hématite est totale et la fraction du singulet a

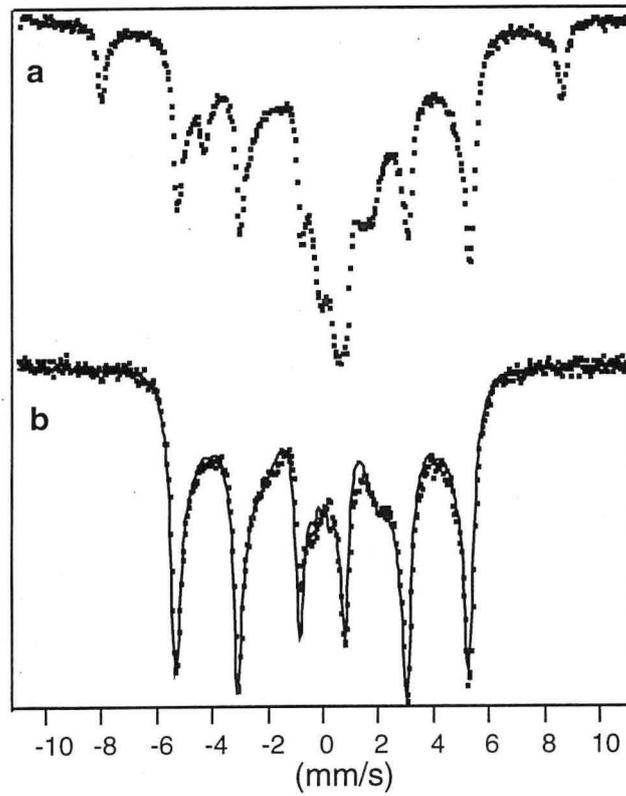


fig 4 : spectres Mössbauer de poudres  $2\text{Al}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  broyées en présence de cyclohexane (P7, 1/20). (a) 8 h (b) 20 h

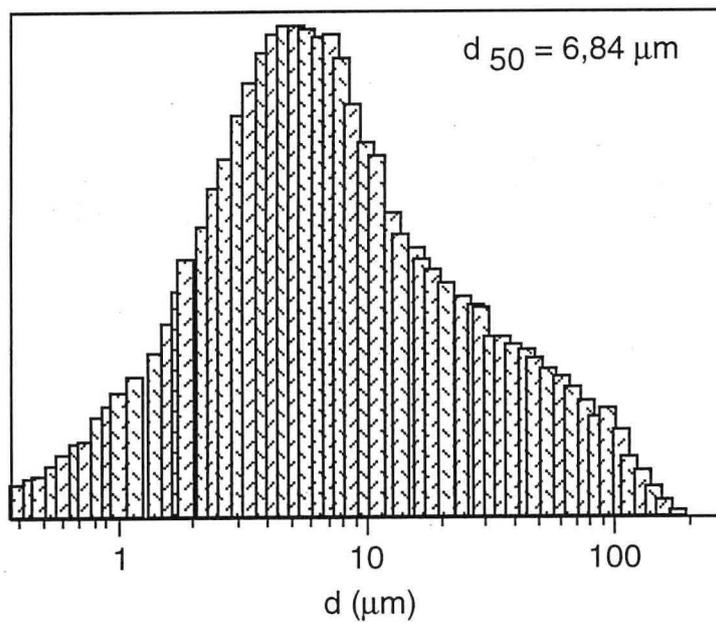


fig 5 : distribution de taille de particules de poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif dans le cyclohexane (P7, 1/20, 8h).

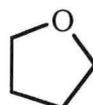
diminué. Les autres composantes présentes sont celles qui ont déjà été observées pour 8 h de broyage avec une composante supplémentaire sous la forme d'une distribution de sextuplets avec des champs hyperfins compris entre 200 et 310 kG.

Tableau 3 : fraction d'aire des sous-spectres pour 8h de broyage. (Fe) fer, (Fe<sup>2+</sup>) hercynite, (Fe<sup>3+</sup>) hématite

atome	Fe	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
fraction d'aire	0,57	0,07	0,36

Le calcul de la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est difficile car les pics observés sont peu nombreux et accolés les uns aux autres. Cependant, ces pics larges mettent en évidence une petite taille des cristallites. Les particules obtenues pour 8 h de broyage présentent une distribution de tailles large, centrée sur 7  $\mu\text{m}$  avec cependant peu de particules de petites tailles (<1  $\mu\text{m}$ )(fig 5).

5-3-b broyage en milieu tétrahydrofuranne (THF) :



Le broyage du mélange des poudres a été effectué pendant les mêmes temps que le broyage en présence de cyclohexane. Il faut remarquer que les poudres de fer ainsi obtenues sont si petites qu'elle s'enflamment par simple contact à l'air (pyrophoricité) rendant difficile leur manipulation. De plus, pour 20h de broyage, malgré des tentatives de séchage sous argon il n' a pas été possible d'empêcher le fer de se transformer totalement en hématite au contact de l'air résiduel. Il nous est donc difficile de conclure quant au caractère total ou partiel de la réaction de réduction au bout de 20 h. Cependant, par analogie avec le broyage en cyclohexane il est raisonnable de penser qu'elle est terminée, d'autant que pour le même temps la réaction est plus avancée lorsque le broyage est réalisé dans le THF qu'avec le cyclohexane. Quoiqu'il en soit, le broyage pendant 8 h montre que la réaction n'est pas totale puisque l'on observe encore l'hématite (fig 6). Le spectre Mössbauer est donc composé d'un sextuplet relatif à l'hématite (Fe<sup>3+</sup>), de deux doublets convolués attribués aux atomes de Fe<sup>2+</sup> (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et du sextuplet du fer (tableau 4). Le diffractogramme associé (fig 7) montre la présence simultanée des réactifs (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al) et des réactants ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe). La présence de Fe<sup>2+</sup> attribuée par spectrométrie Mössbauer à l'oxyde mixte de type FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'est pas mise en évidence par diffraction X. Cela s'explique à la fois par la faible fraction de spinelle et la forme des pics de diffraction qui sont larges. Les pics de l'oxyde mixte sont perdus dans le fond continu.

Les poudres d'alumine-fer obtenues après 8 h de broyage présentent une large distribution bimodale de tailles de particules avec pour maxima 16 et 0,8  $\mu\text{m}$  et une fraction relativement importante de petites particules (<2  $\mu\text{m}$ )(fig 8). La pollution par le carbone et les éléments de broyage (Cr) est mise en évidence par l'analyse élémentaire (tableau 5). La présence du carbone

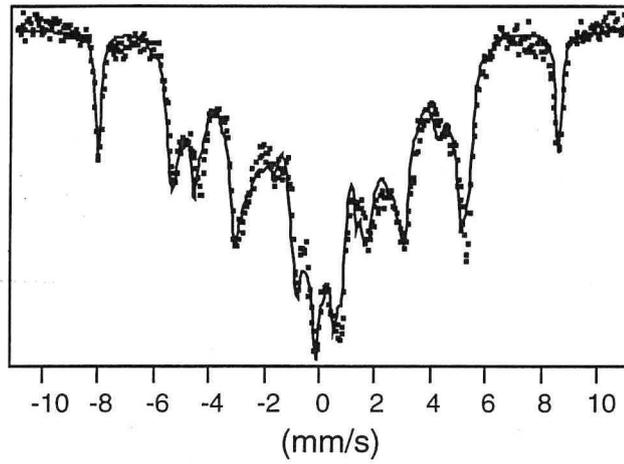


fig 6 : spectre Mössbauer du mélange de poudres  $2\text{Al}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  broyé en présence de tétrahydrofuranne (P7, 1/20, 8h)

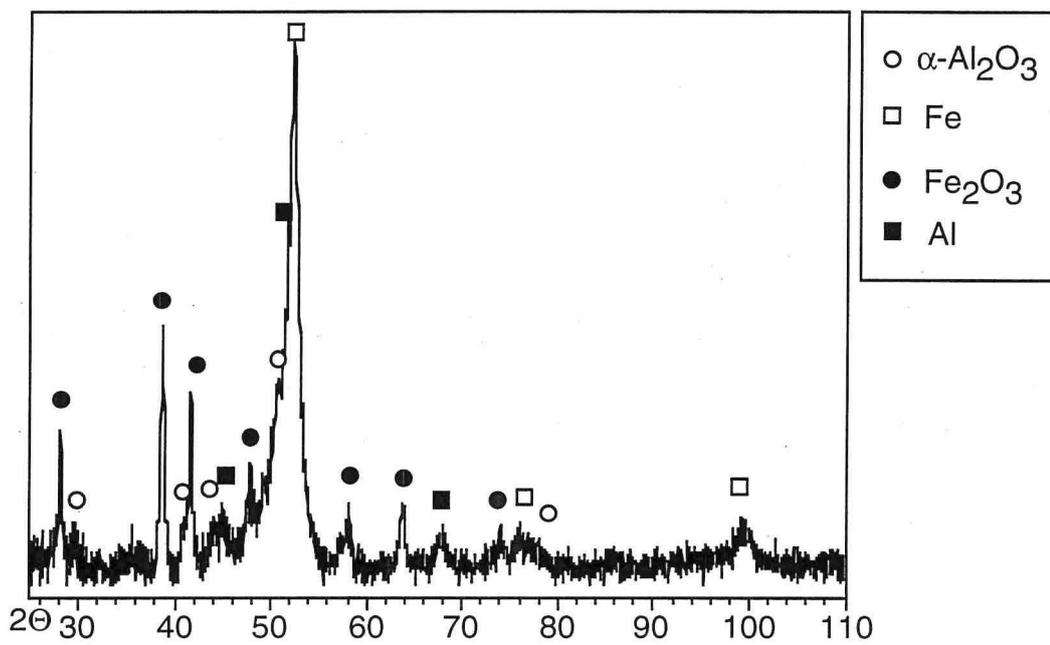


fig 7 : diffractogramme du mélange de poudres  $2\text{Al}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  broyé en présence de tétrahydrofuranne (P7, 1/20, 8h)

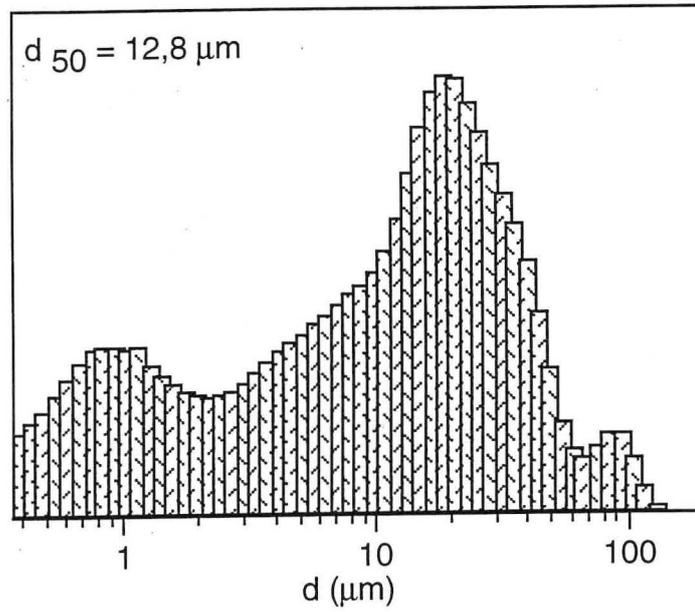
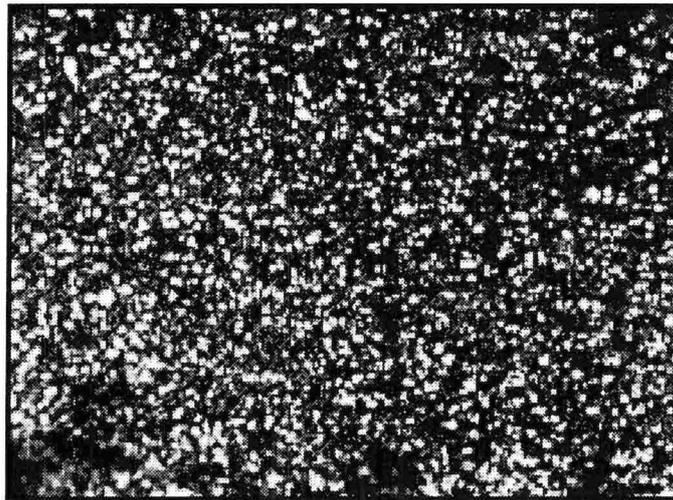
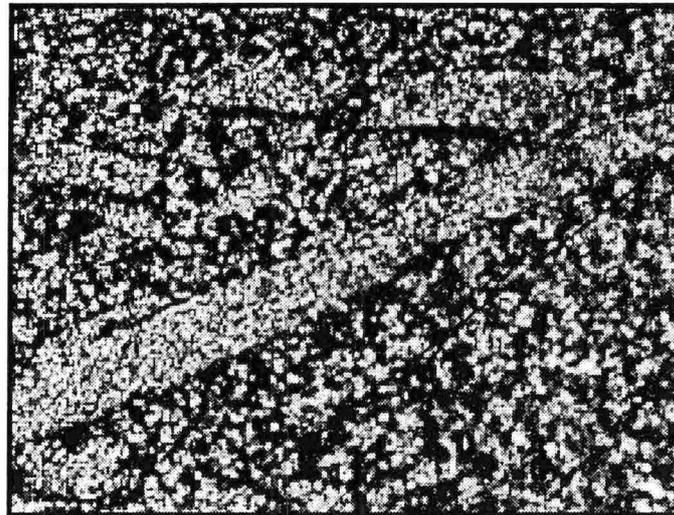


fig 8 : distribution de taille de particules de poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif dans le THF (P7, 1/20, 8h)



10  $\mu\text{m}$

fig 9 : composite alumine-fer consolidé (1100°C, 3h) à partir de poudres élaborées par broyage réactif en présence d'un solvant (THF, P7, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa).  
microscopie optique.



10  $\mu\text{m}$

fig 10 : composite alumine-fer consolidé (1100°C, 3h) à partir de poudres élaborées par broyage réactif en présence d'un solvant (cyclohexane, P7, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa).  
microscopie optique.

peut s'expliquer par un mauvais séchage des poudres qui contiendraient encore du solvant.

Tableau 4 : fraction d'aire des sous-spectres pour 8h de broyage. (Fe) fer, (Fe<sup>2+</sup>) hercynite, (Fe<sup>3+</sup>) hématite

atome	Fe	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
fraction d'aire	0,82	0,09	0,09

Tableau 5 : analyse élémentaire des poudres Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> broyées en THF (P7, 1/20, 8h)

éléments	C	Al	Fe	Cr
%masse	2,6	15,5	60,55	3,46

Le mécanisme du broyage réactif réalisé dans le cyclohexane semble identique à celui que l'on a pu déterminer pour le broyage réactif à sec (chapitre 2) car nous observons bien la formation d'hercynite en même temps que celle de l'alumine et du fer. D'autre part les particules des poudres présentent le même type de structure que lors du broyage à sec (fig 9). La différence majeure réside dans le ralentissement de la cinétique qui est dû à la plus faible énergie des billes dans la jarre de broyage. Le cyclohexane joue donc un simple rôle de modérateur de la réaction.

Lorsque la réaction est réalisée dans le THF, des différences avec le broyage dans le cyclohexane peuvent être observées. La première est la faible fraction d'hercynite déterminée par spectrométrie Mössbauer bien que la réaction ne soit pas terminée. En effet, dans le cas du broyage en présence de cyclohexane lorsque la réaction n'est pas terminée on met en évidence la présence de Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> en quantités importantes (tableau 3). Lorsque le broyage est réalisé en présence de THF la fraction d'hercynite est nettement plus faible bien que la fraction d'hématite reste sensiblement égale à celle observée lors du broyage en présence de cyclohexane (tableau 4). De plus, la structure des poudres (fig 10) est très différente. Les plages métalliques au sein de la céramique sont beaucoup plus dispersées. Cela peut être attribué uniquement à l'effet dispersif du THF. Cependant, il ne faut pas exclure que la réaction mette en oeuvre un mécanisme différent de celui du broyage à sec ou dans le cyclohexane. Il s'agirait d'un mécanisme faisant intervenir une réaction en phase liquide par solvatation des réactifs. Il est malheureusement impossible de privilégier l'une ou l'autre des hypothèses en l'état actuel de nos travaux.

## 5-4 CONCLUSION

Nous avons proposé deux approches distinctes pour tenter de remédier au problème posé par la taille importante des particules de poudres après le broyage réactif à sec.

L'attrition par voie liquide permet de réduire à la fois la taille moyenne et la largeur de la distribution de taille. Cependant la réactivité entre le solvant et les poudres réduit considérablement le choix des solvants. Par contre l'attrition permet l'ajout de dispersant pour éviter l'agglomération ultérieure des poudres lors du séchage. Une des solutions de séchage consiste en l'atomisation des

poudres. Cette technique nécessite de réaliser une dispersion de fines poudres dans un solvant grâce à l'ajout de polymères.

Le broyage réactif en milieu liquide permet d'éviter la formation de grosses particules ( $>100 \mu\text{m}$ ). Les différences physico-chimique entre les solvants influent de manière significative sur la distribution de taille de particules et sur leurs microstructures. Dans le cas du broyage réactif dans le THF les poudres présentent un caractère pyrophorique. Enfin, nous avons émis l'hypothèse que les mécanismes réactionnels sont différents suivant le fluide utilisé, ce dernier pouvant, ou non, participer au mécanisme réactionnel.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.B.SCHAFFER,P.G.McCORMICK, Combustion synthesis by mechanical alloying, *Scripta Met.* **23** (1989) 835-838
- [2] T.S.YEH, M.D.SACKS, Effect on green microstructure on sintering of alumina, *Sintering of Advanced Ceramics* (1988) 309-31
- [3] T.KANEYOSHI, T.TKAHASHI, M.MOTOYAMA, Reaction of niobium with hexane and methanol by mechanical grinding, *Scripta Met.* **29** (1993) 1547-51
- [4] F.FAUDOT, E.GAFFET, M.HARMELIN, Identification by DSC and DTA of the oxygen and carbon contamination due to the use of ethanol during mechanical alloying of Cu-Fe powders, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 2669-76
- [5] B.J.M.AIKIN, R.M.DICKERSON, D.T.JAYNE, Formation of aluminium nitride during cryomilling of NiAl, *Scripta Met.* **30** (1993) 119-22
- [6] K.OKADA, S.KIKUCHI, T.BAN, N.OTSUKA, Differences of mechanochemical factors for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders upon dry and wet grinding, *J. Mat. Sci. Lett.* **11** (1992) 862-64
- [7] M.V.PARISH, R.R.GARCIA, H.K.BOWEN, Dispersion of oxide powders in organic liquids, *J. Mat Sci.* **20** (1985) 996-1008
- [8] P.G.DE GENNES, La matière ultra divisée, *Pour la Science* **1** (1987) 40-48
- [9] R.BLANC, E.GUYON, La physique de la sedimentation, *La Recherche* **22** (1991) 867-73
- [10] R.MORENO, The role of slip additives in tape casting technology : part I solvents and dispersants, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71** (1992) 1521-31
- [11] M.S.KALISZEWSKI, A.H.HEUER, Alcohol interaction with zirconia powders, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1504-09
- [12] B.GROBETY, A.MOCELLIN, Preparation of  $\text{AlN-TiO}_2$  powder compacts using colloidal methods, *Ceramics Int.* **15** (1989) 271-79
- [13] R.PARAMASIVAM, R.VEDERAMAN, Effects of the physical properties of liquid additives on dry grinding, *Powder Technology* **70** (1992) 43-50
- [14] L.R.SNYDER, *J. of Chromatography* **92** (1974)
- [15] *Mémento pour le laboratoire de chimie*, Ed. MERCK, Darmstadt Allemagne (1987)







## **CHAPITRE 6 - EVOLUTION A HAUTE TEMPERATURE DES SYSTEMES BROYES**

Ce chapitre est consacré à l'évolution des systèmes broyés puis soumis à une élévation de température. La première partie est relative à l'effet du broyage (activation mécanique) sur la réaction de réduction d'oxydes métalliques par l'aluminium. La seconde partie présente les évolutions structurales, lors de traitements thermiques, des poudres synthétisées par broyage réactif.

### **6-1 EFFET D'UN BROYAGE PREALABLE SUR LES REACTIONS D'ECHANGES EFFECTUEES PAR ACTIVATION THERMIQUE**

#### **6-1-a résultats expérimentaux**

Afin de suivre l'effet du broyage sur la réactivité du mélange des poudres d'aluminium et d'oxydes métalliques le système aluminium-oxyde de chrome a été choisi. Les poudres sont broyées pendant 5, 15 et 30 min. L'évolution de ce système est suivie à la fois par analyse thermique différentielle, par diffraction des rayons X à haute température et par dilatométrie. Une analyse quantitative à partir de la diffraction à haute température est rendue difficile du fait du déplacement des raies de diffraction en fonction de la température. En effet, normalement les pics de diffraction se déplacent vers les petits angles à cause de la dilatation. Cependant, dans le montage expérimental, se superposent les effets de dilatation du système externe (four en graphite) à ceux de l'échantillon. De plus, compte tenu du mode opératoire utilisé : montée en température à 7 K/min suivie d'un palier de 7 min. pour l'acquisition du diffractogramme. Le pas angulaire d'acquisition de 0,1° est bien trop

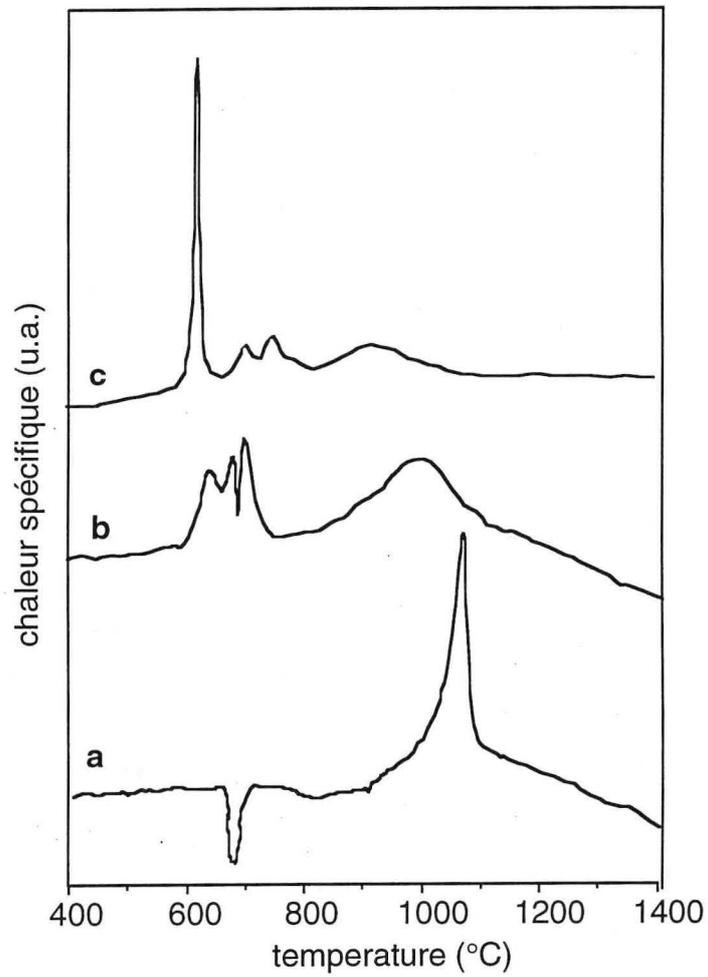


fig 1 : analyses thermiques différentielles des poudres  $\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{Al}$  (P7, 1/20, acier) broyées (a) 5 min. (b) 15 min. (c) 30 min.

important pour une étude quantitative concernant les variations de paramètres de maille des phases présentes. Nous nous intéresserons donc uniquement à une description qualitative des réactions.

Le thermogramme de l'échantillon broyé 5 min. est composé du pic endothermique de la fusion de l'aluminium (660°C) et du pic exothermique de la réaction d'oxydo-réduction centré sur 1050°C (fig 1-a). L'ATD présentée ici est identique à celle que l'on peut observer lors d'un frittage réactif classique [1]. La réaction suivie par dilatométrie montre bien la fusion de l'aluminium par la soudaine dilatation de l'échantillon à 660°C (fig 2-a). Cependant, la réaction ne débute qu'à partir de 900°C comme le confirme la diffraction des rayons X (fig 3-a). Entre la température de fusion de l'aluminium et la température de 900°C il ne se forme pas de chrome métallique. La présence d'une phase non cristallisée que l'on attribue à l'aluminium liquide est observée, entre les angles (2 $\Theta$ ) 30 et 45°, sur les diffractogrammes réalisés entre 650°C et 950°C (fig 3-b).

L'avancement de la réaction est suivi par la fraction d'oxyde de chrome réduit en chrome métallique (fig 4-a). La fraction réduite (f) est définie comme le rapport des aires intégrées des pics (110) du chrome et (104) de l'oxyde de chrome corrigées par un rapport d'intensité telle que :

$$f = \frac{Cr}{(Cr + Cr_2O_3)} \approx \frac{\alpha_{Cr}A[(110)Cr]}{\alpha_{Cr}A[(110)Cr] + \alpha_{Cr_2O_3}A[(104)Cr_2O_3]}$$

$$\text{avec : } \alpha_{Cr} = \frac{I(110)Cr}{\sum I(hkl)Cr} = \frac{100}{190} = 0,5263 \quad \alpha_{Cr_2O_3} = \frac{I(104)Cr_2O_3}{\sum I(hkl)Cr_2O_3} = \frac{100}{650} = 0,1538$$

et A[(hkl)M] aire intégrée d'indice (hkl) de l'élément M

I(hkl)M intensité relative de la raie d'indice (hkl) de l'élément M

L'aire est calculée par déconvolution et ajustement du profil de diffraction [14]. Nous devons porter l'attention sur l'interprétation du calcul de la fraction réduite car il ne faut pas considérer son évolution comme représentative de la cinétique de la réaction. Cette fraction nous permet seulement de mettre en évidence les différences observées pour les échantillons broyés selon des durées différentes. En effet, les intensités des pics de diffraction ne sont pas directement reliées à la fraction vraie de phase présente et, si les cristallites sont trop petits et mal cristallisés ils ne sont pas détectés par diffraction X. La fraction réduite est donc plus faible que la fraction réelle dans les produits transformés. Par la suite, l'augmentation de l'aire des pics de diffraction peut correspondre, en partie, à une cristallisation et non à une augmentation réelle de la fraction de phase formée. De plus, la dissolution de chrome dans l'alumine fausse encore cette fraction réduite.

Nous voyons alors que la formation du chrome commence vers 900°C et est progressive (fig 4). Après retour à 20°C, on observe encore les pics de l'oxyde de chrome et ceux d'une solution solide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

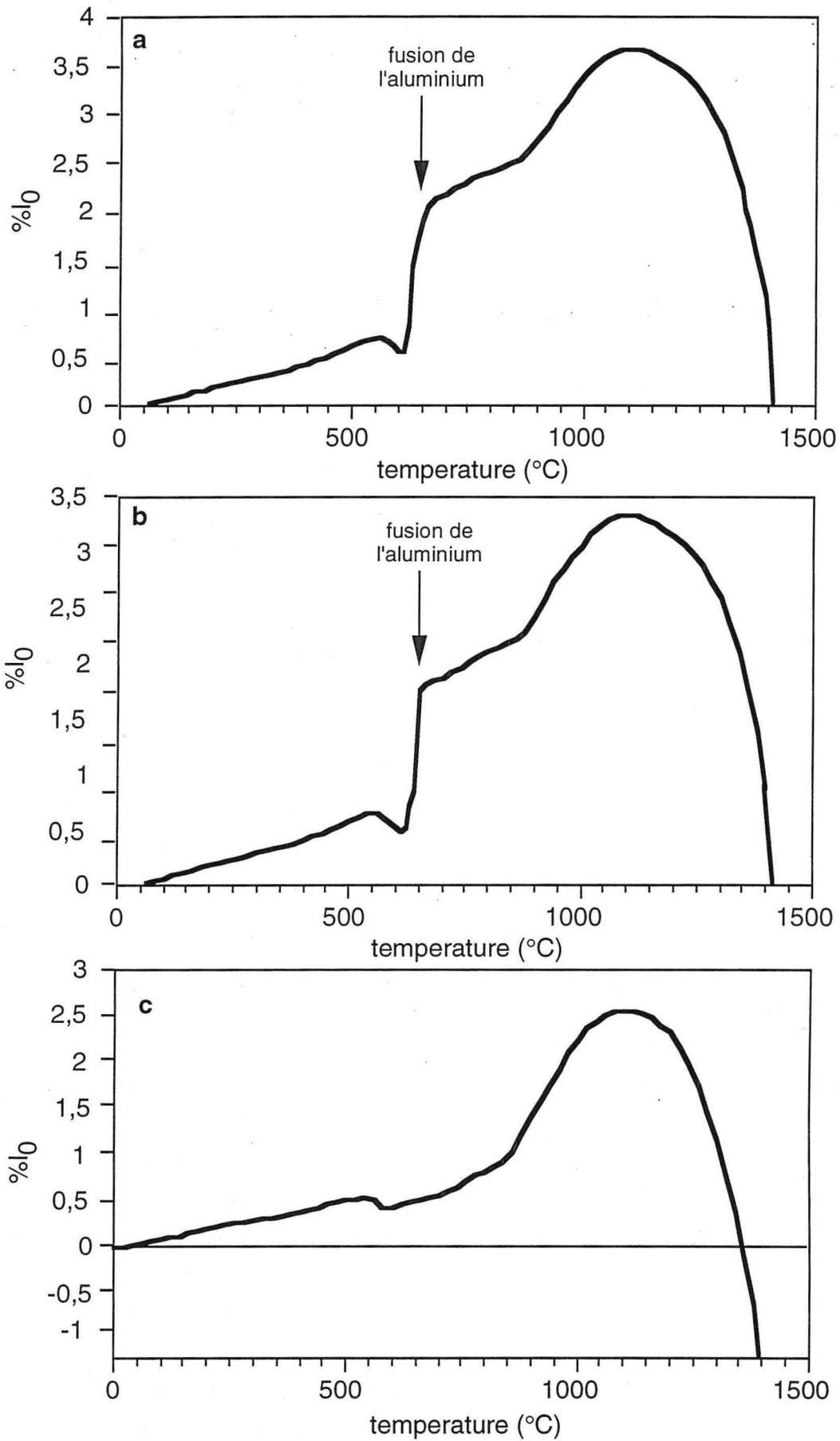


fig 2 : dilatogrammes de poudres aluminium-oxyde de chrome broyées (P7, 1/10)  
(a) 5 min. (b) 15 min. (c) 30 min.

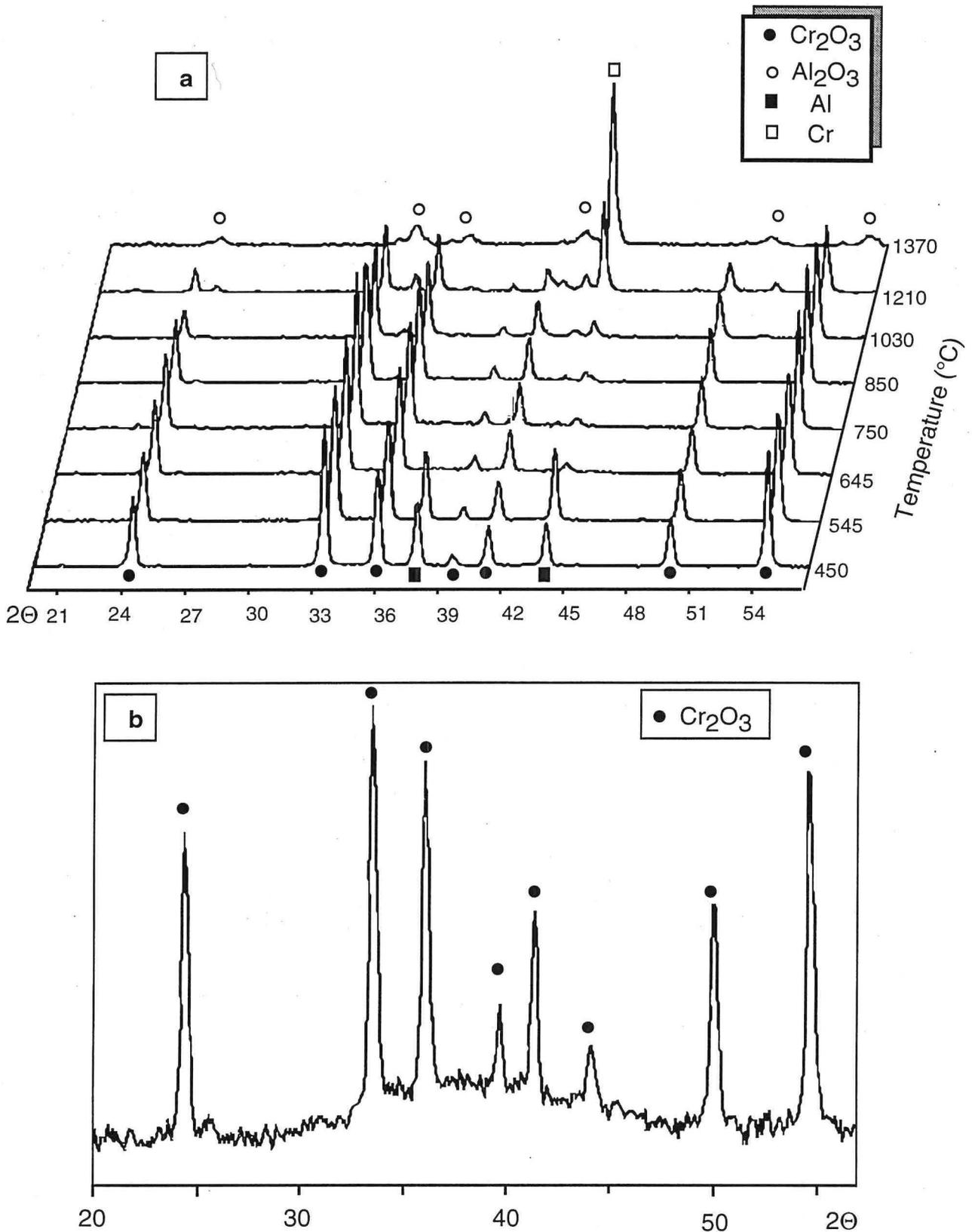


fig 3 : diffractogrammes à haute température de poudres aluminium-oxyde de chrome broyées 5 min. (P7, 1/20, acier)( $dT/dt = 7 \text{ K/min.}$ )  
 (a) en fonction de la température (b)  $T = 650^\circ\text{C}$

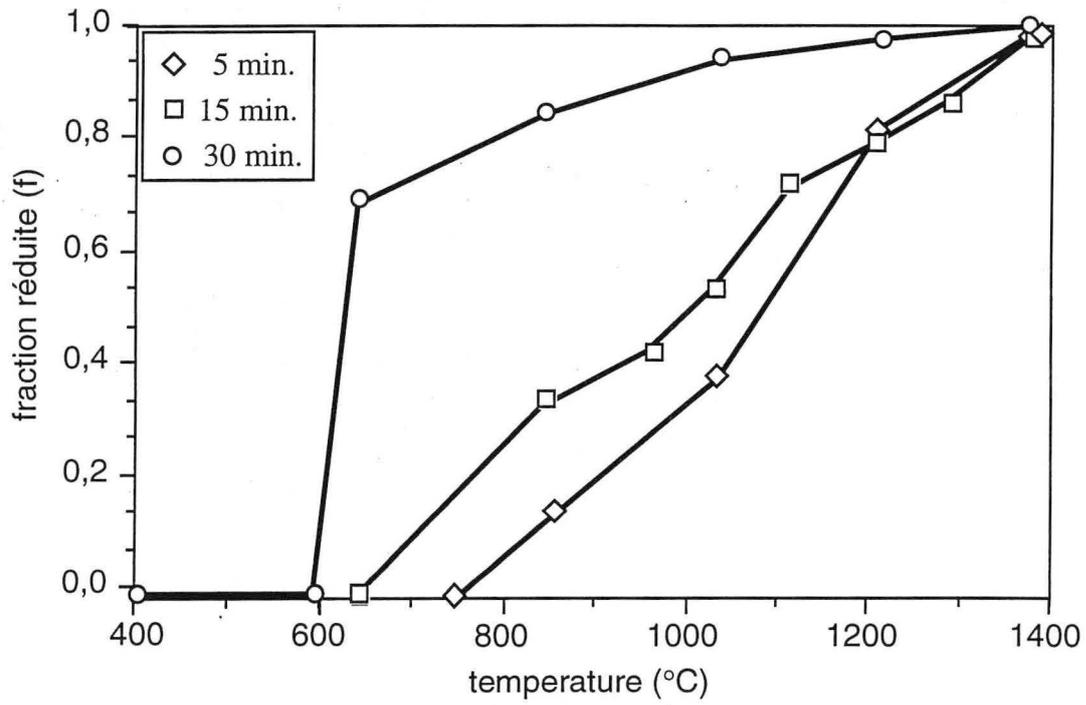


fig 4 : fraction réduite (f) d'oxyde de chrome en fonction de la température pour différents temps de broyage

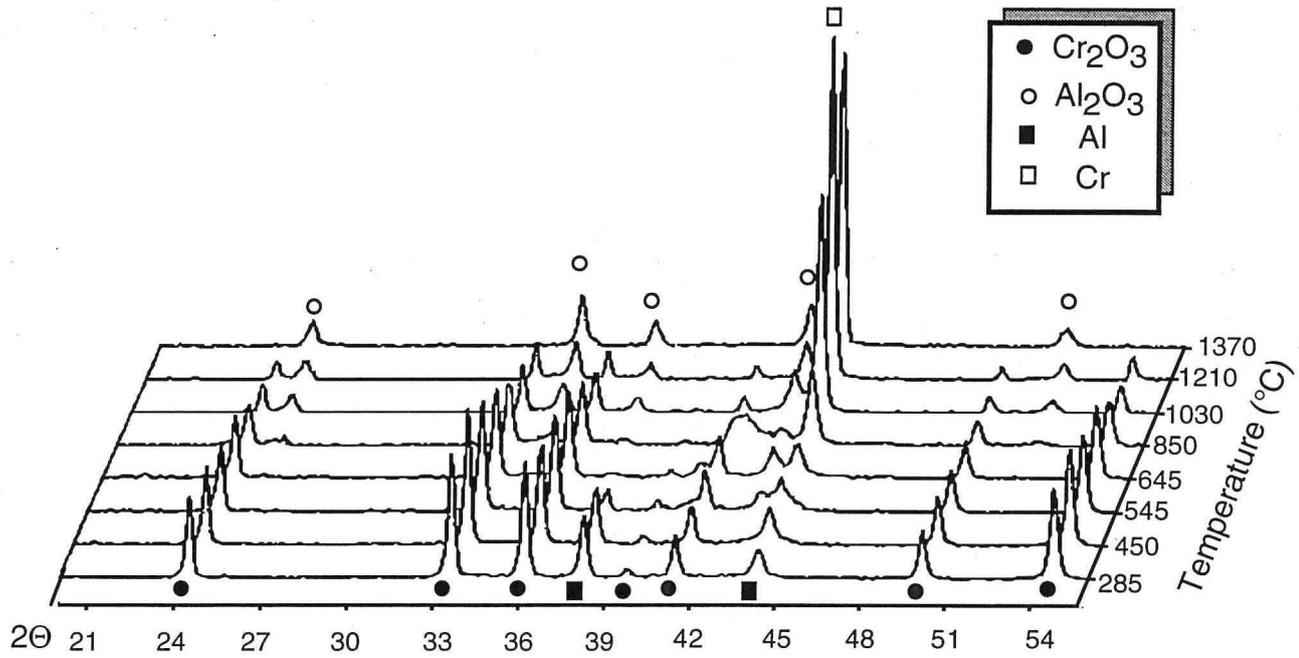


fig 5 : diffractogrammes à haute température de poudres aluminium-oxyde de chrome broyées 30 min. (P7, 1/20, acier)(dT/dt = 7K/min.)

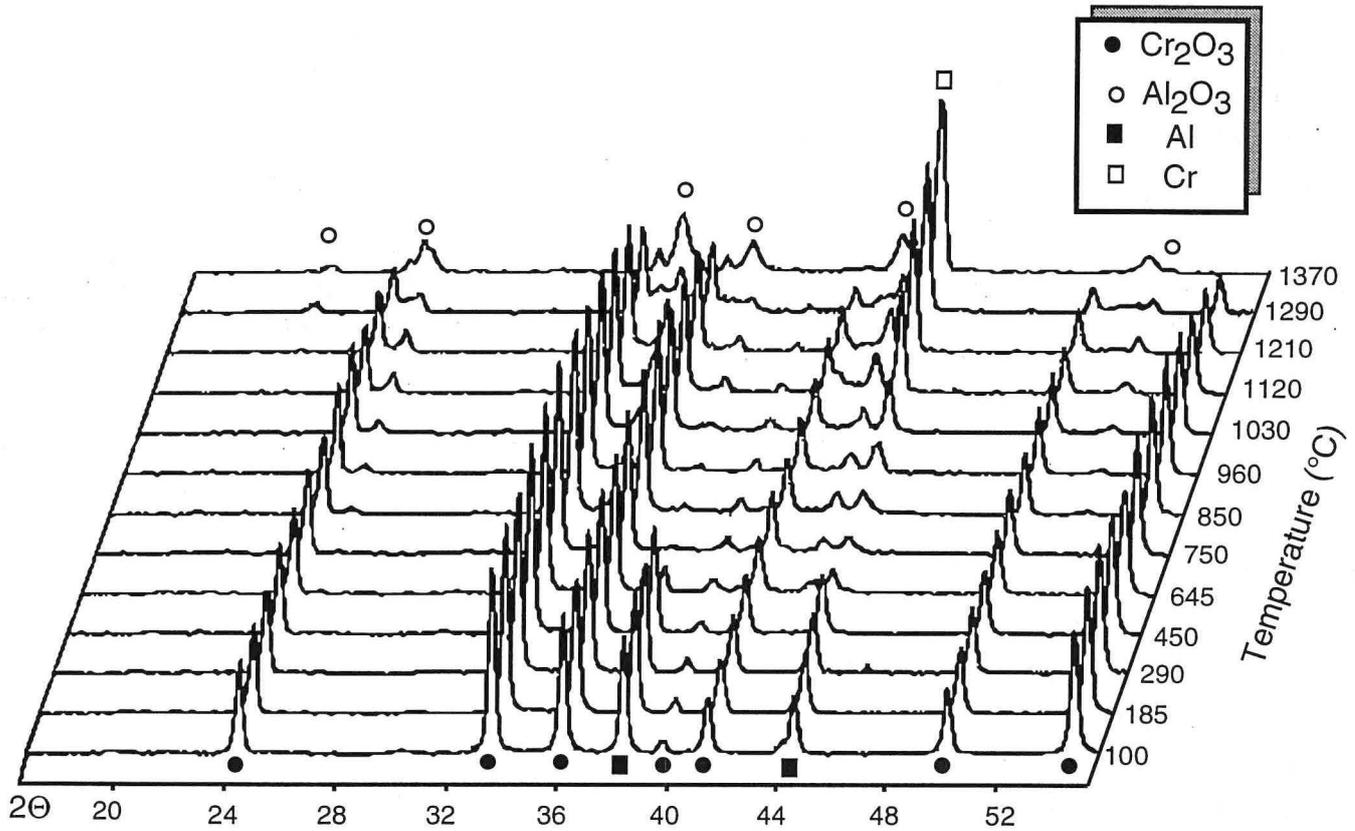


fig 6 : diffractogrammes à haute température de poudres aluminium-oxyde de chrome broyées 15 min. (P7, 1/20, acier)(dT/dt = 7 K/min.)

Le broyage pendant 30 min. du mélange des poudres permet d'amorcer la réaction de réduction. Cela est mis en évidence par le diffractogramme qui présente la raie (110) du chrome entre les raies (202) de l'oxyde de chrome et (200) de l'aluminium. Cependant, la fraction de chrome métallique est très faible. Le mélange des poudres est constitué essentiellement des réactifs. Une réaction à basse température a alors lieu lors du traitement thermique. Cette réaction est observée en ATD sous la forme d'un intense pic exothermique à 625°C (fig 1-c) et correspond à la formation de chrome métallique (fig 5). On notera que l'on n'observe l'alumine- $\alpha$  qu'à partir de la température de 850°C et ce, quelle que soit la durée préalable du broyage (5,15,30 min.). Ce dernier point sera développé plus bas. De plus, on n'observe plus le pic endothermique de la fusion de l'aluminium comme le confirme la dilatométrie (fig 2-c) qui ne présente plus l'augmentation de volume due à la fusion. A la même température on peut observer sur les diffractogrammes un composé intermétallique du type  $Al_{86}Cr_{14}$  [15]. Le chrome formé à cette température réagit avec l'aluminium pour former le composé intermétallique aluminium-chrome. Lorsque la température augmente la formation du chrome métallique se poursuit. La fraction convertie (fig 4) montre bien l'état très avancé de la réaction dès 650°C. Dès 700°C plus de 70% de l'oxyde de chrome est converti en métal. La réaction est totale à la température de 1200°C, température pour laquelle le rapport du chrome sur l'oxyde atteint une valeur stationnaire. Il faut remarquer qu'entre ces deux températures des pics exothermiques peu intenses sont observés par ATD. Ces pics correspondent à la fin de la réaction car celle-ci n'est pas totale après 700°C.

L'échantillon broyé 15 min. représente un état intermédiaire entre les précédents échantillons. En effet, l'ATD (fig 1-b) apparaît comme la superposition des ATD des échantillons précédents. La réaction commence dès la température de 650°C avant la fusion de l'aluminium comme pour l'échantillon broyé 30 min et la dilatométrie (fig 2-b) montre, comme pour l'échantillon broyé 5 min., la fusion de l'aluminium. De plus, on observe entre les températures de 850 et 1200°C un large exotherme. Le second pic exothermique observé vers 700°C correspond à la réaction entre le chrome déjà présent et l'aluminium pour former le composé intermétallique aluminium-chrome observé précédemment. Sur les diffractogrammes, on observe dès 650°C l'apparition de la raie (110) du chrome bien que soient toujours présentes les raies de l'aluminium et de l'oxyde de chrome (fig 6). A partir de 850°C, la présence de l'alumine- $\alpha$  est mise en évidence. Entre les températures de 1210°C et 1370°C apparaissent des raies, entre les raies de l'alumine et de l'oxyde de chrome. Elles sont associées à une solution solide  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  dans un large domaine de composition. Pour 1370°C, on observe alors les raies de la solution solide encadrées par les raies bien moins intenses des oxydes purs. Après retour à 20°C, les raies de l'alumine, de l'oxyde de chrome, d'une solution solide  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  et du chrome sont présentes.

En ce qui concerne la dilatométrie le changement de pente observé vers la température de 600°C est attribué à un réarrangement des particules favorisé par l'augmentation de la ductilité de l'aluminium peu avant son point de fusion. Le changement de pente observé à 850°C reste

inexpliqué. Toutefois, il est probable qu'il soit à associer à l'apparition, à la même température, des raies de l'alumine- $\alpha$  sur les diffractogrammes. Un changement dans la structure de l'alumine formée en début de réaction pourrait expliquer cette dilatation. L'effet d'un gonflement de la structure suite à un dégagement gazeux est une hypothèse que l'on peut rejeter car nous n'avons pas observé, par analyse thermogravimétrique, de perte de masse de ces poudres à cette température.

### 6-1-b modèle mécano-chimique

Le modèle mécano-chimique développé au chapitre 4 permet d'expliquer les évolutions du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  observées lors des traitements thermiques précédés de courts broyages.

Lorsque l'on réalise la réaction de réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium sans broyage préalable (frittage réactif "classique" [poudres micrométriques]) la réaction se passe à l'état solide-liquide. Dans ce cas, l'analyse thermique (fig 7-b) présente alors la fusion de l'aluminium (endotherme) et le pic exothermique de la réaction de réduction.

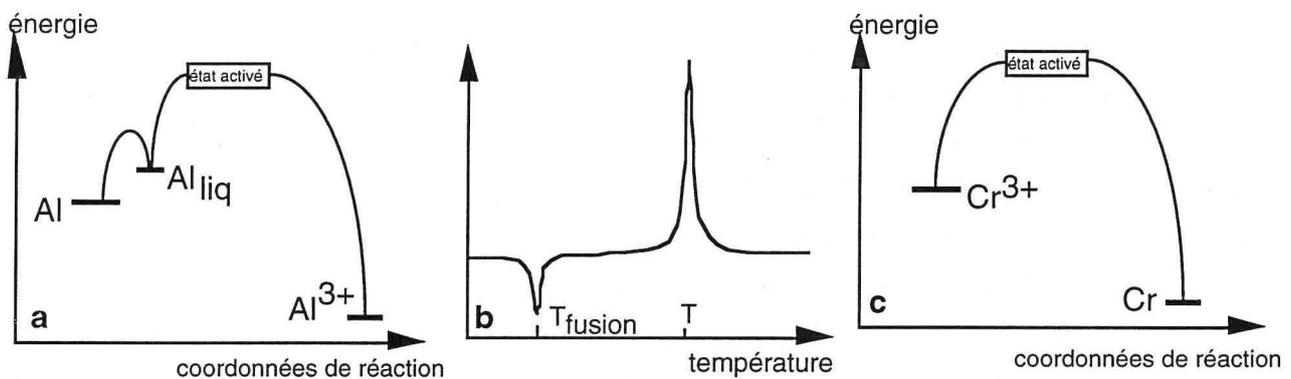


fig 7-a,b,c : schémas énergétiques et ATD théorique de la réaction d'oxydo-réduction pour des poudres micrométriques

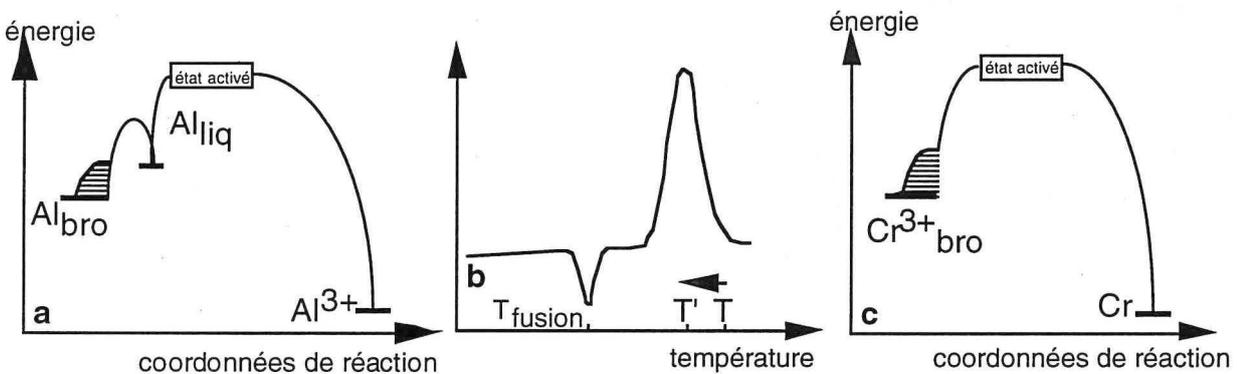


fig 8-a,b,c : schémas énergétiques et ATD idéalisés de la réaction d'oxydo-réduction pour des poudres broyées 5 min. (bro) broyé. ( $\text{Al}^{3+}$ ) alumine, ( $\text{Cr}^{3+}$ ) oxyde de chrome.

Lorsque les poudres sont broyées le système gagne de l'énergie. Cependant, les états d'énergie ne sont pas suffisants pour atteindre l'état activé sans passer par l'état liquide (fig 8-a). L'énergie stockée par l'oxyde de chrome (fig 8-c) permet cependant de diminuer l'énergie

d'activation globale pour que la réaction débute à plus basse température. L'ATD se présente (fig 8-b) alors sous la même forme que précédemment avec pour seule différence un pic exothermique plus large et décalé vers les plus basses températures de  $\Delta T=(T-T')$ .

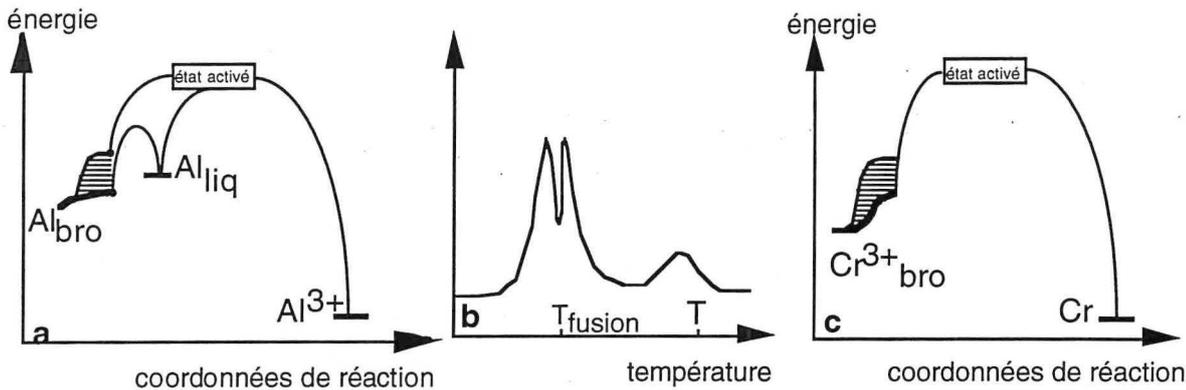


fig 9-a,b,c : schémas énergétiques et ATD idéalisés de la réaction d'oxydo-réduction pour des poudres broyées 15 min. (bro) broyé. ( $Al^{3+}$ ) alumine, ( $Cr^{3+}$ ) oxyde de chrome.

Lorsque le broyage se prolonge, l'énergie emmagasinée par l'aluminium est suffisante pour que celui-ci puisse réagir avec le chrome sans passer par l'état liquide (fig 9-a). Il y a alors réaction à l'état solide avant la fusion de l'aluminium. Cependant, toutes les particules d'aluminium n'ont pas l'énergie suffisante pour réagir à l'état solide avec l'oxyde. C'est pourquoi on observe encore la fusion de l'aluminium. De plus, lorsque l'aluminium fond, des particules d'oxyde de chrome dont l'énergie est plus élevée que l'énergie moyenne réagissent juste après la fusion. Cela est mis en évidence par l'analyse thermique (fig 9-b) avec la superposition des pics exothermique et endothermique. Cependant une certaine fraction du chrome n'est pas dans un état énergétique suffisant pour pouvoir réagir à basse température, ce qui est bien mis en évidence par l'analyse thermique (fig 9-b) qui présente encore un pic large vers  $T'$  et  $T$ .

En définitive il existe deux chemins réactionnels, l'un à l'état solide-solide et l'autre à l'état solide-liquide.

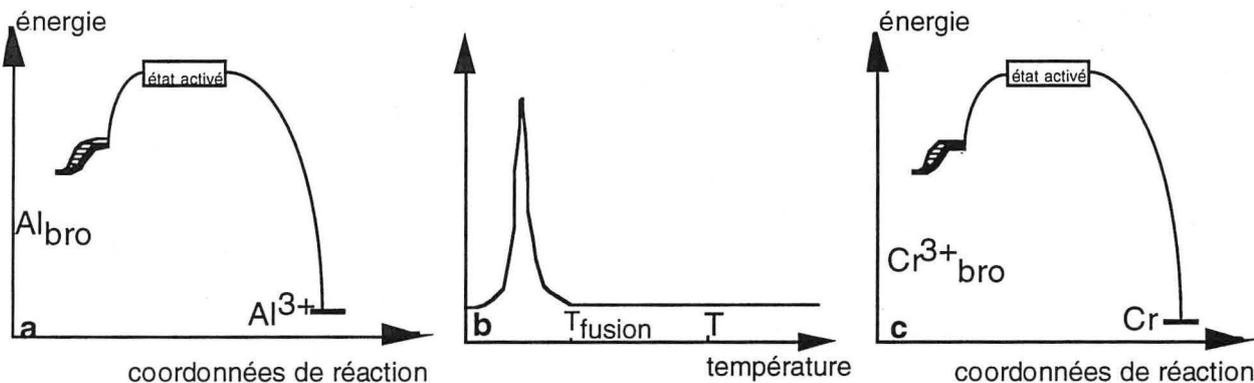


fig 10-a,b,c : schémas énergétiques et ATD idéalisés de la réaction d'oxydo-réduction pour des poudres broyées 30 min. (bro) broyé. ( $Al^{3+}$ ) alumine, ( $Cr^{3+}$ ) oxyde de chrome.

Lorsque le broyage est suffisamment long, l'aluminium et le chrome présentent des états d'énergies assez élevés (fig 10-a,c) pour que puisse avoir lieu une réaction totale à l'état solide, le pic exothermique relatif à la réaction est alors étroit mais très intense (fig 10-b).

## 6-2 EVOLUTION À HAUTE TEMPERATURE DES POUDRES ELABOREES PAR MECANOSYNTHESE

### 6-2-a évolution de la taille des cristallites

L'obtention de nanomatériaux massifs nécessite de garder la structure nanocristalline après la consolidation, qui fait généralement appel à un traitement thermique. Nous avons donc suivi l'évolution de la taille des cristallites d'alumine avec la température. Nous n'avons jamais observé de différences de tailles de cristallites suivant les compositions étudiées (fer, chrome, alliage). De même, aucune différence notable n'avait été observée entre l'alumine et la phase métallique (chapitre 2).

Pour les poudres composites obtenues par broyage réactif, la taille moyenne ( $\langle d \rangle$ ) des grains d'alumine évolue peu entre 20°C et 1000°C (fig 11). A 1100°C, elle reste inférieure à 50 nm environ. Au delà de 1100°C,  $\langle d \rangle$  croît très rapidement. Ainsi, à 1300°C la taille moyenne est supérieure à 200 nm. Pour ce qui est de la phase métallique (chrome et fer) il est toujours difficile d'évaluer la taille des cristallites par la largeur à mi-hauteur car il n'existe qu'un seul pic utile lorsque les raies de l'alumine sont larges. Cependant, pour des largeurs de pics plus faibles il est possible de calculer la taille moyenne qui, à la température de 1100°C, est de 65 nm pour les cristallites de fer.

Une vérification rapide, bien que contestable d'un simple point de vue statistique, de la validité de notre calcul a été faite sur un échantillon pressé à chaud. La mesure directe par observation en microscopie électronique à transmission effectuée sur 160 grains donne un maximum de la répartition en taille centré sur 80 nm (fig 12). Le calcul de  $\langle d \rangle$  à partir des données du diffractogramme donne une valeur de 70 nm. Cela montre que le calcul est en bon accord avec l'observation directe. Il est d'ailleurs normal que l'on obtienne par le calcul une taille moyenne plus petite car les gros grains n'ont pas un effet d'élargissement sur le pic de diffraction. Il faut noter que l'on ne discerne pas les cristallites de céramique et de métal. Cela n'a cependant pas trop d'importance car les tailles des cristallites des deux phases diffèrent peu. On doit noter par ailleurs l'écart important entre les plus petits et les plus gros grains (de 10 à 400 nm). L'évolution de la taille des grains avec la température correspond à l'évolution généralement constatée, où les grains croissent rapidement au-delà d'une température comprise généralement entre 800 et 1100°C [2-7,17]. Certains auteurs ont même noté un arrêt de la croissance après le début du grossissement mais nous n'avons pas observé un tel phénomène [8].

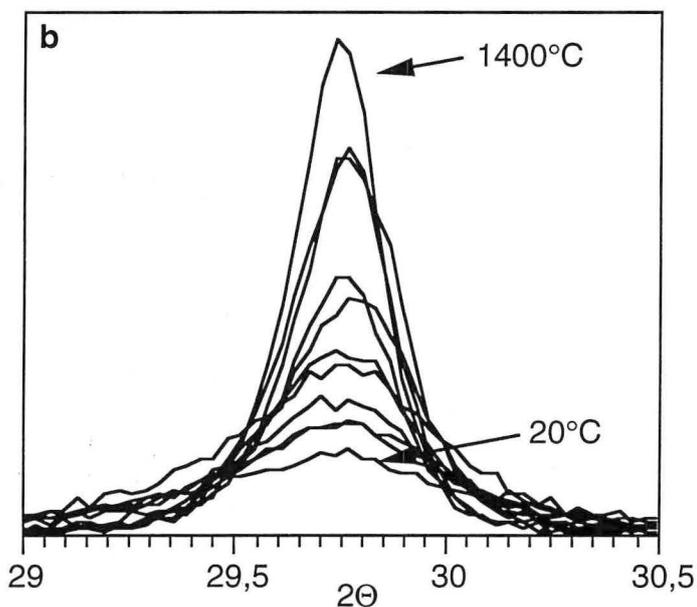
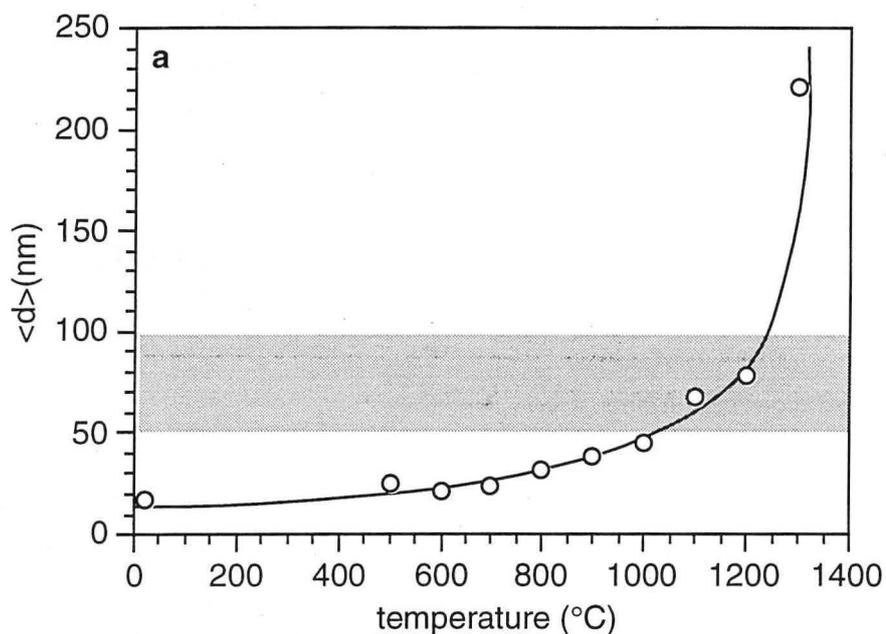


fig 11 : (a) évolution en fonction de la température de la taille des cristallites d'alumine déduite de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction .(b) évolution de la raie (012) de l'alumine. cycle thermique (10K/min., 1100°C, 1h) sous atmosphère d'argon

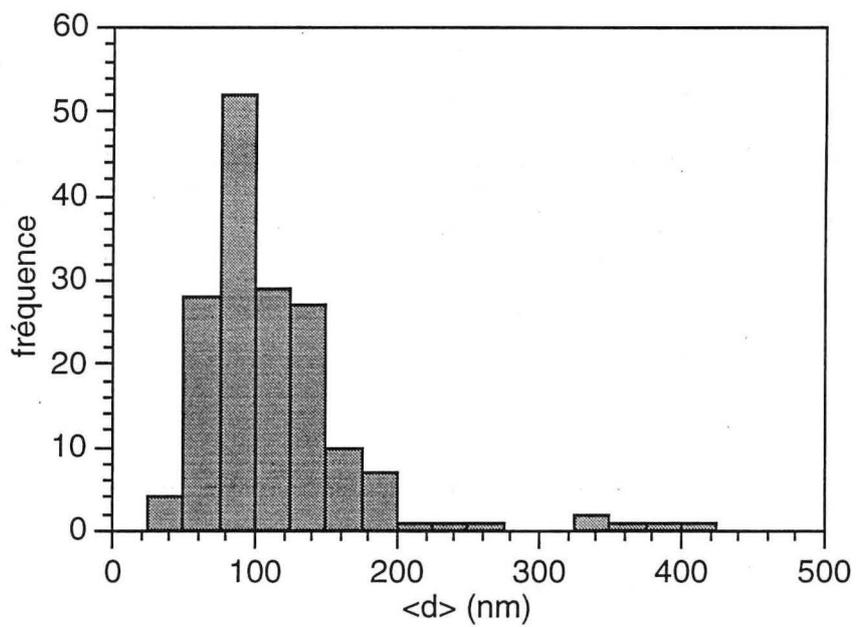
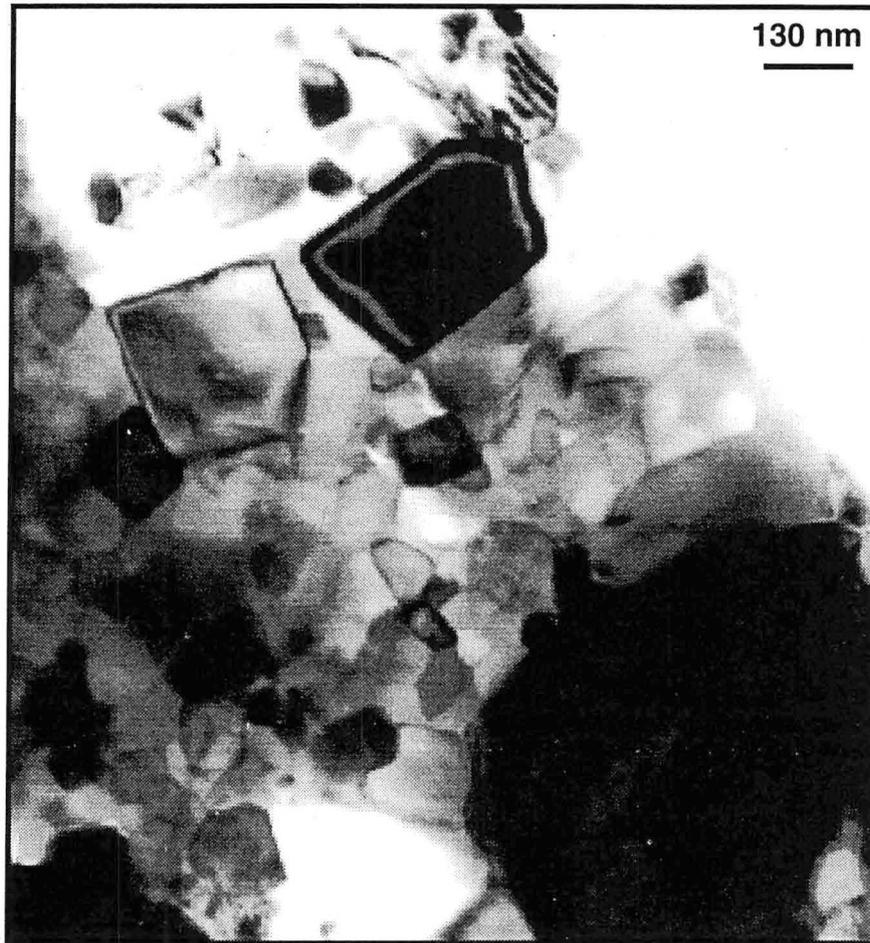


fig 12 : composite alumine-fer obtenu par pressage isostatique (1100°C, 1h, 2000 bar) à partir de poudres élaborées par broyage réactif. (a) microscopie électronique à transmission (fond clair) (b) distribution en taille des grains d'alumine et de fer.

## 6-2-b système alumine-fer

Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons l'évolution des poudres composites lors d'un traitement thermique. Il est important de connaître les modifications intervenant dans le matériau dans la perspective d'une consolidation ultérieure. La température maximale du traitement thermique a été de 1100°C. Cette limite est choisie de façon à garder le caractère nanométrique du matériau ( $\langle d \rangle$  inférieur à 100 nm). Tous les traitements thermiques sont réalisés sous balayage d'argon avec une montée en température de 10 K/min suivie d'un palier de 1 heure à 1100°C.

*broyage réactif à sec*

Après traitement thermique à 1100°C, les poudres d'alumine-fer obtenues par broyage réactif présentent peu de différences avec celles non chauffées. Par diffraction X on ne note aucune évolution si ce n'est une diminution de la largeur des pics de diffraction qui est due aux moindres déformations du réseau et à la croissance des grains. On observe cependant, par spectrométrie Mössbauer, une augmentation de la fraction d'hercynite qui doit être due à la contamination par l'oxygène lors du traitement thermique (tableau 1). L'oxygène nécessaire à la formation de l'hercynite proviendrait soit de l'atmosphère du four (argon U) soit des espèces adsorbées en surface des poudres. Il faut noter que cette fraction reste faible. De plus, la population d'atomes de fer avec un champ réduit observée après broyage a disparu (fig 13). Cette fraction était attribuée à la présence de chrome provenant de la contamination par les éléments de broyage. Pendant le traitement thermique, on a donc d'une part l'oxydation d'une faible partie des atomes de fer et d'autre part la précipitation des atomes de chrome sous la forme de régions riches en chrome. Cela se retrouve alors dans l'augmentation de l'aire du singulet. En effet, un alliage très riche en chrome (plus de 70%at. de Cr) est caractérisé par un singulet à la température ambiante [13]. Si l'on fait le calcul de la teneur globale en chrome on voit que les contributions des sous-spectres pondérées par la teneur en chrome sont sensiblement égales :

$$c_{\text{tot}} = a.c = 0,021 * 70 = 1,5 \text{ \%at.Cr} \quad \text{avec : } a \text{ fraction d'aire, } c \text{ concentration (\%at.Cr)}$$

En effet, le champ moyen de la phase métallique avant le traitement thermique est de 325 kG et correspond à un alliage avec une teneur en chrome d'environ 1,9%at. [13].

Ces deux phénomènes ont pu aussi être mis en évidence lors du traitement thermique des poudres alumine-fer obtenues par broyage direct ou pour l'alumine chargée en fer par le broyage (fig 14,15). L'analyse calorimétrique effectuée sur les poudres présente un large pic peu intense compris entre 400 et 800°C (fig 16) qui peut être attribué à l'élimination de certains défauts ou à une cristallisation des produits formés par la réaction de réduction et à la croissance des cristallites [16]. Il

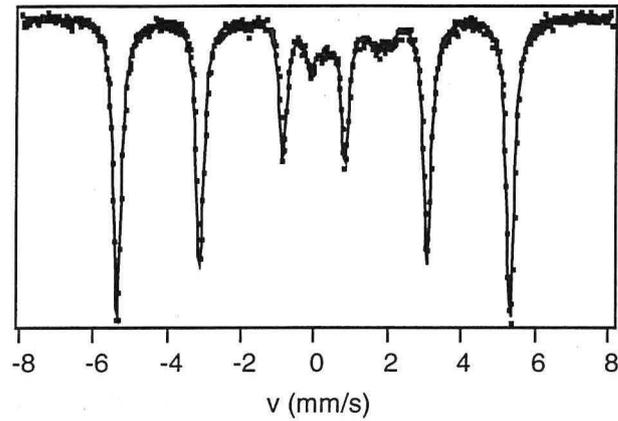


fig 13 : spectre Mössbauer de poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis chauffées (1100°C, 1h)

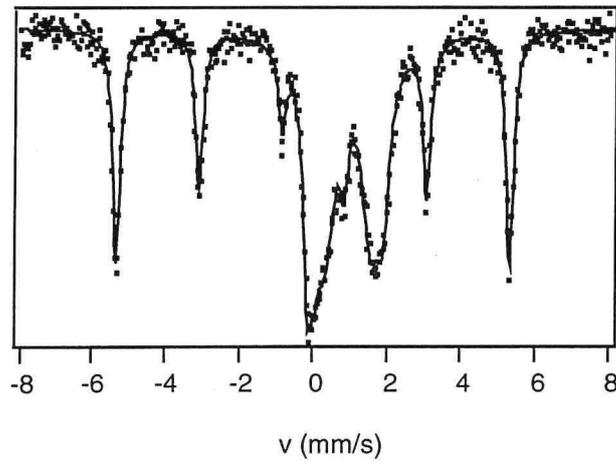


fig 14 : spectre Mössbauer de l'alumine broyée (P7, 1/20, 10h) puis chauffée (1100°C, 1h). Le fer provient de la contamination.

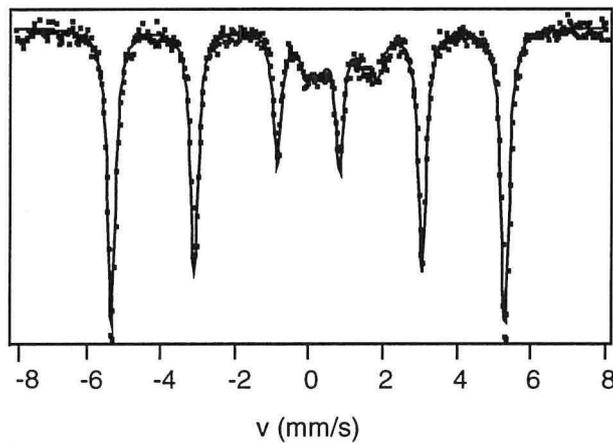


fig 15 : spectre Mössbauer de poudres alumine-fer obtenues par broyage direct (P5, 1/20, 8h) puis chauffées (1100°C, 1h)

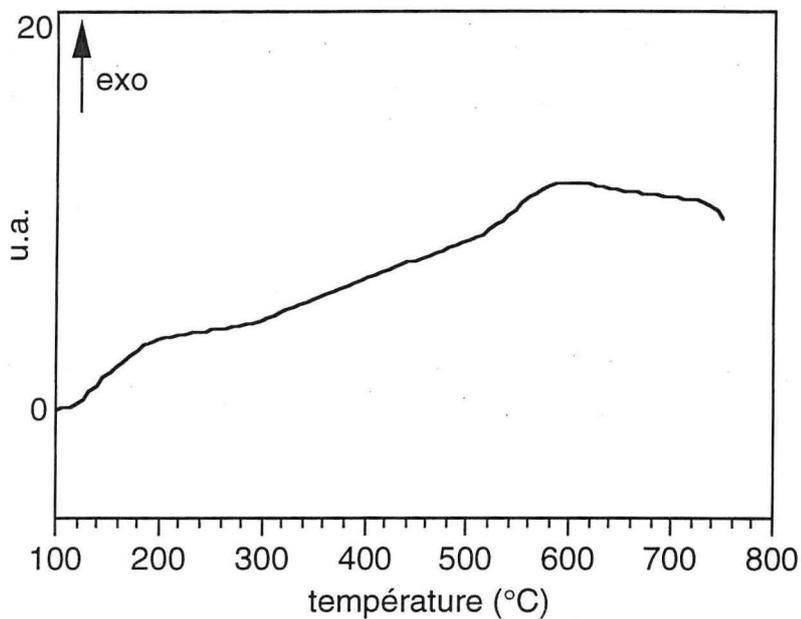


fig 16 : analyse par calorimétrie différentielle de poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h)

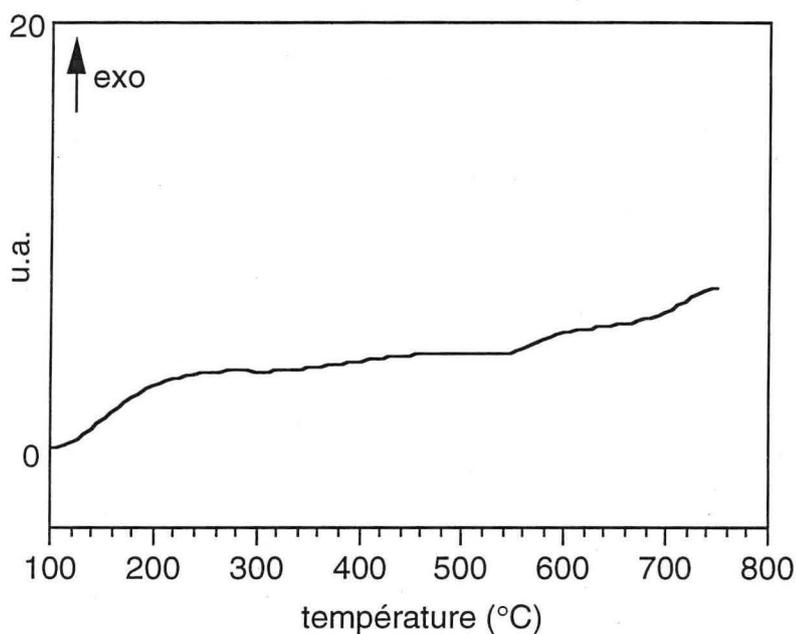


fig 17 : analyse par calorimétrie différentielle de poudres alumine-fer obtenues par broyage direct (P5, 1/20, 8h)

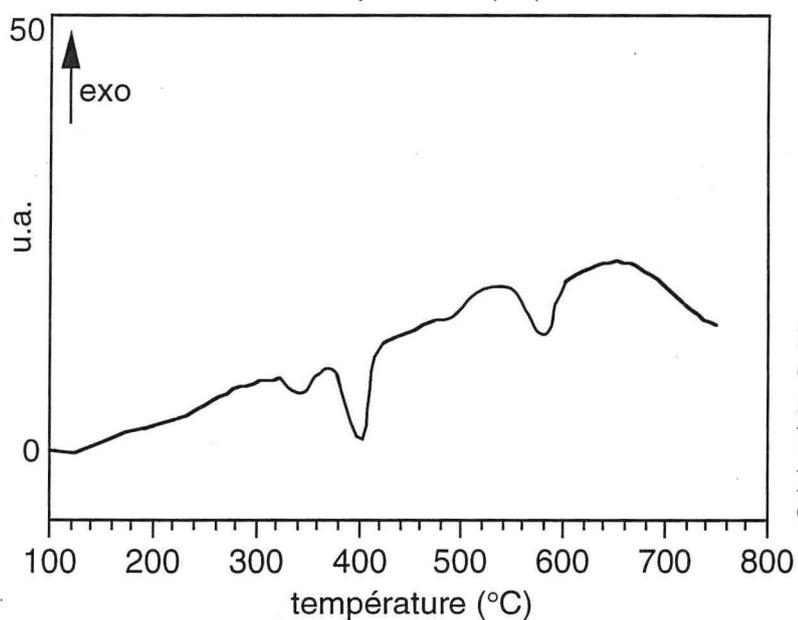


fig 18 : analyse par calorimétrie différentielle de poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis broyées dans le dibutylphtalate (Matter, 1h30)

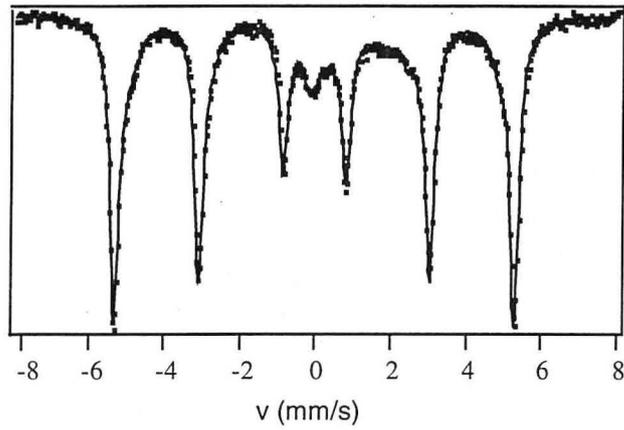


fig 19 : spectre Mössbauer de poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) et broyées en voie humide (Matter, dibutylphtalate, 1h30)

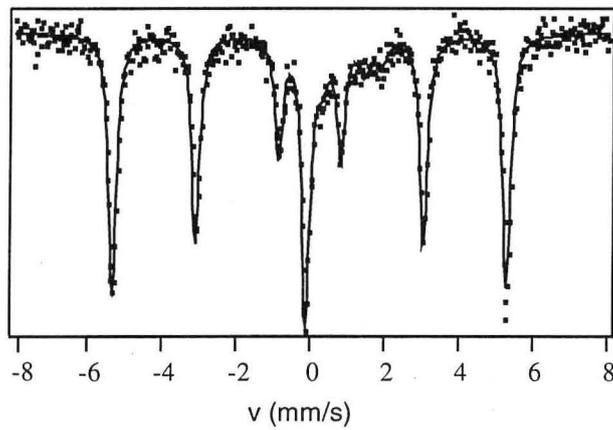


fig 20 : spectre Mössbauer de poudres alumine-fer chauffées (1100°C, 1h) obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis broyées en voie humide (Matter, dibutylphtalate, 1h30)

faut cependant remarquer que ce pic n'est pas observé dans le cas du broyage direct (fig 17). Il semble donc que ce pic puisse être relatif à une certaine recristallisation des produits de la réaction.

Tableau 1 : paramètres Mössbauer des poudres alumine-fer obtenues par broyage (P5, 1/20, 8h) et chauffées (1100°C, 1h). (Fe<sub>1</sub>) : sextuplet, (Fe<sub>2</sub>) : singulet, (Fe<sup>2+</sup>): hercynite.\* fraction d'aire des composantes avant le traitement thermique.

	H (kG)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	fraction d'aire	fraction d'aire*
Fe <sub>1</sub>	331	0,00	0,0	0,895	0,950
Fe <sub>2</sub>	0	-0,14	0,00	0,021	0,015
Fe <sup>2+</sup>	0	0,96	1,16	0,023	0,01
	0	0,97	1,83	0,061	0,025

#### *broyage réactif à sec et attrition en milieu liquide (dibutylphthalate)*

Après le séchage des poudres à l'évaporateur rotatif, l'analyse calorimétrique effectuée sur celles-ci présente des pics endothermiques à 350, 420 et 610°C que nous pouvons attribuer à l'évaporation du dibutylphthalate ( $T_{eb} = 340$  °C) adsorbé en surface, ou de produits pyrolysés lors du séchage (fig 18). La figure 19 présente le spectre Mössbauer de ces poudres. Il existe peu de différences avec le spectre des poudres avant attrition humide si ce n'est dans la très légère augmentation de l'hercynite et des amas de fer dans l'alumine. L'augmentation de la fraction d'hercynite peut être due à une légère oxydation des poudres lors du séchage par l'atmosphère de l'évaporateur (vide primaire). Après traitement thermique à 1100°C, la nature des phases contenant du fer est sensiblement différente (fig 20). La fraction d'hercynite augmente légèrement, mais surtout, l'aire du singulet est en forte augmentation (tableau 2). Il faut aussi noter que la composante de champ inférieure à 330 kG a disparu comme on a pu l'observer précédemment. La diffraction X met en évidence la présence de fer- $\alpha$ , d'alumine et d'hercynite.

L'intense singulet observé en spectrométrie Mössbauer peut être attribué comme auparavant aux amas de fer dans l'alumine (cf chapitre 2). Jusqu'à présent, l'augmentation de l'aire du singulet après traitement thermique était très faible et attribuée à la formation de régions riches en chrome. Il est alors difficile d'expliquer pourquoi le broyage humide serait responsable d'une telle augmentation. Bien que certains auteurs [9-11] aient observé des fractions importantes d'amas de fer dans ce type de matériaux il est difficile d'expliquer le rôle que jouerait le broyage humide dans l'apparition d'une telle fraction d'amas. Par ailleurs le traitement thermique aurait tendance à faire croître ces amas.

Plus probablement, dans notre cas, ce singulet est relatif au fer- $\gamma$ . En effet, la valeur importante du déplacement isomérique (tableau 3) peut être représentative de la phase gamma du fer et non de fer superparamagnétique (amas) dont le déplacement isomérique est théoriquement nul. La structure austénitique du fer serait alors stabilisée par la présence de carbone apporté par le solvant. Il est cependant impossible d'étayer cette hypothèse car la diffraction X ne met pas en évidence les raies

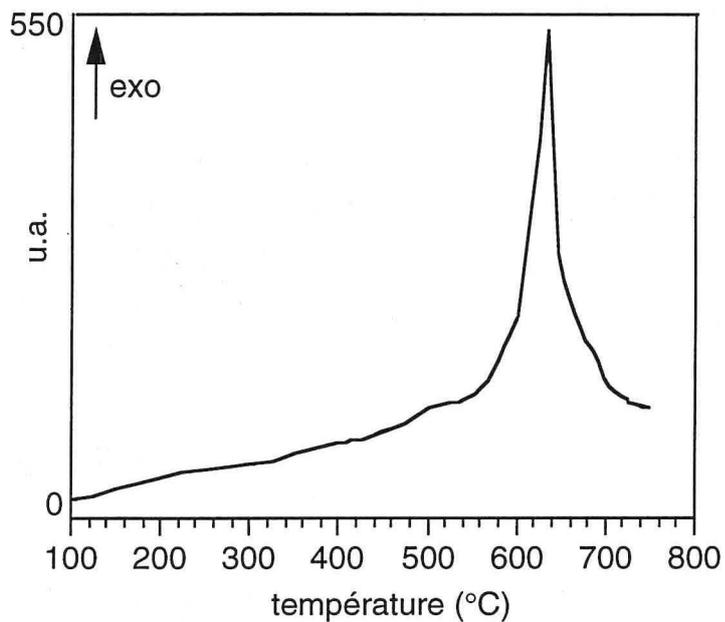


fig 21 : DSC de poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif dans le THF (P7, 1/20, 8h)

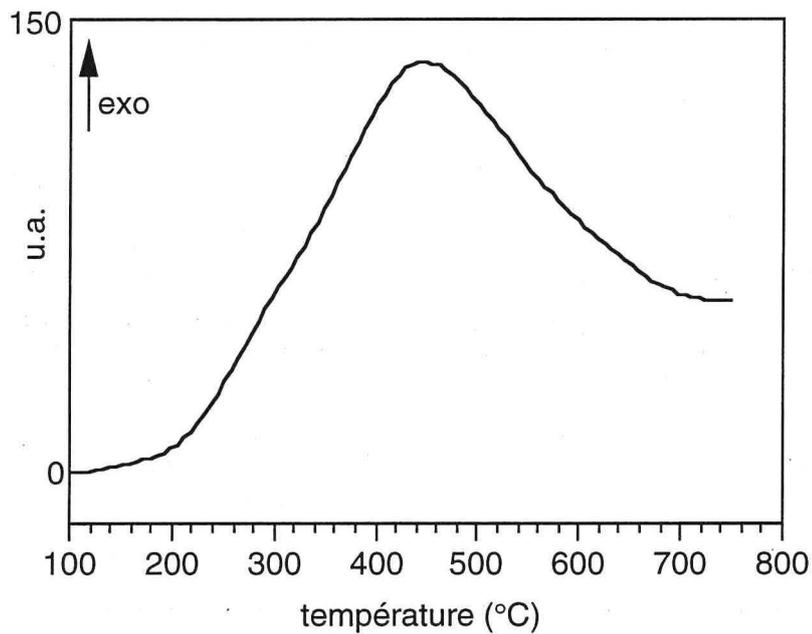


fig 22 : DSC de poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif dans le cyclohexane (P7, 1/20, 8h)

caractéristiques de la structure du fer- $\gamma$ . Ces domaines seraient trop petits pour pouvoir être observés par diffraction X.

Tableau 2 : fractions surfaciques des sous-spectres Mössbauer des poudres d'alumine-fer.

(a) broyage réactif (P5, 1/20, 8h), (b) : (a) + broyage humide (Matter, dibutylphtalate, 1h30)

(c) : (a) + (b) + chauffage (1100°C, 1h). (Fe<sub>1</sub>) : sextuplet, (Fe<sub>2</sub>) : singulet, (Fe<sup>2+</sup>) : hercynite

	Fe	Fe <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>
(a)	0,95	0,015	0,035
(b)	0,89	0,03	0,08
(c)	0,74	0,16	0,10

Tableau 3 : paramètres Mössbauer des poudres alumine-fer obtenues par broyage (P5, 1/20, 8h) et chauffées (1100°C, 1h). (Fe<sub>1</sub>) : sextuplet, (Fe<sub>2</sub>) : singulet, (Fe<sup>2+</sup>): hercynite.

	H (kG)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	fraction d'aire
Fe <sub>1</sub>	331	0,00	0,0	0,74
Fe <sub>2</sub>	0	-0,10	0,00	0,157
Fe <sup>2+</sup>	0	0,91	1,12	0,06
	0	0,97	1,89	0,046

#### *broyage réactif en milieu liquide*

Lors du broyage réactif en solvant et pour des temps de broyage raisonnables (8h), la réaction de réduction n'est que partielle comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. Cette réaction peut être conduite à son terme lors d'un traitement thermique. La fin de la réaction, dans le cas du broyage avec le THF, débute vers 250°C mais n'est importante qu'à partir de la température de 600°C et est maximale pour 640°C (fig 21). Lorsque le broyage est effectué dans le cyclohexane, la réaction débute vers 250°C pour se terminer vers 700°C (fig 22). Il faut noter que la réaction se passe à l'état solide car l'analyse calorimétrique ne présente pas de pic endothermique relatif à la fusion de l'aluminium vers 660°C. On remarquera qu'une réaction de réduction d'un oxyde par l'aluminium à l'état solide a déjà été observée lors d'un traitement thermique précédé d'un broyage dans le cas du système alumine-chrome. Il semble donc que l'on puisse, quel que soit le système étudié, réaliser une réaction à basse température sans fusion de l'aluminium grâce aux transformations physiques subies par les poudres lors du broyage (cf § 6-1).

Dans le cas du broyage dans le cyclohexane le pic exothermique débute à plus basse température et est beaucoup plus large mais moins intense que celui observé dans le cas du broyage en THF. La fin de la réaction après le broyage dans le cyclohexane est donc plus progressive que dans le THF où elle intervient brusquement. Ces différences de température de début de réaction peuvent s'expliquer par l'importante fraction d'hercynite formée lors du broyage dans le cyclohexane

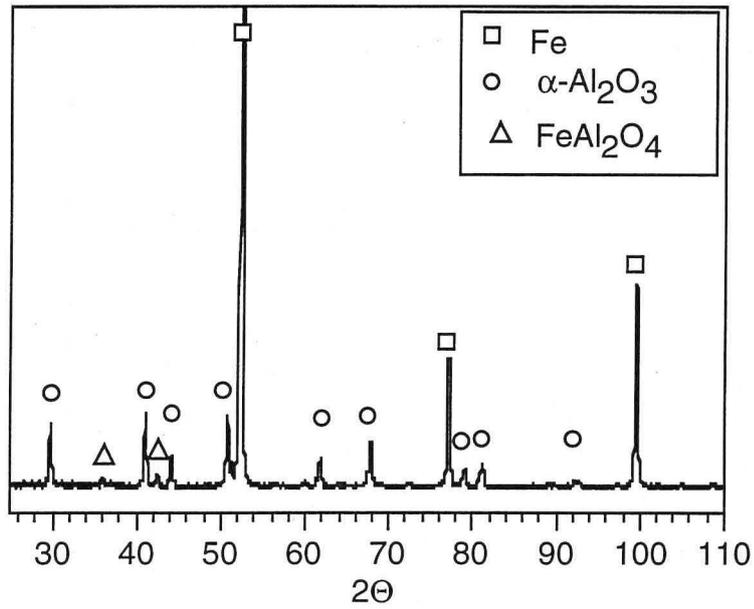


fig 23 : diffractogramme de poudres Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/20, 8h) en voie humide (THF) puis chauffées ( $1100^\circ\text{C}$ , 1h)

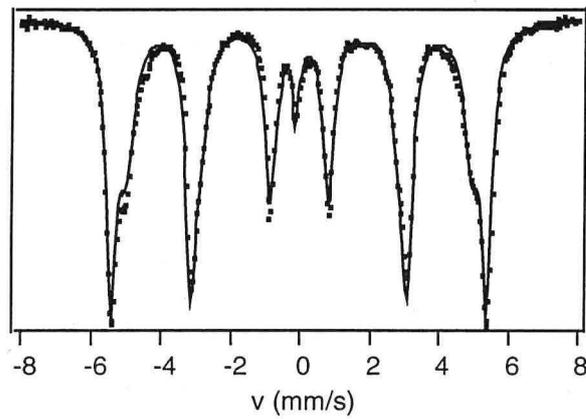


fig 24 : spectre Mössbauer de poudres Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/20, 8h) en voie humide (THF) puis chauffées ( $1100^\circ\text{C}$ , 1h)

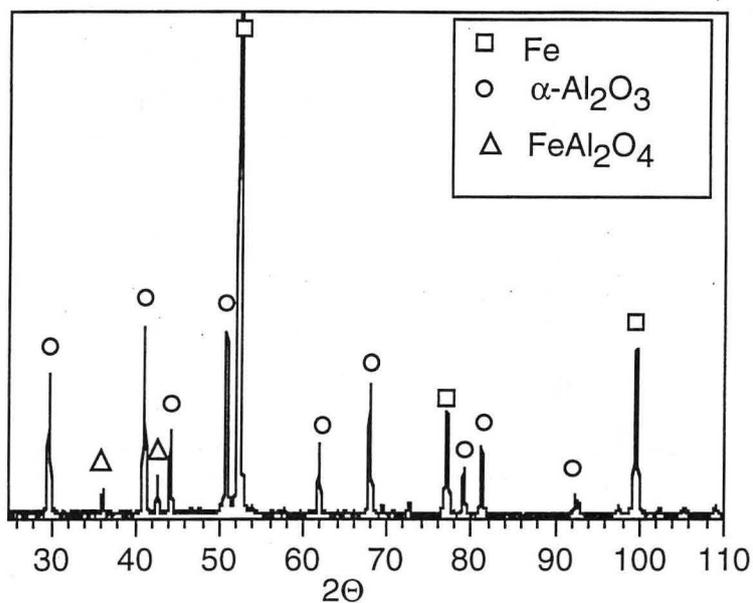


fig 25 : diffractogramme de poudres Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/20, 8h) en voie humide (cyclohexane) puis chauffées (1100°C, 1h)

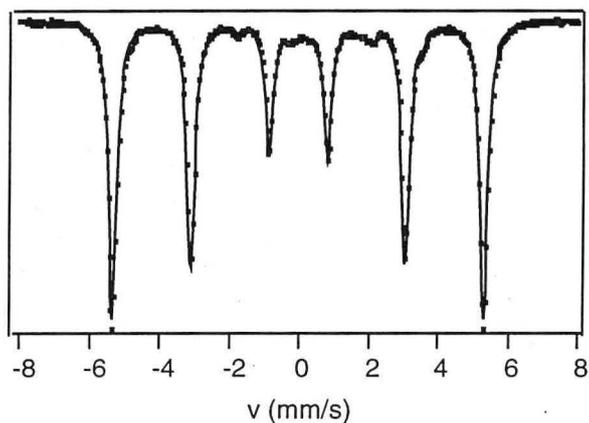


fig 26 : spectre Mössbauer de poudres Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/20, 8h) en voie humide (cyclohexane) puis chauffées (1100°C, 1h)

(cf chapitre 5). L'hercynite peu stable se transformerait à basse température pour former le fer et l'alumine. La réduction de l'hématite interviendrait à plus haute température. D'autant plus que du point de vue de son état d'oxydation, le fer est à l'état 2+ et non plus 3+. L'avancement de la réduction du fer est alors plus grand que dans le cas de l'échantillon broyé dans le THF où la majeure partie du fer non métallique est à l'état 3+. L'énergie à fournir serait alors moindre pour réduire le fer présent dans l'hercynite que sous forme d'hématite. Ainsi, dans le cas du broyage dans le THF il ne se forme que peu d'hercynite et l'on n'observe pas alors de réaction intense à basse température.

Tableau 4 : paramètres hyperfins des poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif dans le THF (P7, 1/20, 8h) puis chauffées à 1100°C (1h).fer (Fe), à l'hercynite ( $Fe^{2+}$ ) et aux amas de fer ( $Fe_{sp}$ )

	fraction d'aire	H (kG)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)
Fe	0,972*	335	0,00	0,00
$Fe_{sp}$	0,023	0	-0,12	0,00
$Fe^{2+}$	0,005	0	0,95	1,77

\* alliage Fe-Al (2-3 %at)

Tableau 5 : paramètres hyperfins des poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif dans le cyclohexane (P7, 1/20, 8h) puis chauffées à 1100°C (1h) fer (Fe), à l'hercynite ( $Fe^{2+}$ ), au carbure ( $Fe_c$ ) et aux amas de fer ( $Fe_{sp}$ )

	fraction d'aire	H (kG)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)
Fe	0,946	331	0,00	0,00
$Fe_c$	0,022	231	0,01	0,00
$Fe^{2+}$	0,015	0	0,94	2,27
	0,018	0	0,99	1,55

Après traitement thermique à 1100°C et pour un broyage dans le THF, les phases présentes sont l'alumine- $\alpha$ , un alliage de fer très faiblement allié en aluminium et une très faible fraction d'hercynite (fig 23)(tableau 4). Le spectre Mössbauer présente le sextuplet de l'alliage Fe-Al et un singulet que l'on attribue aux amas de fer dans l'alumine (fig 24). Lorsque le broyage est effectué dans le cyclohexane les phases obtenues, après traitement thermique, sont l'alumine- $\alpha$ , le fer, une faible fraction d'hercynite et un carbure de fer (fig 25,26)(tableau 5). La faible fraction de carbure est mise en évidence par la spectrométrie Mössbauer qui présente un faible sextuplet avec un champ hyperfin de 231 kG. Le carbure de fer se forme grâce aux atomes de carbone apportés par le solvant comme cela a pu déjà être montré [12].

#### 6-2-c systèmes alumine-alliages

Comme le paragraphe précédent, celui-ci présente l'évolution des poudres composites alumine-alliages lorsqu'elles sont traitées thermiquement. Ce traitement est identique à celui imposé aux poudres étudiées auparavant (1100°C, 1h). Nous nous sommes particulièrement intéressés à

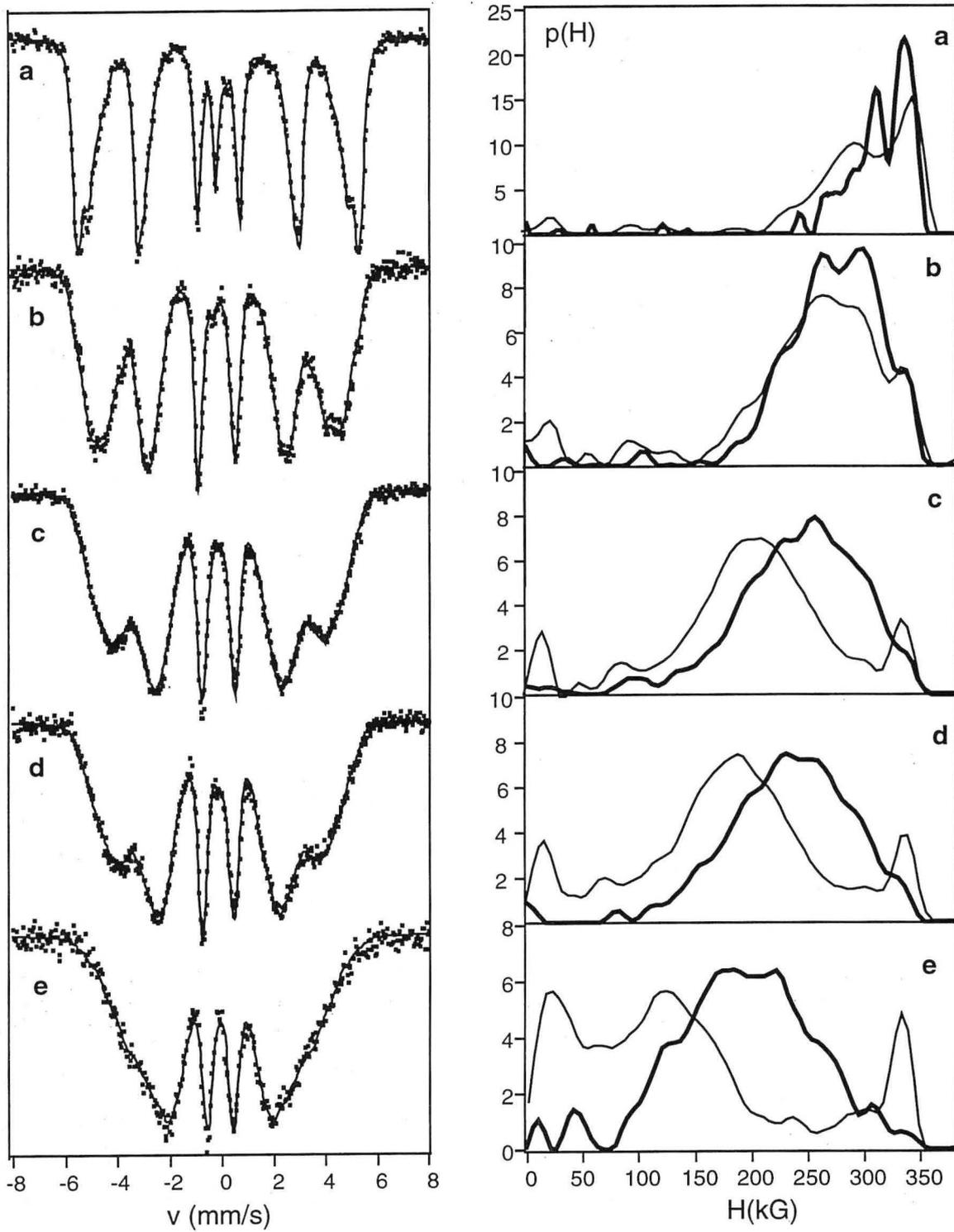


fig 27 : spectres Mössbauer et distribution de champ hyperfin des poudres  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis chauffées ( $1100^\circ\text{C}$ , 1h).  $x=$  (a) 0,10 (b) 0,30 (c) 0,45 (d) 0,50 (e) 0,60. (—) distribution de champ hyperfin de poudres seulement broyées.

l'évolution de la phase métallique des composites. La phase céramique n'ayant pas montré de changement significatif quelle que soit la nature de l'alliage. De plus, les variations du volume de maille sont dues à la fois à l'élimination des défauts (déformations, défauts ponctuels) lors du traitement thermique mais aussi à un éventuel changement de composition. Les éléments en solution modifiant le volume de maille, il est difficile d'en déduire un changement de composition.

*systèmes alumine-(fer,chrome)*

La composition chimique des poudres alumine-(fer,chrome) après traitement thermique, est beaucoup plus homogène. Cela se traduit par une nette diminution de l'écart type de la distribution de champ hyperfin (tableau 6). Les distributions de champ hyperfin (fig 27) ne montrent plus de pic centré sur 330 kG relatif à du fer non allié comme dans l'état broyé. D'autre part, le champ hyperfin moyen qui augmente met en évidence un appauvrissement général en chrome de la phase métallique. Ainsi, pour la composition Fe<sub>0,87</sub>Cr<sub>0,13</sub> : après recuit, le spectre Mössbauer (fig 27-a) présente un singulet que l'on attribue à un alliage dont la composition est supérieure à 70 %at.Cr (tableau 7). Il semble peu probable au vu de la valeur du déplacement isomérique et du diagramme de phase fer-chrome (cf annexe IV) que l'on forme un alliage  $\gamma$ -Fe-Cr. En contrepartie la partie magnétique du spectre n'est plus représentative que d'un alliage de composition en chrome de 5 %at. Avant le traitement thermique, celle-ci correspondait à un alliage à 9,6 %at. de chrome. Si l'on calcule la fraction de chrome totale comme la somme pondérée des contributions de chaque sous spectre tel que :

$$c_{tot} = 0,07*70 + 0,92*5 = 9,5\%at.Cr \quad \text{avec : } a \text{ fraction d'aire, } c \text{ concentration (\%at.Cr)}$$

$$\text{et } \begin{bmatrix} a_1 = 0,07 \text{ et } c_1 = 70 \\ a_2 = 0,92 \text{ et } c_2 = 5 \end{bmatrix}$$

on retrouve la fraction initiale de chrome de 9,6 %at. avant recuit. Si l'on se réfère au diagramme de phase fer-chrome (annexe IV), il existe à cette composition et à température ambiante un domaine biphasé  $\alpha + \alpha'$  qui correspond à un alliage riche en chrome (>80%at.) et un autre riche en fer (<10%at). Après le traitement thermique la tendance au retour à l'équilibre de la phase métallique explique donc la modification des proportions des alliages  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

Tableau 6 : paramètres hyperfins des poudres alumine-(Fe<sub>0,87</sub>Cr<sub>0,13</sub>) obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis recuit (1100°C, 1h). Fe<sub>1</sub> : distribution de champ, Fe<sub>2</sub> : singulet, Fe<sup>2+</sup> : hercynite

	H <sub>moyen</sub> (kG)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	fraction d'aire
Fe <sub>1</sub>	310	0,00	0,0	0,877
Fe <sub>2</sub>	0	-0,11	0,0	0,08
Fe <sup>2+</sup>	0	0,96	2,2	0,02
	0	0,96	1,4	0,03

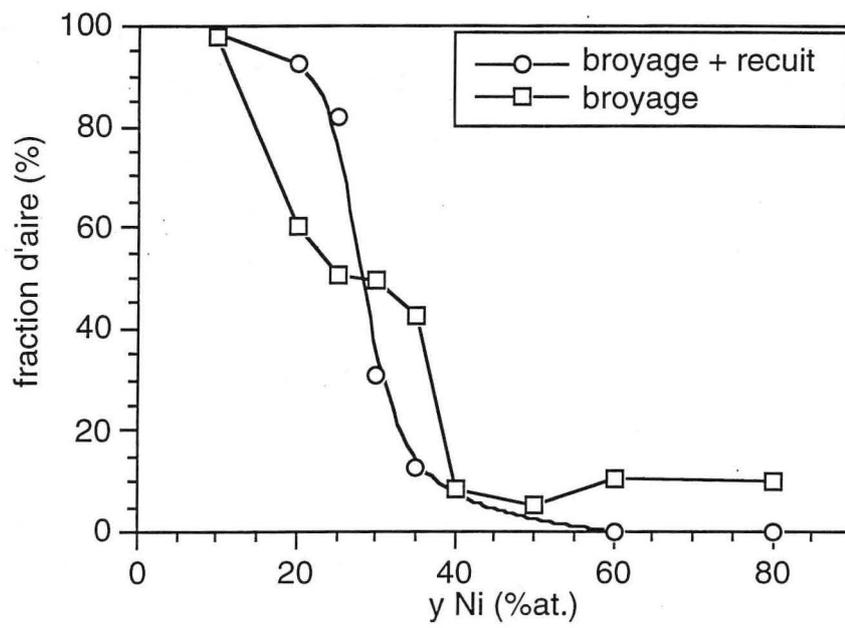


fig 28 : fraction d'aire (f) de l'alliage  $\alpha$ -FeNi de poudres  $\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P75, 1/20, 8h) suivi d'un recuit (1100°C, 1h). (1-f) = fraction  $\gamma$ -FeNi

Pour les composites avec un alliage plus riche en chrome, l'appauvrissement en chrome de la phase métallique peut être expliqué par la présence de grains essentiellement composés de chrome, qui sont alors "invisibles" par spectrométrie Mössbauer. Cependant, la diffraction X ne met pas en évidence les raies séparées du fer et du chrome à cause de la petite taille des grains. Il est donc difficile de conclure.

Tableau 7 : champ hyperfin (H) et écart type ( $\sigma$ ) des poudres alumine-fer,chrome obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis recuit (1100°C, 1h).

composition Fe <sub>(1-x)</sub> Cr <sub>x</sub>	état broyé		état broyé et recuit		
	H <sub>moyen</sub> (kG)	$\sigma$ (kG)	H <sub>moyen</sub> (kG)	$\sigma$ (kG)	composition*
0,13	293	62	310	45	0,05
0,30	242	80	270	50	0,25
0,45	199	76	240	58	0,38
0,50	180	84	232	57	0,42
0,60	136	97	192	64	0,59

\* composition calculée d'après [13]

*systèmes alumine-(fer,nickel)*

Les poudres du système alumine-(Fe,Ni) après traitement thermique présentent une sensible modification de la fraction des différentes phases métalliques formées (fig 28). Pour les faibles teneurs en nickel, la proportion d'alliage FeNi- $\alpha$  augmente par rapport à l'état broyé alors que pour les teneurs importantes cette fraction diminue au profit de la phase gamma. De plus, on observe aussi, comme dans le cas du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Fe,Cr), une homogénéisation de la composition des alliages formés. Cela est bien mis en évidence sur les distributions de champ hyperfin (fig 29) qui présentent des pics beaucoup plus fins que ceux correspondant aux poudres broyées. Ainsi, l'écart type du champ hyperfin moyen est plus faible après recuit (tableau 8).

Tableau 8 : écart type ( $\sigma$ ) du champ hyperfin moyen (H) des poudres Fe<sub>(1-y)</sub>Ni<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) et chauffées (1100°C, 1h)

composition (y) Fe <sub>(1-y)</sub> Ni <sub>y</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\sigma$ (kG) état broyé	$\sigma$ (kG) état broyé et recuit
0,20	67	44
0,25	95	52
0,60	59	54

La diffusion des espèces lors du traitement thermique permet d'obtenir un alliage beaucoup plus homogène. De cette homogénéisation résultent alors les changements de phases. En effet,

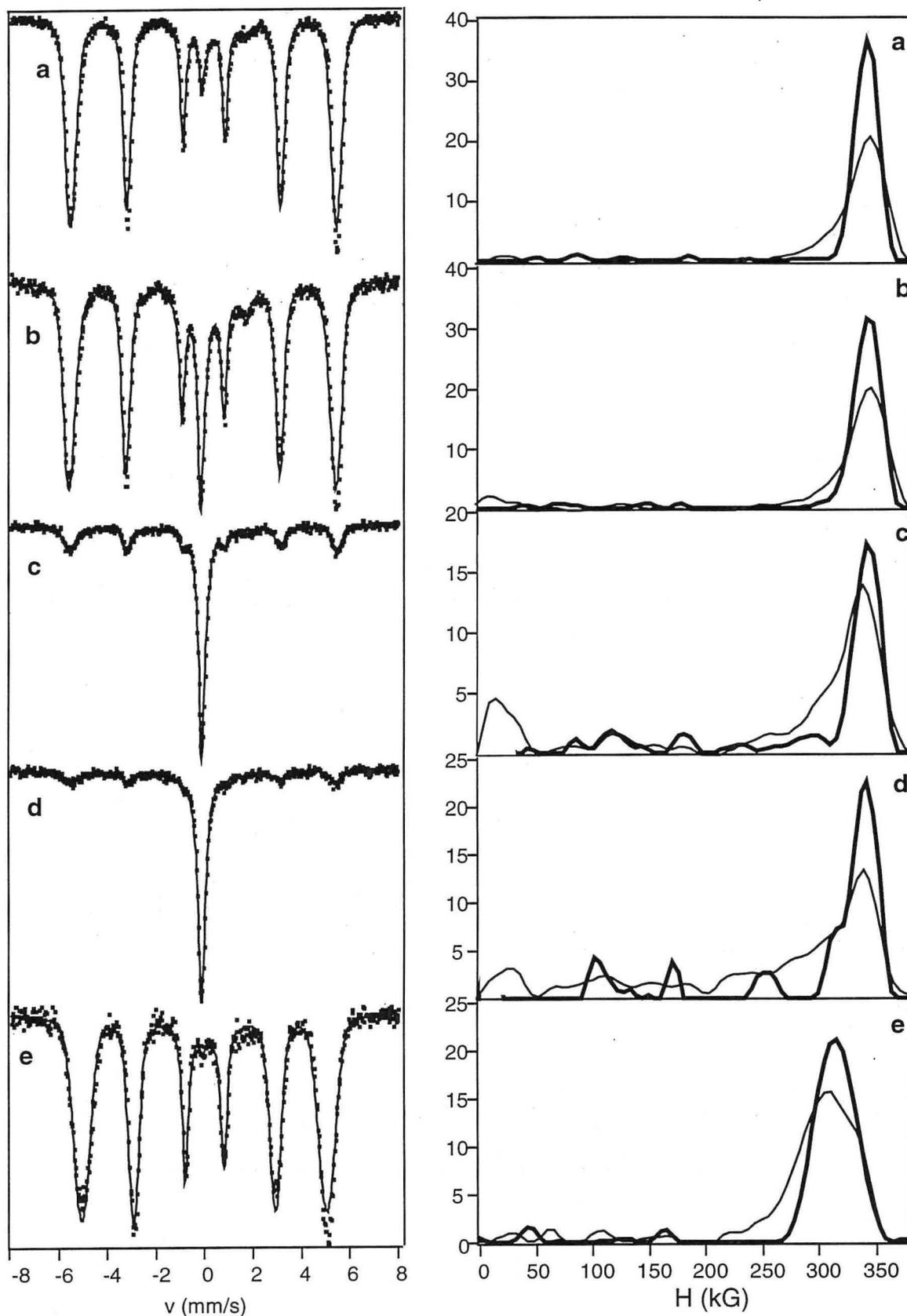


fig 29 : spectres Mössbauer et distributions de champ hyperfin de poudres composites  $\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P7, 1/20, 8h) puis chauffées ( $1100^\circ\text{C}$ , 1h).  $y =$  (a) 0,20 (b) 0,25 (c) 0,30 (d) 0,35 (e) 0,60 . ( — ) distribution de champ hyperfin de poudres seulement broyées.

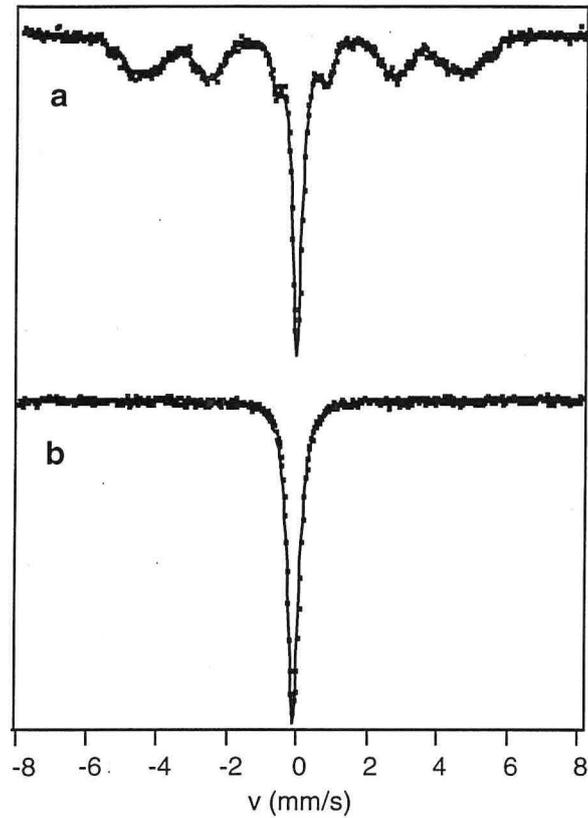


fig 30 : spectres Mössbauer de poudres  $\text{Fe}_{(1-x-y)}\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) chauffées (1100°C, 1h)  
(a)  $x=0,20$   $y=0,08$  (b)  $x=0,18$   $y=0,22$

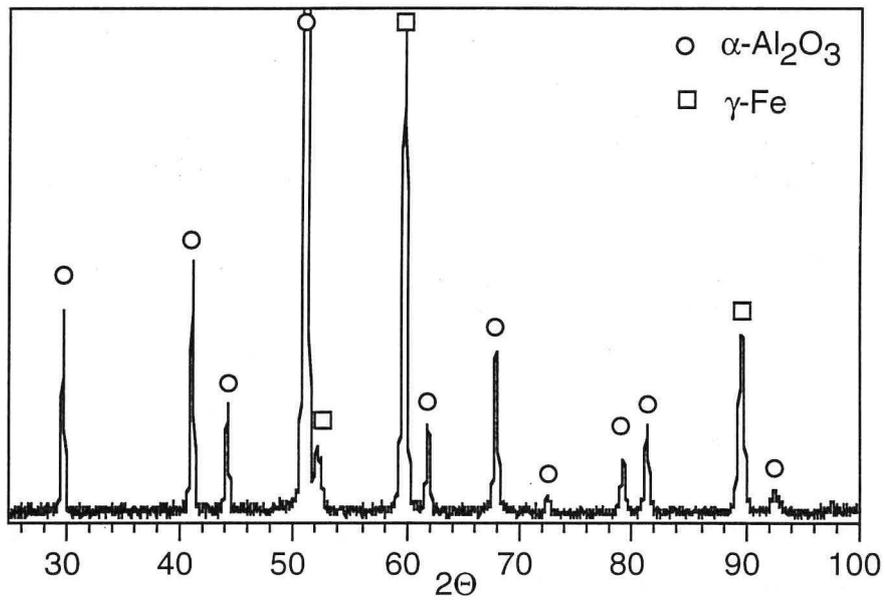


fig 31 : diffractogramme de poudres  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{22}\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis chauffées (1100°C, 1h)

lorsque les régions riches en nickel de structure  $\gamma$  s'appauvrissent suffisamment cette phase est déstabilisée au profit de la phase de structure  $\alpha$ . A l'opposé lorsque l'alliage s'enrichit en nickel, cela favorise la formation de la structure  $\gamma$ . Si l'on se réfère au diagramme de phase (cf annexe IV), la phase  $\alpha$  de l'alliage n'existe que pour une teneur limite en nickel de 7-8%at. Or, cette phase est présente dans l'alliage même pour une concentration visée de nickel de 0,35. Elle représente alors une fraction d'aire du spectre Mössbauer de 0,10. Cela met bien en évidence la large gamme de composition de l'alliage formé. En effet, il semble peu raisonnable que l'on puisse toujours avoir une phase  $\alpha$  métastable riche en nickel après un traitement thermique à 1100°C.

#### *systèmes alumine-(fer,chrome,nickel)*

Bien que l'on n'ait pu obtenir par broyage réactif des poudres composites dont la phase métallique soit uniquement de structure gamma malgré des teneurs en nickel élevées, un traitement thermique ultérieur permet d'élaborer un composite alumine-alliage- $\gamma$ . Ainsi, pour la composition  $Fe_{0,64}Cr_{0,18}Ni_{0,22}$  la phase métallique n'est plus composée que d'un alliage de structure cubique à faces centrées (fig 30,31)(tableau 9). Quelles que soient les compositions étudiées, le traitement thermique permet une augmentation significative de la fraction de l'alliage de structure  $\gamma$ . Ces changements de phases s'expliquent par la diffusion des espèces qui tendent à rendre plus homogène la phase métallique en enrichissant en éléments d'alliages (chrome, nickel) les régions peu alliées. Ces régions de structure  $\alpha$  se transforment alors en structure  $\gamma$ . De plus, l'éventuelle phase  $\alpha$  métastable disparaît au profit de la phase  $\gamma$  stable lors du traitement thermique.

Tableau 9 : fractions surfaciques du sous-spectre Mössbauer de la phase (Fe,Cr,Ni)- $\gamma$  avant et après recuit (1100°C, 1h) des poudres obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h)

composition $Fe_{(1-x-y)}Cr_xNi_y$ (x/y)	état broyé	état broyé et recuit
0,20/0,08	0,14	0,52
0,18/0,22	0,71	1,00

### 6-3 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté l'effet de courts broyages sur le déroulement de la réaction de réduction. Il est alors possible de réaliser, par activation thermique, une telle réaction à l'état solide sans fusion de l'aluminium après une durée de broyage adaptée. Le broyage améliore de façon importante la réactivité du système.

Pour les poudres alumine-alliages, le traitement thermique permet d'améliorer l'homogénéité chimique de l'alliage. De plus, dans le cas de poudres contenant deux phases allotropiques, le traitement thermique modifie les proportions de ces phases. Il est alors possible de réaliser des poudres composites alumine-alliage- $\gamma$ .

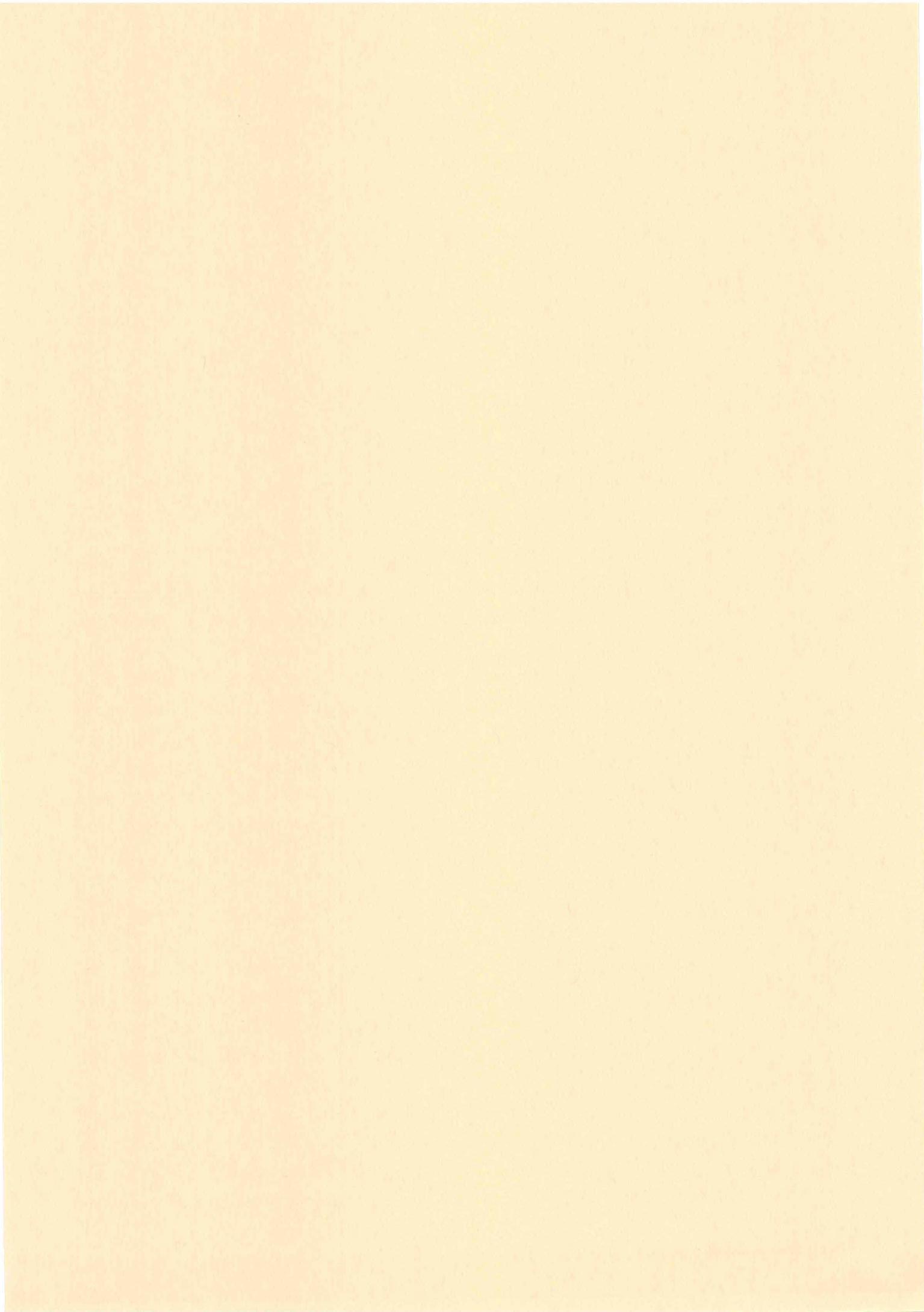
Enfin, nous avons montré qu'il est possible de garder le caractère nanométrique des grains entre 50-100 nm des poudres si le traitement thermique ne dépasse pas 1100°C.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D.OSSO, G.LE CAER, A.MOCELLIN, A.PIANELLI, Preparation of alumina-chromium composites by reactive hot-pressing Al+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based powders, *J. de Phys. IV* **3** (1993) 1311-16
- [2] Y.SAKKA, T.UCHIKOSHI, S.OHNO, Sintering characteristics of iron ultrafine powders, *Solid State Phenomena* **25&26** (1992) 179-86
- [3] H.HAHN, J.LOGIAS, R.S.AVERBACK, Sintering characteristics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *J. Mat. Res.* **5** (1990) 609-14
- [4] D.G.MORRIS, M.A.MORRIS, Microstructural changes during consolidation a comparison of rapidly solidified and mechanically alloyed materials (1988) 143-55
- [5] F.WOLF, thèse INPL (1995)
- [6] R.S.AVERBACK, H.J.HOFLER, H.HAHN, J.C.LOGAS, Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics, *Nanostructured Materials* **1** (1992) 173-78
- [7] KIZII94 T.KIZUKA, H.ICHINOSE, Y.ISHIDA, Structure and mechanical properties of nanocrystalline Ag/MgO composites, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 3107-12
- [8] K.ISONISHI, K.OKASAKI, Grain growth in nanocrystalline NbAl<sub>3</sub> prepared by mechanical alloying, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 3829-34
- [9] C.LAURENT, Contribution à l'étude de nanocomposites à matrice céramique, thèse, Université P.Sabatier (1994) Toulouse
- [10] C.J.McHARGUE, P.S.SKALD, C.W.WHITE, G.C.FARLOW, A.PEREZ, G.MAREST, Microstructural and chemical effects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implanted with iron at room temperature and annealed in oxidizing or reducing atmosphere, *J. Mat. Res.* **6** (1991) 2145-59
- [11] C.LAURENT, A.ROUSSET, M.VERELST, K.R.KANNAN, A.R.RAJU, C.N.R.RAO, Reduction behavior of Fe<sup>3+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained from the mixed oxalate precursor and the formation of the Fe<sup>0</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal-ceramic composite, *J. Mat. Chem.* **3** (1993) 513-18
- [12] T.KANEYOSHI, T.TKAHASHI, M.MOTOYAMA, Reaction of niobium with hexane and methanol by mechanical grinding, *Scripta Met.* **29** (1993) 1547-51
- [13] S.M.DUBIEL, K.KROP, Influence of neighbouring chromium atoms on hyperfine fields at <sup>57</sup>Fe nuclei and isomer shifts in Fe-Cr alloys, *J. de Phys.* **35** (1974) 459-64
- [14] W.H.SCHREINER, R.JENKINS, Profile fitting for quantitative analysis in X-ray powder diffraction, *Adv. X-Ray Anal.* **26** (1983) 141-148
- [15] Fichiers JCPDS 39-1276
- [16] P.KNAUTH, A.CHARAI, P.GAS, Grain growth of pure nickel of a Ni-Si solution studied by differential scanning calorimetry on nanometer-sized crystals, *Scripta Met.* **28** (1993) 325-30

[17] S.K.GANAPATHI, D.M.OWEN, A.H.CHOKSHI, The kinetics of grain growth in nanocrystalline copper, Scripta Met. **25** (1991) 2699-2704





## CHAPITRE 7 - CONSOLIDATION ET MICROSTRUCTURES

Ce chapitre s'intéresse à la consolidation des poudres alumine-fer obtenues par broyage, et à la microstructure qui en résulte. Nous montrerons plus particulièrement quelles sont les relations entre les méthodes de synthèse des poudres et leur microstructure.

Les poudres obtenues par broyage réactif à sec présentent un excès d'alumine de manière à avoir une proportion volumique finale d'alumine de 75 %vol. Cette proportion est choisie comme la quantité maximale d'alumine que l'on peut faire ajouter sans changer considérablement la nature des produits finaux (cf chap 2). Cette addition est réalisée au début de la synthèse dans le mélange initial des poudres d'aluminium et d'hématite. L'addition d'alumine aux poudres élaborées par broyage semi-réactif en milieu liquide, n'a pas été étudiée. La fraction de céramique obtenue ne provient alors que de la réaction de synthèse.

### 7-1 GENERALITES

La métallurgie des poudres regroupe un ensemble de techniques permettant l'élaboration d'un matériau n'impliquant jamais la fusion totale de celui-ci. En général, l'élaboration intervient à des températures de l'ordre de  $0,6-0,7T_f$  ( $T_f$  : température de fusion). L'élaboration se divise, généralement, en deux parties : la mise en forme des poudres puis le traitement thermique (appelé frittage) [1].

La mise en forme est en général réalisée par pression uniaxiale ou par compression isostatique pour améliorer l'homogénéité de la densité des agglomérés [2]. Enfin, dans le cas de formes complexes, on peut utiliser la mise en forme par injection [3]. Cependant, lorsque la poudre est peu compressible ou que l'on désire densifier totalement cette poudre, on combine l'opération mécanique

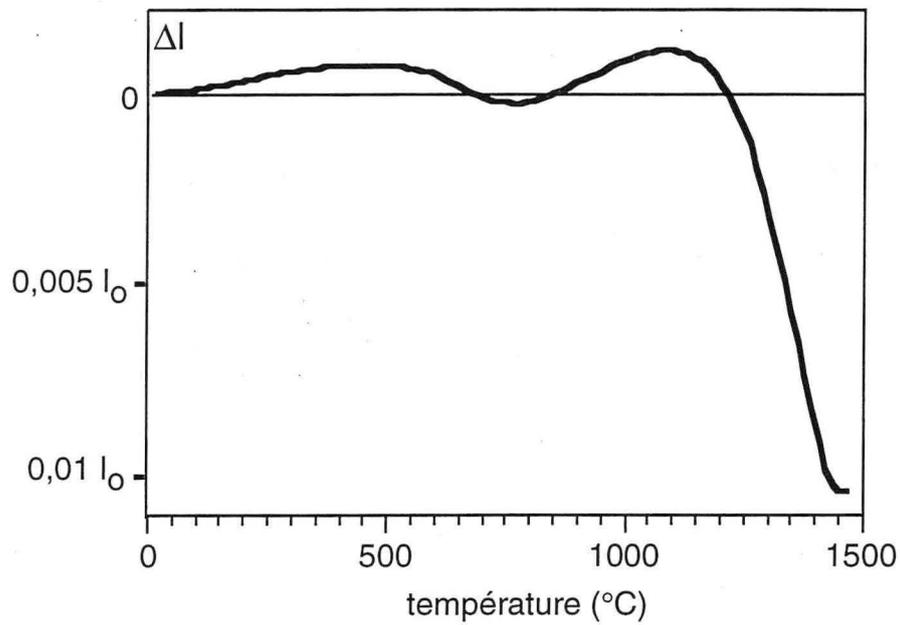


fig 1 : dilatométrie des poudres alumine-fer élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h)

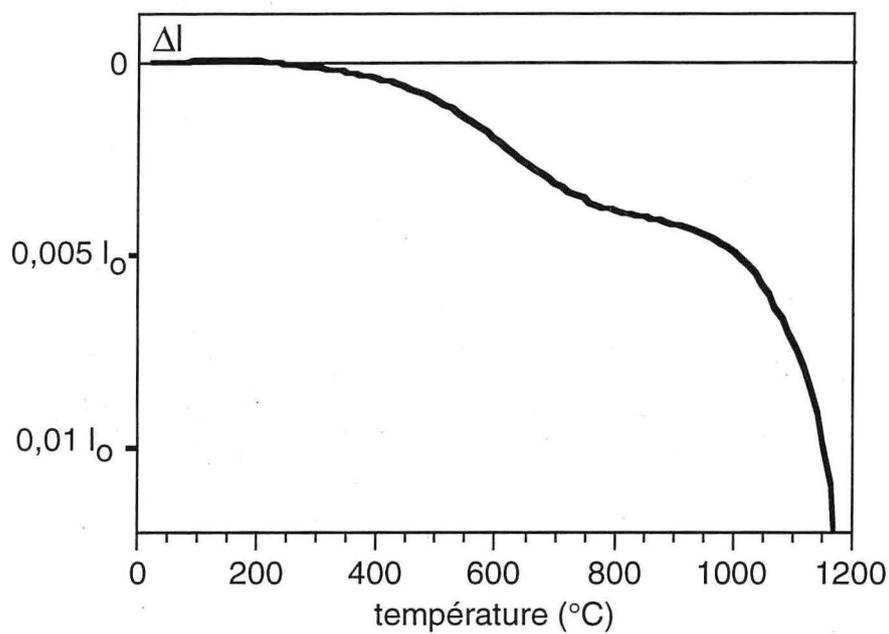


fig 2 : dilatométrie des poudres alumine-fer élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) et attrition en solvant (Matter, 90 min., dibutylphtalate).

de compression et le traitement thermique. Ces techniques sont le pressage à chaud (HP : hot pressing) ou la compression isostatique à chaud (HIP : hot isostatic pressing) [2,4,5]. Une étude détaillée des mécanismes de frittage ne sera pas développée dans ces pages car ils ont fait l'objet de plusieurs présentations [3, 6-10].

Dans le cas particulier de la consolidation de nanomatériaux, le problème majeur est d'obtenir une densité relative importante sans grossissement excessif des grains. La consolidation de poudres nanocristallines a déjà fait l'objet de plusieurs études [11-17]. Cependant, dans tous ces cas les amas d'atomes qui sont obtenus par évaporation-condensation ou par voie chimique, sont de taille nanométrique donc foncièrement différents des particules de poudres nanocristallines obtenues par mécanosynthèse. Dans le cas de la mécanosynthèse malgré la structure nanométrique des grains les particules ont des tailles de 0,1 à 1000  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, plusieurs études ont porté sur la consolidation de poudres élaborées par mécanosynthèse [18-23] dont l'aptitude au frittage est réduite du fait de leur caractère fortement aggloméré [24]. On observe d'ailleurs une relation directe entre la taille des particules et la densité finale [25]. Un traitement d'attrition des poudres peut aider, par l'augmentation de la surface spécifique, à améliorer la densification [26]. Ainsi, la densification peut s'opérer à des températures aussi basses que  $0,5T_f$  [19]. Cependant, si l'on recherche une bonne densité et un grossissement des grains limité, il est utile d'avoir recours à une mise sous charge lors du frittage [27,11].

## 7-2 FRITTAGE CLASSIQUE

### 7-2-a dilatométrie

La dilatométrie permet d'étudier la densification du matériau pulvérulent compacté, par le repérage de la température de début de retrait de l'échantillon, et le suivi de ses variations dimensionnelles relatives :

$$r = \frac{l_0 - l(t)}{l_0} \quad \text{avec } l_0 : \text{longueur initiale, } l(t) : \text{longueur instantanée} \quad (1)$$

La courbe dilatométrique (fig 1) des poudres alumine-fer obtenues par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) montre qu'un premier retrait intervient vers  $550^\circ\text{C}$  et se poursuit jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  mais qu'il reste faible. La densification recommence vers  $1150^\circ\text{C}$  pour se terminer vers  $1450^\circ\text{C}$ . Le premier retrait est associé soit au frittage des contacts fer-fer soit à la fin de la réaction de réduction du fer. En effet, le retrait pour des poudres de fer pur intervient vers  $600-650^\circ\text{C}$  [14]. Cependant, les poudres observées ici ne présentent plus de  $\text{Fe}^{3+}$  comme le montre la spectrométrie Mössbauer (cf chapitre 2). Il existe seulement une faible fraction de  $\text{Fe}^{2+}$  dans le matériau. Il semble donc exclu que le retrait soit dû à la fin de la réaction. Le retrait total, après retour à l'ambiante, est de 6,6% pour les poudres obtenues par broyage réactif. Ce faible retrait montre la difficulté d'obtenir des matériaux

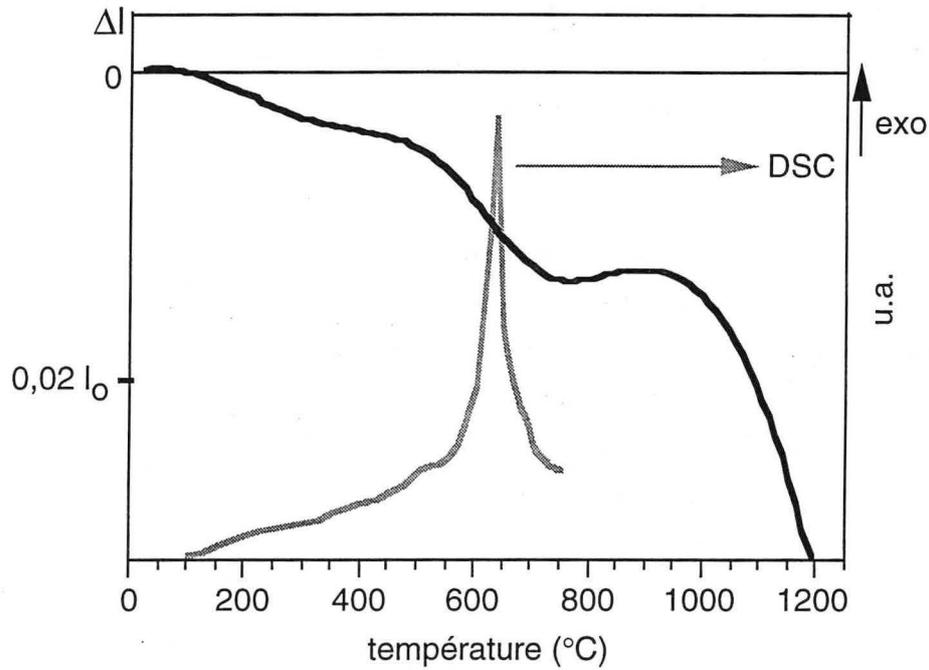


fig 3 : dilatométrie des poudres alumine-fer élaborées par broyage réactif en solvant (P7, THF, 1/20, 8h). Superposition de l'analyse calorimétrique (DSC) mettant en évidence la fin de la réaction de réduction de l'hématite par l'aluminium (cf chap 6).

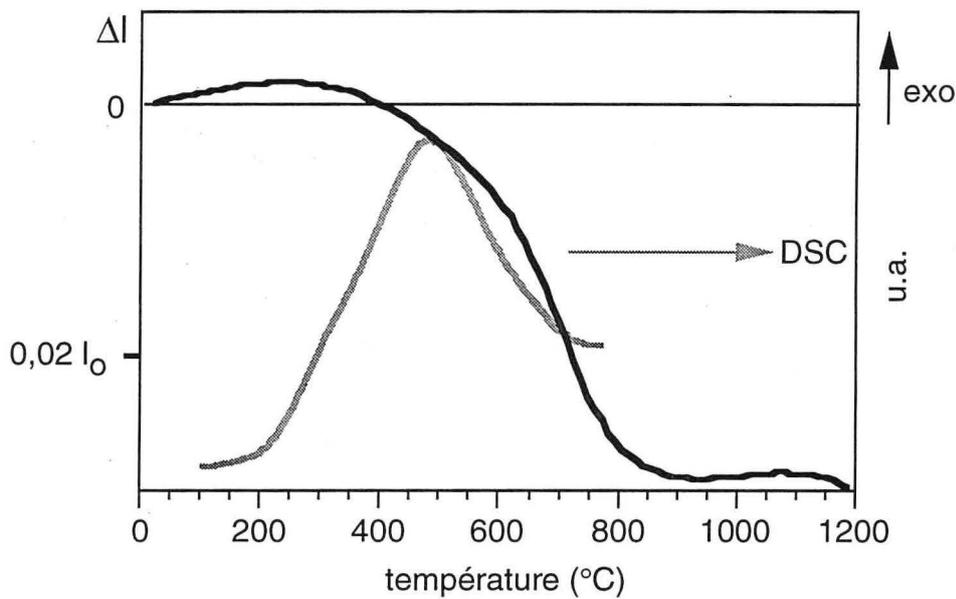


fig 4 : dilatométrie des poudres alumine-fer élaborées par broyage réactif en solvant (P7, cyclohexane, 1/20, 8h). Superposition de l'analyse calorimétrique (DSC) mettant en évidence la fin de la réaction de réduction de l'hématite par l'aluminium (cf chap 6) .

denses par un simple frittage classique pour des poudres sortant directement du broyeur. En effet, l'aggloméré présente en général une densité relative de 50 à 60% [28]. Si le retrait est de 6,6% le gain de densité ( $\Delta d$ ) n'est que de :

$$\Delta d = \frac{3 \cdot \Delta l}{l} = 3 \times 6,6 = 20\% \quad \text{avec } \Delta d, \text{ gain de densité, } \frac{\Delta l}{l} = r, \text{ retrait}$$

Si la densité à cru est de 50%, la densité relative après consolidation n'est que de 60%. Un traitement préalable des poudres avant consolidation améliore nettement la densification. Cette augmentation de la densification est à relier à la diminution de la taille des particules lors de l'attrition. La taille moyenne avant broyage humide est de 18  $\mu\text{m}$  et après rebroyage de 3  $\mu\text{m}$  (cf chapitre 2 et chapitre 5). Ainsi, pour les mêmes poudres rebroyées en voie humide (Matter, dibutylphatlate, 1h30), le retrait commence faiblement vers 200°C pour être important à partir de 1000°C (fig 2). Le traitement d'attrition permet donc d'améliorer le frittage par la diminution de la température de début de retrait (150°C) et par l'augmentation de celui-ci ( $r = 14,5\%$ ). Dans ce cas, pour une même densité à vert de 50%, la densité relative est alors de 71% au lieu de 60%.

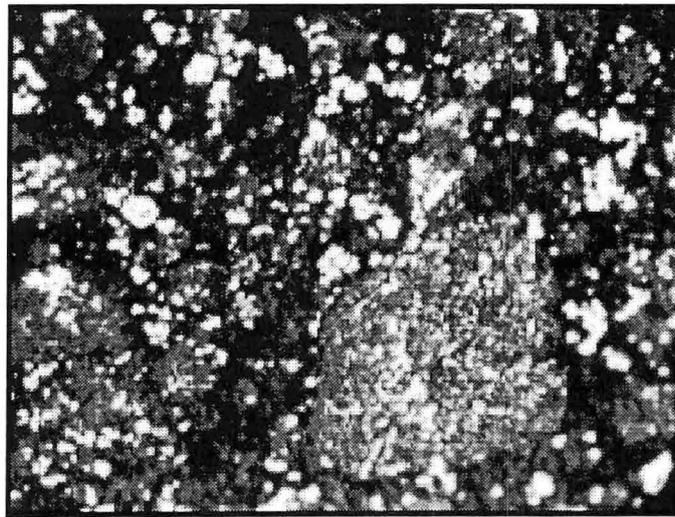
La dilatométrie des poudres obtenues par broyage réactif en milieu THF (P7, 1/20, 8h)(fig 3) présente un premier retrait entre 100°C et 800°C puis un second retrait beaucoup plus important qui commence à 1000°C. Le retrait total est de 12,5%. Pour les poudres broyées en milieu cyclohexane (P7, 1/20, 8h)(fig 4) le retrait n'intervient qu'entre 300°C et 800°C pour recommencer vers 1150°C. Pour ces deux poudres le premier retrait est beaucoup plus important que pour les poudres précédentes car celui-ci est dû, en plus du frittage des contacts fer-fer, à la fin de la réaction de réduction qui intervient entre les températures de 600 et de 700°C (cf chapitre 6). Cette réaction de réduction de l'hématite par l'aluminium entraîne une contraction linéaire ( $\Delta l$ ) de 10 %.

Ces différences de dilatation observées entre 20°C et 800°C entre les poudres broyées dans le THF et le cyclohexane peuvent être reliées à la fois à la taille des particules, aux propriétés de surface des poudres mais aussi à la fin de la réaction de réduction. Les analyses calorimétriques montrent bien que l'évolution du retrait est reliée à la réaction de réduction. Chaque changement de pente de la courbe de dilatation correspond bien à un changement dans la courbe de l'analyse calorimétrique.

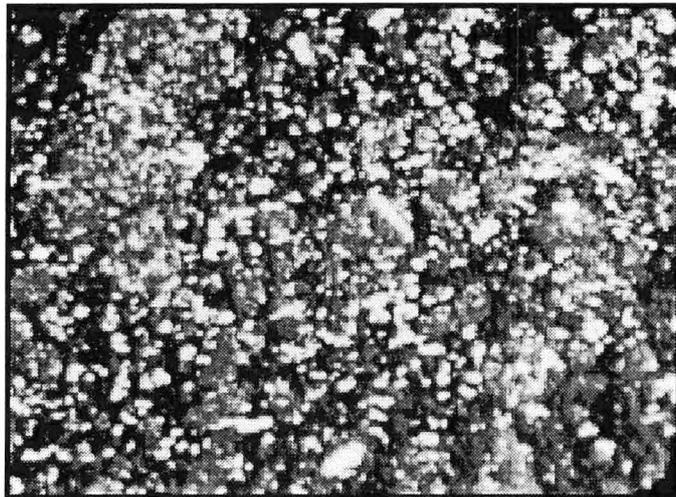
#### 7-2-b microstructures

Lors du frittage classique les poudres sont préalablement compactées sous une charge de 400 MPa avant d'être portées à 1100°C pendant 3h sous atmosphère d'argon. Nous nous intéresserons ici essentiellement à la nature des plages métalliques dans la céramique car il est bien entendu que la densification à basse température (1100°C) sans aide extérieure (pression) reste faible.

Les composites fer-alumine préparés par broyage réactif à sec (fig 5) présentent une microstructure composée de plages métalliques de tailles allant de 10  $\mu\text{m}$  à moins de 1  $\mu\text{m}$  et réparties

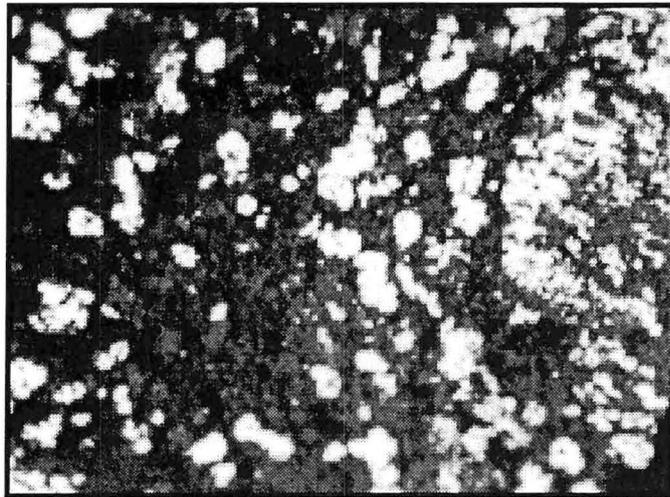


10  $\mu\text{m}$

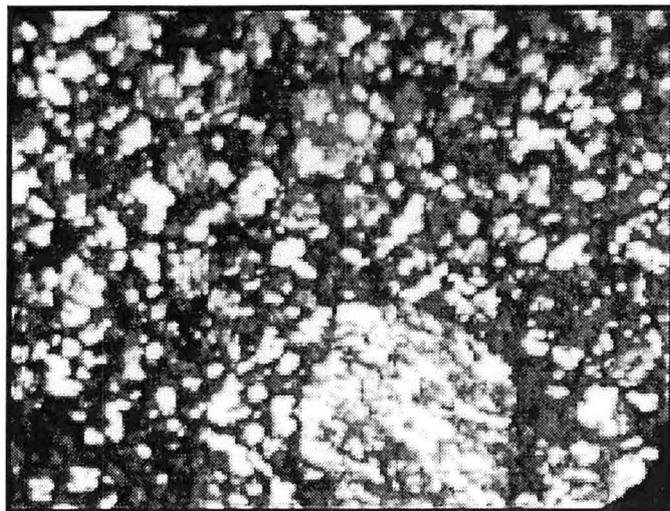


20  $\mu\text{m}$

fig 5 : composites alumine-fer consolidés (1100°C, 3h) à partir de poudres élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa). microscopie optique.



10  $\mu\text{m}$



20  $\mu\text{m}$

fig 6 : composite alumine-fer consolidé ( $1100^{\circ}\text{C}$ , 3h) à partir de poudres élaborées par broyage direct (P5, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa). microscopie optique.

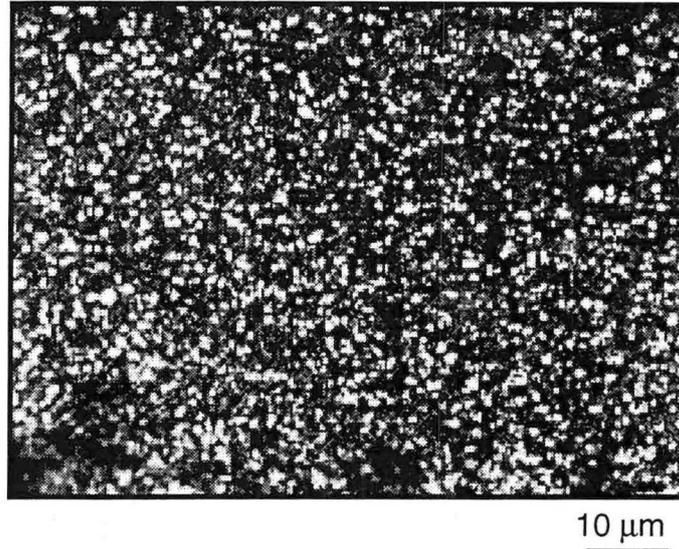


fig 7 : composite alumine-fer consolidé (1100°C, 3h) à partir de poudres élaborées par broyage réactif en solvant (THF, P7, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa). microscopie optique.

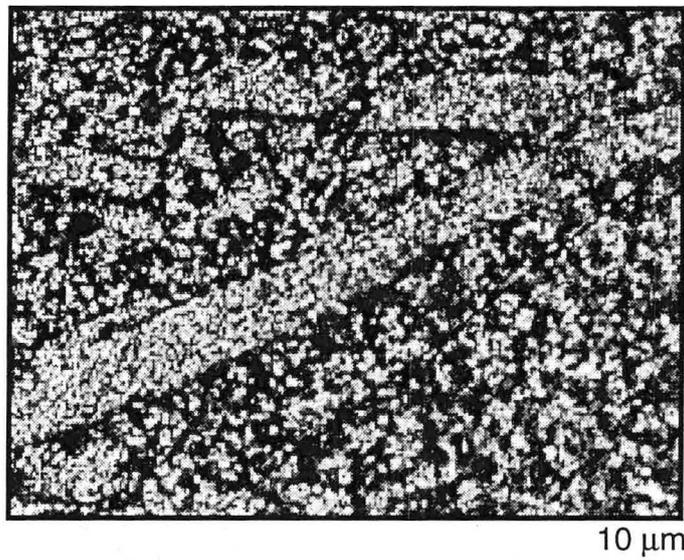
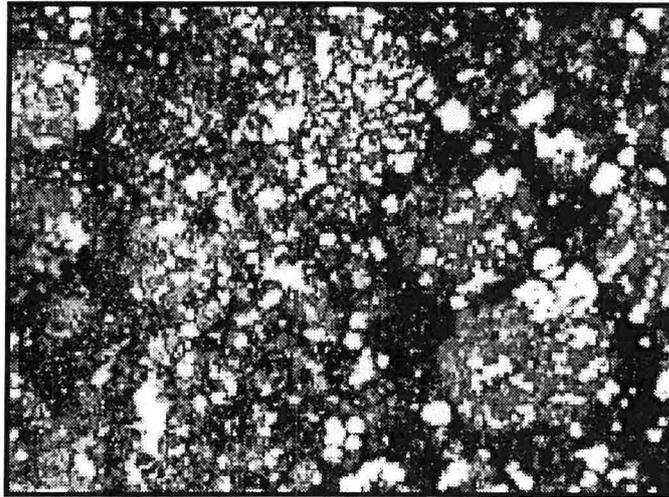
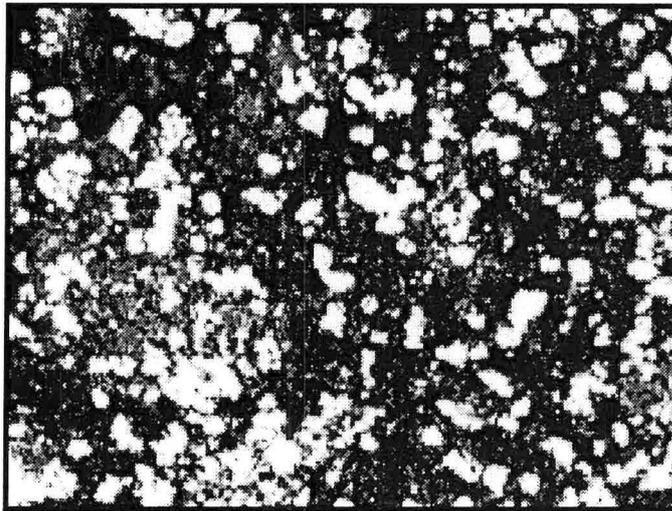


fig 8 : composite alumine-fer consolidé (1100°C, 3h) à partir de poudres élaborées par broyage réactif en solvant (cyclohexane, P7, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa). microscopie optique.



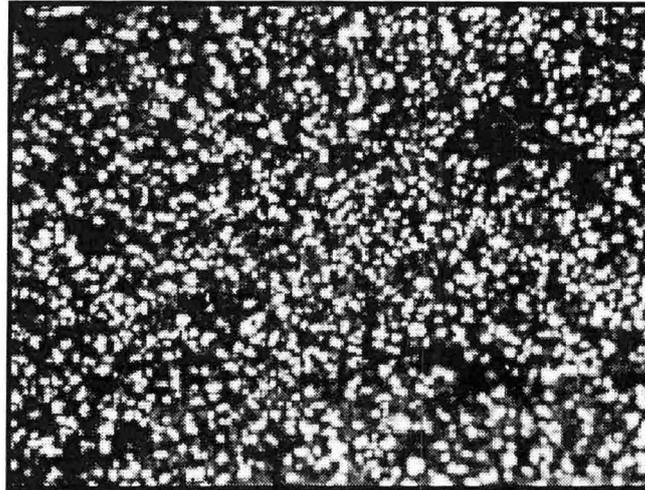
10 μm

fig 9 : composite alumine-fer consolidé (1300°C, 3h) à partir de poudres élaborées par broyage réactif ( P5, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa). microscopie optique.



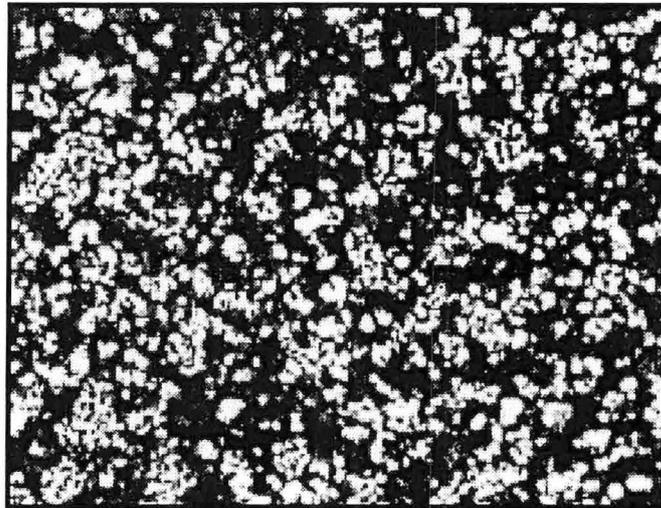
10 μm

fig 10 : composite alumine-fer consolidé (1300°C, 3h) à partir de poudres élaborées par broyage direct ( P5, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa). microscopie optique.



10 μm

fig 11 : composite alumine-fer consolidé (1300°C, 3h) à partir des poudres élaborées par broyage réactif en solvant ( THF, P7, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa). microscopie optique.



10 μm

fig 12 : composite alumine-fer consolidé (1300°C, 3h) à partir des poudres élaborées par broyage réactif en solvant ( cyclohexane, P7, 1/20, 8h) puis compactées (400 MPa). microscopie optique.

de manière hétérogène. La microstructure obtenue avec les poudres élaborées par broyage direct présente quant à elles des plages métalliques de taille très importante quelque fois supérieure à 10  $\mu\text{m}$  (fig 6).

Les composites consolidés à partir de poudres obtenues par broyage réactif en présence de liquide montrent une microstructure beaucoup plus régulière que celles qui sont obtenues avec les poudres provenant du broyage réactif à sec. Il y a moins de régions pauvres en phase métallique et de régions très riches en métal. La microstructure obtenue avec le broyage en THF (fig 7) présente des plages métalliques régulièrement dispersées au sein de l'alumine. Leurs tailles sont d'environ 1  $\mu\text{m}$  avec peu de dispersion dans la répartition de la taille.

Lorsque les poudres sont obtenues par broyage réactif dans le cyclohexane (fig 8) la microstructure présente des plages métalliques légèrement plus grandes que lors du broyage avec le THF. Cependant, la répartition de ces plages est nettement moins homogène. De plus, on observe des agglomérats de forme rectangulaire et de taille importante (20 à 100  $\mu\text{m}$ ).

L'importance du solvant est bien mise en évidence ici. Cela confirme les différences de la taille moyenne des poudres qui variait du simple au double entre le THF et le cyclohexane.

Si l'on augmente la température maximale du traitement thermique de 1100°C à 1300°C dans le but d'améliorer la densification, l'on n'augmente pas de manière catastrophique la taille maximale des plages métalliques. Cependant, la proportion des plus petites régions diminue (fig 9). On voit nettement sur la figure 9 que les régions métalliques ont coalescé et forment des ponts entre elles. Ces mêmes phénomènes sont observés pour les poudres élaborées par broyage direct (fig 10) ou par broyage réactif dans un liquide (fig 11,12).

### 7-3 FRITTAGE SOUS CHARGE

Une seconde série d'expériences de consolidation a été faite par recours au frittage sous charge (30 MPa). Le cycle thermique, effectué sous vide secondaire, est composé d'une montée à 10 K/min jusqu'à 1100°C suivi d'un palier d'une heure à cette température. La mise sous charge ne commençant qu'après 300°C pour permettre le dégazage des poudres. La consolidation réalisée avec l'aide d'une pression extérieure permet à température donnée, d'améliorer la densification par rapport au frittage conventionnel, ou d'abaisser la température de consolidation pour une même densification. trois types de poudres alumine-fer ont été traitées ainsi : celles élaborées par broyage réactif puis rebroyées en voie humide, celles obtenues par broyage réactif dans le THF puis celles obtenues par broyage direct (P7, 1/20, 8h).

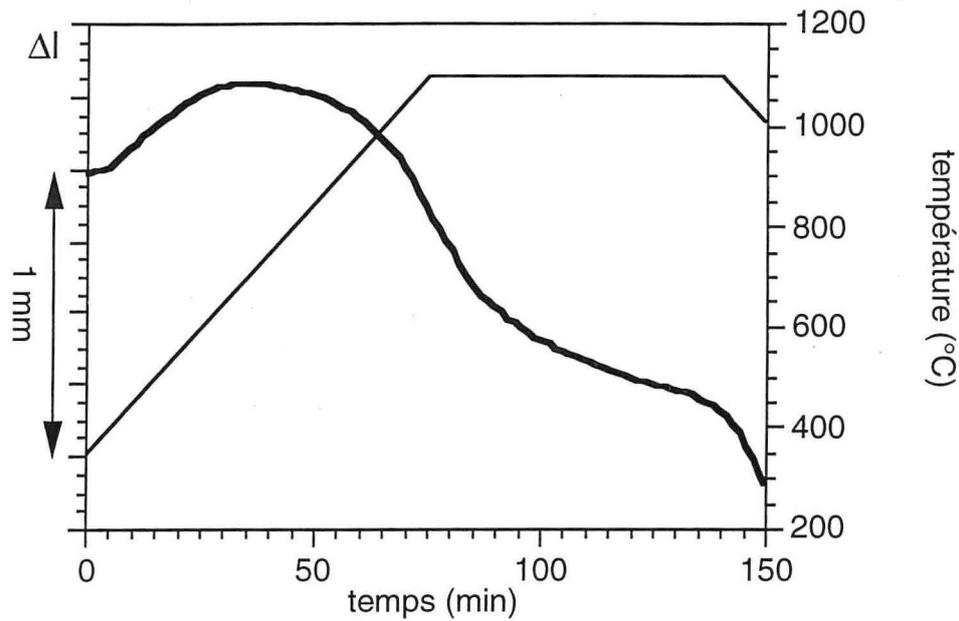


fig 13 : dilatométrie des poudres alumine-fer élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) au cours de la consolidation par pressage uniaxial sous 30 MPa jusqu'à 1100°C.

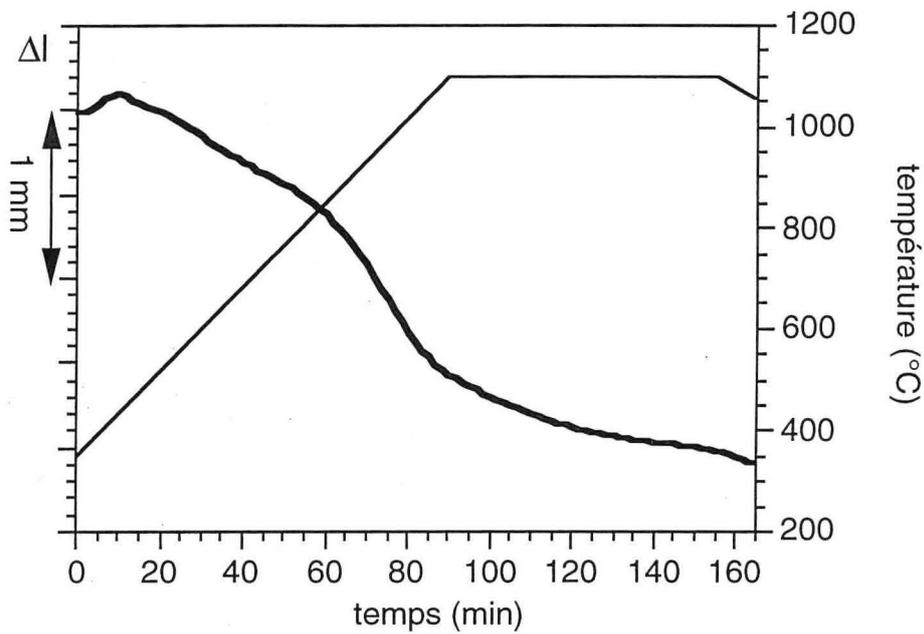


fig 14 : dilatométrie des poudres alumine-fer élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) puis broyées en solvant (Matter, 90 min., dibutylphtalate) au cours de la consolidation par pressage uniaxial sous 30 MPa jusqu'à 1100°C.

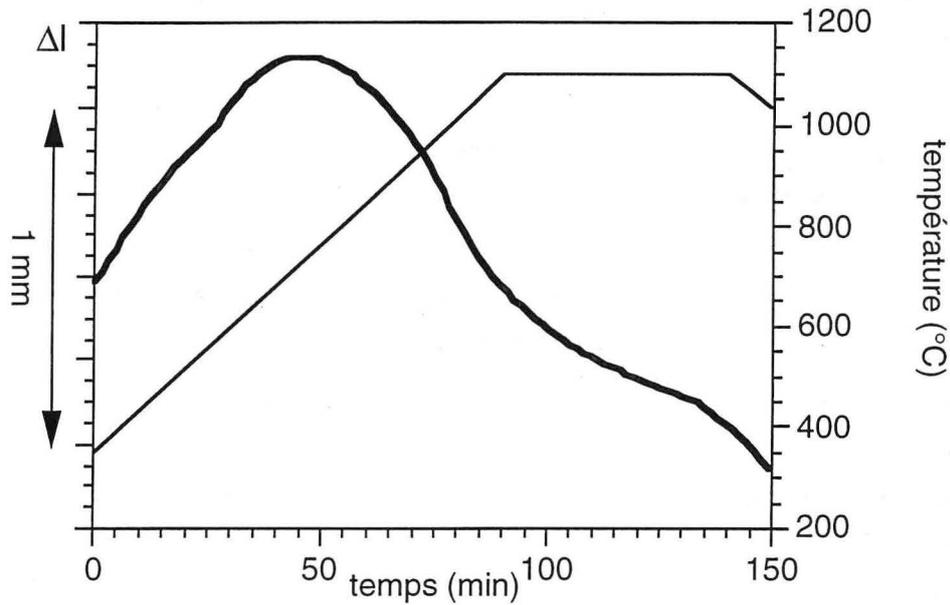


fig 15 : dilatométrie des poudres alumine-fer élaborées par broyage direct (P5, 1/20, 8h) au cours de la consolidation par pressage uniaxial sous 30 MPa jusqu'à 1100°C.

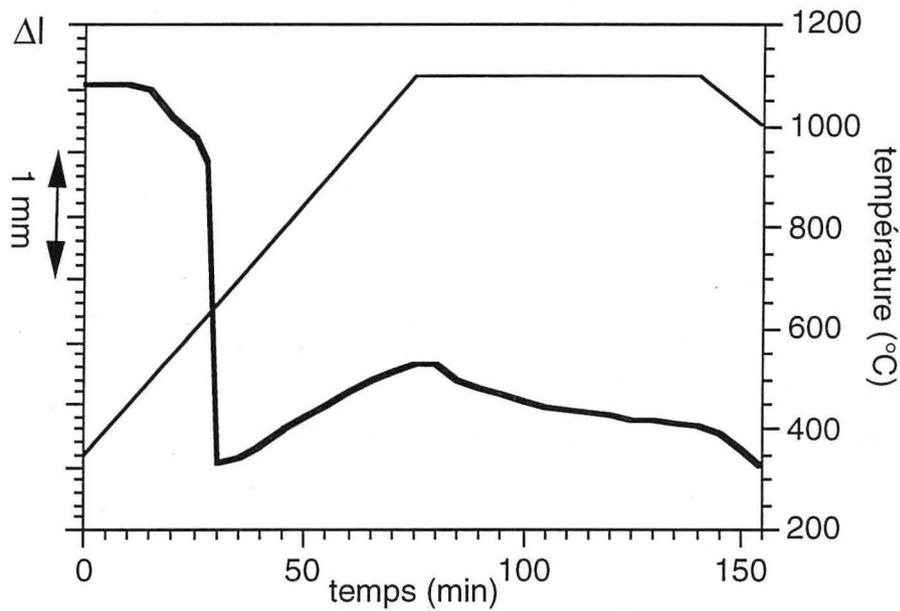


fig 16 : dilatométrie des poudres alumine-fer élaborées par broyage réactif en solvant (THF, P5, 1/20, 8h) au cours de la consolidation par pressage uniaxial sous 30 MPa jusqu'à 1100°C.

## 7-3-a dilatométrie

Le retrait lors du traitement thermique est suivi par le déplacement des pistons exerçant sur la matrice de frittage une pression fixe de 30 MPa.

Le retrait observé pour les poudres issues directement du broyeur planétaire ne présente plus la même allure que lors des essais de dilatométrie simple (fig 1,2), il n'y a plus d'interruption du retrait entre 800 et 1100°C grâce à l'effet de la mise sous charge (fig 13,14). Par contre, la température de début de retrait ne change pas.

Le retrait est identique lorsque les poudres composites sont élaborées par broyage direct de l'alumine et du fer (fig 15) ou lorsqu'elles sont synthétisées par broyage réactif (fig 13). Cela s'explique par le fait que les distributions de taille des particules sont semblables (cf chapitre 2).

Pour les poudres obtenues par broyage réactif en présence de THF, l'évolution du retrait est différente de celle observée en dilatométrie simple. En effet, (fig 16) lors du frittage sous charge le retrait du à la fin de la réaction d'oxydo-réduction entre l'hématite et l'aluminium est nettement plus important que lors du frittage sans charge. Lorsque la réaction se termine et sous l'effet de la charge un retrait important intervient à la température de 600°C. Cette température correspond bien à celle du début du pic de réaction observé par calorimétrie (fig 3).

## 7-3-b microstructure

Avant de présenter les microstructures obtenues, il nous apparaît utile de rappeler que l'on peut distinguer deux grandes familles de microstructures pour ce type de composites céramique-métal. Ces microstructures différentes sont à associer à des propriétés donc à des applications différentes. Ces composites à base d'alumine peuvent être envisagés pour des pièces d'usure-frottement, de structure ou d'isolation aux températures basses et intermédiaires (<1200°C)[29]. La première famille s'apparente à la famille des dispersoïdes ou les plages métalliques de forme sphérique sont distribuées au sein d'une matrice céramique. La seconde, se caractérise par un réseau métallique qui lie les grains de céramique. Dans cette famille, on trouve les composites WC-Co.

Quelle que soit la microstructure envisagée, le composite doit d'abord être le plus dense possible avec des grains d'alumine et de fer de petites tailles ( $d < 100$  nm). La répartition des plages métalliques au sein de l'alumine doit être homogène.

Toutes les microstructures que nous allons présenter sont, du point de vue de la taille des plages métalliques et céramiques, microniques avec des grains composant ces plages de taille nanométrique (<100 nm). L'on peut décrire alors ces structures comme un assemblage micronique de grains nanométriques.

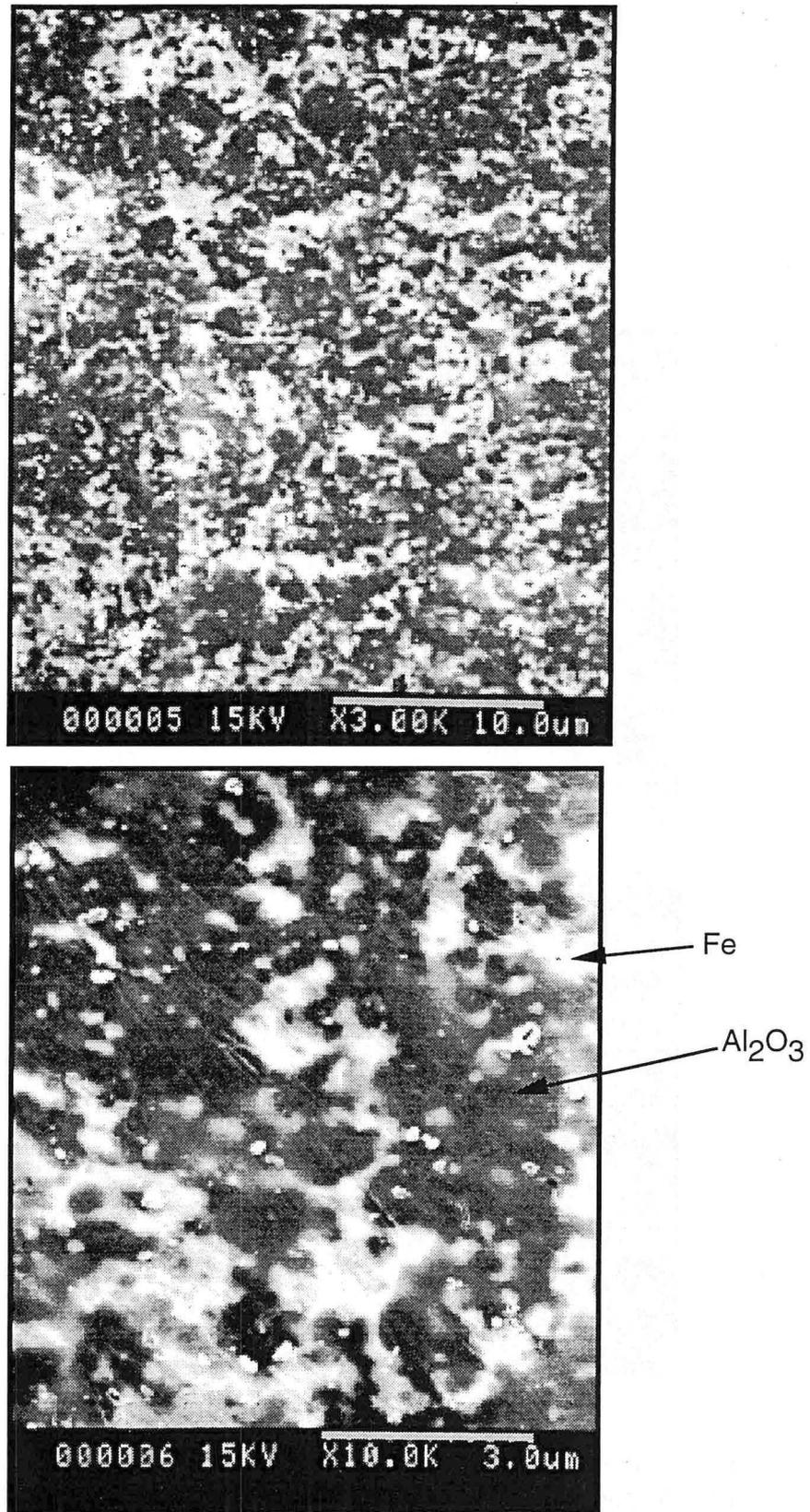


fig 17 : composite alumine-fer consolidé par pressage isostatique à chaud (1050°C, 105 MPa) à partir de poudres élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h). MEB-SE

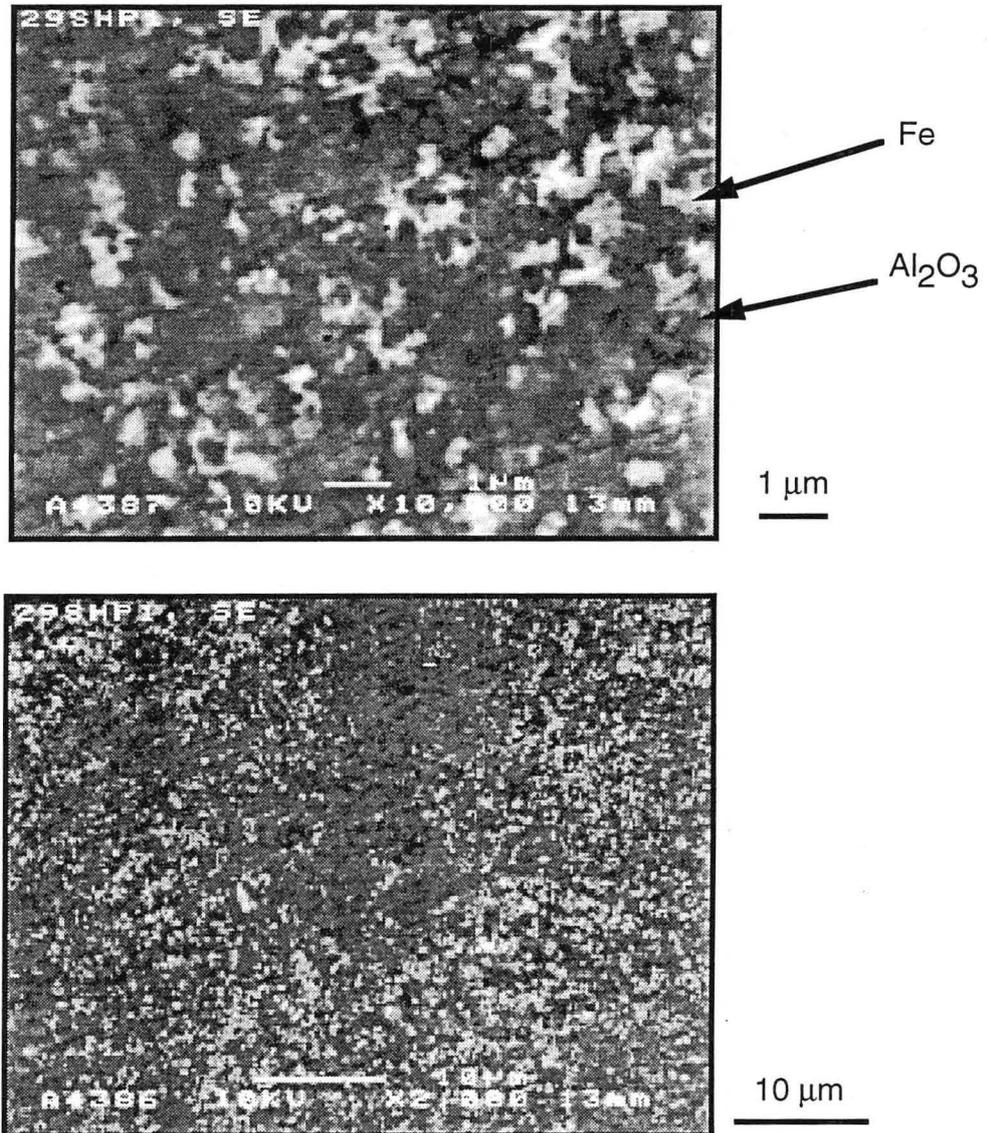


fig 18 : composite alumine-fer consolidé par pressage uniaxial (1100°C, 30 MPa) à partir de poudres élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) et attrition en solvant (Matter, 90 min., dibutylphtalate). MEB-SE

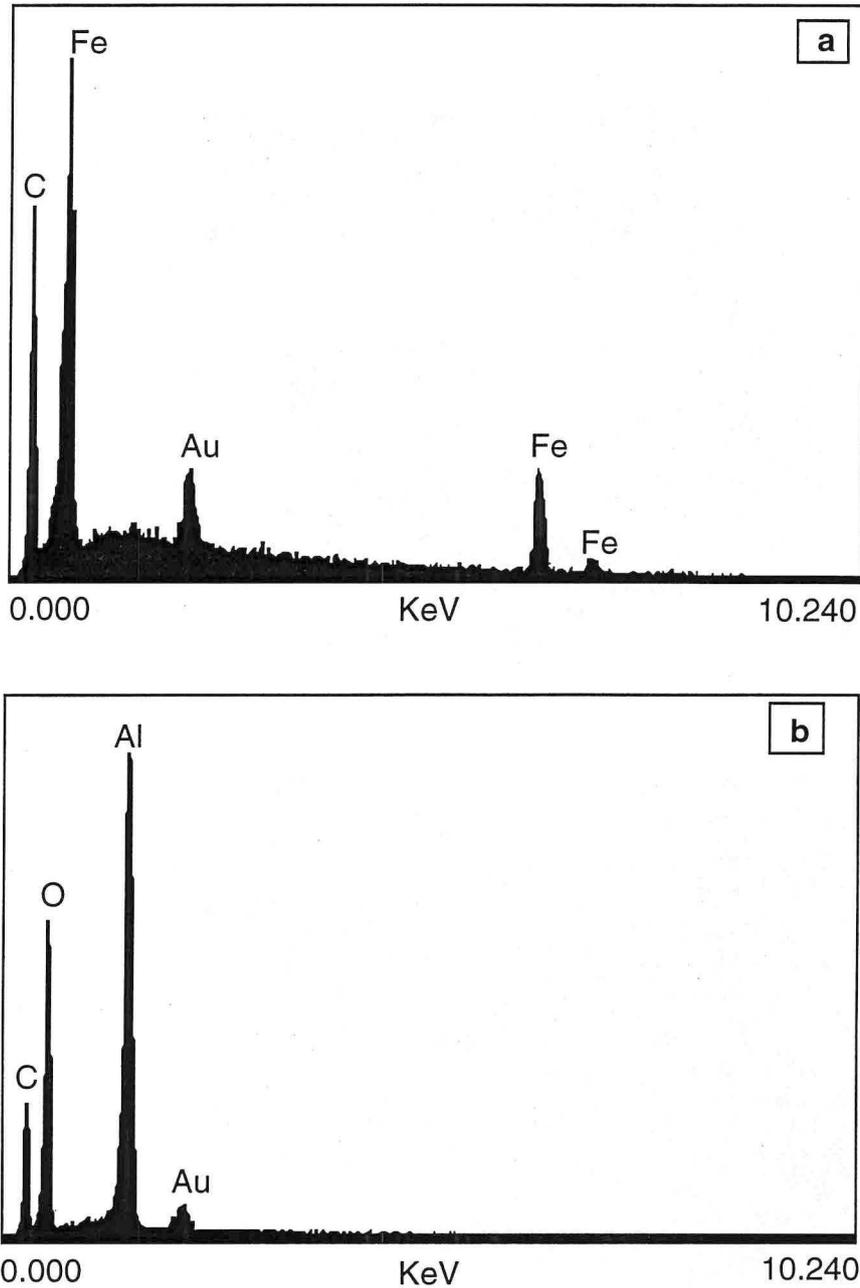


fig 19 : analyse par dispersion d'énergie (EDAX) de la phase métallique (a) et de l'alumine (b) du composite alumine-fer obtenu par pressage à chaud (1100°C, 30 MPa) de poudres élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) et rebroyées en milieu humide (Matter, 90 min., dibutylphtalate)

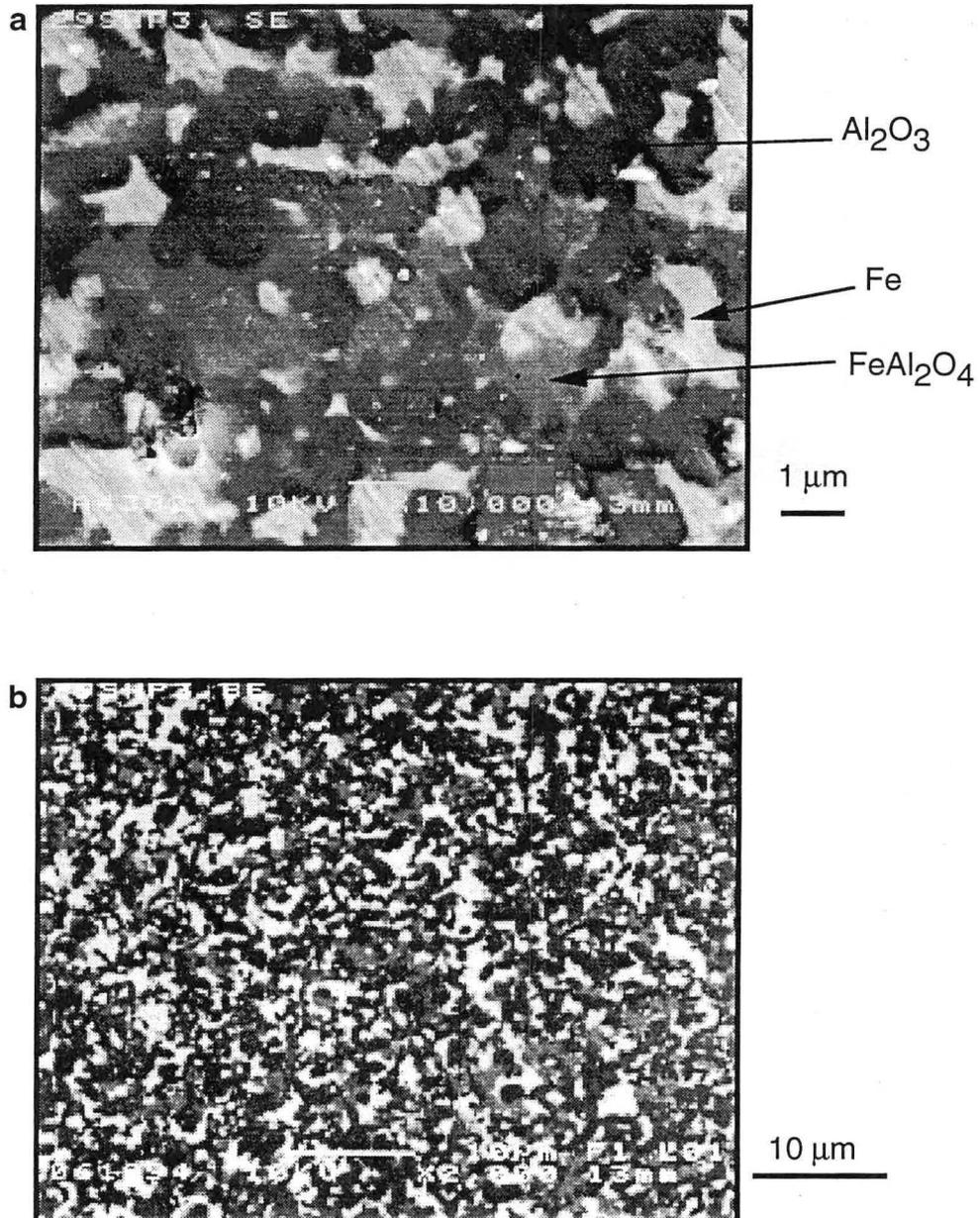


fig 20 : composite alumine-fer consolidé par pressage uniaxial (1300°C, 30 MPa) à partir de poudres élaborées par broyage réactif (P5, 1/20, 8h) et attrition en solvant (Matter, 90 min., dibutylphthalate). MEB (a) SE (b) BSE

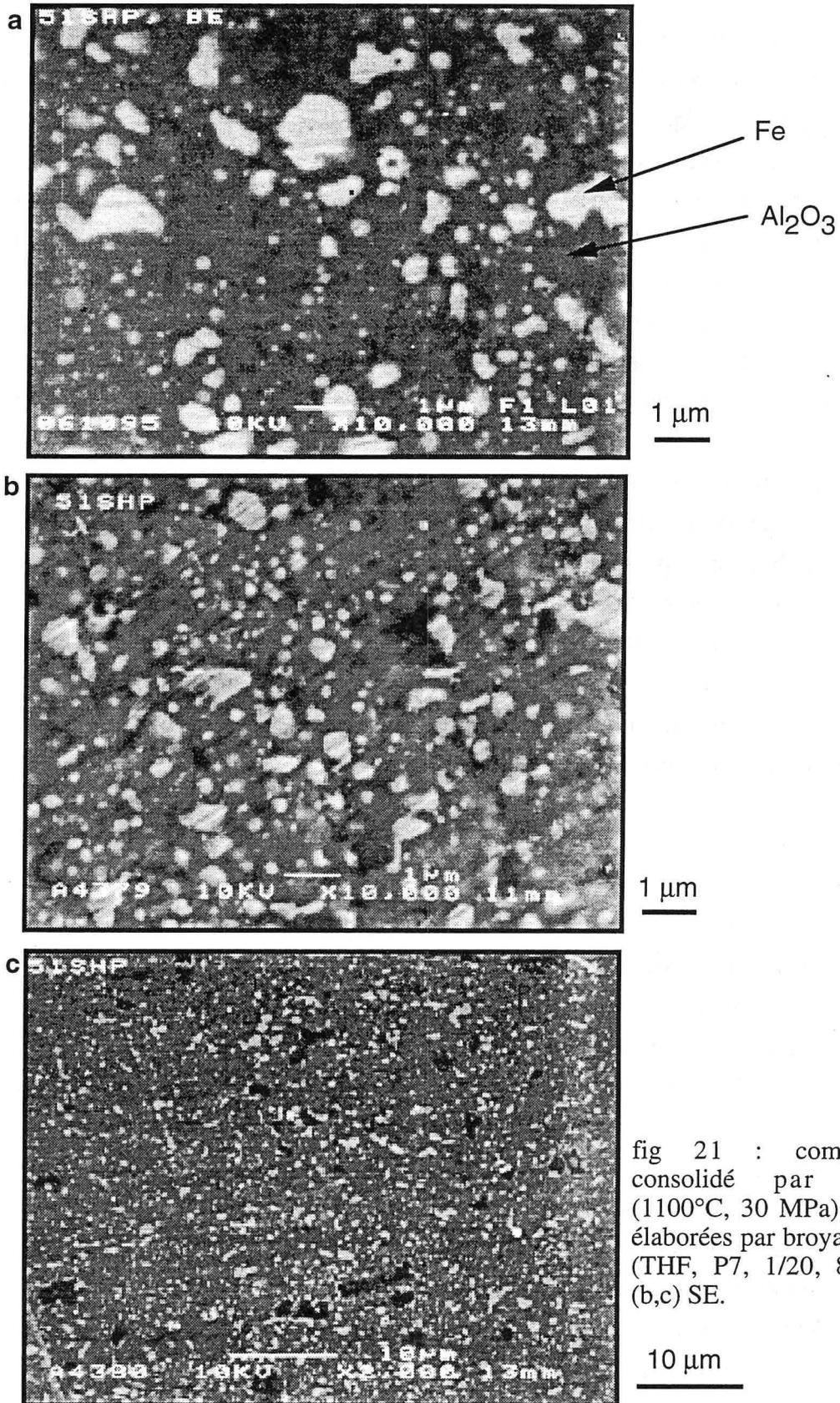


fig 21 : composite alumine-fer consolidé par pressage uniaxial (1100°C, 30 MPa) à partir de poudres élaborées par broyage réactif en solvant (THF, P7, 1/20, 8h). MEB (a) BSE (b,c) SE.

Si le compactage isostatique permet d'obtenir un matériau dense à basse température à partir des poudres élaborées simplement par broyage réactif à sec (fig 17)[20] l'on remarque que la phase métallique tend à former un réseau continu ou ramifié.

Lorsque l'on fait un traitement d'attrition en voie humide sur ces même poudres la microstructure obtenue après consolidation est alors différente. Les plages de fer sont plus petites et distribuées au sein de la céramique (fig 18). La phase métallique ne forme plus un réseau continu à l'échelle du matériau. Cependant, les plages métalliques sont localement reliées entre elles. L'analyse élémentaire des deux phases montre (fig 19) que la céramique ne contient pas de fer et qu'il n'y a pas d'aluminium dissous dans le fer. Il faut noter qu'il existe quelques régions moins denses en plages métalliques. Cependant, le pressage uniaxial à 1100°C ne conduit pas à un matériau bien dense puisque l'on observe encore un nombre important de pores. Lorsque la température de consolidation est portée à 1300°C (fig 20), par contre, la taille des plages métalliques est plus importante (de 1 à 2  $\mu\text{m}$  en moyenne) et celles-ci tendent à former des ponts entre elles.

Les matériaux obtenus à partir des poudres élaborées par broyage réactif dans le solvant THF présentent une microstructure différente de celle des matériaux précédents. Ici les plages métalliques sont sous la forme de domaines sphéroïdaux et non plus sous forme de réseaux (fig 21). La taille des domaines est d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  pour la majeure partie des plages métalliques bien que l'on observe quelques plages avec une taille voisine de 1  $\mu\text{m}$ . La répartition de ces plages au sein de l'alumine est régulière. Cependant, il existe des pores de taille importante (de 1 à 5  $\mu\text{m}$ ). Ces pores apparaissent localisés préférentiellement le long des gradients de densité provenant du compactage (perpendiculairement à l'axe de chargement).

#### 7-4 CONCLUSION

Ce chapitre a présenté le comportement au frittage des poudres composites alumine-fer élaborées par mécanosynthèse. Nous avons montré qu'il est possible de consolider les poudres tout en gardant une taille de grains inférieure à 100 nm. Nous avons présenté les différentes microstructures que l'on peut obtenir suivant la méthode de synthèse choisie. Ainsi, le broyage réactif conduit plutôt à une répartition du fer au sein de l'alumine selon une structure connectée, tandis que pour le broyage semi-réactif en présence de liquide (THF) les régions métalliques sont sphéroïdales et isolées les unes des autres. Cependant, ces matériaux ne présentent pas une microstructure optimale. Ils comportent une porosité résiduelle significative et la microstructure reste trop grossière. Il serait utile de désagglomérer et disperser les poudres pour espérer avoir une meilleure densification. Cependant, les résultats obtenus sont importants car, à ce jour, il n'existe que peu de littérature concernant des nanomatériaux massifs.

En l'état actuel de ce travail, il est encore prématuré d'étudier de manière systématique les propriétés des échantillons que nous avons élaborés. En effet, leur microstructure est encore imparfaite et les propriétés que l'on obtiendrait ne seraient pas suffisamment représentatives du

potentiel de ces matériaux. Cependant, une indication peut être apportée par certains essais préliminaires [20].

Ainsi, des composites massif alumine-fer consolidés ont été préparés par compaction isostatique à chaud (1050°C, 200 MPa) à partir de poudres élaborées par mécanosynthèse [30]. La fraction finale de céramique est ajustée à 75% volumique grâce à une addition d'alumine dans le mélange initial d'aluminium et d'hématite. Ces matériaux présentent une ténacité ( $K_{1c}$ ) de 9,3 MPa.m<sup>1/2</sup>, une dureté Rockwell de 86 HRA et une dureté Vickers de 1295 HV. Il faut cependant noter que la ténacité a été calculée à partir des empreintes Vickers et non pas mesurée directement. A titre de comparaison les valeurs typiques obtenues avec des composites WC<sub>90</sub>-Co<sub>10</sub> sont de :  $K_{1c} = 10$  MPa.m<sup>1/2</sup> [31] et  $H_v = 1250$  [32].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F.V.LENEL, Mechanical fundamentals of consolidation, Metal Handbook **7** (1984) 296-307
- [2] P.J.JAMES, Isostatic pressing technology, Metals and Materials octobre (1992) 541-46
- [3] G.CIZERON, Métallurgie des poudres, La Revue de Métallurgie CIT **5** (1994) 683-92
- [4] F.X.ZIMMERMAN, C.W.SMITH, Sinter/HIP equipment for the powder metal process, World Ceramics **2** (1985) 66-71
- [5] J.R.GROZA, Non conventional pressure assisted powder consolidation methods, JMEPEG **2** (1993) 283-90
- [6] C.H.HSUEH, A.G.EVANS, R.L.COBLE, Microstructure development during final/intermediate stage sintering I-pore grain boundary separation, Acta Met. **30** (1982) 1269-79
- [7] M.A.SPEARS, A.G.EVANS, Microstructural development during final/intermediate stage sintering II grain and pore coarsening, Acta Met. **30** (1982) 1281-89
- [8] R.A.WALKER, Mechanism of material transport during sintering, J. Am. Ceram. Soc. **38** (1955) 187-97
- [9] F.THUMMLER, W.THOMMAS, The sintering process, Metallurgical Reviews **115** (1967) 69-108
- [10] ASM COMMITTEE, Physical fundamentals of consolidation, Metal Handbook **7** (1984) 308-321
- [11] H.HAHN, J.LOGIAS, R.S.AVERBACK, Sintering characteristics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, J. Mat. Res. **5** (1990) 609-14
- [12] R.S.AVERBACK, H.J.HOFLER, H.HAHN, J.C.LOGAS, Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics, Nanostructured Materials **1** (1992) 173-78
- [13] D.L.BOURRELL, W.A.KAYSSER, Nanocrystalline iron sintering behavior and microstructural development, Metall. and Mat. Trans. A **25A** (1994) 677-85
- [14] Y.SAKKA, T.UCHIKOSHI, S.OHNO, Sintering characteristics of iron ultrafine powders, Solid State Phenomena **25&26** (1992) 179-86
- [15] Y.SAKKA, Effects of heating on the densification structure and magnetic properties of Fe-Co alloy ultrafine powder, J. Mat. Sci. Lett. **10** (1991) 987-91

- [16] J.BIGOT, Preparation and properties of nanocrystalline powders obtained by cryogenic melting, *Ann. Chim. Fr.* **18** (1993) 369-78
- [17] J.XING-XIANG, H.DONG-SHEN, W.LUQIAN, Sintering characteristics of microfine zirconia powder, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 121-24
- [18] D.G.MORRIS, M.A.MORRIS, Microstructural changes during consolidation a comparison of rapidly solidified and mechanically alloyed materials (1988) 143-55
- [19] K.MINO, H.YOSIZAWA, Y.SAITOH, Mechanism of enhanced consolidation of Nb<sub>3</sub>Al powders by ball milling, *Scripta Met.* **28** (1993) 809-14
- [20] P.MATTEAZZI, M.D.ALCALA, D.BASSET, D.OSSO, G.LE CAER, S. BEGIN-COLIN, A.MOCELLIN, Alumina-based nanocermetts obtained by reactive milling and hot isostatic pressing, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Paris 6-9 juin 1994 sous presse
- [21] C.CHAUSSE, thèse Limoges (1995)
- [22] K.WOLSKI, thèse St Etienne (1995)
- [23] M.GRARDEL, thèse Grenoble (1994)
- [24] M.A.OCCHIONERO, S.L.MARALLO, A.E.KARAS, B.E.NOVICH, Influence of surface area and particle size distribution on sintering and microstructure development, *Sintering of Advanced Ceramics* (1988) 357-71
- [25] K.ITATANI, A.ITOH, F.S.HOWELL, A.KISHIOKA, M.KINOSHITA, densification and microstructure development during the sintering of submicrometer magnesium oxide particles prepared by a vapour-phase oxidation process, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 719-28
- [26] M.SUGAWARA, I.FURUSATO, K.HIRAGUSHI, Effect of attrition milling on the sintering behavior of electrofused MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, *Ceram. Bull.* **69** (1990) 1177-82
- [27] M.UCHIC, H.J.HOFLER, W.J.FLICK, P.KURATH, R.S.AVERBACK Sinter-forging of nanophase TiO<sub>2</sub>, *Scripta Met.* **26** (1992) 791-96
- [28] F.V.LENEL, Mechanical fundamentals of consolidation, *Metal Handbook* **7** (1984) 296-307
- [29] Y.JORAND, Elaboration et caractérisation de composites dispersoïdes ternaires base alumine-zircone à vocation thermomécanique, thèse, INSA lyon (1991)
- [30] D.BASSET, P.MATTEAZZI, F.MIANI, *Sci. Eng.* **A168** (1993) 149
- [31] F.OSTERSTOCK, J.L.CHERMANT, Some aspects of the fracture of WC-Co composites, *Science of hard materials*, Ed. by R.K.VISWANADHAM, D.J.ROWCLIFFE, J.GURLAND, Plenum Press (1983) 615-27
- [32] E.A.ALDMOND, Deformation characteristics and mechanical properties of hard metals, *Science of hard materials*, Ed. by R.K.VISWANADHAM, D.J.ROWCLIFFE, J.GURLAND, Plenum Press (1983) 517-61





## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons étudié l'élaboration de matériaux composites alumine-métal par mécanosynthèse. Cette technique consiste en un broyage à haute énergie d'un mélange de poudres d'aluminium et d'oxydes métalliques qui permet d'obtenir, comme produit de la réduction des oxydes métalliques par l'aluminium, des poudres composites alumine-métal. De plus, ce broyage intensif permet d'obtenir des particules à grains nanométriques. Le travail est divisé en deux grandes parties, l'une consacrée à la synthèse des poudres composites et la seconde à l'évolution de ces systèmes broyés lors de leur mise en oeuvre au cours de traitements thermiques et lors de leur consolidation.

Dans la première partie, nous avons particulièrement porté notre attention sur les mécanismes réactionnels intervenant au cours du broyage, pour les mélanges d'oxydes métalliques suivants :

- hématite
- oxyde de chrome
- hématite + oxyde de chrome
- hématite + oxyde de nickel
- hématite + oxyde de nickel + oxyde de chrome

Pour tous ces systèmes nous avons montré la formation transitoire d'oxydes mixtes. De plus, dans le cas de systèmes alumine-alliage nous avons montré l'intérêt du broyage réactif par rapport au broyage direct puisque par cette dernière méthode il est difficile d'obtenir un alliage ayant la composition visée. Cependant, ces alliages présentent des hétérogénéités de composition chimique. Dans tous les systèmes étudiés, les poudres élaborées présentent une structure composite homogène à l'échelle du

micron et une taille de grain comprise entre 20 et 10 nanomètres. La taille des particules est quant à elle comprise entre 0,1 et 200  $\mu\text{m}$ .

Plus particulièrement, pour les alliages fer-nickel et fer-chrome-nickel la phase métallique synthétisée avec l'alumine présente toujours deux variétés allotropiques  $\alpha$  et  $\gamma$ . Ces deux phases coexistent dans des proportions qui dépendent de la composition de l'alliage visée.

Pour le système alumine-fer, nous avons étudié les effets d'une addition d'alumine de manière à ajuster la fraction finale de céramique.

Pour conclure cette première partie, nous avons présenté un modèle mécano-chimique du broyage réactif qui nous permet d'expliquer les différences observées dans l'étude des mécanismes réactionnels des différents systèmes ainsi que des changements dans la réaction d'échange obtenus lors de courts broyages suivis d'un traitement thermique.

La seconde partie débute avec l'étude du broyage réactif d'un mélange d'aluminium et d'hématite en milieu liquide avec deux types de fluides l'un non polaire, le cyclohexane, et l'autre polaire, le tétrahydrofuranne. Si nous n'avons pas pu mettre en évidence dans ce travail de différence dans le chemin réactionnel de la réaction d'échange, nous avons par contre, montré que la structure finale du matériau consolidé dépend fortement de la nature des liquides. Dans le cas d'un fluide polaire, la structure est composée d'une dispersion de domaines métalliques sphéroïdaux d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  au sein de la céramique. Lorsque le liquide n'est pas polaire, la phase métallique se présente sous la forme d'un réseau au sein de l'alumine.

D'autre part, nous avons étudié l'effet d'un traitement d'attrition en milieu liquide des poudres composites élaborées par broyage réactif à sec. Ce second traitement a été réalisé dans le dibutylphtalate et permet de réduire de manière significative à la fois la taille moyenne des particules et la dispersion en taille.

Nous avons présenté l'évolution des poudres composites lors d'un traitement thermique. Ainsi, nous avons étudié l'évolution de la taille des grains en fonction de la température et montré qu'une taille nanométrique ( $< 100 \text{ nm}$ ) existe jusqu'à la température de 1100°C. Au delà de cette température la croissance des grains est très rapide. Par ailleurs, la composition chimique des alliages élaborés se modifie lors des traitements thermiques. Il y a alors homogénéisation de la composition chimique. De plus, lorsqu'il y a coexistence des phases cristallines  $\alpha$  et  $\gamma$ , leurs fractions respectives sont modifiées. Ainsi, il est possible d'élaborer un composite alumine-alliage- $\gamma$  après recuit de poudres composites alumine-alliage- $(\alpha+\gamma)$ .

Nous avons aussi présenté l'influence de courts broyages sur le déroulement thermique de la réaction d'échange. Dans le cas du système alumine-chrome, il est possible, après une durée de broyage appropriée, de modifier le chemin réactionnel et d'obtenir non plus une réaction entre l'aluminium liquide et l'oxyde de chrome mais une réaction à l'état solide à basse température (environ 600°C).

D'autre part, nous avons présenté la microstructure résultant de la consolidation des poudres alumine-fer élaborées par broyage réactif à sec et en milieu liquide selon les méthodes présentées dans les chapitres précédents.







## **ANNEXES**

**Annexe I** : techniques expérimentales

**Annexe II** : calcul de la taille moyenne des cristallites à partir de la diffraction X

**Annexe III** : spectrométrie Mössbauer

**Annexe IV** : diagrammes de phases

**Annexe V** : congrès et publications



## Annexe I : techniques expérimentales

### AI-1 Matériaux utilisés

Les matériaux solides utilisés ont toujours été sous forme de poudres. Le tableau 1 regroupe leurs caractéristiques données par les fournisseurs.

Tableau 1 : spécifications des poudres utilisées.

matériau	pureté	taille moyenne ( $\mu\text{m}$ )	provenance	référence
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<99	0,5	Martinswerck	HRA-5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,0	0,5	Riedel de haen	12 233
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,0	0,6	Riedel de haen	31 234
NiO	99	1	Labosi	N 435
Al	99,5	1,3	Ecka	AS 011
Fe	99,9	<40	Cerac	I-1021
Cr	99,2	100	Cerac	C-1219

### AI-2 Broyage

#### AI-2-a broyeur planétaire

Deux broyeurs FRITSCH P7 et P5 ont été utilisés pour le broyage à sec ou en présence de solvants (THF ou cyclohexane). Ces deux broyeurs fonctionnent sur le même principe (fig 1). Le plateau du broyeur est animé d'un mouvement de rotation tandis que les jarres sont elles aussi animées d'un mouvement de rotation en sens inverse. La vitesse de rotation du plateau et des jarres est de 640 t/min pour le broyeur P7 et de 360 t/min pour le P5.

La seule différence entre les deux broyeurs réside dans leurs capacités, le broyeur P7 est muni de deux jarres d'un volume de 45 ml chacune tandis que le broyeur P5 est muni de 4 jarres d'un volume de 66 ml (fig 2). Le broyeur P5 est muni d'éléments de broyage en acier au chrome tandis que le broyeur P7 est muni d'éléments soit en acier au chrome, en carbure de tungstène, en zircone ou en alumine. Les ajouts éventuels de liquide sont fait de manière à remplir la jarre de broyage au deux tiers.

#### AI-2-b attriteur

Le broyage en voie humide est réalisé dans un attriteur MATTER RSK LAB 5-15 à chambre annulaire muni d'un système de refroidissement par eau (fig 3). Les éléments de la chambre de broyage sont en zircone yttrifiée pour le stator et en polyuréthane pour le rotor. La chambre est

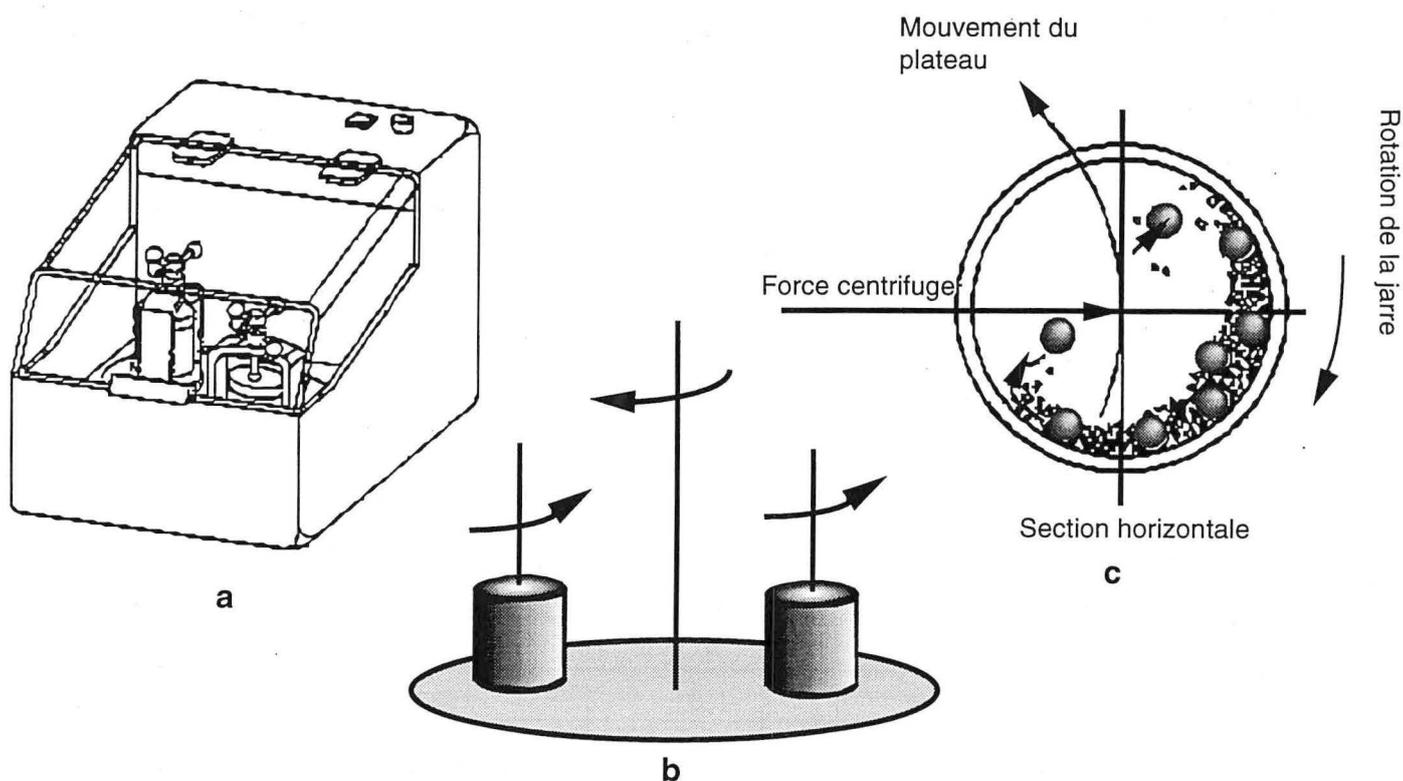


fig 1 : (a) broyeur planétaire P7 (b) mouvement du plateau et des jarres (c) mouvement des billes dans la jarre

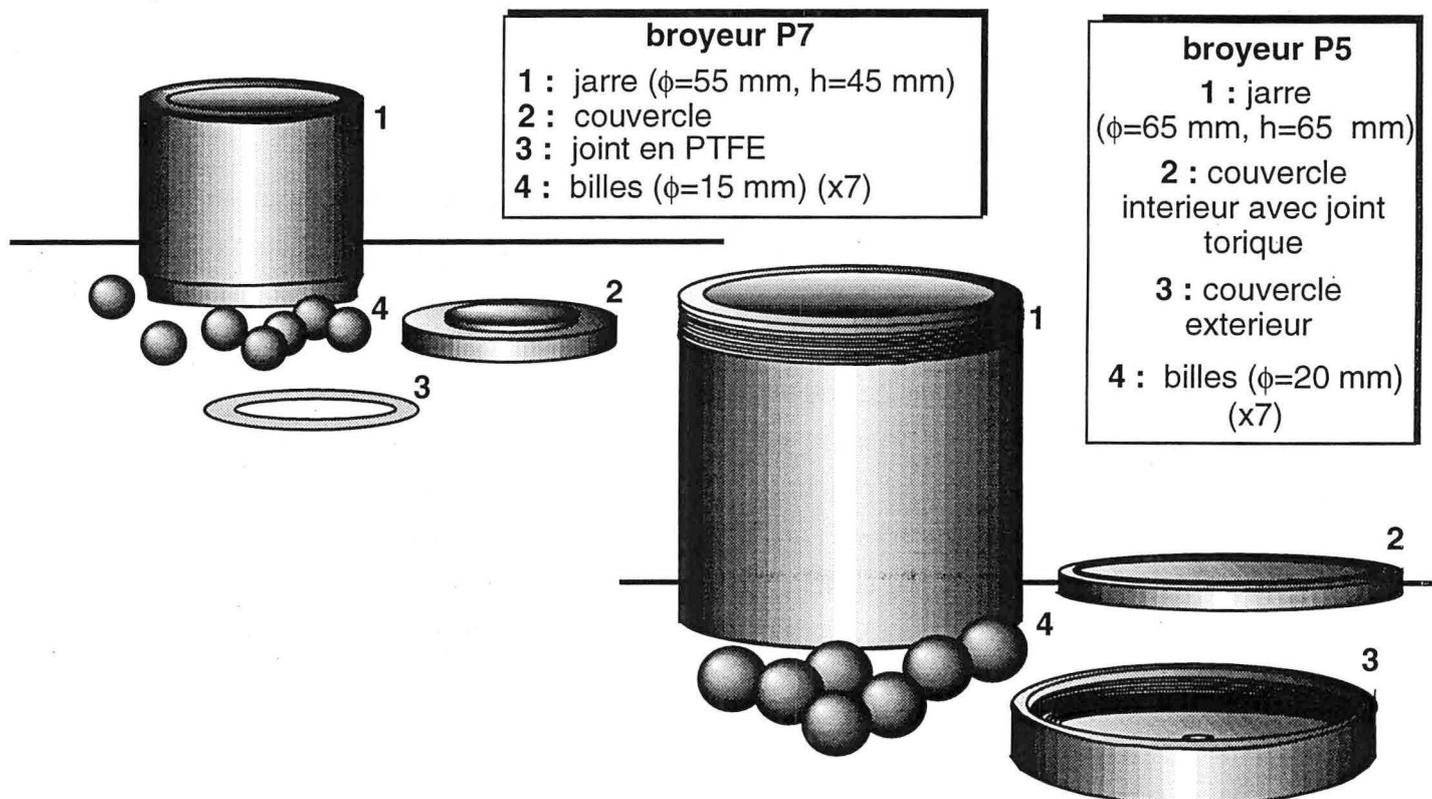


fig 2 : jarres et billes utilisées pour les différents broyeurs planétaire P7 et P5

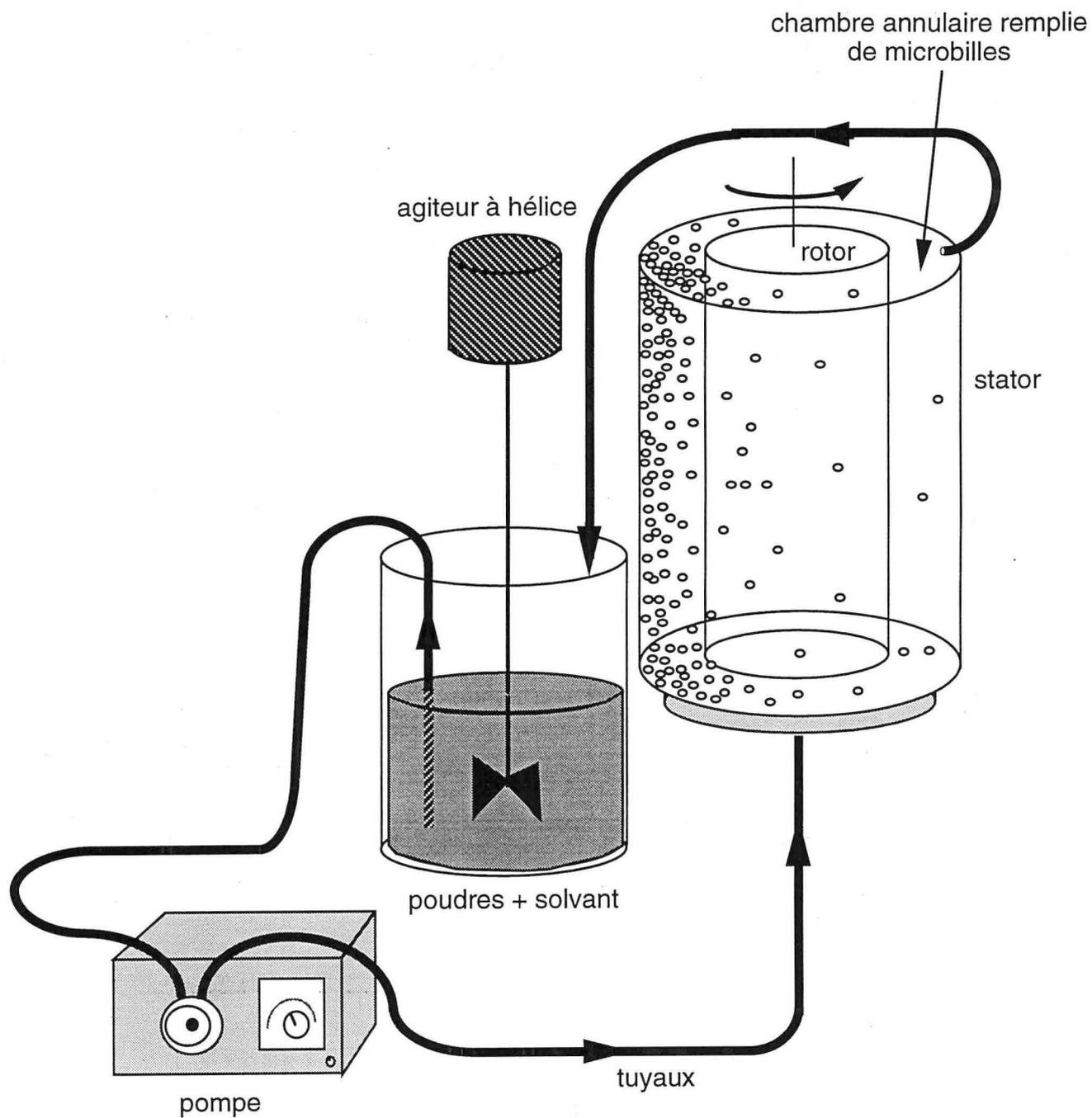


fig 3 : schéma de principe de l'attriteur à chambre annulaire.

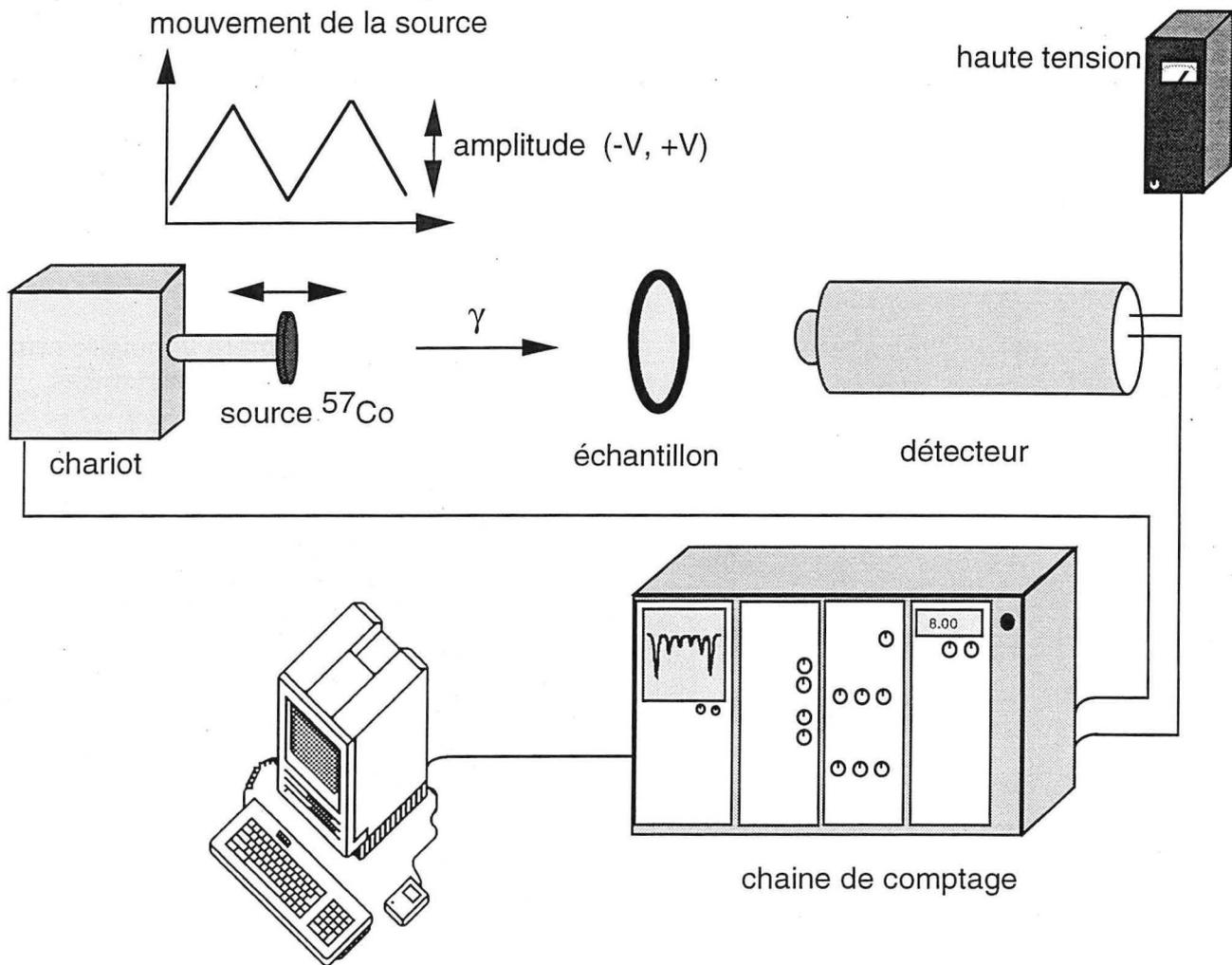


fig 4 : montage expérimental de spectrométrie Mössbauer

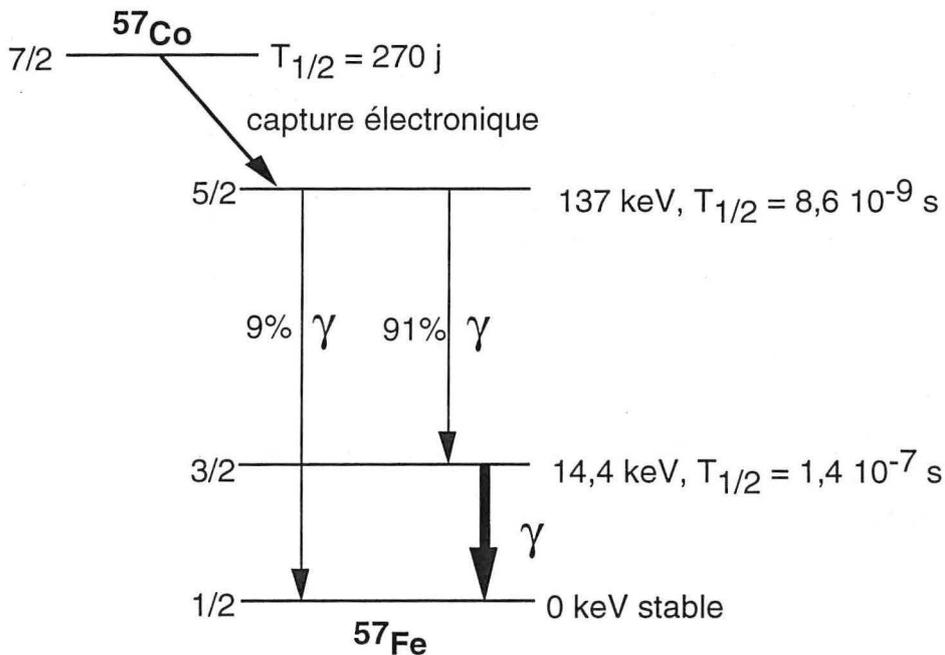


fig 5 : source Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtenue à partir de  $^{57}\text{Co}$  par capture électronique K.

à 90% en volume de microbilles en zircone yttrée (Y-TZP) d'un diamètre de 0,84 mm. L'alimentation du broyeur se fait à l'aide d'une pompe péristaltique. Le broyeur est alimenté avec un mélange d'environ 50 g de poudres et 200-300 ml de solvant. La vitesse de rotation du rotor est de 6000 tr/min et le débit de la pompe de 4 l/h.

### AI-3 Diffraction des rayons-X

#### AI-3-a diffraction X à l'ambiante

Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un montage goniométrique SIEMENS D 5000 à axe vertical muni d'un monochromateur. Le rayonnement  $K\alpha_1$  utilisé est celui du cobalt de longueur d'onde  $\lambda = 0,17889$  nm.

#### AI-3-b diffraction X à haute température

Les expériences de diffraction X à haute température ont été faites au Lulea University of Technology (LULEÅ, SUEDE). Le montage expérimental est composé d'un diffractomètre PHILIPS avec un goniomètre vertical muni d'un monochromateur. Le rayonnement  $K\alpha_1$  utilisé est celui du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 0,15405$  nm. L'unité haute température est une chambre ANTON-PAAR HTK-10 pouvant travailler jusqu'à la température de 2300 K. La température de l'échantillon est mesurée avec un thermocouple Pt-13%Rh/Pt. La montée en température se fait à la vitesse constante de 7 K/min. sous une atmosphère statique d'hélium (0,11 MPa).

### AI-4 Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'étude de l'absorption résonante sans recul des rayons gamma, par les noyaux de certains atomes tels que  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{57}\text{Fe}$ . C'est une technique suffisamment répandue pour que nous n'en présentions que les éléments indispensables à notre travail (cf annexe III). La spectrométrie Mössbauer permet à la fois une analyse statistique et locale de la structure hyperfine du noyau considéré.

Le montage expérimental (fig 4) est composé de :

- une source de 25 mCi de  $^{57}\text{Co}$  (fig 5) dans une matrice de rhodium montée sur un chariot
- un chariot se déplaçant avec une accélération constante, la vitesse varie entre deux valeurs  $-V_{\max}$  et  $V_{\max}$
- un générateur de puissance et de fonction contrôlant le déplacement du chariot et l'analyseur multicanaux
- un photomultiplicateur suivi d'un préamplificateur et d'un amplificateur
- un discriminateur

- un analyseur multicanaux
- un ordinateur MACINTOSH SE 30 pour recevoir les données et les traiter.

### **AI-5 Résonance magnétique nucléaire par rotation à l'angle magique (MAS.NMR)**

Les expériences de résonance magnétique nucléaire ont été faites au Laboratoire de Méthodologie RMN à l'université de Nancy I.

La RMN permet de connaître l'environnement local de divers noyaux tels que  $^{11}\text{B}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ou  $^{31}\text{P}$ . Cette technique permet alors de déterminer les phases présentes contenant le noyau étudié et leurs structures (incluant l'ordre et le désordre) ou de suivre l'avancement d'une réaction à l'échelle atomique.

#### *AI-5-a théorie*

Les noyaux soumis à un champ magnétique voient la levée de dégénérescence en  $2I+1$  sous-niveaux de leur niveaux d'énergie de spin ( $I$ ). Seul les noyaux ayant un spin non nul présentent un intérêt pour la RMN, c'est-à-dire que sont exclus tous les noyaux possédant un nombre pair de protons et un nombre pair de neutrons. On observe seulement l'isotope de l'élément étudié [1].

La RMN utilise une onde radiofréquence d'énergie appropriée pour permettre les transitions d'un sous-niveau de l'état fondamental à un autre. Cette fréquence particulière est appelée fréquence de résonance. La fréquence nécessaire à cette transition pour un couple de niveaux d'énergie et pour un noyau particulier dépend de la valeur du champ magnétique externe mais aussi plus finement de l'environnement chimique. En effet, les électrons proches du noyau écrantent le champ magnétique externe. Toute variation de l'environnement électronique du noyau modifie alors la perception qu'a celui-ci du champ externe [2].

La fréquence de résonance est mesurée par rapport à celle d'un échantillon étalon. Cette différence, appelée déplacement chimique ( $\delta$ ), est en général faible : de l'ordre de quelques parties par million (ppm) mais peut aller jusqu'à quelques milliers de ppm pour les éléments les plus lourds.

#### *AI-5-b expérimental*

L'échantillon analysé est mis en rotation rapide (4 kHz) autour d'un axe orienté à  $54^{\circ}7$  par rapport à la direction du champ magnétique externe. La durée d'excitation (excitation pulse time) est de 1  $\mu\text{s}$  et la durée d'acquisition de 5s.

L'étalonnage du déplacement chimique ( $\delta=0$  ppm) est déterminé avec un échantillon de  $\text{AlCl}_3$ . La détermination de l'environnement local des noyaux est faite par comparaison avec le déplacement chimique de structures connues.

## AI-6 Dilatométrie

La dilatométrie est pratiquée grâce un dilatomètre ADAMEL-LHORMAGY DI 24. Les essais sont faites sous atmosphère d'argon à une vitesse de 10K/min jusqu'à 1500°C. Les échantillons se présentent sous la forme de barrettes obtenues par pressage. La taille des barrettes est de 5x5x15 mm.

## AI-7 Consolidation

### *AI-7-a frittage conventionnel*

Les traitements thermiques sont menés dans un four PYROX sous atmosphère d'argon. Un programmeur permet d'imposer le cycle thermique (rampes et paliers) mais aussi la nature de l'atmosphère (vide ou argon). Tous les traitements sont précédés d'un palier de dégazage sous pompage dynamique à la température de 350°C. Les poudres sont préalablement compactées dans une matrice en acier d'un diamètre de 10 mm sous une pression de 4000 kg.

### *AI-7-b pressage uniaxial*

Le pressage à chaud est réalisé sur un système MTS 810 comprenant un four programmable et un système hydraulique. Le système hydraulique est piloté par un système MTS microconsole 458.20 permettant d'enregistrer le déplacement des pistons lors du traitement thermique. Les cycles thermiques sont faits sous vide secondaire dynamique et sous une charge équivalente à 30 MPa.

La matrice et les pistons ( $\phi = 30$  mm,  $h = 100$  mm) de frittage sont en graphite haute densité (Carbone Lorraine qualité 2120). La matrice est chemisée d'une feuille de graphite (Papyex N) de 2 mm d'épaisseur. La quantité de poudres est d'environ 15-20 g pour obtenir un échantillon d'épaisseur comprise entre 3 et 5 mm. Avant tout traitement thermique un palier de dégazage est réalisé à 350°C.

### *AI-7-c compression isostatique à chaud*

La compression isostatique à chaud a été faite au Dipartimento di Scienze e Tecnologia Chimiche de l'université d'Udine (Italie). Les poudres, préalablement tamisées (25  $\mu$ m), sont compactées sous une pression de 300 MPa sous forme de cylindre ( $\phi = 5*20$  mm) qui sont ensuite encapsulés dans un cylindre d'acier bas carbone. La pression maximale utilisée est de 200 MPa à la température de 1100°C.

## **AI-8 Microscopie**

### *AI-8-a microscopie optique*

Les observations en microscopie optique sont faites sur des échantillons polis au diamant (1  $\mu\text{m}$ ). Le microscope utilisé est un REICHERT-JUNG POLYVAR muni d'une caméra CCD SONY, d'un moniteur vidéo et d'une imprimante thermique.

### *AI-8-b microscopie électronique à balayage*

Les observations en microscopie électronique à balayage sont faites à l'aide d'un microscope HITACHI S-2500, ou à l'Institut für Neue Materialien (INM) de Saarbrücken (Allemagne), à l'aide d'un JEOL JSM 6400F. Les microscopes sont tous deux équipés d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) permettant des analyses élémentaires semi-quantitatives. Les échantillons sont préalablement recouverts d'une couche de quelques nanomètres de carbone pour éviter les accumulations de charges. Les images sont faites soit en électrons secondaires pour le contraste topographique soit en électrons rétrodiffusés pour le contraste élémentaire.

### *AI-8-c microscopie électronique à transmission*

Les observations de microscopie à transmission ont été faites à l'aide d'un microscope JEOL 200 CX sous une tension d'accélération de 200 kV.

Les lames minces sont préparées à partir d'échantillons massifs découpés à la microtrancheuse. Ceux-ci sont ensuite collés sur un support pour pouvoir être polis aux papiers abrasifs (grade 500 à 1200) jusqu'à obtenir une épaisseur de l'ordre de 80-100  $\mu\text{m}$ .

Ensuite l'échantillon est mis au diamètre de 3 mm par abrasion. Celui-ci est collé perpendiculairement à un cylindre en alumine de 3 mm qui sert de diamètre de référence lors de l'abrasion au papier 1200.

Après cela, une cuvette est créée par abrasion à l'aide d'une petite meule diamantée pour amener le fond de la cuvette à une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ . Enfin, la lame est percée par abrasion ionique. Ces deux dernières étapes sont faites grâce aux équipements du LMPSM.

Les matériaux pulvérulents sont dispersés dans une solution contenant du collodion, déposés sur une grille en cuivre recouverte de carbone puis un second dépôt de carbone est fait.

## **AI-9 Microsonde électronique de Castaing**

Les analyses ont été faites à l'aide d'une microsonde CAMEBAX SX 50 soit pour des analyses quantitatives ponctuelles soit pour des images X.

La préparation des échantillons sous forme de poudres se fait par enrobage puis polissage. Les poudres sont enrobées dans de la résine puis polies au papier (grade 300) pour le dressage puis au

diamant (6 à 3  $\mu\text{m}$ ). Enfin, une couche de quelques nanomètres de cuivre ou de carbone est déposée pour éviter une accumulation de charges électriques en surface.

### AI-10 Granulométrie

Les analyses de granulométrie sont faites par diffraction laser à l'aide du granulomètre MALVERN MASTERSIZE dont la gamme s'étend de 600 à 0,1  $\mu\text{m}$  soit, au Dipartimento di Scienze e Tecnologia Chimiche de Udine (Italie), à l'aide d'un granulomètre COULTER LS 100 dont la gamme s'étend de 1000 à 0,4  $\mu\text{m}$ . Le faisceau laser a une puissance de 2mW et une longueur d'onde  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

Le principe repose sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer qui intervient quand le diamètre des particules est supérieur à cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas de sphères lisses, une approximation satisfaisante permet de relier l'angle de diffraction ( $\Theta$ ) au diamètre ( $d$ ) des particules et à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du faisceau selon la relation suivante :

$$\sin(\Theta) = 1,22 \frac{\lambda}{d} \quad (6)$$

L'abondance des particules dans une classe de taille donnée est déduite du nombre de photons détectés à l'angle de diffraction correspondant.

### AI-11 Analyses thermiques

Les analyses thermiques sont pratiquées à l'aide d'un SETARAM HTC-1800K pour l'analyse thermique différentielle (ATD) et un SETARAM DSC 111 pour la calorimétrie différentielle (DSC). Dans les deux cas la référence est l'alumine et le four est sous flux d'argon U. La vitesse de chauffe est de 10K/min. La quantité de poudres utilisées est en général de 100 mg.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. LE BIHAN, Imagerie par résonance magnétique nucléaire - bases physiques - Ed. MASSON (1986)
- [2] G.L.TURNER, R.J.KIRKPATRICK, S.H.RISBUD, E.OLDFIELD, Multinuclear magic-angle sample spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of crystalline and amorphous ceramic materials, Am. Ceram. Soc. Bull. **66** (1987) 656-63

## Annexe II : calcul de la taille moyenne des cristallites à partir des raies de diffraction

La taille moyenne des cristallites est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction par une méthode inspirée de celle développée par Williamson et Hall [1]. Même si cette méthode est imparfaite, elle a l'avantage d'apporter une estimation raisonnable de la taille des cristallites. Le calcul permet de séparer les contributions des effets de taille et des effets de déformations responsables de l'élargissement des raies de diffraction [2]. Les cristallites sont en fait, du point de vue de la diffraction X, les domaines de diffraction cohérents.

La largeur à mi-hauteur  $\delta(2\Theta)$  de la raie de diffraction dont le maximum est situé à l'angle  $2\Theta$  est corrigée en quadrature de l'élargissement instrumental ( $\approx 0,25$  en  $2\Theta$ ). Les angles sont convertis en module de vecteur de diffraction par la relation :

$$K = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda} \quad (1)$$

où  $\lambda = 0,17889$  nm pour le rayonnement  $K_{\alpha 1}$  du cobalt. Les largeurs sont converties en  $\delta K$  par la relation :

$$\delta K = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \left[ \sin\left(\Theta + \delta\left(\frac{2\Theta}{2}\right)_1\right) - \sin\left(\Theta + \frac{(2\Theta)_2}{2}\right) \right] \approx \frac{2\pi\delta(2\Theta)\cos(\Theta)}{\lambda} \quad (2)$$

où  $\delta(2\Theta) = \delta(2\Theta)_1 + \delta(2\Theta)_2$  tient compte d'éventuelles asymétries de la forme de raie. L'élargissement associé à la taille moyenne  $\langle d \rangle$  des cristallites est :

$$\delta K_1 = \frac{2\pi}{\langle d \rangle} \quad (3)$$

tandis que l'élargissement qui provient des déformations est :

$$\delta K_2 = Aek \quad (4)$$

où A est une constante de l'ordre de 1 et e est telle que  $e^2$  est la déformation quadratique moyenne. On considère que le carré de l'élargissement expérimental ( $\delta K_{\text{exp}}$ ) est la somme des carrés des élargissements précédents ( $\delta K_1$  et  $\delta K_2$ ) (distributions de Gauss) tel que :

$$\delta K_{\text{exp}}^2 = \delta K_1^2 + \delta K_2^2 \quad (5)$$

La pente de la droite  $\delta K_{\text{exp}}^2 = g(K^2)$  donne  $e^2 = s^{1/2}$  tandis que  $\langle d \rangle^2 = \frac{2\pi}{\delta K^2}$  où  $\delta K^2$  est l'ordonnée à l'origine de la droite.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.Williamson, W.H.Hall, Acta Met. **1** (1953) 22-31
- [2] B.D.Cullity, X-Ray diffraction, Addison-Wesley, 1959

### Annexe III : spectrométrie Mössbauer

Dans l'approximation harmonique, la probabilité d'absorption sans recul est donnée par le facteur Lamb-Mössbauer ( $f$ ) :

$$f = e^{-\frac{4\pi\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}} \quad (1) \quad \text{avec } \lambda : \text{longueur d'onde du rayonnement gamma}$$

$\langle x^2 \rangle$  : déplacement quadratique moyen des atomes

Les niveaux d'énergie du noyau peuvent être perturbés par un champ ou un gradient de champ électrique. Les interactions électrostatiques donnent naissance à un effet de taille et à un effet de forme qui se traduit par les deux paramètres suivants :

- le déplacement isomérique (IS)
- l'effet quadrupolaire (EQ)

Le déplacement isomérique ne peut être défini que par rapport à un absorbeur standard, par rapport au centre du spectre d'un absorbeur de fer- $\alpha$  à la température ambiante qui est pris comme zéro des vitesses. Pour l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  et pour un environnement de  $^{57}\text{Fe}$  non cubique et en l'absence de champ magnétique l'interaction quadrupolaire fait éclater le niveau excité ( $I=3/2$ ) en deux sous-niveaux ( $l_z=\pm 3/2$  et  $l_z=\pm 1/2$ ) alors que le niveau fondamental reste entièrement dégénéré (fig 1). Le spectre Mössbauer est alors constitué de deux pics dont la séparation mesure la valeur absolue du paramètre EQ. L'effet quadrupolaire permet d'étudier les symétries locales des sites occupés par les atomes de fer.

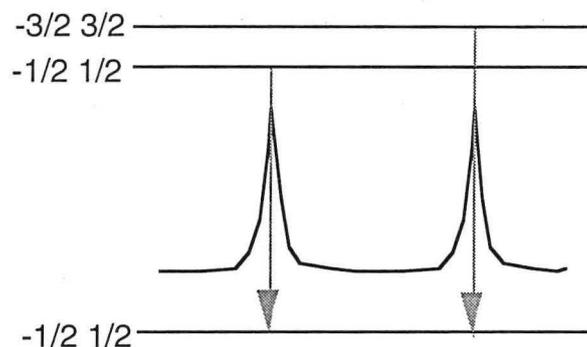


fig 1 : levée de dégénérescence par un gradient de champ électrique pour  $^{57}\text{Fe}$

La dégénérescence des niveaux nucléaires de spin  $I$  est totalement levée par une interaction magnétique. Dans le cas des noyaux d'atomes de  $^{57}\text{Fe}$  l'état excité  $I=3/2$  éclate en quatre sous-niveaux et l'état fondamental en deux sous-niveaux. Comme les seules transitions possibles satisfont à la règle de sélection  $\Delta l_z = l_z(\text{exc.}) - l_z(\text{fond.}) = (0, \pm 1)$  le spectre observé pour des

substances magnétiques est constitué par la superposition d'ensembles de six pics en l'absence d'interactions quadrupolaires (fig 2).

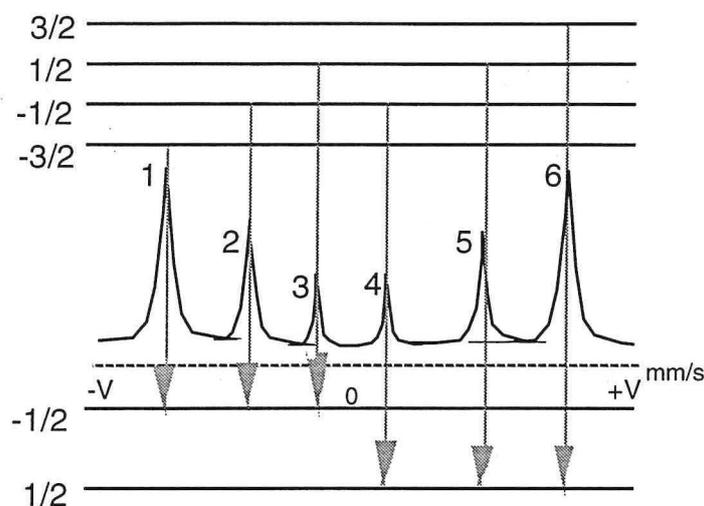


fig 2 : levée de dégénérescence par le champ magnétique interne du  $^{57}\text{Fe}$ . Le spectre présenté est celui du fer- $\alpha$ .

Si les interactions quadrupolaires sont des perturbations des interactions magnétiques, les six positions des raies ( $j=1, \dots, 6$ , classées des vitesses les plus faibles aux plus élevées) du sextuplet caractérisé par les paramètres hyperfins  $H_k$ ,  $IS_k$ ,  $\mathcal{E}_k$  sont données par :

$$V_j = IS_k + \alpha_j H_k + \beta_j \mathcal{E}_k \quad (2)$$

avec  $\beta_j = -1$  sauf  $\beta_j = 1$  pour  $j = 1$  et  $6$ , alors que les  $\alpha_j$  qui satisfont à  $\alpha_j = -\alpha_{7-j}$  sont des constantes caractéristiques de l'isotope étudié. Les relations précédentes permettent d'obtenir les paramètres hyperfins relatifs à un spectre :

$$IS = \frac{(V_1 + V_2 + V_5 + V_6)}{4} \quad \text{avec } V_j \text{ en mm/s} \quad (3)$$

$$\mathcal{E} = \frac{[(V_6 - V_5) - (V_2 - V_1)]}{4} \quad (4)$$

$$H = 31.1332 (V_6 - V_1) \quad \text{avec } H \text{ en kG et } V_1, V_6 \text{ en mm/s} \quad (5)$$

Les spectres Mössbauer sont dépouillés à l'aide de programmes mis au point par Le Caër [1]. Une première méthode de calcul permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies lorentziennes ou gaussiennes. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont ainsi ajustées. Les valeurs sont calculées par minimisation de la somme des carrés des écarts entre le spectre expérimental et le spectre

théorique. Des contraintes linéaires peuvent être appliquées à certains des paramètres. De la position des raies sont déduits les paramètres hyperfins des différents sites (singulets, doublets et sextuplets).

Un second mode de calcul permet de dépouiller les spectres en terme de distributions de paramètres hyperfins (H et EQ essentiellement) par la méthode Hesse et Rubartsch [2] sous contraintes, décrite en détail dans la référence [1].

Les paramètres hyperfins du fer de structure cubique centrée ( $\alpha$ ), du fer de structure cubique à faces centrées ( $\gamma$ ) et de l'hématite sont présentés dans le tableau 1. Lorsque la taille des cristaux de fer est très petite (inférieure à  $\approx 2$  nanomètres) le caractère superparamagnétique du fer se manifeste par la présence d'un singulet centré sur zéro mm/s. Le spinelle  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  est quant à lui caractérisé par deux doublets convolués représentatifs des deux familles d'environnement des atomes de fer dans la structure spinelle [3,4]. Les écarts à la stoechiométrie modifient les paramètres du fer dans l'hercynite.

Les rapports des facteurs Lamb-Mössbauer ( $f$ ) des oxydes de fer à celui du fer restent proches de un [5] :

$$\frac{f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{f_{\text{Fe}}} = 1,26$$

$$\frac{f_{\text{Fe}_{0,935}\text{O}}}{f_{\text{Fe}}} = 1,05$$

$$\frac{f_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{f_{\text{Fe}}} = 1,25$$

A notre connaissance le facteur Lamb-Mössbauer de l'hercynite n'a pas été déterminé. On peut cependant estimer qu'il est voisin de celui des autres oxydes. Quoiqu'il en soit, dans ce travail nous raisonnerons toujours en fraction d'aire relative du spectre et non en fraction réelle.

L'addition d'éléments d'alliages dans le fer (par exemple Al ou Cr) diminue le champ hyperfin du fer. En effet, selon la concentration en éléments d'alliage, des atomes de fer n'ont plus seulement en premiers voisins des atomes de fer mais aussi un ou plusieurs atomes de ces éléments d'alliage.

Ainsi, en première approximation [6,7], les effets des atomes de chrome sur le champ hyperfin du fer se limitent aux premiers (8) et deuxièmes voisins (6) du fer dans la structure cubique centrée. Les effets étant cumulatifs, le champ hyperfin varie selon :

$$\Delta H = m \cdot \Delta H_1 + n \cdot \Delta H_2$$

avec :  $\Delta H_i$  variation du champ hyperfin

dû à un atome de chrome dans la couche  $i$

$m$  nombre de 1<sup>o</sup> voisins (de 0 à 8)

$n$  nombre de 2<sup>o</sup> voisins (de 0 à 6)

Pour une distribution aléatoire des atomes de chrome dans le fer CC, chaque configuration (m,n) a une probabilité  $p(m,n) = C_8^m C_6^n \cdot c^{n+m} \cdot (1-c)^{14-n-m}$  pour une concentration  $c$  de chrome. Le spectre Mössbauer présente alors sur ses parties externes (vers les plus hautes et les plus basses énergies) deux enveloppes qui sont les résultantes pour le pic le plus externe de la configuration

$[n+m=0; p(0,0)=(1-c)^{14}]$  et pour le pic interne de la configuration  $[n+m=1; p(1,0)=8.c.(1-c)^{13}; p(0,1)=6.c.(1-c)^{13}]$ .

De même, le champ hyperfin de l'hématite diminue linéairement avec la teneur en chrome [12].

Tableau 1 : paramètres hyperfins de quelques composés à base de fer. IS déplacement isomérique par rapport au fer- $\alpha$  à la température ambiante, EQ effet quadrupolaire, H champ hyperfin, fer superparamagnétique ( $Fe_{sp}$ ).

	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	H (kG)
$\alpha$ -Fe	0,0	0,0	331
$Fe_{sp}$	0,0	0,0	0
$\gamma$ -Fe	-0,08	0,0	0
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	0,37	0,18	515
$FeAl_2O_4^*$ $Fe^{2+}$	0,96	1,95	0
$Fe^{2+}$	0,96	1,1	0

\* d'après [3]

L'étude des alliages Fe-Ni par spectrométrie Mössbauer à la température ambiante est très utile car les paramètres hyperfins des alliages Fe-Ni sont très sensibles à la composition chimique (fig 3). Ainsi, le champ hyperfin (H) à la température ambiante est fonction de la concentration en nickel : pour les alliages de structure  $\alpha$  le champ est légèrement supérieur à celui du fer (337 kG). Pour les alliages  $\gamma$  [8-11] : en dessous de 30 %at Ni le champ est nul ; au-delà il reste inférieur à 310 kG et est fortement dépendant de la concentration en nickel. Les alliages Fe,Cr,Ni de structure  $\gamma$  sont paramagnétiques (singulet) tandis que les alliages  $\alpha$  sont magnétiques (sextuplet).

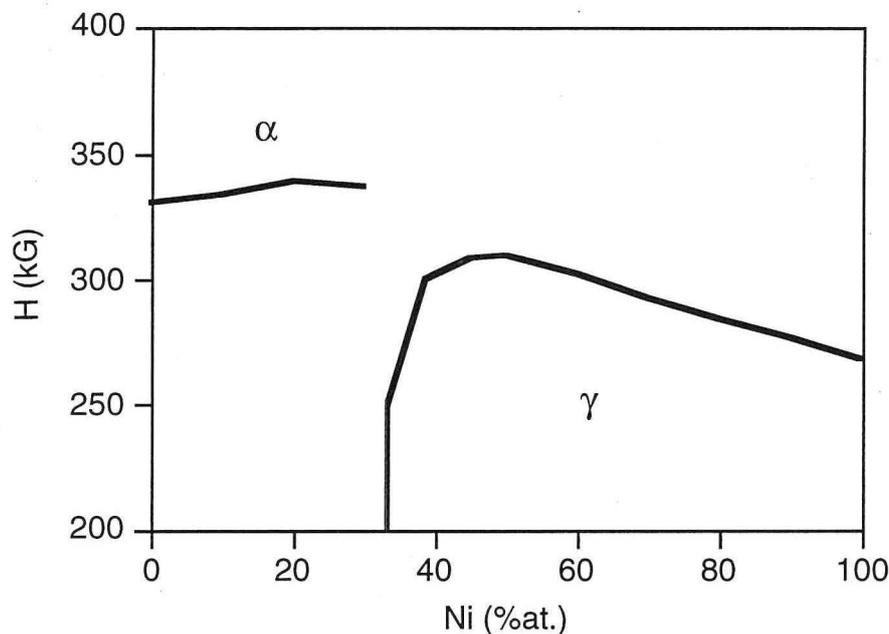


fig 3 : variation du champ hyperfin du fer dans les alliages du système Fe-Ni à température ambiante

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. LE CAER, J.M. DUBOIS, J. Phys. E. Sci. Instrum., **12** (1979) 1083
- [2] J. HESSE, A. RUBARTSCH, J. Phys. E. Sci. Instrum., **7** (1974) 526
- [3] J.L.DORMANN, M.SEQQAT, D.FIORANI, M.NOGUES, J.L.SOUBEROUX, S.C.BHARGAVA, P.RENAUDIN, Hyperfine Interaction **54** (1990) 503-08
- [4] C.M.YAGNIK, H.B.MATHURA, J. Phys. **C1** (1968) 469-72
- [5] C.LE CORRE, (1973) thèse Université de Nancy I
- [6] S.M.DUBIEL, K.KROP, J. de Physique **C6-12** (1974) 459-64
- [7] S.M.DUBIEL, J.ZUKROWSKI, Acta Physica Polonia **A58** (1980) 37-49
- [8] U.GONSER, S.NASU, W.KAPPES, J. of Magn. and Magn. Materials **10** (1979) 244-251
- [9] D.G.RANCOURT, P.HARGRAVES, G.LAMARCHE, R.A.DUNLAP, J. of Magn. and Magn. Materials **87** (1990) 71-82
- [10] J.Y.PING, D.G.RANCOURT, R.A.DUNLAP, J. of Magn. and Magn. Materials **103** (1992) 285-313
- [11] D.G.RANCOURT, J.Y.PING, Hyperfine Interaction **69** (1991) 497-500
- [12] P.TSOKOV, V.BLASKOV, D.KLISSURSKI, I.TSOLOVSKI, J. Mat. Sci. **28** (1993) 184-88

## Annexe IV : diagrammes de phases

### AIV-1 Oxydes

L'alumine, l'hématite et l'oxyde de chrome ont la même structure hexagonale ( $R\bar{3}c$ ) avec pour paramètres cristallins respectivement ( $a=0,4758$  nm;  $c=1,2991$  nm), ( $a=0,5038$  nm;  $c=1,3772$  nm) et ( $a=0,4959$  nm;  $c=1,3594$  nm). Le spinelle  $FeAl_2O_4$  cristallise dans une structure cubique ( $Fd\bar{3}m$ ) avec un paramètre  $a=0,8153$  nm.

Les oxydes  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$  (fig 1) dont les températures de fusion sont respectivement de  $2045^\circ C$  et  $2275^\circ C$  forment des solutions solides dans tout le domaine de concentration à l'atmosphère ambiante. Roy et al. [3] ont montré l'existence d'un domaine biphasé en dessous de  $950^\circ C$  sous une pression de 1kbar. Ces solutions solides  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$  présentent un écart positif à la loi de Végard [1,2,15]. De même le diagramme binaire  $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$  (fig 2) montre l'existence d'une solution solide quelle que soit la composition [5].

Le diagramme  $NiO$ - $Al_2O_3$  (fig 3) présente un spinelle pour une composition de 50 %mol. de  $NiO$ . Les solubilités mutuelles des deux oxydes sont très faibles.

Le diagramme binaire  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$  (fig 4) sous une pression partielle d'oxygène de 0,2 atm présente à basse température un large domaine biphasé hématite+corindon et de part et d'autre une faible solubilité de  $Al_2O_3$  dans  $Fe_2O_3$  et vice versa (environ 10%masse). Les températures de fusion sont respectivement de  $1600^\circ C$  et  $2050^\circ C$  pour l'hématite et l'alumine. Les domaines d'existence des solutions solides  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$  ont été aussi caractérisés par diffraction [4].

Le système ternaire  $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$  (fig 5) montre une lacune de miscibilité dans la zone pauvre en oxyde de chrome. Il faut noter que  $Cr_2O_3$  augmente la solubilité de l'hématite dans l'alumine [4].

### AIV-2 Métaux

A la température ambiante le chrome et le fer cristallisent sous une unique forme cubique centrée ( $Im\bar{3}m$ ) avec pour paramètres cristallins respectifs  $a=0,2884$  nm et  $a=0,2866$  nm. L'aluminium de structure cubique à faces centrées a un paramètre cristallin  $a=0,4049$  nm. Le nickel cristallise selon la structure  $\gamma$  et a un paramètre de maille  $a=0,35238$  nm.

Le diagramme  $Al$ - $Fe$  (fig 6) montre une grande solubilité de l'aluminium dans le fer (18at%) à basse température alors que la solubilité du fer dans l'aluminium est quasi nulle. Entre ces deux domaines de solution solide existent plusieurs composés intermétalliques fer-aluminium ( $Fe_3Al$ ,  $FeAl_2$ ,  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl_3$ ).

Le diagramme binaire  $Fe$ - $Cr$  (fig 7) présente les domaines de solubilité du chrome dans le fer (9%at) et du fer dans le chrome (5%at). Entre les deux, centré sur la composition 45%at. et en dessous de  $830^\circ C$  existe le domaine de la phase  $\sigma$  (quadratique) et d'une lacune de miscibilité. Cette phase  $\sigma$  se décompose par une réaction eutectoïde en dessous de  $475^\circ C$  pour former un domaine biphasé  $\alpha$ - $Fe$ + $\alpha$ - $Cr$ . A plus haute température existe un large domaine  $\alpha$ - $Fe,Cr$ . Enfin, jusqu'à une

composition de 13%at existe un domaine  $\gamma$ -Fe,Cr au dessus de 830°C. L'évolution du paramètre cristallin des solutions solides Fe-Cr montre un écart positif à la loi de Végard jusqu'à des teneurs en chrome de 45%at. puis négatif au-delà. Le maximum de l'écart est obtenu pour 20%at. mais celui-ci reste faible (0,09%) [6].

Au dessus de 400°C le diagramme Fe-Ni (fig 8) présente une large région biphasée  $\alpha+\gamma$  du côté pauvre en nickel. Du côté riche en nickel il existe un très large domaine  $\gamma$ -(Fe,Ni). Le diagramme présente un point tricritique pour  $T=460^\circ\text{C}$  et  $x=48\%$ at. Ni en dessous duquel coexistent les phases  $\gamma'$  (paramagnétique) et  $\gamma''$  (FeNi). En dessous de 400°C, les phases stables sont  $\alpha$ -Fe (jusqu'à 4%at.Ni),  $\gamma$ -Ni (jusqu'à 6%at. Fe) et FeNi, Fe<sub>3</sub>Ni et FeNi<sub>3</sub>. Pour les faibles teneurs en nickel le paramètre des alliages  $\gamma$  Fe-Ni [7] augmente avec la teneur en nickel alors qu'au delà de 40%at. celui-ci diminue. La variation du paramètre est linéaire avec la teneur en nickel pour les alliages  $\alpha$ -FeNi.

Le diagramme de phase Al-Cr (fig 9) montre un large domaine de solubilité de l'aluminium dans le chrome (25%at) à basse température alors que la solubilité du chrome dans l'aluminium est très faible (<0,1%at). Entre ces domaines coexistent plusieurs composés intermétalliques (Al<sub>13</sub>Cr<sub>2</sub>, Al<sub>11</sub>Cr<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>Cr, Al<sub>9</sub>Cr<sub>4</sub>, Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub> et AlCr<sub>2</sub>). Les températures de fusion du chrome et de l'aluminium sont respectivement de 1880°C et 660°C.

Les alliages Fe,Cr,Ni ont une structure dépendant fortement de la teneur en éléments alphasène (Cr) et gammagène (Ni). Ainsi, le diagramme de Maurer-Scherrer définit différents domaines dans le graphe %Ni=f(%Cr) au sein desquels on peut avoir soit des alliages monophasés ( $\gamma$ ) soit des alliages biphasés ( $\alpha+\gamma$ ,  $\alpha'+\gamma$ ,  $\alpha+\alpha'$ ) avec  $\alpha'$  phase martensitique. Le diagramme Fe-Cr-Ni présente en plus des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  une phase  $\sigma$  dans la région comprise vers 45%at.Cr et 10%at.Ni [8].

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

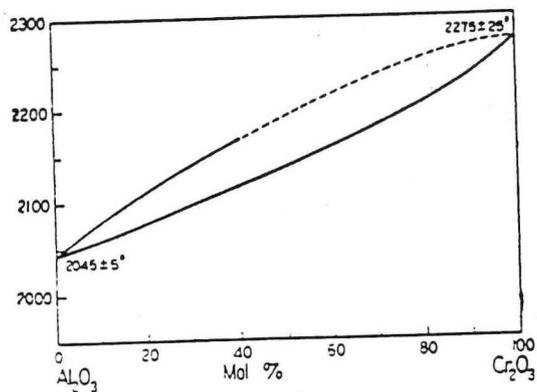


fig 1 : système  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  [9]

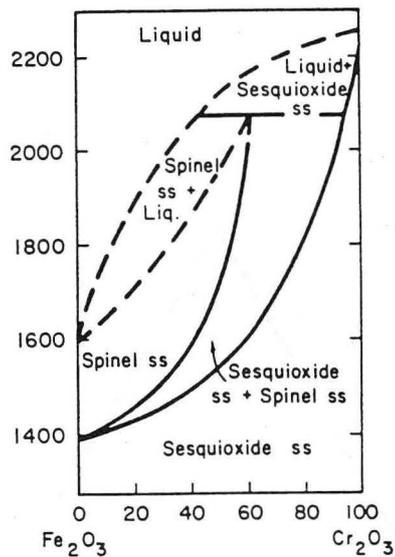


fig 2 : système  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  [10]

$\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$

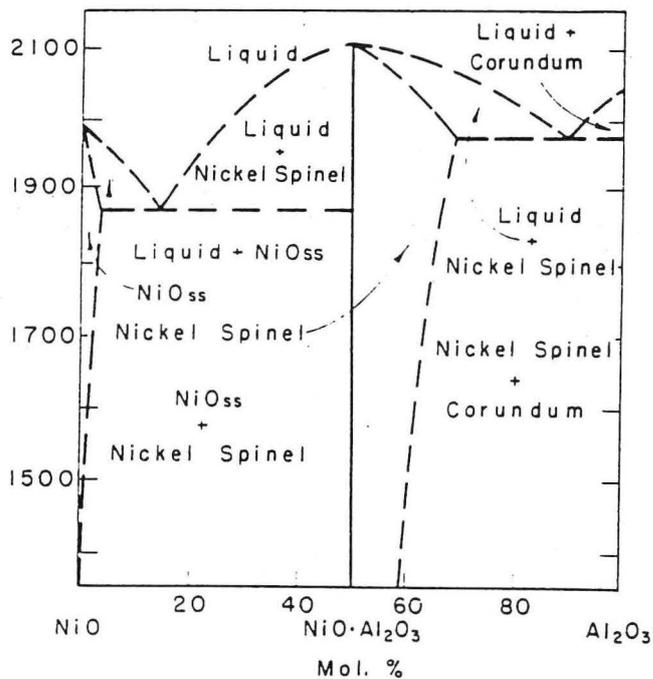


fig 3 : système  $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$  [11]

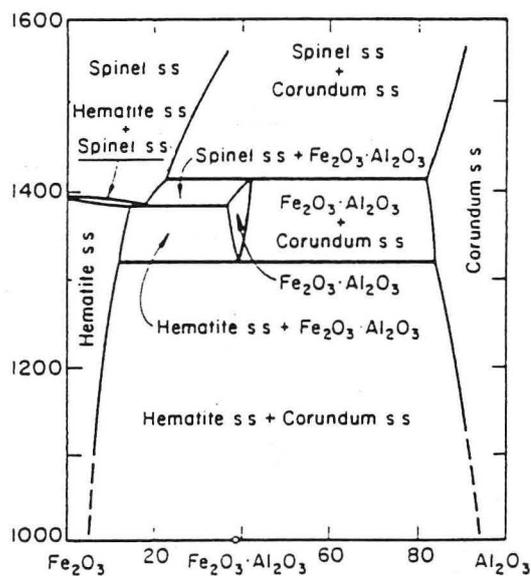


fig 4 : système  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  sous une pression partielle de 0,2 atm [12]

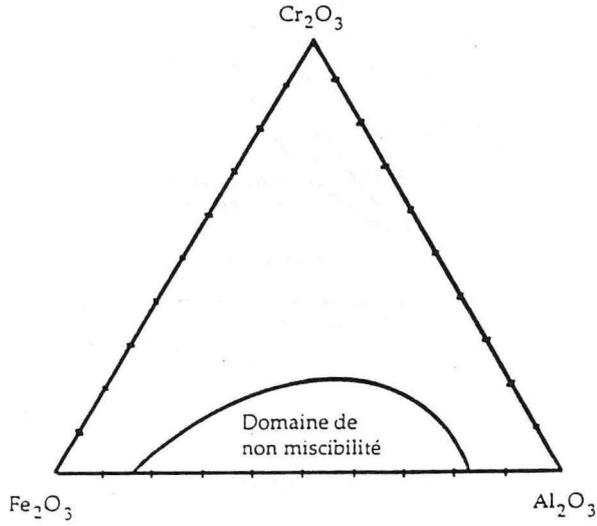


fig 5 : système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]

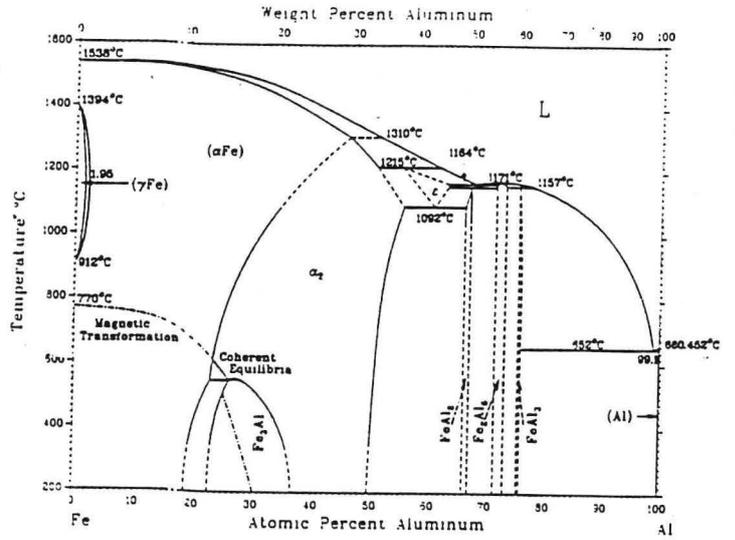


fig 6 : système Fe-Al [13]

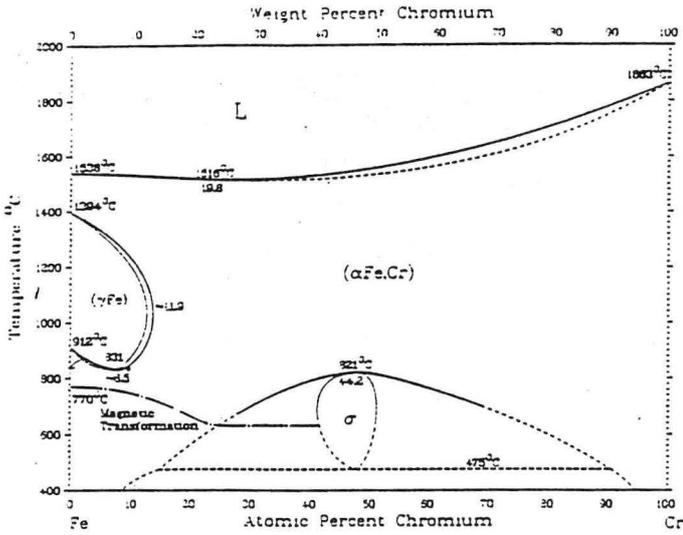


fig 7 : système Fe-Cr [13]

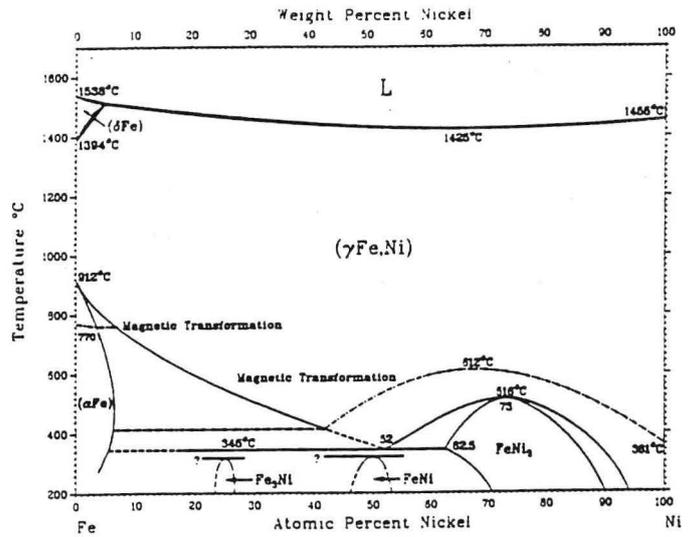


fig 8 : système Fe-Ni [13]

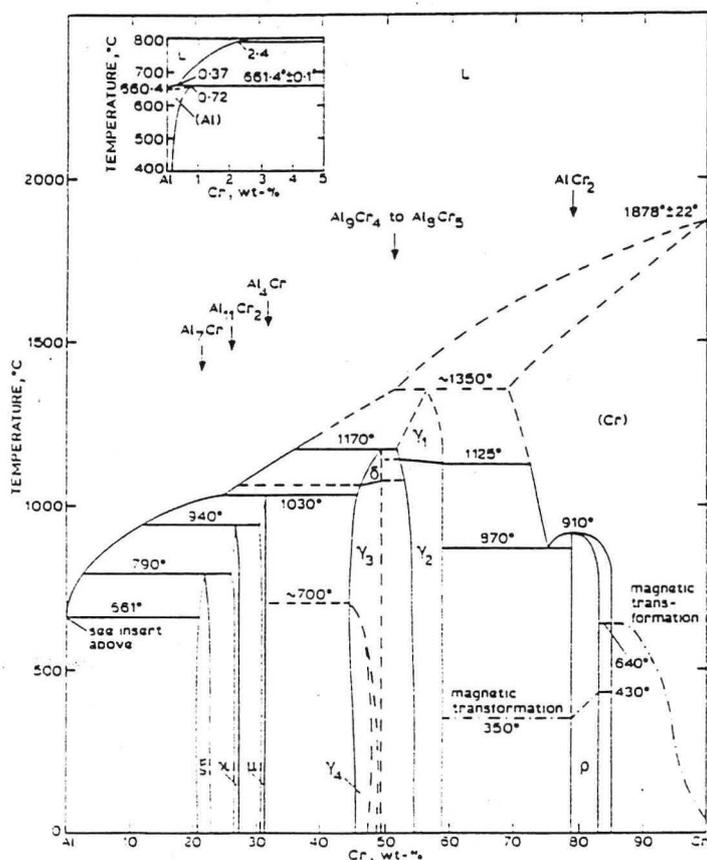


fig 9 : système système Al-Cr [14]

#### Références bibliographiques

- [1] H.T.T.TSAI, A.MUAN, J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 1412-15
- [2] K.SHINOZAKI, Y.ISHKURA, K.UEMATSU, N.MIZUTANI, M.KATO, J. Mat. Sci. **15** (1980) 1314
- [3] D.M.ROY, R.E.BARKS, Nature, **235** (1972) 118
- [4] A.MUAN, S.SOMIYA, J. Am. Ceram. Soc. **42** (1959) 603-13
- [5] T.BIRCHAL, A.F.REID, J. Solid State Chem. **13** (1976) 351
- [6] R.M.CORREIA DA SILVA VILAR, Thèse (1983) Université Paris-Sud Orsay.
- [7] H.E.H.STREMME, Phys. Lett. **46A** (1973) 126-128
- [8] J.SOPUSEK, J.URESTAL, Z. Metallkd. **85** (1994) 111-15.
- [9] E.N.BUNTING, Bur. Standards J. Research., **6** (1931) 948
- [10] A.MUAN, S.SOMIYA, J. Am. Ceram. Soc. **43** (1960) 207
- [11] V.WARTENBERG, H.J.REUSCH, Z. Anorg. Allgem. Chem. **207** (1932) 1
- [12] A.MUAN, Am. J. Sci. **256** (1958) 420
- [13] Binary Alloys Phase Diagrams, Am. Soc. for Metals (1986)
- [14] H.ZOLLER, Arch. Angew. Wiss. Tech. **26** (1960) 437
- [15] M.RISTIC, S.POPOVIC, S.MUSIC, Mat. Lett. **16** (1993) 309-12

**Annexe V : congrès et publications****AV-1 Congrès**

G. Le Caër, F.Wolf, D.Osso

*Mechanosynthesis of nanocrystalline alumina-metal composites*

EMRS 1992 Fall Meeting - The 3<sup>rd</sup> European East-West Conference & Exhibition on Materials and Processes, 3-6 Novembre 1992, Strasbourg France

D.Osso, G.Le Caër, S.Begin-Colin, A.Mocellin, P.Matteazzi

*Synthesis of alumina-metal nanocomposites by mechanical alloying*

Euromat 93 - The 3<sup>rd</sup> European Conference on Advanced Materials and Processes, 8-10 juin 1993, Paris France

G.Le Caër, R. De Araujo Pontès, D.Osso, S.Begin-Colin, P.Matteazzi

*Mécanosynthèse de composés et de composites nanocristallins*

36<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie INSTN 22-23 juin 1993, Saclay France

D.Osso, G.Le Caër, S.Begin-Colin, P.Matteazzi, A.Mocellin

*Synthesis of alumina-metal nanocomposites by mechanical alloying*

Nanos 94, International Workshop on Nanomaterials, 22-24 janvier 1994, Font-Romeu France

P.Matteazzi, M.D.Alcalà, D.Basset, D.Osso, G.Le Caër, S.Begin-Colin, A.Mocellin

*Alumina-based nanocermetts obtained by reactive milling and hot isostatic pressing*

Powder Metallurgy World Congress & Exhibition 6-9 juin 1994, Paris France

D.Osso, O.Tillement, G.Le Caër, A.Mocellin

*Alumina-metal nanocermetts by mechanosynthesis*

World Ceramic Congress 8<sup>th</sup> CIMTEC, 28 juin- 4 juillet 1994, Florence Italie

D.Osso, O.Tillement, G.Le Caër, A.Mocellin, P.Matteazzi

*Nanocomposites alumine-métal : élaboration et microstructure*

Journées d'Automne de la SF2M, 18-20 octobre 1994, Paris France

D.Osso, O.Tillement, G.Le Caër, A.Mocellin

*Mécanosynthèse de poudres nanocomposites alumine-fer : perspective*

Science et Technologie des Poudres, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 22-24 novembre 1994, Lyon France

G.Le Caër, S.Begin-Colin, P.Delcroix, L.Lutterotti, B.Malaman, A.Mocellin, D.Osso, O.Tillement

*Phase transformations induced by ball milling in some alloys and in some oxides*

Discussion Meeting on Non-Linear Phenomena in Material Science III, 5-9 décembre 1994, Bangalore Indes

**Publications :**

D.Osso, G.Le Caër, S.Begin-Colin, A.Mocellin, P.Matteazzi

*Synthesis of alumina-metal nanocomposites by mechanical alloying*

J. de Phys. IV 3 (1993) C7-1407

G.Le Caër, R. De Araujo Pontès, D.Osso, S.Begin-Colin, P.Matteazzi

*Mécanosynthèse de composés et de composites nanocristallins*

J. de Phys. IV 4 (1993) C3-233

D.Osso, O.Tillement, G.Le Caër, A.Mocellin, P.Matteazzi

*Nanocomposites alumine-métal : élaboration et microstructure*

La Revue de Métallurgie CIT 9 (1994) 1370

P.Matteazzi, M.D.Alcalà, D.Basset, D.Osso, G.Le Caër, S.Begin-Colin, A.Mocellin  
*Alumina-based nanocermets obtained by reactive milling and hot isostatic pressing*  
PM'94, Congrès Mondial de Métallurgie des Poudres Volume 1-3, Les éditions de Physique (1994)  
2321 p

D.Osso, O.Tillement, G.Le Caër, A.Mocellin  
*Alumina-metal nanocermets by mechanosynthesis*  
Proceeding of the 8<sup>th</sup> CIMTEC, C.R.C. Pub. (sous presse)

D.Osso, O.Tillement, A.Mocellin, G.Le Caër, O.Babushkin, T.Lindbäck  
*Mechanical thermal synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr composite powders*  
J. European Ceram. Soc. (soumis)



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur GAFFET Eric, Chargé de Recherche, Institut Polytechnique  
de Sévenans Belfort,**

**Monsieur MATTEAZZI Paolo, Professeur, Université de Udine  
(Italie).**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur OSSO Dominique**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Elaboration de nanocomposites alumine-métal (Fe, Cr, Ni) par  
mécanosynthèse"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX"**

Fait à Vandoeuvre le, **5 Mai 1995**

Le Président de l'I.N.P.L.  
M. LUCIUS



Pour le Président  
Le Vice-Président

J. Ch. CHEVRIER

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

## RESUME

Des matériaux composites alumine-alliages (Fe,Cr,Ni) ont été élaborés par mécanosynthèse. Ces poudres composites sont obtenues par broyage réactif à haute énergie d'un mélange de poudres d'aluminium et d'oxydes métalliques. Les matériaux ainsi synthétisés ont la caractéristique d'être des matériaux à grains nanocristallins.

Les mécanismes réactionnels, intervenant lors du broyage, pour des systèmes simples alumine-métal et pour des systèmes complexes alumine-alliages ont été étudiés. Un large domaine de composition de la phase métallique est abordé. Le broyage réactif en présence de fluide est aussi étudié ainsi que l'effet d'une activation mécanique sur la réaction d'oxydo-réduction. Un schéma d'interprétation simple est proposé pour expliquer les observations.

Les évolutions à haute température des poudres ainsi obtenues sont présentées. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution de la composition chimique des phases, à la croissance des grains et à la microstructure des poudres consolidées soit par frittage classique soit par frittage sous charge.

**Mots clés :** mécanosynthèse, cermet, nanomatériaux, alumine-métal, activation mécanique.

## ABSTRACT

Alumina-alloy (Fe,Cr,Ni) composites with nanometer-sized grains have been synthesized by reactive milling. For that purpose powder mixtures of aluminium and metal oxide are ground in high-energy mills.

The reaction mechanisms for simple alumina-metal and complex alumina-alloy systems have been studied. A large range of chemical composition of the metallic component has been investigated. Wet reactive milling and the effect of mechanical activation on the oxydo-reduction reaction are also discussed. A simple interpretation scheme is proposed to explain the experimental observations.

The high temperature evolution of the chemical composition and grain size of the synthesized powders is presented. Finally, preliminary characterizations of the microstructure of powders consolidated by sintering and hot-pressing are presented.

**Key words :** mechanical alloying, cermet, nanomaterials, alumina-metal, mechanical activation.

