

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique
Option : Micro & Nano Physique

Thème :

Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructurés à base de fer

Présenté par :

LALMI Youcef

BELLACHE Mohamed

Soutenu le 15 /09/ 2022 devant le jury composé de :

Dr.AOUDJ SALLAH EDDINE

MCA USDB

Président

Dr. OUARABNOUREDINE

MRA CRTSE

Examineur

Dr. YOUNES ABDERRAHMANE

MRA CRTI

Encadreur

Dr. ABDELKADER HASSEIN-BEY

MCB USDB

Co-Encadreur

Blida 1-2021/2022

ملخص

نتيجة لتأثير حجم الكريستال، تُظهر سبائك الحديد البلورية النانوية (الحديد والكوبالت) أداءً ملحوظًا مقارنةً بالمواد التقليدية بنفس التركيز. تم تصنيع سبائك الحديد والكوبالت من مساحيق الحديد والكوبالت باستخدام مطحنة كروية كوكبية. تمت ملاحظة التكوين الكامل للمحلول الصلب بعد 10 ساعات من الطحن، ووصل حجم البلورات إلى 11 نانومتر بعد 40 ساعة من الطحن. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير وقت الطحن على البنية البلورية والكهرومغناطيسية لسبائك $Fe_{80}Co_{20}$. تم تعيين البنية البلورية والمورفولوجية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر المسح الإلكتروني (SEM) على التوالي. فيما تم تحليل التغيير في السلوك الكهرومغناطيسي باستخدام تقنية التيار الدوامي، والتي تؤكد أنه يمكن التحقق من حالة البنية البلورية النانوية باستخدام طيف الممانعة. النتائج المغناطيسية المتحصل عليها من خلال مقياس المغناطيسية للعينات الاهتزازية تؤكد تلك التي تم العثور عليها في اختبار التيار الدوامي.

Résumé

En raison de l'effet de la taille des cristallites, les alliages nanocristallins des Fe-Co (fer-cobalt) présentent des performances remarquables par rapport aux matériaux conventionnels de la même concentration. Le Fe-Co nanocristallin a été synthétisé à partir de poudres élémentaires de fer et de cobalt à l'aide d'un broyeur planétaire à bille. La formation complète de la solution solide de Fe-Co a été observée après 10 h de broyage, et la taille des cristallites a atteint 11 nm après 40 h de broyage. Le but de ce travail est d'étudier l'influence de temps de broyage sur les propriétés structurale et électromagnétique de l'alliage $Fe_{80}Co_{20}$. Des évaluations structurelles et morphologiques ont été réalisées en utilisant respectivement la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Le changement de comportement électromagnétique a été analysé à l'aide de la technique des courants de Foucault, qui confirme que l'état nanostructure peut être vérifié à l'aide du spectre d'impédance. Les résultats magnétiques trouvés par les mesures de magnétométrie d'échantillons vibrants confirment ceux qui sont trouvés par courants de Foucault.

Abstract

As a result of the effect of the crystallites size, nanocrystalline Fe-Co (iron-cobalt) alloys show considerable performance compared to conventional materials at the same concentration. Nanocrystalline Fe-Co was synthesized from elemental iron and cobalt powders using a planetary ball mill. Complete formation of the Fe-Co solid solution was observed after 10 h of milling, and the size of the crystallites reached 11 nm after 40 h of milling. The aim of this work is to study the influence of milling time on the structural and electromagnetic properties of $Fe_{80}Co_{20}$ alloy. Structural and morphological evaluations were performed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The change in electromagnetic

behavior was investigated using the eddy current technique, which confirms that the nanostructural state can be checked by the impedance spectrum. The magnetic results found by vibrating samples magnetometer measurements confirmed those found by eddy current testing.

REMERCIEMENT

Nous remercions en premier lieu notre Allah qui nous à donner le courage et l'effort pour réaliser ce travail.

Nous adressons nos respectueux remerciements à nos promoteurs, Dr. YOUNES Abderrahmane et Dr. ABDELKADER Hassein-Bey qui a accepté de nous avoir encadrés dans leurs laboratoires pour la réalisation de ce mémoire, leurs connaissances et leurs expériences ont été pour nous une source constante de savoir, et qui a mis beaucoup d'effort dans notre formation.

Nous remercions également tous les membres de jury, Dr. AOUDJ Salah-Eddine et Dr. OUARAB Nouredine.

Nous tenons à remercier tous nos enseignants du département de physique et les chercheurs du CRTI Chéraga ; Dr. BOUAMER Amirouche, Dr.KHERROUBA Nabil, Dr. AMRAOUI Rachid et Dr.REKBI Fares...etc. qui ont contribué à notre formation.

Nous remercions tous nos collègues et amis (Rafik Touil...etc) qui nous encouragé et tous ceux qui ont contribué à ce travail de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents que j'admire beaucoup, et qui m'ont toujours soutenu, motivé et encouragé et qui sont la raison de ce que j'ai accompli.

A mes frères :

Walid et Sid Ahmed

Sans oublier mon binôme Bellache Mohamed avec lequel j'ai partagé des moments de joie et des moments parfois agréables et parfois difficiles.

A toute la section de Master 2 nano-physique, année universitaire (2021/2022).

Dédicace

Je tiens c'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

À l'être le plus cher de ma vie, ma mère

À celui qui m'a fait de moi un homme, mon père

À mes chères frères et sœurs

*À mon cher binôme **Lalmi Youcef** et tous mes collègues de master, promotion*

(2021/2022) en nanophysique

Toute personne qui occupe une place dans mon cœur

*A tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom **Bellache**.*

LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure I.1 Exemples d'objets fabriqués dans la nature dans une échelle nanométrique.	3
Figure I.2 classification des nanomatériaux ; (a) sphères et agregats 0D; (b) nano-fibres; nano-fils et nanorods 1D; (c) nano-films, nano-plates et réseaux 2D; (d) matériaux nanostructurés 3D.....	5
Figure I.3 Approches d'élaboration des nanomatériaux.....	8
Figure I.4 Schéma du principe de la mécanosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et soudures.....	12
Figure I.5 Schéma d'un broyeur à attrition.....	16
Figure I.6 Exemple de broyeurs vibrant.....	17
Figure I.7 Exemple de broyeurs planétaires P5 (a)Mini-Mill 2 (b) et (c) PM400	17
Figure I.8 Diffractogramme de Rayon X de Fe _{100-x} Co _x broyés pendant 3 heures.....	21
Figure I.9 cycle d'hystérésis d'alliage Fe _{100-x} Co _x pour différentes valeurs de (x).....	22
Figure I.10 Magnétisation de saturation en fonction de la concentration de Co pour les alliages Fe _{100-x} Co _x	23
Figure I.11 Champ de coercivité en fonction de la concentration du Co d'alliage Fe _{100-x} Co _x	23
Figure II.1 Diagramme de phase binaire des alliages Fe-Co.....	25
Figure II. 2 Structure du fer α	26
Figure II.3 Structure du cobalt.....	26
Figure II.4 Broyeur planétaire PM 400.....	27
Figure II.5 Différentes jarres et billes.....	28
Figure II.6 Schéma représentant les forces exercées sur la jarre.....	29
Figure II.7 Schéma de Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	30
Figure II.8 Photographie de l'appareil MEB équipé d'un analyseur EDX.....	31
Figure II. 9 Principe de la Loi de Bragg.....	32
Figure II.10 Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano.....	33
Figure II.11 diffractomètre des rayons X.....	34
Figure II.12 schéma Représentatif de magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	34
Figure II. 13 Photographies de magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du CRTI.....	35
Figure II.14 Représentation de courant de Foucault	36
Figure II.15 Diagramme d'impédances normé	37
Figure II.16 Système de contrôle par courants de Foucault du CRTI.....	37
Figure II.17 Principe des courants de Foucault.....	38
Figure II. 18 Répartition des courants de Foucault	39
Figure III.1 Micrographies MEB de morphologie de : (a) fer pur non-broyé et de nanocristallin Fe ₈₀ Co ₂₀ avec différents temps de broyage : (b) 5 h ; (c) 40 h.....	41
Figure III.2 analyse par EDS de Fe pure (a) et du FeCo nanocristallin (b) et (c).....	42
Figure III.3 taille moyenne des particules on fonction des différents temps de broyage.....	43
Figure III.4 Diffractogrammesde rayons-X des poudres non-broyée du Fe(a) et Co (b).....	44
Figure III.5 Diffractogrammes aux rayons-X du Fe ₈₀ Co ₂₀ nanocristallin pour différents temps de broyage.....	45
Figure III.6 zoom de diffractogrammes au rayon X du FeCo.....	46

Figure III.7 Évolution de la taille des cristallites et de la déformation du réseau du Fe ₈₀ Co ₂₀ nanocristallin en fonction du temps de broyage.....	47
Figure III.8 les courbe d'hystérésis du mélange de poudre Fe ₈₀ Co ₂₀ au cours de différents temps de broyage.....	48
Figure III.9 Courbes d'acquisition IRM de Fe ₈₀ Co ₂₀ nanocristallin broyé pendant différentes durées.	49
Figure III.10 Diagrammes d'impédances normalisées de Fe ₈₀ Co ₂₀ nanostructuré pour différents temps de broyage.....	50
Figure III.11 l'évolution l'impédance du FeCo nanocristallin en fonction de la durée du broyage.	50
Figure III 12 évolution Micro-dureté et de l'impédance du FeCo nanocristallin en fonction de différents temps de broyage.	51
Tableau I.1 . Exemples des applications des nanomatériaux.....	07
Tableau II.1. Propriétés physiques du fer et du cobalt	25
Tableau II.2Cristallographie du fer et du cobalt	26
Tableau II.3Paramètres du broyage.....	29

Table des matières

INTRODUCTION GENERAL	1
I. MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS:	3
I.1.Introduction:	3
I.2.Historique des nanomatériaux:	4
I.3.Définition technique des nanomatériaux:	5
I.4.Classification des nanomatériaux :	5
I.5.Généralité sur les matériaux nanostructurés :	6
I.6. Catégories des matériaux nanostructurés:	6
I.7.Applicationsdesnanomatériaux:	7
I.8.Les procédés de fabrication des nanomatériaux:	7
I.8.1.Élaboration par voie physique:	8
I.8.2.Élaboration par voie chimique:.....	9
I.8.3.Elaboration par voie mécanique:	11
I.8.3.1. Les différents mélanges de poudres:	12
I.8.3.2.Les paramètres du broyage :	14
I.8.3.3.Les différents types de broyeurs:	15
I.8.3.4. Travaux sur l'alliageFeCo :	18
II. TECHNIQUE EXEPERIMENTALES	24
II.1 Introduction :	24
II.2 Généralités sur lespropriétés de Fer et de Cobalt :	24
II.2.1 Structure Cristallographiques :	25
II.2.2. classification du fer et du cobalt :	25
II.3. Technique d'élaboration :	27
II.3.1. Condition d'élaboration :	27
II.3.2 Principe de fonctionnement:	28
II.4. Technique de caractérisation :	29
II.4.1. .Microscopie électronique à balayage (SEM) :	29
II.4.2. Appareillage :	31
II.4.2. Caractérisation par diffraction X (DRX) :	31
II.4.2.1. Appareillage:	33
II.4.3 Magnétométrieà échantillonvibrant(VSM):	34
II.4.4. Mesure par courant de Foucault (CF) :	36

II.4.4.1. Principes des courants de Foucault :.....	38
II.4.4.2. Répartition des courants de Foucault :.....	38
II.4.4.3 Profondeur de pénétration :.....	39
III. Résultats et discussion	40
III.1.Introduction :.....	40
III.2.Evolution morphologique :.....	40
III.3.caractérisation structurelle $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$:	43
III.4.Caractérisation magnétique:	47
III.5. Mesures des courants de Foucault:	49
III.6. Comparaison entre les propriétés mécaniques et les mesures d'impédance:	51
CONCLUSION	53

INTRODUCTION GENERAL

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux suscitent un intérêt croissant dans de nombreux domaines techniques, notamment les nanotechnologies, en raison de leurs propriétés physiques, chimiques, mécaniques et magnétiques souvent plus favorables que les matériaux massifs de même composition. Ces matériaux peuvent se présenter sous forme de nanoparticules, de films minces et de films multicouches, de poudres nanostructurées, d'alliages nanocristallins, etc...

La mécanosynthèse est l'une des différentes techniques utilisées dans la production de ces matériaux, qui sont utilisés dans plusieurs domaines d'application. La capacité de surveiller et de contrôler ces matériaux est un facteur important qui donne une indication du progrès technologique. Nous avons choisi la technique d'élaboration par mécanosynthèse, qui permet de former des alliages de granulométrie nanométrique par déformation plastique répétée qui forme un matériau plus homogène et facile à industrialiser par rapport aux matériaux conventionnelle.

Le choix d'alliages Fe-Co (Fer-Cobalt) est lié à ces excellentes caractéristiques magnétiques, présentant une perméabilité magnétique et une aimantation de saturation élevée et un champ coercivite faible. Ils sont utilisés dans une large gamme d'applications, telles que les paliers magnétiques, les composants de turbomachines et les supports de revêtement magnétique.

Dans ce travail, l'alliage nanocristallin $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ a été produit par la technique de mécanosynthèse qui est basée sur le processus de déformation plastique sévère pendant le broyage en raison de la collision mécanique entre les billes et les particules de poudre. L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés électromagnétiques de l'alliage nanocristallin de FeCo, afin de trouver la relation entre les propriétés structurales et le comportement électromagnétiques en variant le temps de broyage de 0 à 40 h. L'approche utilisée dans cette étude consiste à utiliser la méthode des courants de Foucault pour contrôler la progression de ces paramètres.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- **Chapitre 1** : généralités sur les nanomatériaux et les matériaux nanostructurés, les différentes techniques d'élaboration, ainsi les travaux récents sur cette alliages.

- **Chapitre 2** : les différentes techniques de caractérisation utilisées (MEB, EDX, DRX, VSM et CF).
- **Chapitre 3** : les différents résultats obtenus avec leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et les perspectives futures.

I. MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS:

I.1.Introduction:

La nanotechnologie est la science et l'ingénierie de l'élaboration des matériaux, de structures fonctionnelles et de dispositifs à l'échelle nanométrique. Un nanomètre équivaut à un millième de micromètre, un million de millimètre et un milliardième de mètre. Les matériaux organiques, inorganiques et biologiques nanostructurés peuvent exister dans la nature depuis l'évolution de la vie sur terre. Ces dernières années, l'étude des nanomatériaux a connu un élan considérable en raison de leurs propriétés fondamentales particulières. En effet, cet intérêt est lié à leurs propriétés physiques originales qui diffèrent de celles des matériaux conventionnels. L'étude de ces matériaux a démontré qu'il est possible de contrôler leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques [1-2]. En vue de l'application technologique, de nombreux laboratoires de recherche sont activement engagés dans des études multidisciplinaires dans ce domaine. Ces nanomatériaux sont très diversifiés et ont plusieurs applications dans différents domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie et la mécanique.

Les nanomatériaux ont des propriétés spécifiques par rapport aux mêmes matériaux classiques. Parmi ces matériaux, on distingue, les matériaux nanostructurés, qui peuvent être des nanoparticules, des nanotubes (comme les nanotubes de carbone) ou encore des nanocristaux. La figure I.1 illustre les différents objets fabriqués dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres.

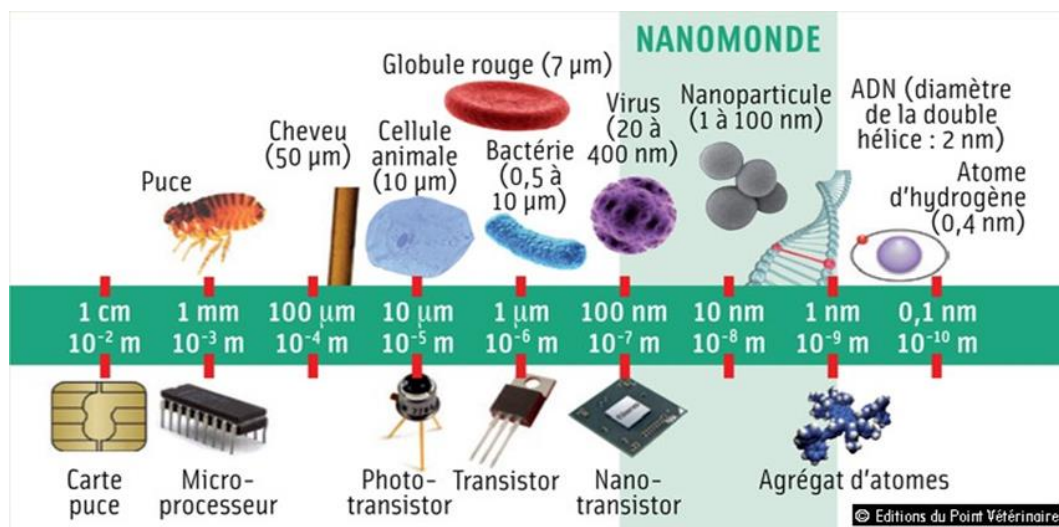


Figure I.1 Exemples d'objets fabriqués dans la nature dans une échelle nanométrique [2].

I.2.Historique des nanomatériaux:

L'histoire des nanomatériaux a commencé immédiatement après le big bang, lorsque des nanostructures se sont formées dans les premières météorites. La nature a ensuite créé de nombreuses autres nanostructures comme les coquillages, les squelettes, etc. Des particules de fumée nanométriques se sont formées lors de l'utilisation du feu par les premiers humains. L'histoire scientifique des nanomatériaux a cependant commencé bien plus tard. L'un des premiers rapports scientifiques concerne les particules d'or colloïdal synthétisées par Michael Faraday dès 1857. Les catalyseurs nanostructurés font également l'objet de recherches depuis plus de 70 ans. Au début des années 1940, des nanoparticules de silice précipitées et fumées étaient fabriquées et vendues aux États-Unis et en Allemagne comme substituts du noir de carbone ultrafin pour le renforcement du caoutchouc. Les particules de silice amorphe de taille nanométrique ont trouvé des applications à grande échelle dans de nombreux produits de consommation courante, allant du crème à café non diététique aux pneus automobiles, en passant par les fibres optiques et les supports de catalyseurs. Dans les années 1960 et 1970, des nanopoudres métalliques ont été développées pour les bandes d'enregistrement magnétiques. En 1976, Granqvist et Buhrman ont publié pour la première fois une étude sur les nanocristaux produits par la technique désormais populaire d'évaporation de gaz inerte. Récemment, il a été découvert que la peinture bleue Maya est un matériau hybride nanostructuré. L'origine de sa couleur et sa résistance aux acides et à la bio-corrosion ne sont pas encore comprises, mais des études d'échantillons authentiques provenant de l'île Jaina montrent que le matériau est composé de cristaux de palygorskite (argile) en forme d'aiguille qui forme un super-réseau d'une période de 1,4 nm, avec des intercalaires de substrat de silicate amorphe contenant des inclusions de nanoparticules de métal (Mg). Le beau ton de la couleur bleue n'est obtenu que lorsque ces nanoparticules et le super-réseau sont tous deux présents, comme l'a montré la fabrication d'échantillons synthétiques. Aujourd'hui, l'ingénierie des nano-phases s'étend à un nombre rapidement croissant de matériaux structurels et fonctionnels, tant inorganiques qu'organiques, permettant de manipuler des fonctions mécaniques, catalytiques, électriques, magnétiques, optiques et électroniques. La production de matériaux nano-phasés ou assemblés en grappes est généralement basée sur la création de petites grappes séparées qui sont ensuite fusionnées en un matériau en vrac ou intégrées dans des matrices liquides ou solides compactes. Par exemple, le silicium nano-phasé, qui diffère du silicium normal par ses propriétés physiques et électroniques, pourrait être appliqué à des processus semi-conducteurs macroscopiques pour créer de nouveaux dispositifs par exemple, lorsque du verre ordinaire est dopé avec des "colloïdes" de semi-conducteurs quantifiés, il devient un support optique de haute performance avec des applications potentielles en informatique optique [3].

I.3.Définition technique des nanomatériaux:

Les nanomatériaux sont des solides mono ou polyphasés dont la taille des cristallites est de l'ordre de quelques nanomètres de 1 à 100 nm, et que l'un de leurs paramètres tels que ; la composition chimique, l'orientation du réseau, ou la densité atomique doivent varier sur une échelle nanométrique. Ces nouveaux matériaux peuvent être obtenus par l'incorporation de nombreux défauts tels que les lacunes, les interstices, les joints de grains, les dislocations, etc. Ils peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasi-cristallines ou amorphes [4].

I.4.Classification des nanomatériaux :

Les matériaux nanostructurés peuvent être classifiés selon différents critères. La dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Il convient de distinguer 4 grandes classes de nanomatériaux :

1. **Dimension 0:** cette classe de nanomatériaux recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètres.
2. **Dimension 1:** Nous retrouvons les fibres ultrafines, les nanotubes. Le diamètre de ces objets est de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur atteignant désormais quelques millimètres.
3. **Dimension 2:** Ce sont les dépôts en couches minces. On retrouve dans cette catégorie les multicouches pour applications électroniques mais également depuis une dizaine d'années, les revêtements hyper-durs pour des applications mécaniques (Résistance au frottement et/ou à l'abrasion).
4. **Dimension 3:** Les nanomatériaux massifs constituent cette classe. On retrouve également les poudres nanostructurés produites par mécanosynthèse, et aussi les revêtements épais (de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres). Ces revêtements peuvent être élaborés par voie électrochimique ou par déposition par voie plasma [5].

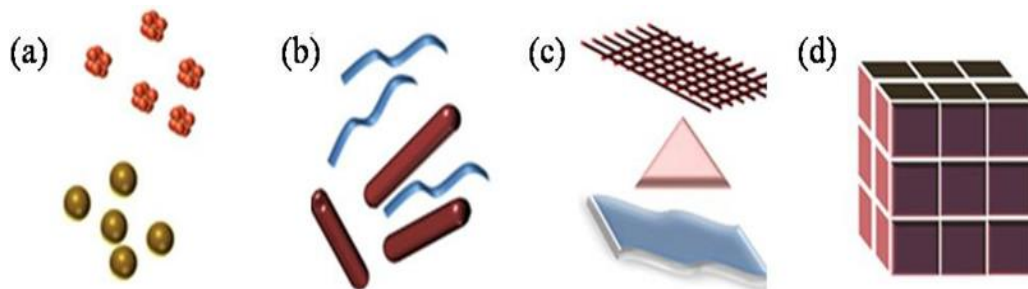


Figure I.2 classification des nanomatériaux ; (a) sphères et agrégats 0D; (b) nano-fibres; nano-fils et nanorods 1D; (c) nano-films, nano-plates et réseaux 2D; (d) matériaux nanostructurés 3D.

I.5. Généralité sur les matériaux nanostructurés :

En général, les matériaux nanostructurés sont définis comme des matériaux constitués de poly-cristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés, ayant la dimension de cristallites inférieure à 100 nm ou même dans une seule dimension. Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [6]. La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties:

- Un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille, etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts, peut-être des impuretés)
- Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grandes, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures [7].

Leurs applications sont extrêmement diverses : ils serviront, par exemple, à créer des filtres anti-pollution plus sélectifs, des composants électroniques plus fiables, des plastiques plus résistants, etc.

I.6. Catégories des matériaux nanostructurés:

Les matériaux nanostructures ce sont des matériaux qui possèdent des structures internes ou des surfaces à l'échelle nanométrique. Il est possible de distinguer plusieurs familles des nanostructures parmi lesquelles :

- **Les agrégats agglomérats de nano-particules:**

Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100nm.

- **Les nanocomposites :**

Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leurs confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont

incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétique, thermiques, etc.

- **Les matériaux nano-poreux:**

Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nano-poreux qui présente d'excellentes propriétés d'isolation thermique [8].

I.7.Applications des nanomatériaux:

Les nanomatériaux possèdent plusieurs applications, le tableau I-1 montre quelques exemples de ces applications [9]

Table I-1. Exemples des applications des nanomatériaux

Nanomatériaux	Domaines d'applications
Nano-céramiques	Matériaux composites structuraux - Composants anti – UV – Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique- Applications photo-catalytiques
Nano-métalliques	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse-Couches conductrices des écrans, les capteurs ou encore les matériaux énergétiques.
Nano-poreux	Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse - Domaine bio – médical pour des applications de type vectorisation ou encore implants.
Nanotubes	Nanocomposites conducteurs électriques, Matériaux structuraux, Les nanotubes mono-feuillets poudres applications dans le domaine de l'électronique, les écrans.
Nanomatériaux massifs	Revêtements durs, Composants structuraux pour l'industrie aéronautique, l'automobile, les conduites pour les industries pétrolières et gazières, le domaine sportif ou encore le secteur anticorrosion.
Dendromètres	Domaine médical (administration de médicaments, détection rapide), Domaine cosmétique.
Quanta Dots	Applications optoélectroniques (écrans)-Cellules photovoltaïques-Encres et peintures pour applications de type marquage anti contrefaçon.
Fullerènes	Secteurs du sport (nanocomposites) et des cosmétiques.
Nano-fils	Applications dans les couches conductrices des écrans ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques.

I.8.Les procédés de fabrication des nanomatériaux:

Les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être

synthétisés selon deux approches différentes (Figure 3):

- L'approche ascendante (bottom-up)
- L'approche descendante (top Down).

L'approche ascendante vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules, ou des agrégats s'effectuent de façon précise, contrôlée ou exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

Par contre, l'approche descendante, elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industriels existants. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [10].

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nanomatériaux sont classés en trois grandes Catégories:

- Procédé physique,
- Procédé chimique.
- Procédé mécanique.

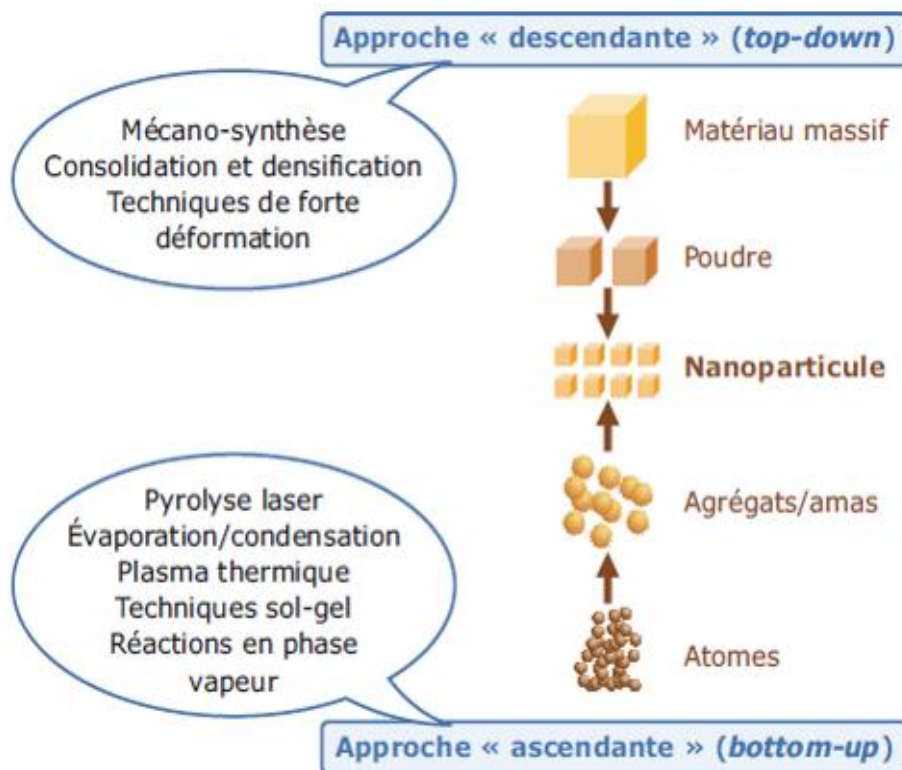


Figure I.3 Approches d'élaboration des nanomatériaux.

I.8.1.Élaboration par voie physique:

Les méthodes décrites dans ce paragraphe concernent l'élaboration de nanoparticules

(amas), formées à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement. Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par des collisions avec un gaz neutre. Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives.

Le gaz porteur utilisé est presque toujours un gaz rare, hélium ou argon, sauf si l'on veut effectuer une réaction chimique entre ce gaz et le produit de l'évaporation. Le refroidissement de la vapeur est dans certains cas amplifié par un processus de détente adiabatique, où elle se trouve entraînée par un jet gazeux à des vitesses qui peuvent être supersoniques, de la chambre d'évaporation vers une autre chambre évacuée par pompage. D'une manière générale cette méthode ne permet de produire que des quantités limitées de poudre; en effet lorsque l'on augmente la vitesse d'évaporation on augmente également le nombre de germes, la coalescence devient alors importante et la taille des particules croît [11].

I.8.2.Élaboration par voie chimique:

- **Dépôt chimique en phase vapeur:**

À partir d'un matériau source, on substitue des gaz réactifs ou des produits réactifs pulvérulents qui sont mélangés au gaz neutre porteur avant d'être introduits dans la chambre de réaction. Ici encore il convient d'ajuster les paramètres de l'élaboration de façon à éviter la croissance et l'agglomération des particules formées. L'augmentation de la température, conduisant dans des conditions extrêmes à un accroissement dit « explosif » du nombre de germes. On peut soit chauffer le mélange réactif dans un four, soit développer un plasma, obtenu en faisant passer un courant fort entre deux électrodes ou en irradiant en hyperfréquence (méthode qui a l'avantage sur la précédente d'éviter la contamination par le métal des électrodes), soit encore l'irradier par laser. Cette dernière technique est la meilleure car elle permet un chauffage très localisé et des gradients de température très importants autour de la zone irradiée, ce qui permet d'optimiser la taille des nanoparticules.

- **Réaction en milieu liquide :**

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique : pH, potentiels d'oxydoréduction, concentration en réactant ou en solvant.

Enfin, une méthode originale consiste à effectuer les réactions chimiques au sein de gouttelettes de microémulsions. La rencontre de deux gouttelettes contenant chacune l'un des réactants, la constitution d'un nano-réacteur au cœur duquel se fait la nucléation, puis se développe la croissance de la cristallite.

- **Sol-gel :**

La technique sol-gel permet de produire des nanomatériaux en agissant, comme précédemment, sur divers paramètres physico-chimiques, principalement le pH et la concentration. Cette technique permet la production de pièces massive, mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Pour ces dernières, l'amorçage est obtenu par immersion partielle; ensuite on procède par tirage. Concernant les films, on effectue parfois une centrifugation de la pièce afin d'homogénéiser l'épaisseur du dépôt ; par exemple, gel de silice sur silicium, séché puis lithographié après dépôt. Elles sont également utilisées pour la production de composites fibreux, soit:

- On inclure les fibres dans la solution contenant le sol et procéder comme précédemment, avec toutefois la nécessité de chauffer le gel en cours de séchage de façon à permettre à la structure d'accommoder le rétreint.
- On procède par infiltration d'une structure fibreuse [11].

- **Consolidation et densification :**

Sauf dans les quelques cas où l'on procède seulement par un travail mécanique intense (métaux et intermétalliques uniquement), le processus qui permet de convertir un matériau en une pièce massive comporte deux étapes :

- une opération de compactage mécanique ;
- et une opération de frittage, libre ou sous charge.

Les stratégies sont assez différentes pour les métaux et pour les céramiques et, pour ces dernières, selon qu'il y a eu ou non agglomération préalable des nano-poudres. L'aptitude des métaux à se déformer permet en effet d'atteindre par pressage des densités déjà très proches de la densité théorique (90 % dans les cas favorables pour les matériaux microcristallins et plus encore pour les matériaux nanométriques), ce qui facilite d'autant l'opération ultérieure de frittage. À l'opposé, l'agglomération des poudres réduit l'aptitude à la compaction, mais surtout, ralentit considérablement la densification, ce qui diminue la force motrice qui gouverne la réduction de leur taille.

- **Compactage à froid :**

Le compactage est une opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les

cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide, ce qui a pour vertu de réduire les forces de friction entre grains, qu'il faut vaincre pour accroître la densité accrue. On notera que plus la taille des grains est faible, plus sont importantes les surfaces en contact, et partant, les forces à développer.

Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes car on n'a pas à craindre une oxydation superficielle des nano-grains. Il permet également un gain considérable sur la température ou le temps de frittage.

➤ **Le frittage:**

Le frittage est une opération qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ensuite de réduire la porosité. Le moteur de la réduction de la taille des pores est la tension superficielle, et le mécanisme en jeu la diffusion superficielle. Cette force motrice varie comme l'inverse du diamètre d_p des pores et comme celui-ci suit les variations de la taille de grain.

Le frittage sous charge, qui permet des gains considérables sur les temps d'opération dans le cas de grains micrométriques, n'aurait dû être d'aucun secours pour les nanocristaux car les pressions appliquées sont faibles vis-à-vis des pressions superficielles induites par la courbure de la surface des pores. En fait on constate aussi dans ce cas une augmentation importante de la vitesse de compaction. Ceci est la conséquence d'un changement de mécanisme : les nanomatériaux se déforment à chaud par des glissements aux joints qui provoquent une rotation des nano-grains, ce mouvement étant susceptible de réduire les pores [11].

I.8.3.Elaboration par voie mécanique:

Parmi les techniques d'élaboration par voie mécanique, on cite la technique de la mécanosynthèse. Elle permet d'obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur des broyeurs, des poudres métalliques nanostructurés suite à des déformations plastiques sévères suivies de fractures et diminution des tailles de domaines monocristallins. Elle permet l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène. Des techniques de densification permettent ensuite de consolider ces poudres et aboutir à des matériaux massifs. Ces techniques se déroulent en deux opérations : compactage et ensuite frittage [12].

a) Mécanosynthèse (Broyage à haute énergie):

Introduction:

La mécanosynthèse a été développée par Benjamin et al [13]. Dans les années 60 dans le but d'élaborer de superalliages à dispersion d'oxydes(ODS). À partir des années 80, cette technique a permis la synthèse d'une grande variété de phases d'alliages en équilibre ou hors

équilibre. Ces phases sont essentiellement des alliages amorphes [14,15], des alliages à structures cristallines désordonnées, des solutions solides sursaturées et des composés quasi-cristallins.

Le broyage à haute énergie est un procédé mécanique de traitement des poudres métalliques ou céramiques par chocs mécanique afin de modifier leurs caractéristiques physiques, mécaniques ou chimiques. Il est destiné à réduire la taille des particules et/ou cristallites par suite aux déformations et fragmentations qu'elles subissent.

Principe du broyage à haute énergie :

Comme mentionné ci-dessous, la mécanosynthèse est définie comme étant un procédé de synthèse par broyage à haute énergie de poudre, généralement à sec, en utilisant des jarres et des billes de broyage en matériau très dur. Suite au mouvement aléatoire mais à grande vitesse des billes, celles-ci s'entrechoquent à l'intérieur de la jarre et percutent durement les parois de cette dernière. De ce fait, elles écrasent les particules de poudres qui encaissent des énergies très élevées par rapport à leurs volumes provoquant ainsi d'importantes déformations. Ces déformations deviennent importantes et provoquent des ruptures puis soudages des particules.

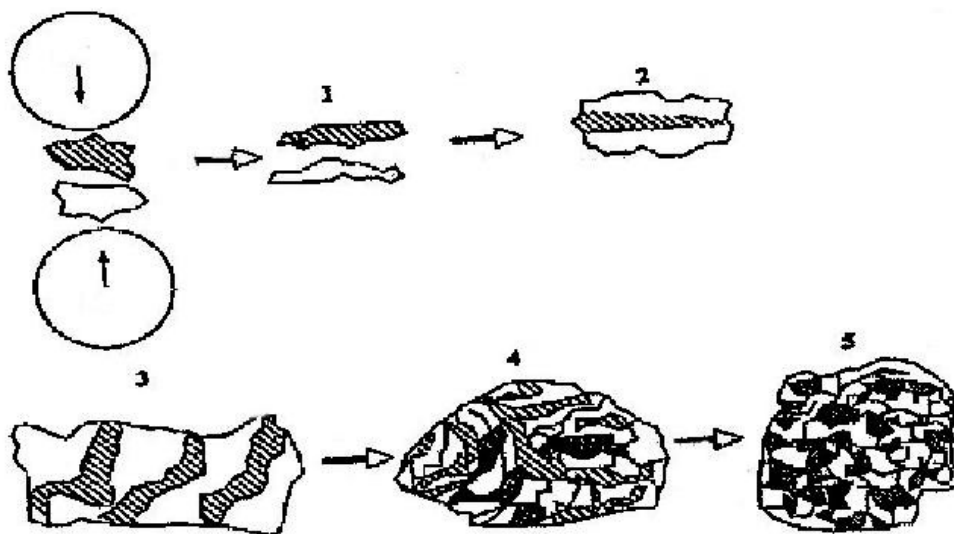


Figure I.4 Schéma du principe de la mécanosynthèse : alternance de déformations plastiques, fractures et soudages [17].

Comme le montre la figure I.4, cette séquence de déformation plastique, rupture et soudage répété permet la formation d'une structure lamellaire de plus en plus fines varie du micromètre au nanomètre [16].

I.8.3.1. Les différents mélanges de poudres:

a. Mélanges de poudres ductiles- ductiles:

C'est la combinaison idéale des matériaux pour la mécanosynthèse. D'après Benjamin(1976), pour réussir à réaliser un alliage par mécanosynthèse, il est nécessaire d'avoir au moins 15% d'un composant ductile. En effet, le phénomène soudage à froid ne peut se produire si les particules ne présentent pas un caractère ductile. Il est constatées qu'au début du broyage, les particules s'aplatissent et forment des structures lamellaires des métaux constitutifs. Au fur et à mesure que la durée du broyage augmente, l'épaisseur des lamelles décroît et le phénomène de soudure deviennent très compliqués : plutôt que de garder un aspect linéaire, on observe des soudures de formes aléatoires et les particules ne présentent aucune préférence particulière quant à l'orientation des lamelles alternées. À ce stade, l'alliage commence à se former suite à la diffusion, favorisée par une importante élévation de la température et une diminution des distances de diffusion inter-lamellaires [18].

B. Mélanges de poudres ductiles-fragiles :

Les alliages traditionnels à dispersion d'oxyde tombent dans cette catégorie puisqu'ils impliquent la dispersion des oxydes fragiles dans des matrices ductiles [19,20]. Au début du broyage, les particules ductiles s'aplatissent tandis que les particules fragiles se fragmentent. Avec l'augmentation de la durée de broyage, les fragments de particules céramiques tendent à s'insérer et s'emprisonner dans les particules ductiles. Au bout de longues durées de broyage, les particules fragiles se dispersent dans la matrice si elles sont insolubles dans celle-ci, la matrice et c'est le cas des alliages ODS. Dans le cas où la phase fragile est soluble dans la matrice, l'alliage se forme entre les composants ductiles-fragiles et il y aura une possibilité d'obtenir une homogénéité chimique; ce qui est le cas du mélange de zirconium pur (ductile) avec des particules intermétalliques NiZr_2 [21].

C. Mélanges de poudres fragiles-fragiles

Du fait du caractère réfractaire de certains matériaux fragiles, il est très peu probable de produire un alliage en partant d'un mélange de poudres fragiles- fragiles. Ceci à cause de l'absence d'un constituant ductile permettant le phénomène de soudure à froid. La formation d'un « alliage » s'avère donc difficile, voire à écarter. Cependant, des alliages peuvent se former dans des systèmes fragiles-fragiles grâce à un apport énergétique par activation thermique comme c'est le cas dans les systèmes Si-Ge et Mn-Bi [22, 23]. D'un autre côté, le broyage de mélanges intermétalliques fragiles a permis de synthétiser des phases amorphes

[24]. À un certain avancement de l'effet broyage, à savoir la diminution de la taille de grains, les particules les moins dures se comportent comme des particules ductiles. Ce phénomène, dit « limite de fragmentation », fait que le composant le plus dur s'incruste dans le composé le moins dur.

I.8.3.2. Les paramètres du broyage :

Les paramètres influencés sur la nature d'un produit obtenu par mécanosynthèse sont:

a) L'énergie du broyeur :

Elle diffère d'un broyeur à un autre. En effet un broyeur à haute énergie permet l'aboutissement rapide du processus de broyage. Parmi les broyeurs les plus énergiques, citons le cas des broyeurs planétaires et des vibro-broyeurs. Plus la fréquence des chocs de broyage et la vitesse moyenne du mouvement des billes à l'intérieur des jarres sont élevées, l'énergie de broyage est élevée et le rendement meilleur.

b) Le rapport masse billes/masse poudre :

Le rapport massique bille/poudre est une variable très importante dans le processus de broyage. Ce rapport peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1[18]. De manière générale, un rapport de 10/1 est le plus employé surtout qu'il s'agit d'un broyage dans une petite jarre de capacité (30 à 100 cm³). Cependant pour des broyeurs de grandes capacités tels que; l'attriteur, le rapport massique doit être plus élevé ; il varie de 50/1 à 100/1[25].

Vu que l'énergie de broyage est proportionnelle aux efforts appliqués et à leur fréquence (nombre de collisions par unité de temps), plus le rapport masse des billes/masse de poudre est élevé et plus le temps nécessaire pour obtenir le produit final est moindre.

c) La température de broyage :

La température du broyage est un autre paramètre important déterminant l'évolution du processus de broyage puisque des phénomènes de diffusion sont impliqués dans la formation des phases. L'augmentation de la température au cours du broyage résulte essentiellement de l'élévation de la température locale au niveau des particules, des surfaces des billes et de la paroi de la jarre de broyage.

La diffusion des éléments au cours du broyage étant favorisée par une réduction des distances de diffusion et par une élévation de la température, les nouvelles phases apparues au bout d'une certaine durée de broyage présentent des tailles de cristallites très faibles.

L'élévation de la température mène à une augmentation de la taille des cristallites suivie d'une diminution des contraintes résiduelles au niveau des phases nouvellement formées et de leurs solubilités à l'état solide [18].

d) La contamination :

La contamination par des agents à l'état gazeux et ceux provenant des billes et jarres de broyage, constitue le souci majeur dans l'élaboration de matériaux par mécanosynthèse. La réduction continue de la taille des particules, engendrant ainsi une importante augmentation de la surface spécifique de la poudre, fixe davantage les agents contaminants. De plus, la fragmentation des particules engendre l'apparition de nouvelles surfaces qui se trouvent directement en contact avec ces agents contaminants.

Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination d'une poudre, on peut citer l'intensité, l'atmosphère et la nature des équipements de broyage (billes, jarres).

e) La durée de broyage :

La durée de broyage est un paramètre important car il est caractéristique de l'énergie totale de broyage communiquée à la poudre. D'après ce qui est spécifié plus haut, l'influence de cette durée de broyage dépend en outre du type de broyeur utilisé; c'est-à-dire de la fréquence et de l'intensité des chocs, du rapport de masse bille/poudre ainsi que de la température de broyage. Ainsi, les durées de broyage sont fixées en fonction de chaque combinaison des paramètres ci-dessous. Notons par ailleurs qu'un accroissement de l'effet de la contamination et la formation de phases indésirables (oxydes ou autres) sont favorisés si le broyage est effectué pour des durées plus élevées que les durées suffisantes [26].

I.8.3.3. Les différents types des broyeurs:

Différents types de broyeurs à haute énergie sont utilisés dans l'industrie et la recherche. Ils diffèrent par leur capacité, leur efficacité de broyage et leurs options liées aux éventuels systèmes de refroidissement, de chauffage, de contrôle de l'atmosphère, etc.

a) Le broyeur Attriteur:

Le broyeur Attriteur est un broyeur dans lequel une grande quantité de poudre peut être broyée (de 0,5 jusqu'à 40Kg). Il est considéré comme un broyeur à faible énergie contrairement aux autres broyeurs.

Le broyeur attriteur est composé d'un réservoir stationnaire muni d'une tige centrale verticale sur laquelle des baguettes d'aciers sont soudées horizontalement et tournent à des

vitesses peuvent atteindre 250 tr/min (Figure I.5). Le mouvement de rotation des tiges horizontales confère aux billes de broyage des mouvements aléatoires à des degrés de liberté relativement faibles puisque ces billes sont constamment en contact et se gênent mutuellement. La faible taille des particules fait qu'elles ont tendance à remonter en surface tandis que le mouvement des billes et l'existence de volumes libres entre elles font que les particules ont tendance à descendre vers le bas du broyeur. Le choix judicieux de la vitesse de rotation du broyeur permet d'aboutir à une répartition optimale de la poudre dans l'espace du broyage et améliorer le rendement. Notons que le broyage de la poudre dans ce cas se fait uniquement par frottement des billes sur les particules de poudre et que l'énergie de broyage due aux chocs (contraintes de compression sur les particules) est relativement faible[18].

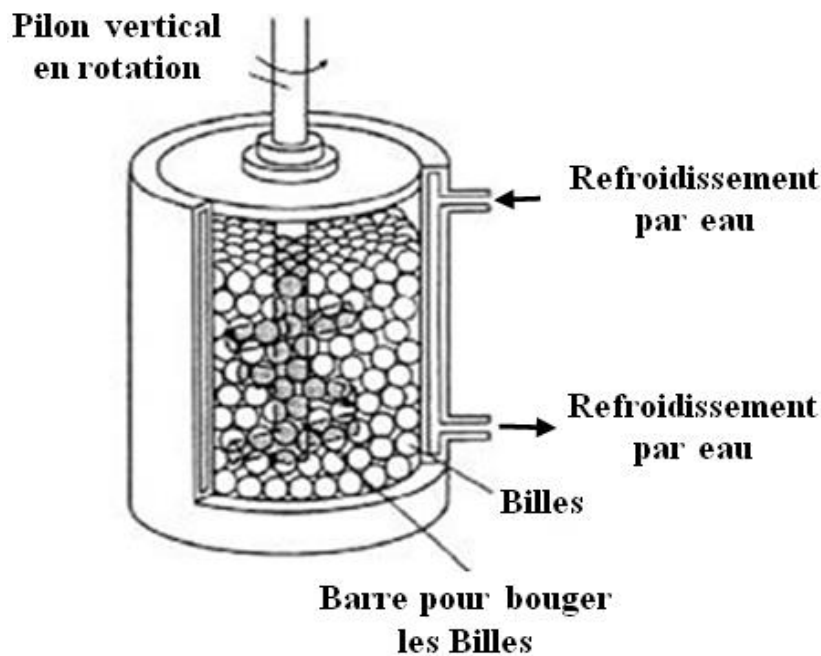


Figure I.5 Schéma d'un broyeur à attrition [18].

b)- Broyeurs vibratoires :

Les broyeurs vibratoires (vibro-broyeurs) disposent d'une ou de plusieurs jarres animées de mouvement vibratoire suivant une, deux ou trois dimensions de l'espace (Figure I.6). Les jarres contenant la poudre et les billes de broyage communiquent à ces dernières l'énergie de broyage qui se traduit par des mouvements fréquents à trois degrés de liberté. Le mouvement vibratoire à haute fréquence dans toutes les directions provoque des chocs entre les billes et les parois de la jarre avec meilleur rendement, notamment dans les processus de mécanosynthèse, le broyeur dont le mouvement de la jarre est tridimensionnel est le plus utilisé.

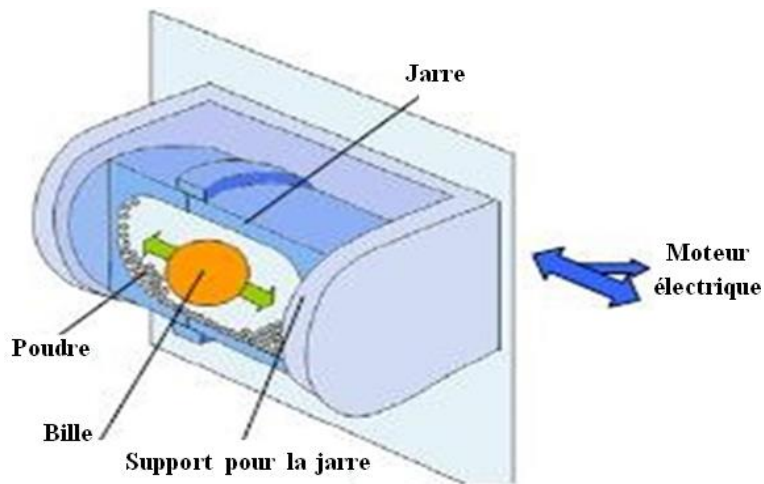


Figure I.6 Exemple de broyeurs vibrant [27].

c)- Broyeurs planétaires:

Comme son nom le suggère, un broyeur « planétaire » se caractérise par sa constitution et par le mouvement relatif de ses parties constitutives.

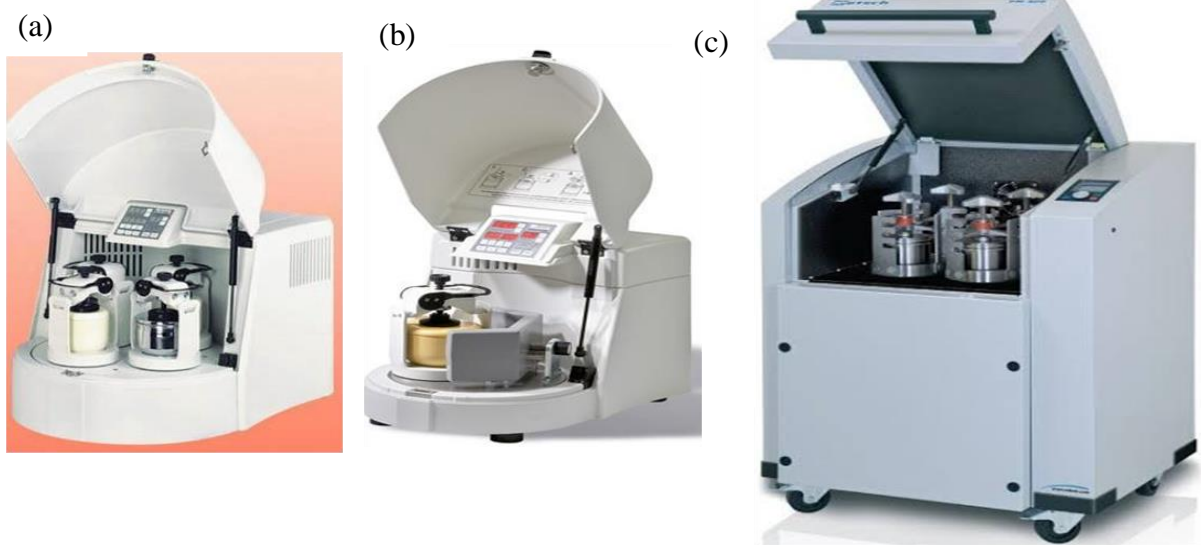


Figure I.7 Exemple de broyeurs planétaires P5 (a)Mini-Mill 2 (b) et (c)PM400.

Comme le montre la Figure I.7 illustrant deux types de broyeurs planétaires, une ou plusieurs jarres de broyage sont disposées sur un plateau métallique tournant à grande vitesse dans un sens donné. Lors de ce mouvement du plateau, les jarres tournent autour d'elles-mêmes dans un sens qui peut être le même que celui du plateau ou dans le sens contraire. Les forces centrifuges qui s'exercent sur les plateaux combinées aux forces qui s'exercent sur les billes à l'intérieur des jarres produisent des efforts de compression, d'attrition, de cisaillement ainsi que des chocs sur les particules de poudre. Les vitesses de rotation du plateau et des jarres ainsi

que le sens de chaque mouvement déterminent la nature des contraintes mécaniques prédominantes que subissent les particules de poudre.

I.8.3.4. Travaux sur l'alliage FeCo:

En raison de ses nombreuses applications dans la nanotechnologie et la science des matériaux, les matériaux magnétiques ont une importance économique à l'échelle mondiale comparable aux semi-conducteurs. Les matériaux magnétiques doux nanostructurés à base de fer possèdent de nombreux avantages techniques grâce à leur faible coercivité et à leur aimantation à saturation élevée. Pour se procurer ce matériau, c'est obligatoire de réaliser des alliages. Leur taille moyenne des cristallites est bien en-dessous de 20 nm et plus vraisemblablement alentours de 10 nm. La mécanosynthèse c'est l'une des techniques les plus pratiques pour atteindre notre objectif [28-34]. Il permet l'élaboration des matériaux sous forme des poudres monophasées ou polyphasées sous l'influence de choc mécanique répété (bille-poudre) à l'intérieur du jarre, réduisant ainsi la taille des cristallites et modifiant la forme des particules.

De nombreuses techniques ont été développées pour la production de poudres de fer-cobalt. Cependant, la plus simple et la plus économique est la mécanosynthèse [35]. Plusieurs équipes, au cours de leurs travaux ont été intéressées à différents paramètres : nature du milieu, conditions de broyage, cinétique de formation, procédé de broyage, etc.....

Hamzaoui et al. [36] ont élaboré des poudres nanocomposites à partir de poudres élémentaires de fer et de cobalt. L'élaboration a été effectuée à l'aide d'un broyeur planétaire de type RETSCH PM 400, avec une vitesse du plateau différente de celle des jarres ($\Omega = 400$ tr/min et $\omega = 800$ tr/min) et le rapport poudre-bille égal à 10:1. Les propriétés structurales et magnétiques des échantillons obtenus ont été étudiées après différents temps de broyage (8h, 16h, 24h, 36h, 72h et 96h).

Les résultats montrent qu'après 24 heures de broyage, les pics du cobalt diminuent progressivement pour finalement disparaître, et qu'une solution solide de Co se forme dans le réseau cubique du fer. Ces changements ont été obtenus à partir de l'analyse des pics de diffraction des rayons X. Après 96 heures de broyage, ils ont remarqué une augmentation du paramètre de maille de 0,16 % avec $\pm 0,00005$ nm. De même, ils ont constaté que la diminution de la taille des cristallites (D) s'accompagne d'une augmentation des microdéformations au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. Ils ont estimé aussi qu'après 96 heures de broyage, la taille de cristallites diminue de 23 % avec $\pm 1,5$ nm et en parallèle les micro-distorsions ϵ augmentent de 0,17% avec $\pm 0,05\%$.

Par contre, Pekala et al. [37] ont observé que la taille des cristallites et les micro-distorsions atteignent 9 nm et 0,47 %, respectivement. Après 400 h de broyage à l'aide d'un broyeur horizontal. Ils ont démontré que l'augmentation de l'aimantation à saturation peut être liée à la réduction de la taille des grains à environ 10 nm. A ce niveau, chaque particule peut se considérer comme un domaine magnétique (grain mono-domaine), ce qui élimine l'influence de l'effet BLOCH [38]. Sur la base de cette idée, les auteurs [36] ont constaté dans leurs travaux qu'en effet, l'aimantation à saturation (M_s) augmente et le champ coercitif (H_c) diminue lorsque le temps de broyage augmente.

Elkalkouli et al. [39] ont étudié l'effet des conditions de broyage sur la poudre finale du composé intermétallique Fe-Co, utilisant un broyeur de type SPEEX 800. Dans leurs travaux, ils ont utilisé 10 g d'alliage dans un récipient en acier inoxydable d'un volume de 65 cm³. Cette procédure est effectuée dans une enceinte remplie d'argon purifié. Chaque conteneur est chargé de 5 billes d'acier de 1 cm de diamètre et de 0,8 gramme de masse. Les conteneurs sont scellés dans une enceinte avec des joints en téflon et la mécanosynthèse est réalisée dans une atmosphère stationnaire d'argon. Le rapport masse/poudre est 1:5.

Dans un premier temps, les auteurs [39] ont étudiés la variation de la forme des particules de Fer, ils ont constatés qu'après 20 heures de broyage, les particules sont devenues plus homogènes que les poudres de départ, la taille des cristallites sont autour de 10 nm. Néanmoins, pour un temps intermédiaire t_b , les particules sont plates. Les auteurs [39] prévoient qu'un temps de broyage plus long ne permettra pas d'obtenir des cristallites inférieures à 7 nm. Cette valeur semble d'être la plus petite réalisable par cette technique et pourrait correspondre à l'état d'équilibre. L'énergie nécessaire pour créer plus de déformations et de nouveaux joints de grains semble être trop importante pour cette valeur critique.

L'analyse des spectres de DRX après 10 heures de broyage, montre que les pics de cobalt a disparus définitivement et la formation possible d'une solution solide homogène Fe-Co. Néanmoins, les auteurs [39] indiquent que les spectres XRD, bien que mettant en évidence la disparition des pics de Co élémentaire, ne confirment pas la formation de l'alliage Fe-Co.

Cohen et al. [40] ont étudié les propriétés structurales de la magnétorésistance de l'alliage Fe-Co-Ag réalisé par mécanosynthèse. Il semble que le mécanisme responsable de la magnétorésistance dans ces composés ait la même origine que celui des structures multicouches. En effet, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la réorientation des moments magnétiques et leur alignement progressif avec le champ provoque une diminution significative de la résistivité. Ce phénomène est lié à la diffusion de spin des électrons par les particules

magnétiques. Les propriétés magnéto-résistives dépendent fortement de la microstructure des échantillons.

L'élaboration des poudres de compositions $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-y}\text{Ag}_y$ a été effectuée par mécanosynthèse avec un broyeur planétaire de type pulverisette 7. La synthèse a été réalisée par cycle de 2 h de broyage à 600 tr/min suivi de 1h de pause pour éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres. Les auteurs, ont constaté cette dernière à 40 ± 5 °C.

Les diffractogrammes présentés par les auteurs [40] pour des échantillons de la série $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{50}\text{Ag}_{50}$ montrent, que la réaction n'est pas totale puisqu'il y a une fraction d'argent non réduite pendant tout le processus. La taille des cristallites, déterminée à partir de la mi-hauteur des lignes de diffraction, est de l'ordre de 120 Å pour l'argent. Pour les structures Fe-Co, ils ont constatés qu'elles sont identiques à celles de l'alliage Fe-Co habituel. En outre, un broyage intensif aurait tendance à favoriser la présence d'une structure c.f.c pour les faibles rapports FeCo et pour les rapports supérieurs à 25:75 une structure c.c.

En conclusion, les auteurs [40] ont noté la possibilité de produire des alliages Fe-Co dans une matrice d'argent. Les nanostructures Fe-Co-Ag présentent une structure c.c. si la concentration de fer est supérieure à 25% et c.f.c. pour des concentrations inférieures à 20%.

N. Fenineche et al. [41] ont fait une étude concernant l'effet des paramètres de broyage (vitesse plateau Ω , vitesse de jarre ω et temps de broyage t) sur la microstructure et les propriétés magnétiques des alliages Fe-Co. Ils ont constaté que la taille de cristallites (D), le champ coercitif (H_c) et la rectangularité du cycle (M_r/M_s) diminuent lorsque la vitesse de plateau (Ω) est faible, cette diminution est due aux changements dans le processus de broyage de phase. En revanche, ils ont observé une augmentation du champ coercitif (H_c) pour des valeurs plus importantes de vitesse de rotation du plateau. La combinaison de ces deux vitesses donne une structure de cubique centrée après plus de 12 heures de broyage.

Dans ce contexte, une étude a été proposée par Yongsheng Liu et al. [42]. Elle traite de la dépendance des propriétés magnétiques des alliages nanocristallins Fe-Co. Dans un premier temps, les auteurs expliquent par des diagrammes de diffraction des rayons X, la formation d'un alliage nanocristallin Fe-Co après 48 heures de broyage avec une taille de cristallite estimée entre 7-12 nm.

Yanping et al. [43] ont amélioré la propriété d'absorption des ondes électromagnétiques (EM) du matériau magnétique conventionnel Co, ils ont synthétisé du FeCo de type dendritique et du CoNi de structure rose de sable par un processus hydro-thermique. Les résultats de la

morphologie, de la structure et des propriétés magnétiques révèlent que le FeCo de type dendritique est constitué de couches unitaires de type feuille et que le CoNi de structure rose de sable est composé de nano-feuilles, et tous les échantillons ont un comportement ferromagnétique. L'intensité d'absorption des ondes EM du FeCo de type dendritique peut atteindre -36,5 dB pour une épaisseur d'absorbeur de 1,0 mm et la largeur de bande d'absorption effective (EAB) du CoNi de type rose est de 5,3 GHz pour une épaisseur d'absorbeur de 1,5 mm. Les mécanismes d'absorption des ondes électromagnétiques révèlent que l'adaptation d'impédance favorable, la réflexion multiple et l'absorption des ondes électromagnétiques dans la structure unique favorisent le FeCo de type dendritique et le CoNi de type rose. Par conséquent, d'excellents matériaux absorbant les ondes électromagnétiques peuvent être obtenus en optimisant la composition et la structure du Co, et cette stratégie de conception peut également être utilisée pour améliorer les propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques d'autres matériaux magnétiques conventionnels.

F. Sánchez-De Jesús et al. [44] ont fait une étude systématique concernant les propriétés structurale et magnétique des alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($10 < x < 90$, $\Delta x = 10$ en pourcentage en poids) réalisés par la méthode de mécanosynthèse utilisant la technique des diffractions des rayons X (DRX) et magnétomètre à échantillons vibrant (VSM). Ils ont été broyées les poudres à température ambiante dans un mélangeur à secouage en utilisant des fioles et des billes d'acier trempé comme support de broyage avec un rapport de poids bille : poudre de 12 : 1.

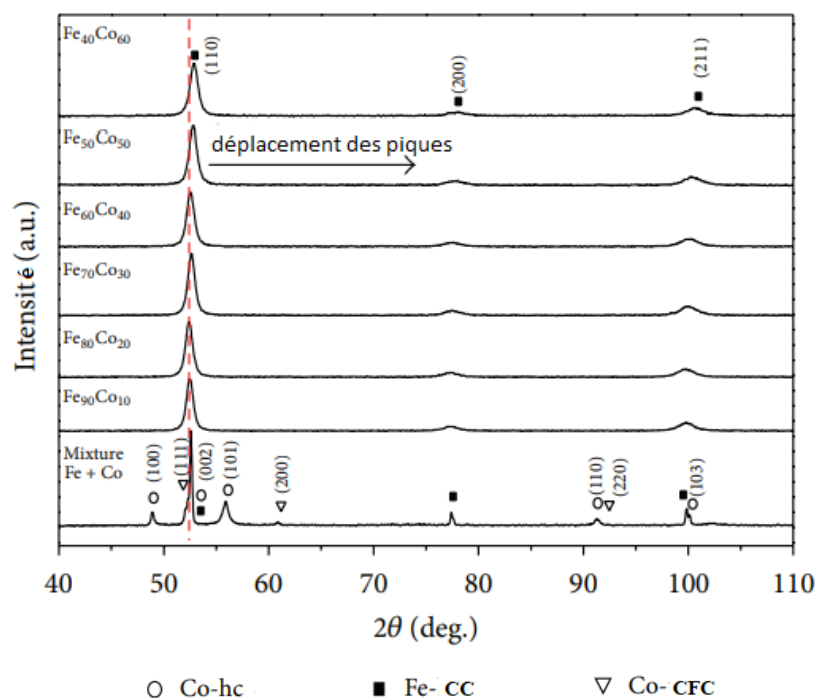


Figure I.8 Diffractogrammes de Rayon X de $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ broyés pendant 3 heures [44].

Leurs résultats obtenus par la technique de (DRX) est présenté dans la figure I-8 qui montre les diagrammes de mélange $Fe_{100-x}Co_x$ avec x qui varié de 10 à 60% après 3h de broyage. Ces diagrammes confirment la présence de trois phases : Fe (c.c), Co (c.f.c) et Co (h.c).

Après 3h de broyage ils ont constaté une disparition totale des pics de Co (c.c) et Co (h.c), et seulement les pics de Fe (c.c) ont présenté ce qui indique l'intégration du Cobalt dans le réseau du Fer.

D'après leur caractérisation par VSM, les auteurs ont constaté que toutes les compositions présentent un comportement magnétique similaire, une faible coercivité et une magnétisation de saturation élevée (figure I-9). De plus, une augmentation significative de l'aimantation spécifique de saturation est observée entre les compositions, par rapport au Co pur, confirmant la formation d'une solution solide entre les éléments purs (Fe et Co) après le processus de broyage. Afin d'analyser certaines des propriétés magnétiques les plus importantes de la poudre broyée, les figures I-10 et I-11 présentent les paramètres magnétiques, l'aimantation de saturation, M_s , et la coercivité, H_c (obtenue à partir des courbes M-H) en fonction de la composition (teneur en Co, en % en poids).

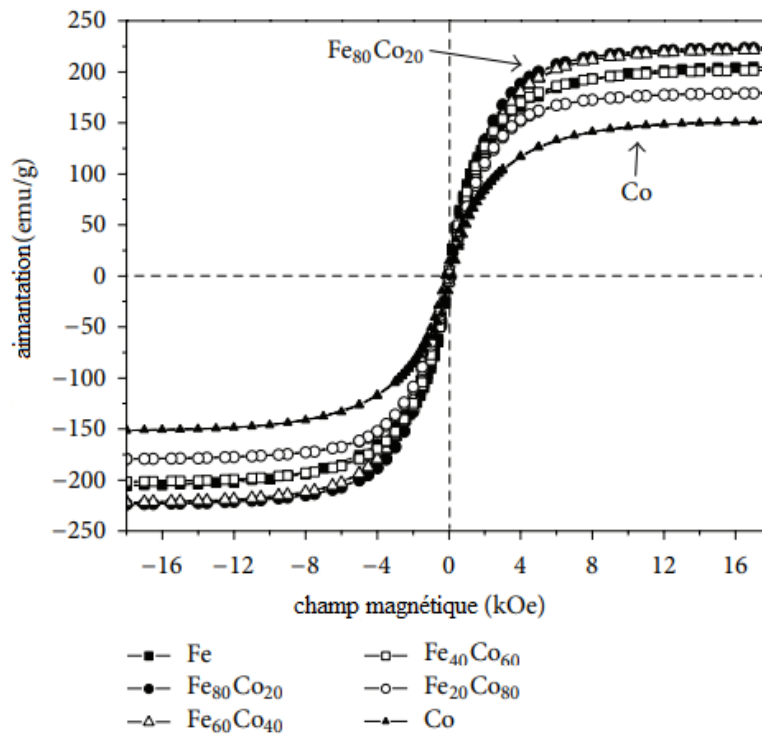


Figure I.9 Cycle d'hystérésis de l'alliage $Fe_{100-x}Co_x$ pour différentes valeurs de (x) [44].

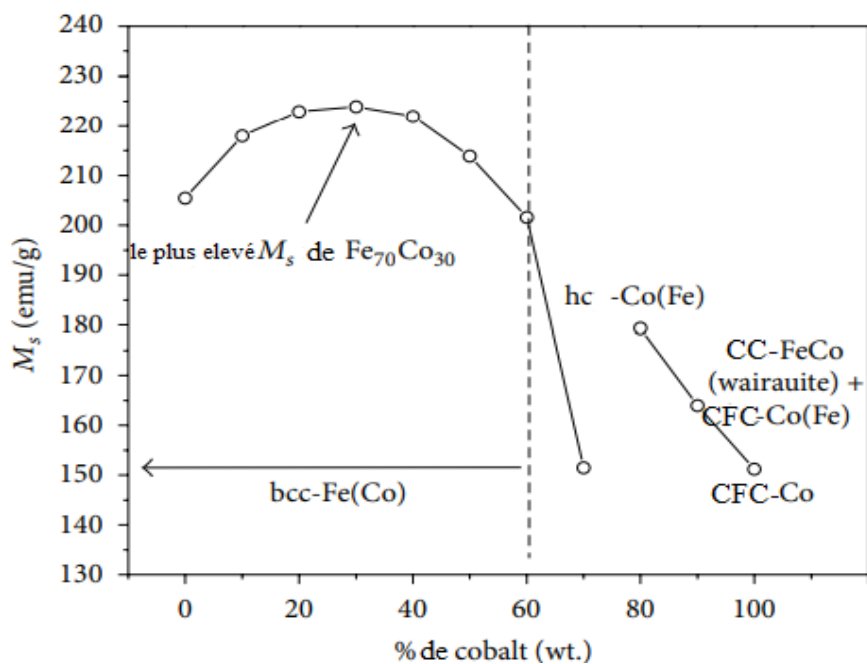


Figure I.10 Magnétisation de saturation en fonction de la concentration de Co pour les alliages $Fe_{100-x}Co_x$ [44].

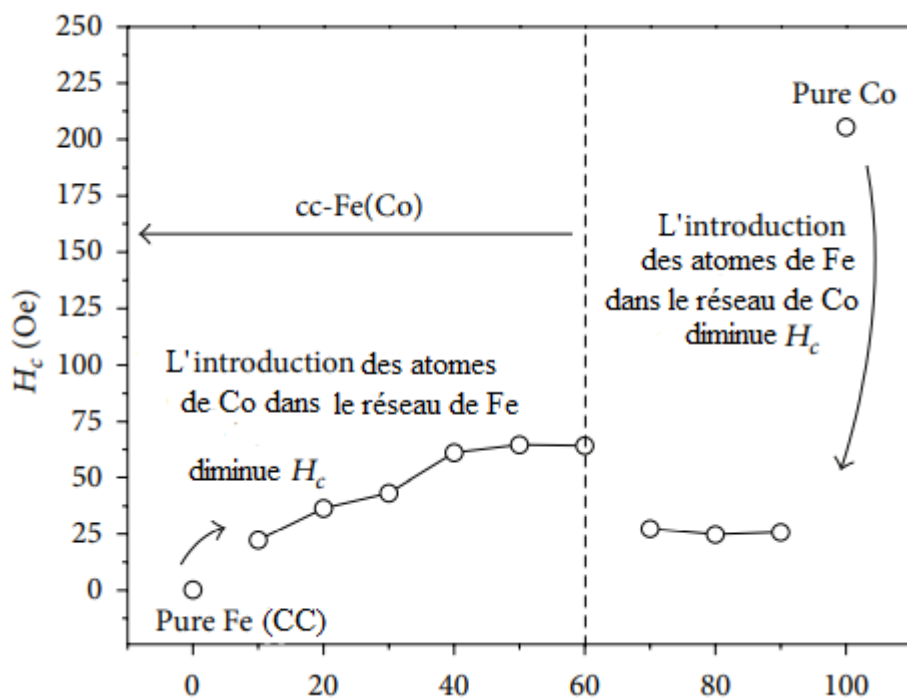


Figure I.11 Champ de coercivité en fonction de la concentration du Co d'alliage $Fe_{100-x}Co_x$ [44].

II. TECHNIQUE EXPERIMENTALES

II.1 Introduction :

Ce chapitre décrit la méthode expérimentale utilisée et comporte deux parties, La première partie est consacrée aux études structurales. La deuxième partie traite les techniques de caractérisation. L'élaboration par mécanosynthèse de l'alliage Fe₈₀Co₂₀ a été réalisée avec différents temps de broyage en utilisant un broyeur PM 400. La cinétique de formation de l'alliage et l'évolution des paramètres structuraux pendant le broyage ont été étudiées à l'aide d'une diffraction des rayons X, et la variation des propriétés magnétiques et électromagnétiques a été étudiée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et analyseur du courant de Foucault, respectivement.

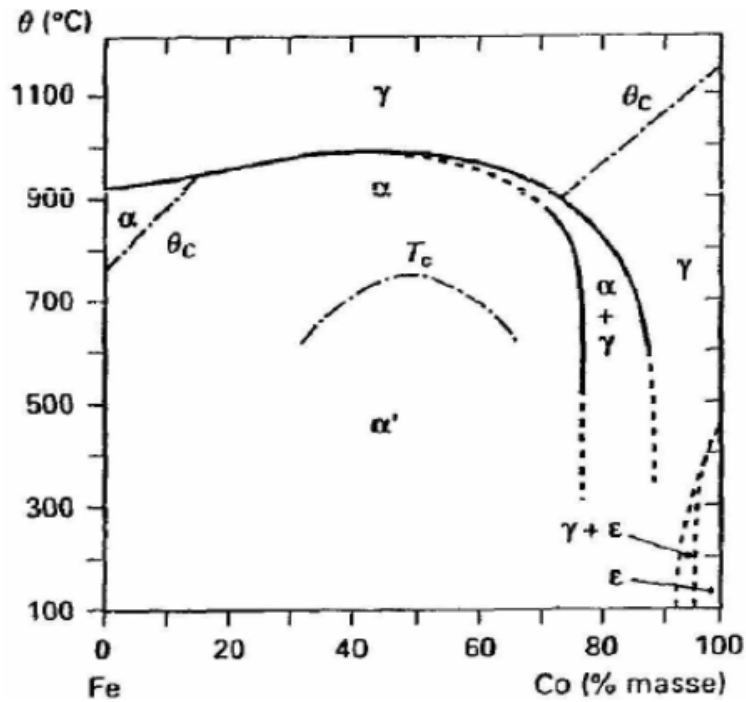
II.2 Généralités sur les propriétés de Fer et de Cobalt :

Le fer et le cobalt sont deux éléments chimiques situés très près l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleïev, et cette situation rend les propriétés physiques et chimiques des deux éléments similaires. Certaines propriétés physiques du cobalt et du fer sont répertoriées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Propriétés physiques du fer et du cobalt [45]

Propriétés physique	Fe	Co
Structure électronique	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Numéro atomique(Z)	26	27
Rayon métallique (Å°)	1.27	1.25
Point de fusion (°C)	1535	1495
Dilatation thermique 20°C (10 ⁻⁶ /°C)	12	13.2
Résistivité à 20°C (10 ⁻⁸ Ωm)	10	6.24
État magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (°C)	770	1115

La figure II.1 montre le diagramme de phases des alliages Fe-Co. Il présente deux régions avec des solutions solides, un eutectoïde et un composé intermétallique (Fe-Co) à température ambiante. Pour les alliages avec une teneur en cobalt au-dessous de 27 % massiques, la structure est cubique à faces centrées.



- α : Structure cubique centre désordonnée
- α' : Structure cubique centrée ordonnée
- ϵ : Structure hexagonal compact
- γ : Structure cubique à faces centrées
- T_c : Température critique de la transformation ordre-désordre
- θ_c : Température de curie

Figure II.1 Diagramme de phase binaire des alliages Fe-Co [46].

II.2.1 Structure Cristallographiques :

a. Cristallographie de Fe et Co :

Tableau II.2 montre les différents paramètres cristallographique de fer et cobalt.

Tableau II.2 : Cristallographie du fer et du cobalt [47]

	Fer	Cobalt
Paramètre de maille	$a = 2,86\text{\AA}$, $Z = 2$; $V = 2,34\text{\AA}^3$	$a = 3,55\text{\AA}$; $Z = 4$; $V = 4,47\text{\AA}^3$
Masse volumique	7,91 kg/m ³	8,75kg/m ³
Groupe de l'espace	229	225

II.2.2. classification du fer et du cobalt :

Les phases de fer sont :

Le fer existe sous trois différentes formes allotropiques : le fer ordinaire, ou fer α de structure cubique (c.c) et de paramètre cristallin $a = 0,28664\text{ nm}$, le fer γ de structure cubique à faces centrées (c.f.c) et le fer δ . L'arrangement des atomes dans le réseau cristallin est modifié par la transition d'une forme à une autre.

La transition de fer α vers fer γ se produit vers 910 °C; la transition du fer γ vers fer δ a lieu vers 1400 °C. Seul le fer α est magnétique et sa température de curie est égale à 1041 K.

- α (pour $T < 1223$ K) : cc (Im 3 m), $a = 0,2866$ nm à 293 K.
- γ (entre 1223 K et 1634 K) : cfc (Fm3 m), $a = 0,3666$ nm à 1440 K.
- δ (pour $T > 1634$ K) : cc (Im 3 m) $a = 0,2937$ nm à 1753 K.

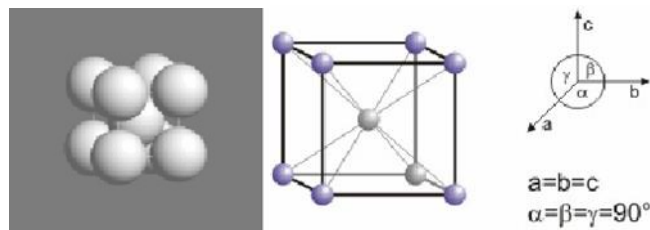


Figure II. 2 Structure du fer α [46].

Les phases de cobalt sont :

Le cobalt présente deux transformations allotropiques. A la température ambiante, le cobalt a une structure hexagonale compacte (h.c) qui se transforme vers 710 K en une structure cubique à face centrée (c.f.c). Cette dernière est ferromagnétique et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie (1394 K).

- α (pour $T > 690$ K) : cubique a faces centrées. (cfc)

$a = 0,35446$ nm

- β (pour $T < 690$ K) : réseau hexagonal compact. (hc)

$a_1 = a_2 = 0,2507$ nm; $a_3 = 0,4061$ nm

Le Fe et le Co appartiennent au groupe des éléments de transition 3d, par conséquent ces éléments purs et leurs alliages présentent également des propriétés de ce groupe, qui se caractérise par l'incomplète couche électronique 3d et la complète couche électronique 4s.

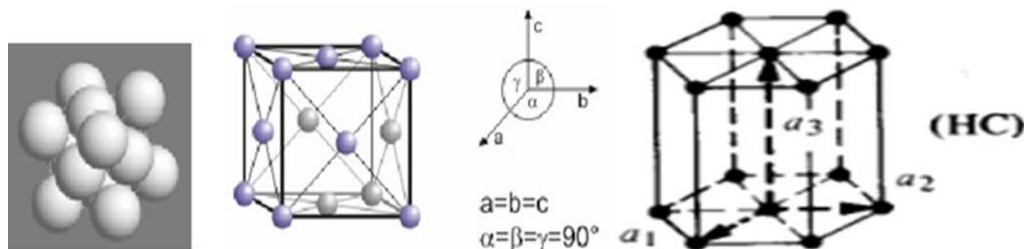


Figure II.3 Structure du cobalt [46].

II.3. Technique d'élaboration :

II.3.1. Condition d'élaboration :

L'élaboration des poudres nanostructurés a été réalisée dans un broyeur planétaire PM 400 (Figure II.4) au niveau de laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux de mécanique de Blida 1, équipé de deux jarres en carbure de tungstène (Figure II.5). L'élaboration a été effectuée par cycle de 15 min de broyage à 300 tr/min, suivi de 15 min de repos afin d'éviter une élévation trop importante de la température à l'intérieur de jarres. L'alliage $Fe_{80}Co_{20}$ a été synthétisé à partir d'un mélange de poudre d'éléments purs Fe et Co. Pour chaque échantillon, 10 g d'un mélange de poudres élémentaires qui contient du Fe et de Co sont placées dans les jarres ainsi que des billes en carbure de tungstène d'un diamètre de 5 mm. Le rapport masse bille masse poudre est 1 :15. La granulométrie moyenne et la pureté de la poudre pure utilisée dans cette étude sont de $80\mu m$, 99,5% pour la poudre de fer, et $100\mu m$, 99,98% pour la poudre de Co



Figure II.4 Broyeur planétaire PM 400.



Figure II.5 Différentes jarres et billes.

Les paramètres utilisés dans ce travail sont mentionnés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Paramètres du broyage.

Nature de la Jarre	Acier inoxydable
Nature des billes de broyage	WC
Diamètres des billes	5 mm
Rapport massique, masse poudre/billes	1:15
Atmosphère de broyage	Argon
Durées de broyage	0h,5h,10h,15h,25h,40h.

II.3.2 Principe de fonctionnement:

Le broyeur planétaire PM 400 est équipé d'une roue qui tourne avec une vitesse angulaire Ω sur laquelle deux récipients de broyage tournent autour de leurs axes symétriques, avec une vitesse ω dans la direction opposée. Les forces exercées sur la bille dans le récipient de broyage sont les suivantes:

- (1) Les forces centrifuges vers le centre de la roue et vers le centre du récipient de broyage.
- (2) Le frottement résultant des interactions entre la bille et le pourtour du récipient.
- (3) La gravité.

Chaque fois que deux billes de broyage entrent en collision, elles coincent des particules de poudre, et grâce aux phénomènes physiques décrits ci-dessus, la fragmentation de la poudre prend effet (Figure II.6).

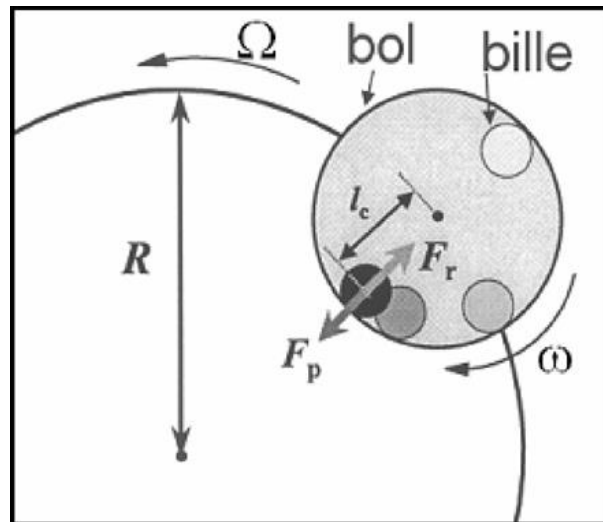


Figure II.6 Schéma représentant les forces exercées sur la jarre [48].

II.4. Technique de caractérisation :

Les caractérisations structurales et physiques des matériaux nanostructurés réclament à la fois des moyens "classiques" mais aussi des techniques spécifiques adaptées à leurs tailles. Pour une meilleure caractérisation des échantillons, trois techniques ont été utilisées:

II.4.1. Microscopie électronique à balayage (SEM) :

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm, et dépassant largement celle de la microscopie optique. Il permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray). Elle est basée sur l'analyse des interactions entre les électrons et la matière. La microscopie électronique à balayage consiste à mettre un échantillon sous vide, puis à le bombarder avec un faisceau d'électrons. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires), de quelques dizaines de kilovolts, avec la surface de l'échantillon à analyser, va provoquer plusieurs phénomènes (voir la diffusion, Figure II.7), comme la production des RX, la diffusion élastique et la diffusion inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons et la micro-analyse X (EDX) [48]. À côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Auger, secondaires et rétrodiffusés. L'analyse des signaux émis au cours de l'interaction permet de découvrir tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques et distance entre proches voisins [50]. Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut

excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires, émis proche de la surface (< 10 nm), peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

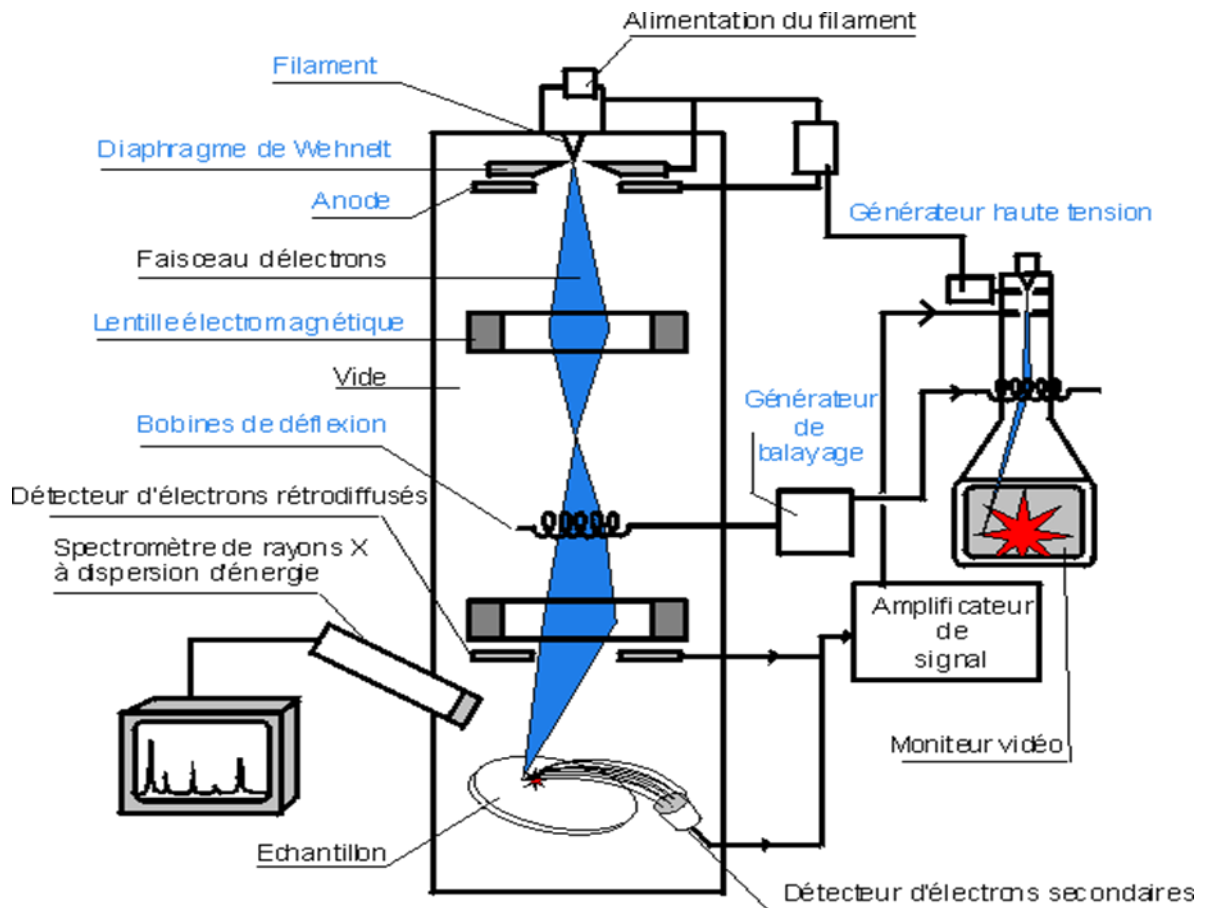


Figure II.7 Schéma de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [51].

D'autre part, Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupèrent peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. La qualité des images ainsi obtenues dépend grandement de l'échantillon analysé. L'échantillon doit être propre, plat et conduire l'électricité pour évacuer les électrons. Si le matériau est isolant (matériau biologique, polymère, oxydes, etc.), les électrons générés par le faisceau ne

sont pas évacués et s'accumulent à la surface de l'échantillon. Cela se traduit par une image entièrement brillante et claire.

II.4.2. Appareillage:

La figure II.8 illustre une vue d'ensemble de microscope électronique du type Gemini SEM 300 avec une tension d'accélération de 30 kV à une distance de travail de 15 mm. Ce microscope est équipé d'un spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDS). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur des supports conducteurs de l'aluminium.



Figure II.8 Equipement de l'appareil MEB équipé d'un analyseur EDX.

II.4.2. Caractérisation par diffraction X (DRX):

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux [52]. Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées. Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde λ comprise entre 0.1 et 50 Å est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence θ , les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distances interréticulaires), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction.

L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

Avec λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire

θ_{hkl} : L'angle d'incidence des rayons X

n : L'ordre de diffraction.

La figure (II.9) illustre le principe de la Loi de Bragg. Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité.

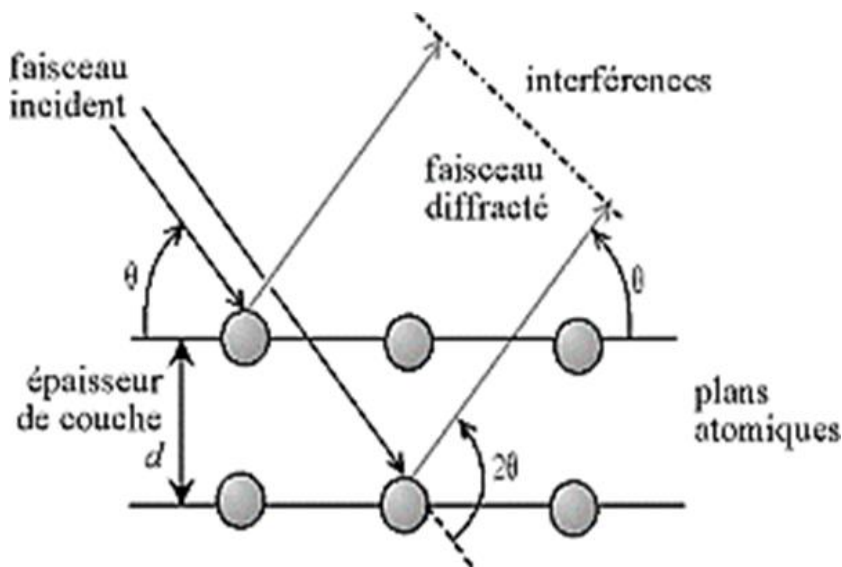


Figure II. 9 Principe de la Loi de Bragg [53].

La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance inter-réticulaire:

$$d_{hkl} = n\lambda / \sin\theta_{hkl} \quad (\text{II-2})$$

La Figure (II.10) présente le principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano le plus courant, dont le rayonnement incident utilisé est monochromatique.

La source RX est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle goniométrique du diffractomètre. L'échantillon est posé de tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et tourne autour de cet axe avec une vitesse angulaire ω réglable. La fenêtre du compteur se déplace également sur le cercle

goniométrique du diffractomètre à une vitesse angulaire 2ω . Pour un angle d'incidences nulles. On réalise ainsi un balayage (θ , 2θ).

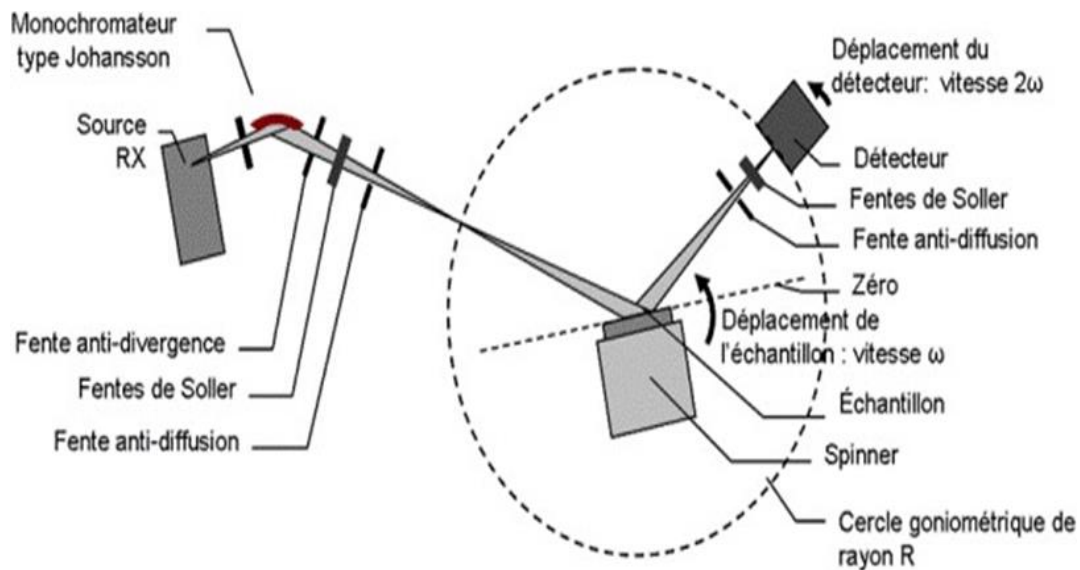


Figure II.10 Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano [54].

Le diffractogramme de rayons X est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référenciés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (anciennement JCPDS). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

II.4.2.1. Appareillage:

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre XPERT PRO (Figure II.11). Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cobalt Co k ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$; 40 kV, 30 mA). L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre $10^\circ < 2\theta < 110^\circ$, avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 15 s/pas. Les poudres ont été dispersées sur des porte-échantillons en aluminium.



Figure II.11 Diffractomètre de type XPERT PRO (C.R.T.I).

II.4.3 Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM):

Le principe de VSM est basé sur la mesure de la variation d'induction magnétique d'un solénoïde due à la présence de l'échantillon. Cela implique la mesure de la tension induite dans une bobine de détection par le changement du flux magnétique, lorsque l'on fait varier le champ magnétique extérieur ou la position de l'échantillon (figure II. 12).

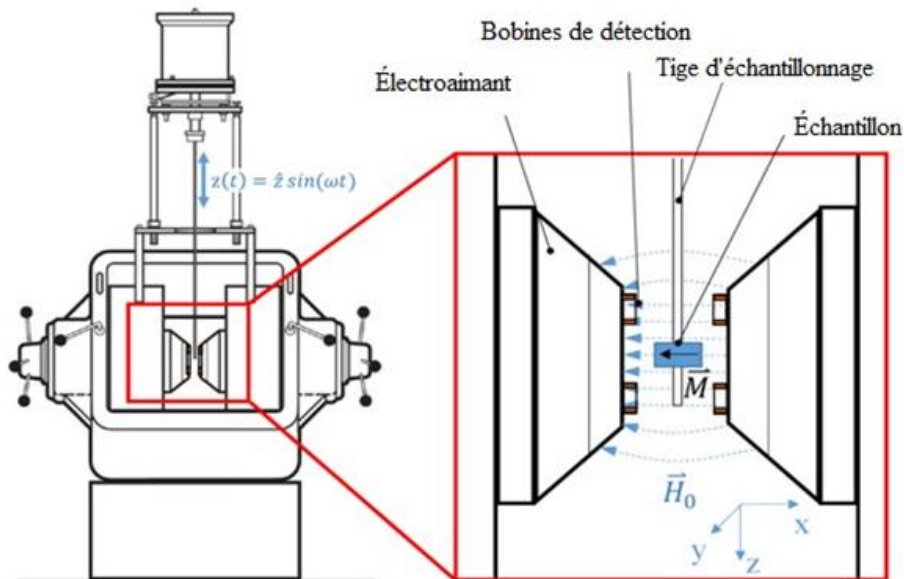


Figure II.12 Schéma représentatif de magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)[55].

a) Appareillage:

La Figure (II.13) présente la photographie de magnétomètre à échantillon vibrant(VSM).Le comportement magnétique des différents échantillons est étudié en traçant des cycles d'hystérésis qui caractérisent les variations de l'aimantation statique en

fonction du champ magnétique appliqué $M(H)$.



Figure II. 13 Equipement de magnétomètre à échantillon vibrant(VSM) du CRTI.

L'oscillateur fournit un signal sinusoïdal qui est traduit par l'assemblage du transducteur dans une vibration verticale. L'échantillon qui est fixé à la tige vibrant avec une fréquence donnée et une amplitude de 60 à 80 Hz et 1 mm, respectivement. Il est centré entre les deux éléments polaires d'un électro-aimant qui génère un champ magnétique \vec{H}_u de haute homogénéité.

Les intensités de champ de l'ordre de 106 A/m sont fréquemment possibles. Les bobines de détection stationnaire sont montées sur les pôles des électroaimants. Leur centre de symétrie coïncide avec le centre magnétique de l'échantillon statique.

Le changement de flux magnétique dû au mouvement vertical de l'échantillon magnétisé induit une tension \vec{U}_{ind} dans la bobine. Puisque H_u est constant, il n'affecte pas la tension, il suffit de magnétiser l'échantillon. Selon Faraday, la tension d'un enroulement de la bobine de détection peut s'écrire :

$$U_{ind} = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (II.3)$$

$$U_{ind} = \sum n_c \sum n_w \int \frac{\partial B}{\partial t} dA \quad (II.4)$$

Où ϕ est le flux magnétique,

n_c est la bobine de détection à surface plate (A),

n_w est l'enroulements.

II.4.4. Mesure par courant de Foucault (CF):

Lorsqu'on approche une pièce métallique à une bobine parcourue par un courant alternatif, des courants électriques variables apparaissent dans le matériau au voisinage de sa surface appelée courants de Foucault (figure II.14).

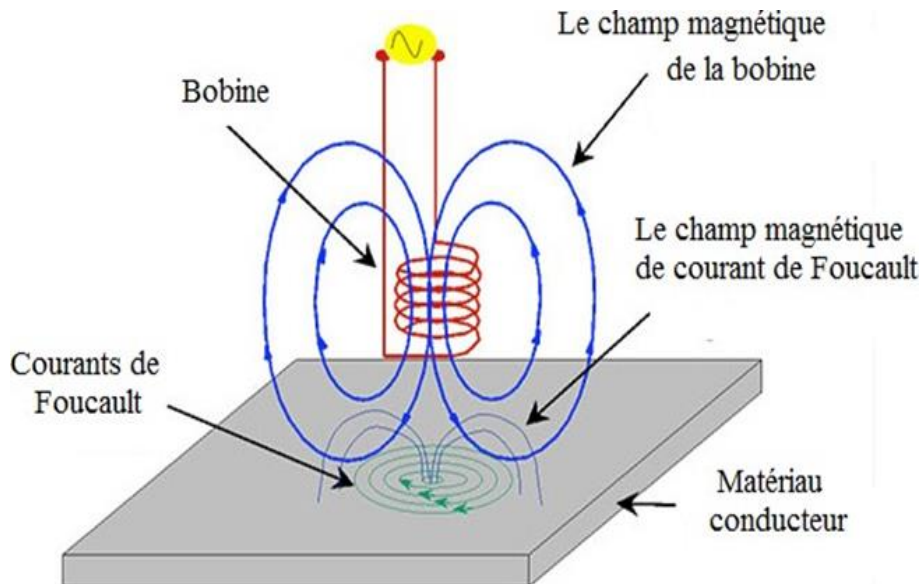


Figure II.14 Représentation de courant de Foucault [56].

Ce procédé permet de déterminer les caractéristiques de la pièce à tester, la conductivité électrique, la perméabilité magnétique, les dimensions de la pièce, le revêtement,...etc., et de détecter certaines anomalies éventuelles dans la structure métallique.

Afin d'éliminer toute influence de construction ou de géométrie de la bobine. Rehani [57] a établi des courbes dites « normées » où les composantes résistives R et réactive Lw de l'impédance Z de cette bobine sont remplacées par les rapports correspondant à l'inductance de la bobine hors de la présence d'une pièce métallique (figure II.15).

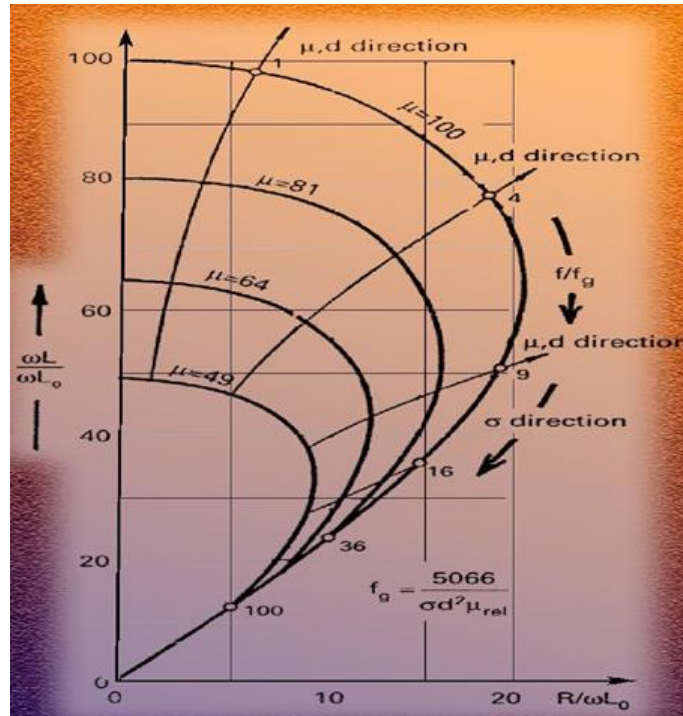


Figure II.15 Diagramme d'impédances normé [56].

L'appareillage expérimental que nous avons utilisé est constitué essentiellement des éléments suivants (figure II.16) :

- Un analyseur d'impédance de marque Hp fonctionnant sur une gamme de fréquences allant de 20Hz a 1MHz.
- Une sonde caractérisée au niveau du laboratoire de CRTI (constitué de 2000 spires).
- Un générateur sinusoïdal pour exciter l'échantillon à contrôler.



Figure II.16 Système de contrôle par courants de Foucault du CRTI.

II.4.4.1. Principes des courants de Foucault:

Le contrôle par courants de Foucault est basé sur la création de courants électriques dans le matériau à contrôler et sur l'observation de leur comportement (figure II.17). Les courants de Foucault sont des courants induits dans un matériau conducteur électrique par une variation temporelle du flux d'induction magnétique [55,56]. Ces courants créent un flux magnétique de manière à réduire l'induction d'excitation.

Les courants de Foucault sont créés par application d'un champ magnétique variable situé près d'un matériau conducteur. Ce sont des boucles fermées de courants induits circulant dans des plans perpendiculaires au flux magnétique. Ils circulent parallèlement aux spires de la bobine et au plan de la surface. Les courants de Foucault produisent à leur tour un champ magnétique qui s'oppose au champ d'excitation. Le champ d'équilibre est affaibli (non ferromagnétique), ce qui provoque un changement d'impédance de la bobine d'excitation. En observant l'impédance de la bobine d'excitation, les caractéristiques électriques, magnétiques et géométriques de l'échantillon peuvent être extraites par calcul. Leur intensité et leur répartition dépendent de certains paramètres tels que:

- La conductivité électrique,
- La perméabilité magnétique,
- La fréquence de travail,
- Le couplage entre le conducteur (échantillon à contrôler) et le capteur.

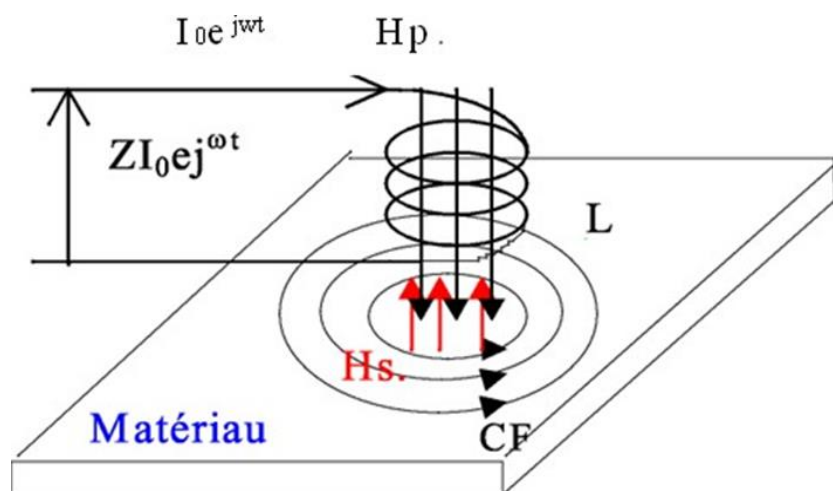


Figure II.17 Principe des courants de Foucault[57].

II.4.4.2. Répartition des courants de Foucault :

La répartition de courants de Foucault est très importante dans la définition des caractéristiques électriques et magnétiques du matériau. En effet, elle est dépendante de la

structure de la pièce (conductivité, perméabilité, géométrie). Les courants de Foucault suivent des trajectoires fermées perpendiculaires, et sont normalement parallèles aux spires du bobinage [58,59]. La variation du flux dans le capteur entraîne une variation de son impédance.

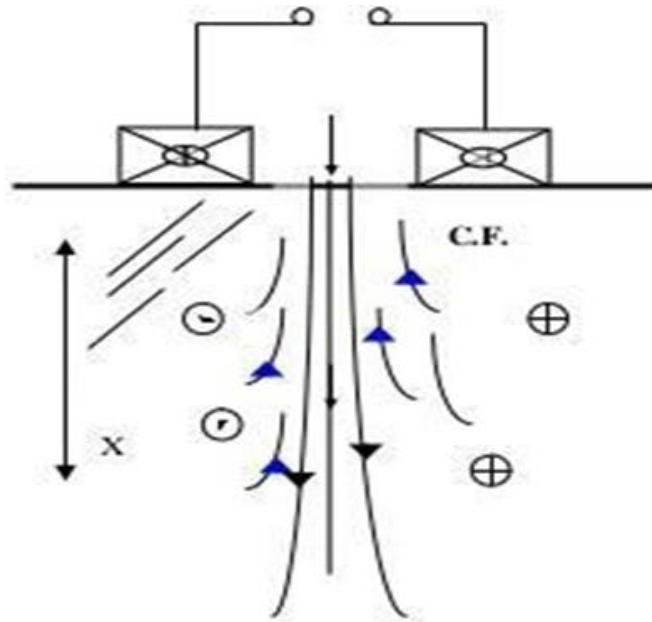


Figure II. 18 Répartition des courants de Foucault[57].

II.4.4.3 Profondeur de pénétration :

La profondeur de pénétration standard est la profondeur à laquelle la densité des courants de Foucault vaut 37% de la valeur de la surface. Elle dépend de la résistivité du matériau, de la perméabilité et de la fréquence.

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu_r \sigma}} \quad (\text{II.5})$$

δ : Profondeur (mm),

f: Fréquence de contrôle (Hz);

μ_r : Perméabilité magnétique

σ : Résistivité électrique en $\mu\Omega$, cm,

La pénétration des courants de Foucault diminue lorsque la conductivité, la perméabilité magnétique ou la fréquence augmente. Les courants de Foucault circulent de plus en plus en surface. Ce phénomène est appelé « effet de peau ».

III. Résultats et discussion

III.1.Introduction:

La synthèse de Fe-Co nanocristallin a été réalisée dans un broyeur planétaire PM 400 avec une cuve en carbure de tungstène (WC). Ces échantillons ont été préparés en broyant la poudre à une vitesse 300 tr/min pendant 15 minutes puis en la laissant reposer pendant 15 minutes pour éviter une élévation excessive de la température à l'intérieur des jarres. Le Fe-Co nanocristallin est constitué d'une combinaison de deux éléments. L'un est du fer pur avec une granulométrie de 80 μm et une pureté de 99,5 %; le second est du cobalt pur avec une granulométrie de 90 μm et une pureté de 99,98 %. Le broyage mécanique a été réalisé pendant différentes durées : 5, 10, 15, 25 et 40 heures ; le rapport massique masse/bille était de 1:15. Les changements morphologiques à différents temps de broyage et différents aspects de la formation de la microstructure nanocristalline ont été examinés par microscopie électronique à balayage (MEB). La cinétique de formation au cours du broyage mécanique a été analysée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X. Utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant (modèle EV9) et un analyseur d'impédance de marque (HP) pour analyser les propriétés magnétiques et électromagnétiques allant de 20 Hz à 1 MHz en fonction du temps de broyage.

III.2.Evolution morphologique:

Des analyses au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur des échantillons de poudre broyée à différents temps. La figure III.1 présente la morphologie de Fe pure et du $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ nanocristallin au cours du broyage mécanique. La figure III.1(a) montre une vue global des particules de fer non-broyée, les particules de fer ont des formes grossièrement sphériques, tandis que les particules de cobalt ont une morphologie en forme de plaque maigre. La figure III.1(b) illustre l'échantillon broyé après 5h montre que les particules sont aplatées avec une forme différente, ce changement est dû à la force de compression générée pendant la déformation plastique mécanique sévère. La formation de la microstructure tout au long du processus de broyage est contrôlée par la rivalité entre la fracturation et le soudage à froid. La figure III.1(c) montre la taille des particules après 40 h de broyage, on a remarqué que les particules sont devenues plus petites que celles du mélange de départ, mais on peut observer une variation de la ductilité des particules et quelques grosses particules, qui sont dues à l'agglomération et/ou au regroupement de particules plus petites.

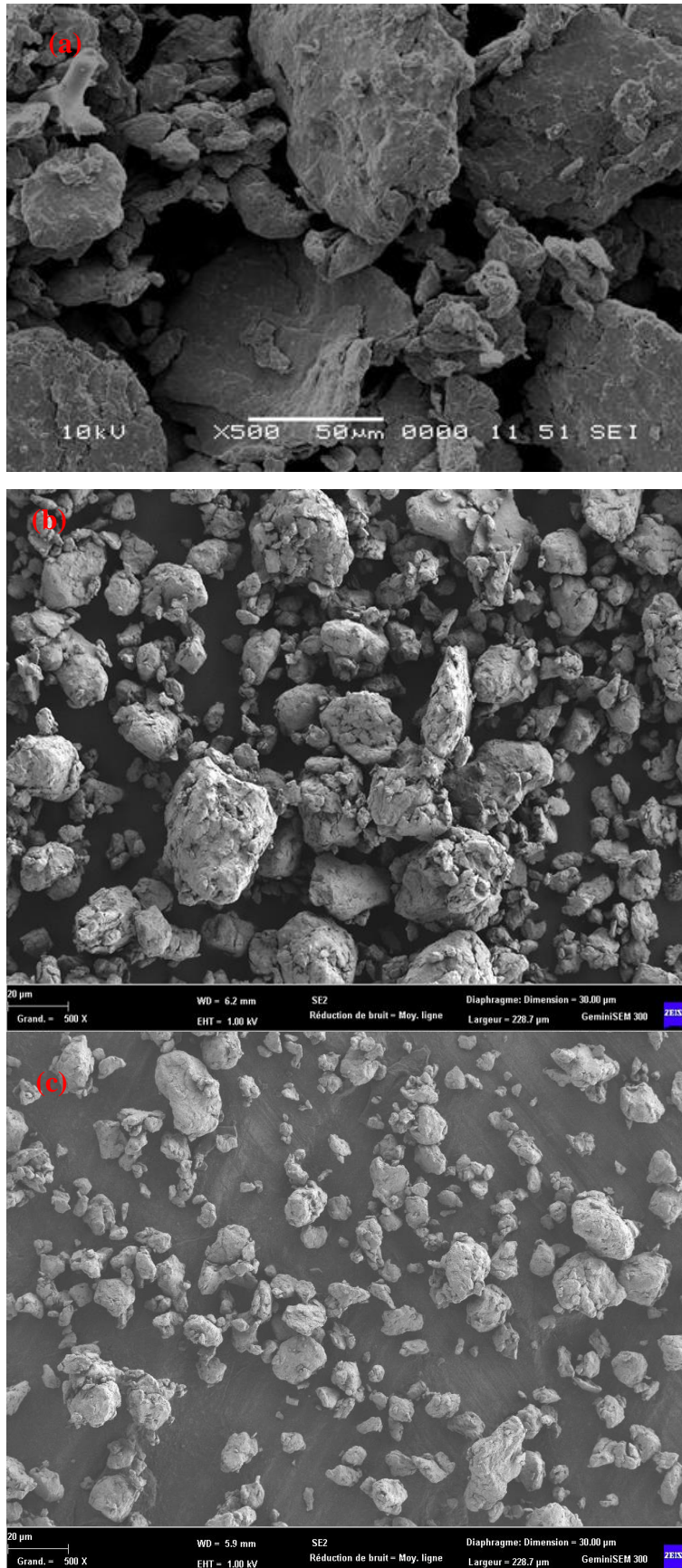


Figure III.1 Micrographies MEB de morphologie de : (a) fer pur non-broyé et de nanocristallin $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ avec différents temps de broyage : (b) 5 h ; (c) 40 h.

Le spectre de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) de fer pur non-broyé et du mélange FeCo broyé après 5 h sont représentés sur la figure III.2 (a) et (b) respectivement.

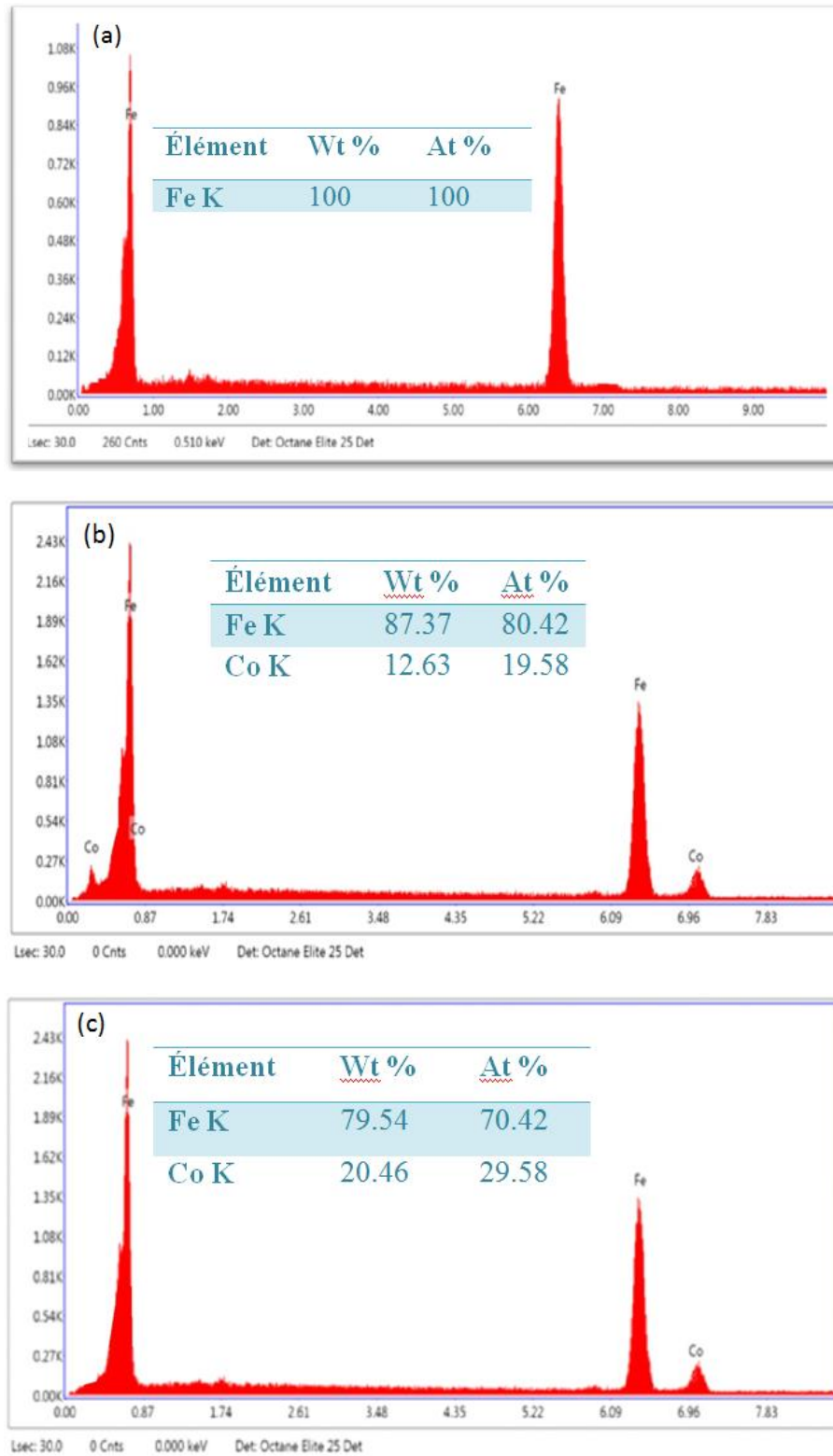


Figure III 2 analyse par EDS de Fe pure (a) et du FeCo nanocristallin (b) et (c).

Il montre la présence de fer et de cobalt avec des compositions de 87,37 et 12,63%, respectivement. La figure III.2(c) illustre le mélange de FeCo broyé pendant 40 h, les résultats montrent la présence de fer et de cobalt avec des compositions de 79,54 et 20,46%, respectivement.

La figure III.3 montre la variation de la taille moyenne des particules en fonction des différents temps de broyage, nous constatons que la taille moyenne des particules passe par deux phases. La première dans laquelle la taille diminue rapidement est de 0h à 25h, où on observe clairement une diminution de la taille de 48 μm à 5 μm , puis il y a une autre phase dans laquelle on remarque la stabilité de la taille des particules, et ceci est dû à l'équilibre entre le processus de soudage et fracturation au cours de broyage. Ce qui confirme les résultats observés par le microscope électronique à balayage.

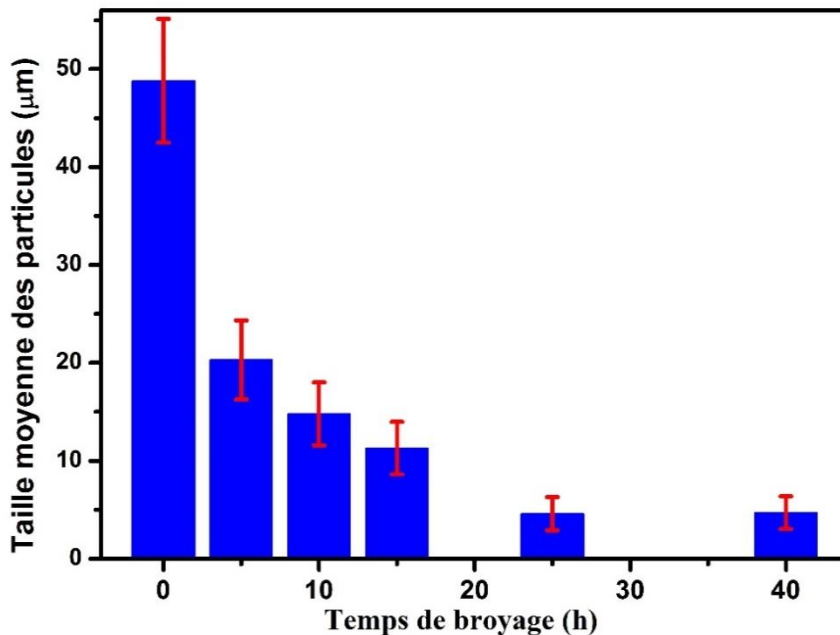


Figure III.3 taille moyenne des particules on fonction des différents temps de broyage.

III.3.Caractérisation structurelle Fe₈₀Co₂₀ :

Les propriétés structurelles de Fe₈₀Co₂₀ nanocristallin pendant le broyage mécanique a été étudié par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Cette technique d'analyse permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins, en outre elle permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par diffraction aux rayons X (DRX) permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques. Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres non broyées de

Fe et Co sont montrés dans la figure III.4, qui indiquent l'existence de fer cubique centré (c.c) (figure III.4 (a)), de cobalt hexagonal compact (hc), et de cobalt cubique à face centrée (cfc) (figure III.4(b)).

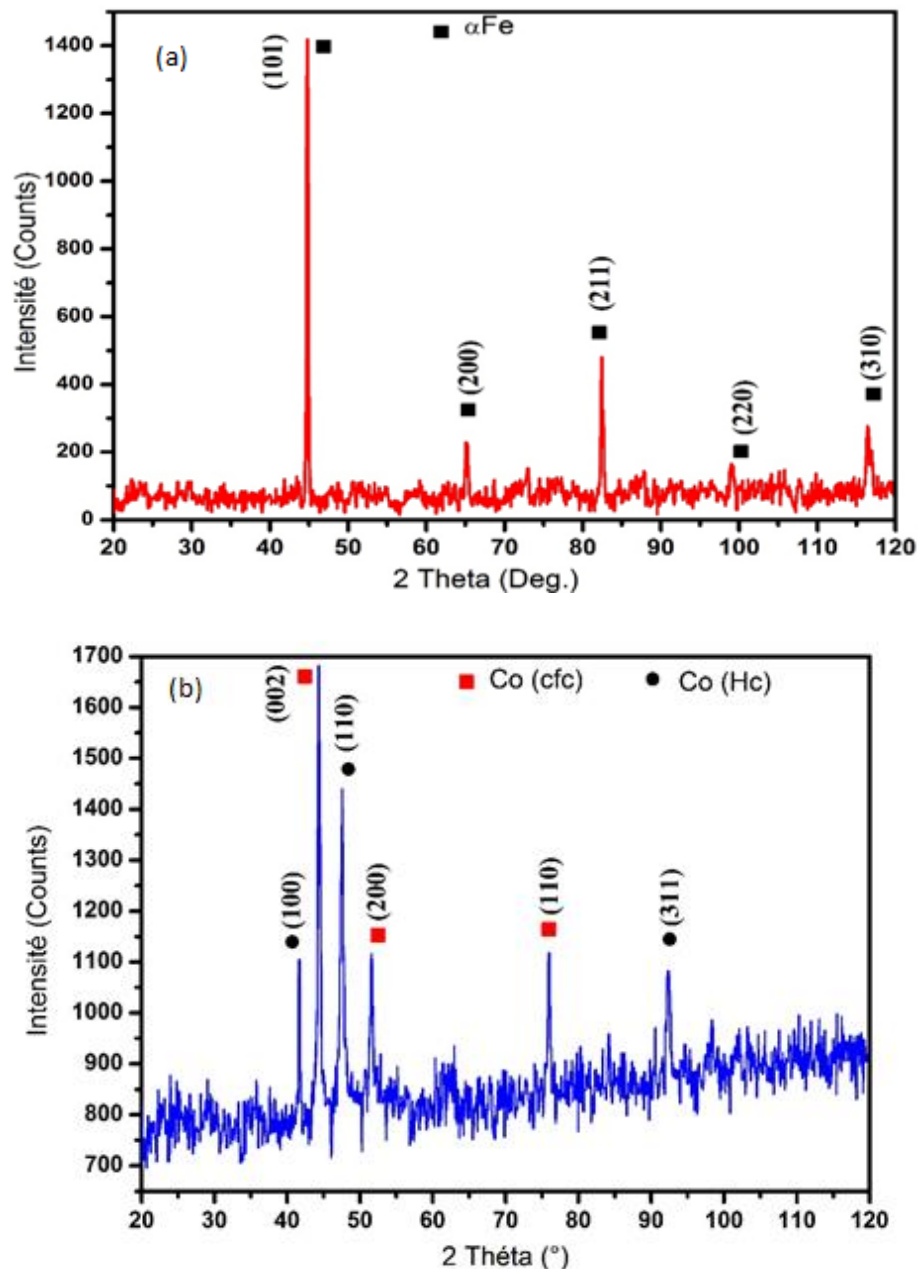


Figure III.4 Diffractogrammes de rayons-X des poudres non-broyée du Fe(a) et Co (b).

La figure III.5 montre les diagrammes de DRX d'une poudre du $Fe_{80}Co_{20}$ en différents temps de broyage, après 5h de broyage l'intensité du pic de cobalt (cfc) diminue fortement. Ce phénomène s'explique en considérant la transformation allotropique du cobalt de la structure (cfc) à la structure (hc). Selon le diagramme de phases pression-température, le cobalt se présente sous deux conditions allotropiques : (cfc) à haute température et (hc) à basse

température. La température de transition hc-cfc est de 710 K, alors les atomes de Co entrent dans la maille de fer, et cela est dû au fait qu'ils ont le même système (cubique). Il ne subsiste donc que les atomes de Co qui forment le système hexagonal compact. Après 10 h de broyage, le pic (hcp) du cobalt a totalement disparu.

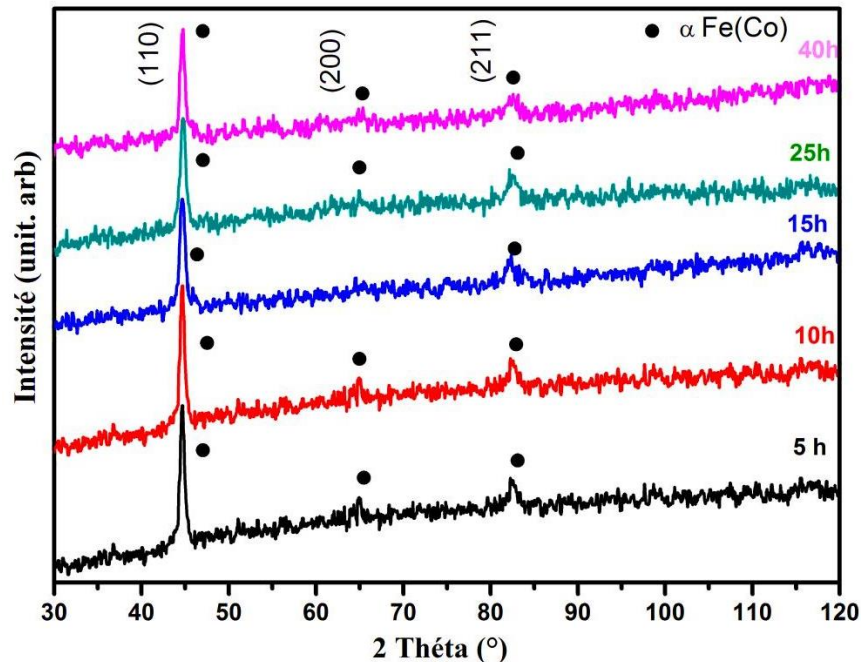


Figure III.5 Diffractogrammes aux rayons-X du Fe₈₀Co₂₀ nanocristallin pour différents temps de broyage.

Ce phénomène peut être attribué à la fusion d'atomes de cobalt dans la structure cc du fer, entraînant la formation d'une solution solide de Fe(Co). Après 40 h de broyage, les pics de (cfc) et (hc) disparaissent totalement, et cela s'explique par la fusion du cobalt avec le fer et la formation d'une solution solide de Fe(Co).

La figure III.6 illustre un élargissement des pics aux niveaux des raies. Nous constatons qu'il existe une relation directe entre le temps de broyage et la largeur du pic, car plus le temps de broyage augmente, plus la largeur du pic augmente, accompagnée d'une diminution de l'intensité du pic. Ceci s'explique par la diminution de la taille des cristallites. Suite aux déformation-fragmentations-soudures des particules dans les poudres broyées.

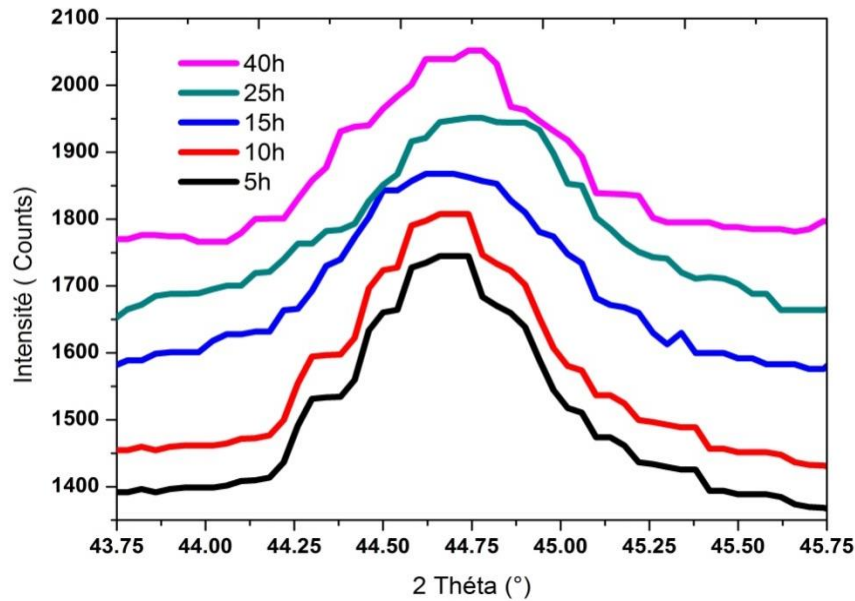


Figure III.6 Zoom de diffractogrammes au rayon X du FeCo.

La taille des cristallites (D) a été déterminée à partir de l'élargissement (β) en utilisant la formule de Scherrer [58,59] suivante :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

La déformation du réseau (ε) a été calculée pour des lignes de diffraction similaires en utilisant l'équation suivante [60] :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{III.2})$$

Où : $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$.

θ : est l'angle en radians.

β : est la largeur à mi-hauteur.

La figure III.7 présente l'évolution de la microdéformation et de la taille des cristallites en fonction de différents temps de broyage. Où l'on constate qu'il existe une relation inverse entre la microdéformation et la taille de la cristallite, plus elle diminue, plus la microdéformation augmente, en outre on remarque également que la taille des cristallites diminuent jusqu'à l'échelle nanométrique. En effet elle a diminué de 19 nm (0h) pour atteindre 11 nanomètres après 40h de broyage.

Suryanarayana et al. [61] explique cette diminution par le changement important causé par la création de nouvelles phases et la recristallisation, qui est une caractéristique commune

de la technique de mécanosynthèse en présence des particules ductiles de poudre. Lorsque les matériaux sont comprimés entre les supports de broyage, une déformation plastique des particules se produit, entraînant une augmentation de la taille des cristallites. Cette augmentation peut être expliquée par les dislocations générées pendant la déformation plastique sévère, et elle peut être associée à la formation de la solution solide Fe(Co).

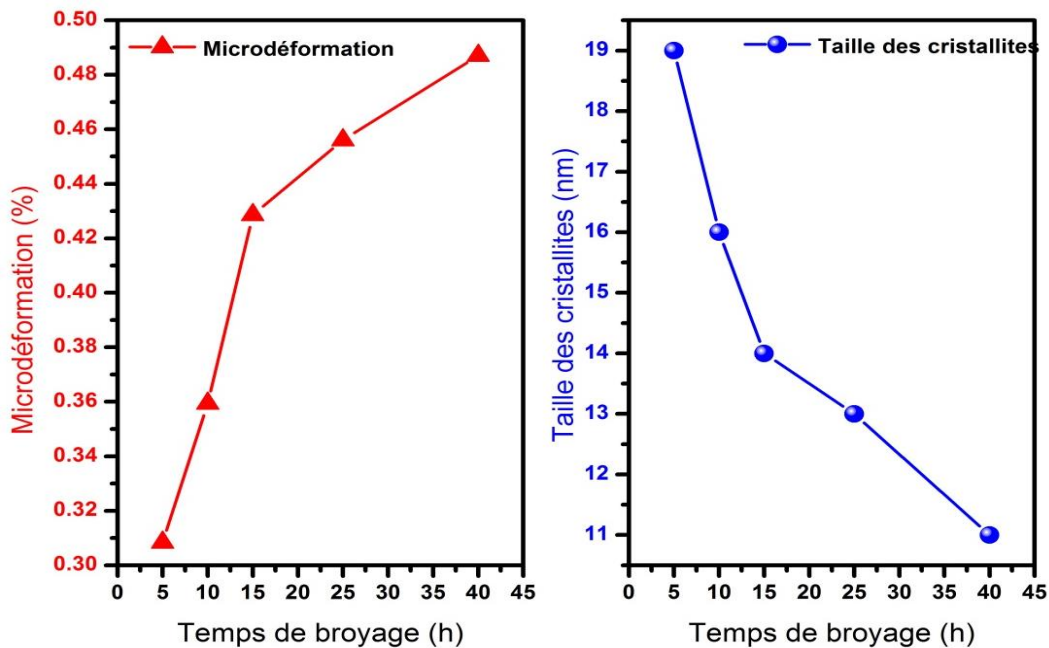


Figure III.7 Évolution de la taille des cristallites et de la déformation du réseau du $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ nanocristallin en fonction du temps de broyage.

Comme prévu, la déformation du réseau montre une petite augmentation avec l'augmentation du temps de broyage, ce changement est attribué à l'introduction de cobalt dans le réseau de fer et à l'incorporation de divers défauts pendant le broyage mécanique.

III.4.Caractérisation magnétique:

Pour étudier les propriétés magnétiques (l'aimantation de saturation (M_s) et le champ coercitif (H_c)) en fonction de différents temps de broyage de poudre du $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$. Nous avons déterminé des cycles d'hystérésis à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

La figure III.8 montre les cycles d'hystérésis (M-H) de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ nanocristallins en fonction des différents temps de broyage. Tous les mélanges d'alliages présentent un comportement magnétique, une coercivité plus faible et une magnétisation de saturation plus élevée. Après 15 heures de broyage, l'aimantation de saturation a augmenté de manière significative, cette augmentation indique un changement dans la composition chimique. De plus, l'augmentation de M_s peut être attribuée à la formation d'une solution solide de Fe(Co).

Mais entre 25 h et 40 h de broyage, on a remarqué que M_s diminue de façon progressive, Ce phénomène est dû à l'agglomération des atomes de cobalt sur les joints des grains.

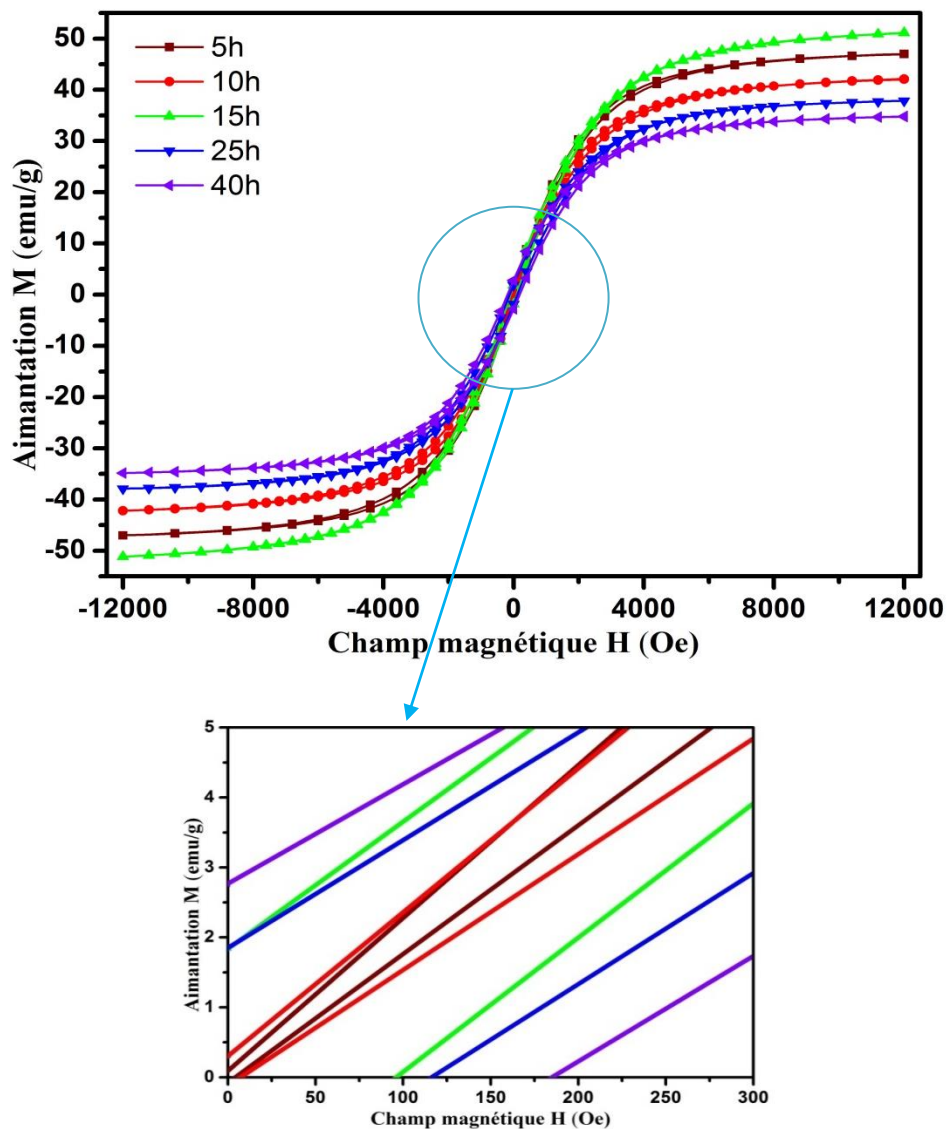


Figure III.8 les courbe d'hystérésis du mélange de poudre $Fe_{80}Co_{20}$ au cours de broyage.

La figure III.9 montre les courbes de variation de l'aimantation de saturation et du champ magnétique en fonction de différents temps de broyage qui ont été mesurés à l'aide de la technique d'aimantation rémanente isotherme (IRM) du $Fe_{80}Co_{20}$ nanocristallin. L'aimantation du $Fe_{80}Co_{20}$ à 40 h est généralement beaucoup plus élevée que celle observée dans le $Fe_{80}Co_{20}$ à 5 et 10 h. Par conséquent, pendant l'acquisition IRM, à 40 h, le $Fe_{80}Co_{20}$ est saturé dans la gamme 6000-8000 Oe. D'après B. Mantecon et O. Grady [62], la saturation est causée par l'apparition d'une anisotropie significative, qui se produit au cours de broyage en raison de la présence des spins à la surface des particules, et peut également être causée par une dispersion progressive de l'anisotropie à la surface (le rapport volumique augmente).

N. Chomchoey et al. [63] ont constaté que la saturation indique la présence d'une phase ferromagnétique douce.

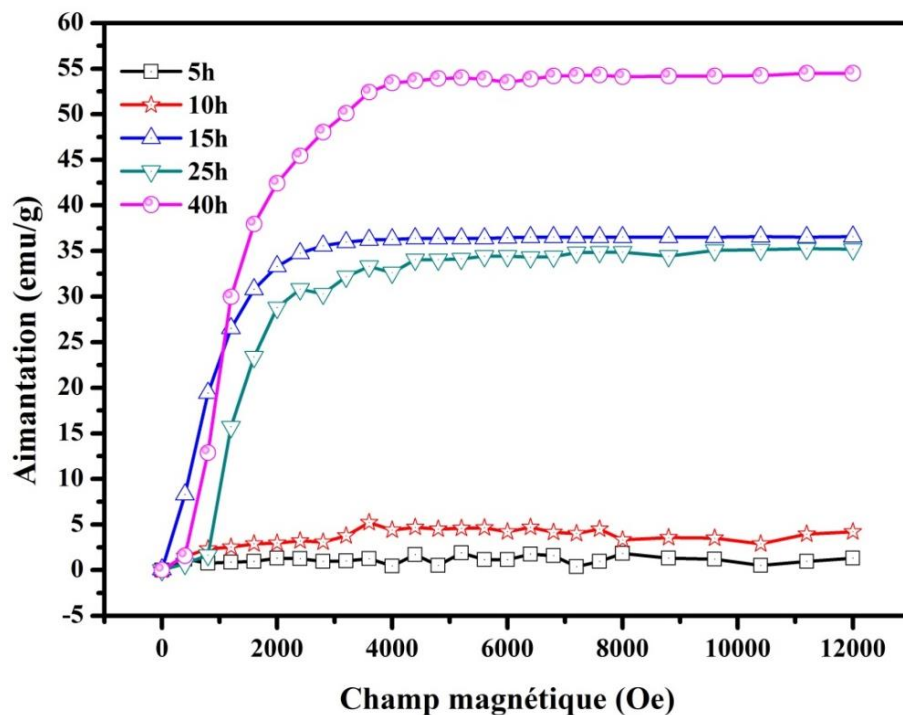


Figure III.9 Courbes d'acquisition IRM de Fe₈₀Co₂₀ nanocristallin broyé pendant différentes durées.

III.5. Mesures des courants de Foucault:

Le contrôle par courants de Foucault est utilisé pour mesurer la résistivité électrique et la perméabilité magnétique (détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon). La figure III.10 montre l'évolution des profils d'impédance en fonction de différents temps de broyage. Ce diagramme a deux parties, une imaginaire et l'autre réelle où l'on remarque que la partie imaginaire (L/L_0) diminue avec le passage du temps, ce qui est dû à la perméabilité relative. Au contraire en ce qui concerne la partie réelle ($(R - R_0)/L_0\omega$), elle augmente avec le temps de broyage. Laslouni et al. [64] ont constaté que si le rapport L/L_0 est supérieur à 1, le matériau a un comportement ferromagnétique.

Les différents résultats obtenus par la technique des courants de Foucault indiquent que chaque échantillon a des propriétés électromagnétiques différentes, et cela est dû à la variation des propriétés structurelle résultant de la diminution de la taille des particules.

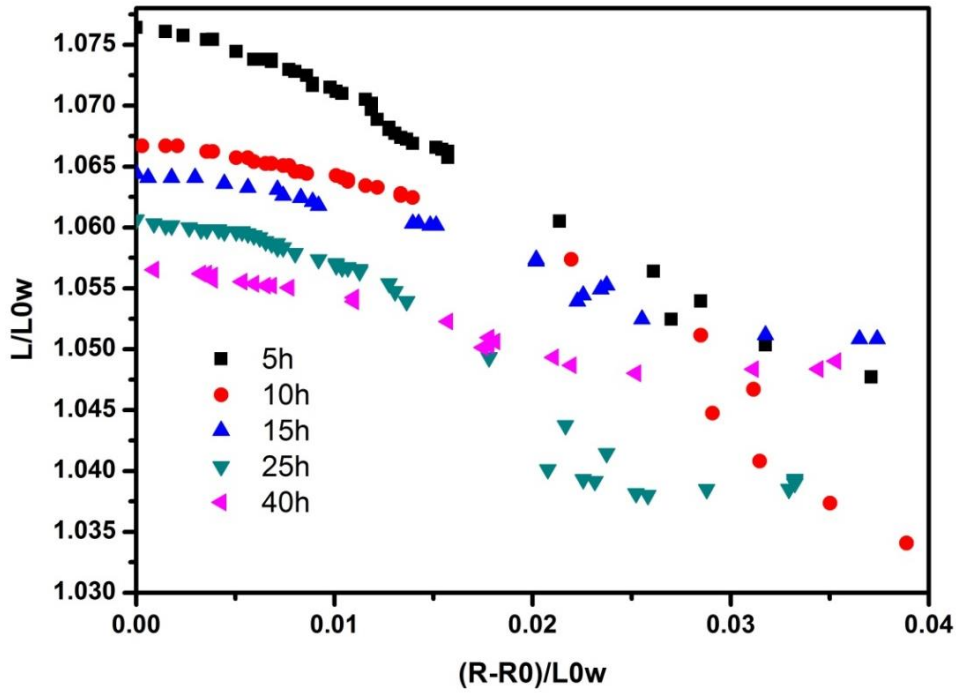


Figure III.10 Diagrammes d'impédances normalisées de $Fe_{80}Co_{20}$ nanostructuré pour différents temps de broyage.

La figure III.11 illustre la variation de l'impédance en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage. L'impédance augmente avec l'augmentation du temps de broyage et de la fréquence.

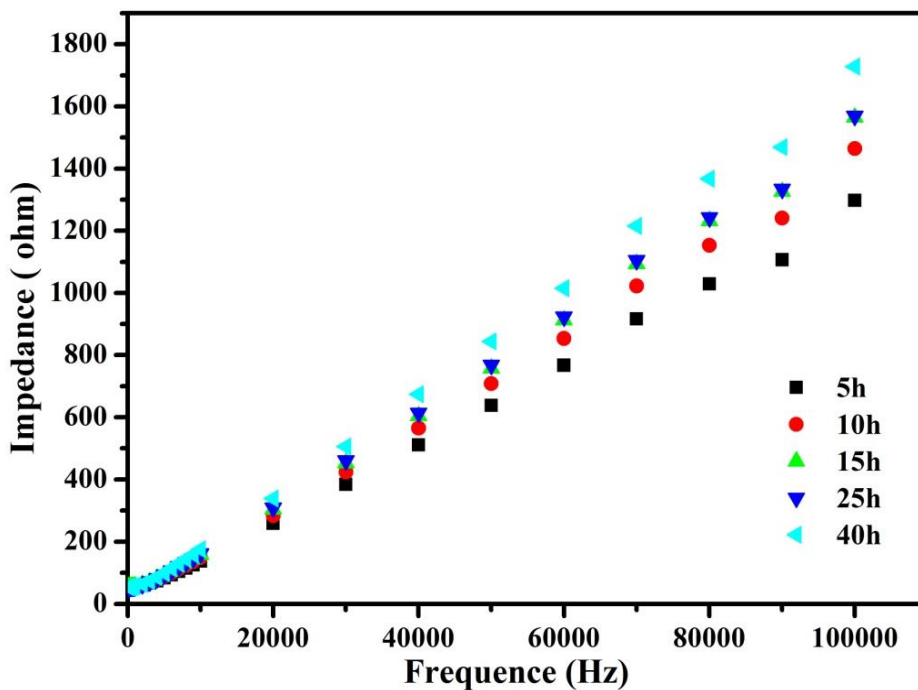


Figure III.11 l'évolution l'impédance du FeCo nanocrystallin en fonction de la durée du broyage.

Laslouni et al. [64] ont observé que dans le cas des matériaux ferromagnétiques, la perméabilité magnétique est dominante et a un effet amplificateur sur le champ magnétique, ce qui entraîne une augmentation de l'impédance. Cette progression correspond à la formation d'une nouvelle phase nanocristalline et à une réduction de la taille des cristallites.

III.6. Comparaison entre les propriétés mécaniques et les mesures d'impédance:

La figure III.12 montre l'évolution de la micro-dureté et l'impédance en fonction de temps de broyage. Nous remarquons une augmentation de la micro-dureté et de l'impédance avec l'augmentation du temps de broyage de la même façon.

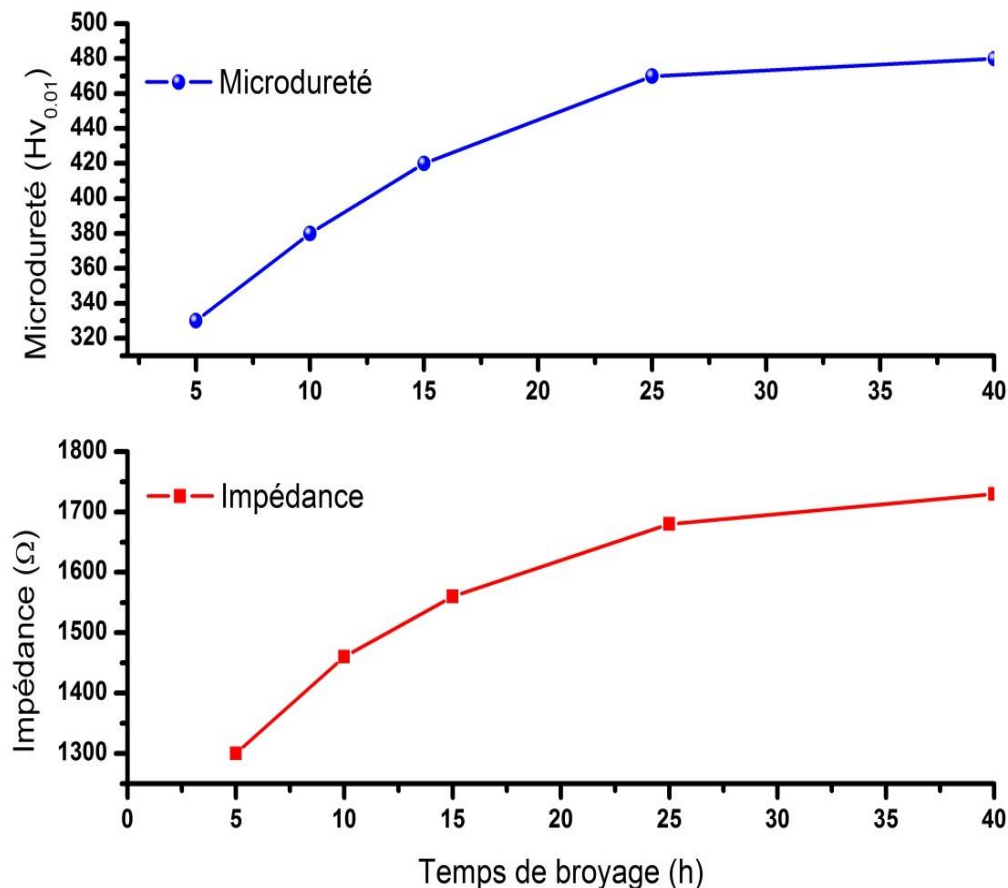


Figure III 12 évolution Micro-dureté et de l'impédance du FeCo nanocristallin en fonction de différents temps de broyage.

Pour les durées de broyage moins que 25 h, la micro-dureté augmente rapidement. Ce changement de micro-dureté est directement proportionnel au changement d'impédance, qui atteint une valeur maximale à 40 h de broyage, avec 480 Hv et 1727,99 W, respectivement. L'augmentation de la micro-dureté est le résultat de l'incorporation du cobalt dans le réseau du fer et de la formation d'une solution solide de Fe(Co). La seconde raison de cette variation est l'énergie de distorsion plastique (multiplication et mouvement des dislocations) produite par

le broyage mécanique. Par conséquent, la corrélation entre l'impédance et la micro-dureté est importante, dans le sens où il faut trouver une relation entre la variation de micro-dureté et la mesure de l'impédance. Ces résultats peuvent être confirmés par la mesure des courants de Foucault [64].

CONCLUSION

L'alliage nanostructuré à base de $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ a été synthétisé avec succès par la technique de la mécanosynthèse.

Les résultats obtenus par microscope électronique à balayage (MEB), montrent que la taille des particules diminue avec l'augmentation du temps de broyage, ce qui confirme le processus de fracturation.

Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) confirment la formation de la solution solide après 10 heures de broyage. La taille des cristallites diminuent pour atteindre une valeur minimale de 11 nm après 40h de broyage. Parallèlement à cela, le taux de microdéformation augmente jusqu'à la valeur de saturation de 0.49%.

Les facteurs structurels tels que la taille des cristallites affectent les propriétés électromagnétiques, magnétiques et mécaniques de l'alliage nanostructuré $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$.

La caractérisation par VSM nous a permis de déterminer les propriétés magnétiques. La coercivité dépend fortement de la taille des cristallites et de la formation de la solution solide de $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$. L'aimantation à saturation dépend fortement de la composition chimique.

La caractérisation par aimantation rémanente isotherme (IRM) à nous permet de constater une saturation causée par l'apparition d'une anisotropie significative, qui se produit au cours de broyage en raison de la présence des spins à la surface des particules, et peut également être causée par une dispersion progressive de l'anisotropie à la surface.

La technique des courants de Foucault est sensible aux changements structurels, la taille des cristallites et la formation de l'alliage. De plus, on constate que toutes les transformations métallurgiques de la structure provoquent des variations simultanées de la conductivité électrique et de la perméabilité magnétique. Les résultats obtenus avec les courants de Foucault confirment les résultats obtenus par les mesures magnétiques.

La mesure de l'impédance peut être utilisée pour estimer le changement de la microdureté de l'alliage nanocristalline. La corrélation entre l'impédance et la micro-dureté a été confirmée dans cette étude.

Nous espérons d'utiliser des moyennes et des technique de caractérisation plus précis et puissantes comme le microscope électronique a transmission (MET), pour avoir plus d'information et mieux comprendre le processus de formation d'alliage FeCo.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABBREVIATIONS

Fe :	Fer
Co :	Cobalt
CVD :	Dépôt chimique en phase vapeur.
CC :	Cubique centré.
CFC :	Cubique à face centrée
Hc :	Hexagonal compact
a :	Paramètre de la maille
MEB :	Microscope électronique à balayage
EDS :	Analyse dispersive en énergie
DRX :	Diffraction des rayons X.
VSM :	Vibrating samples magnetometer.
IRM :	Isothermal remanent magnetisation.
d_{hkl} :	Distance inter réticulaire d'une famille de plan.
d_0 :	Distance inter réticulaire.
θ :	Angle d'incidence.
M.A :	Mécanosynthèse (Mechanical alloying).
Ω_1 :	Vitesse angulaire du jarre.
Ω_2 :	Vitesse angulaire du plateau.
F_r :	Force centrifuge due à la rotation du plateau.
F_p :	Force centrifuge due à la rotation du bol.
R.M.B :	rapport masse bille.
ODS :	superalliages à dispersion d'oxydes.
Ms :	Aimantation magnétique.
μ_0 :	Perméabilité à vide.
μ_r :	Perméabilité relative.
μ_i :	perméabilité initiale.
Hc :	Champ coercitif.

Mr :	Aimantation rémanente.
Hm :	Champ correspondant au maximum du pic.
Z :	Impédance.
f :	Fréquence.
i:	Courant électrique.
v :	Tension.
PVD :	Dépôt chimique en phases vapeurs.
CND :	Contrôle non destructive.
C.F :	Courant de Foucault.
φ:	Flux magnétique.
η_c:	Bobine de détection à surface plate(A).
η_w:	Enroulements.
MET:	Microscopie électronique en transmission.
δ:	Profondeur

APPENDICE A

Les courbes de Slater-Pauling :

La corrélation entre le moment magnétique et la composition chimique dans les alliages magnétiques binaires est généralement montrée par la célèbre courbe de Slater-Pauling présentée ci-dessous.

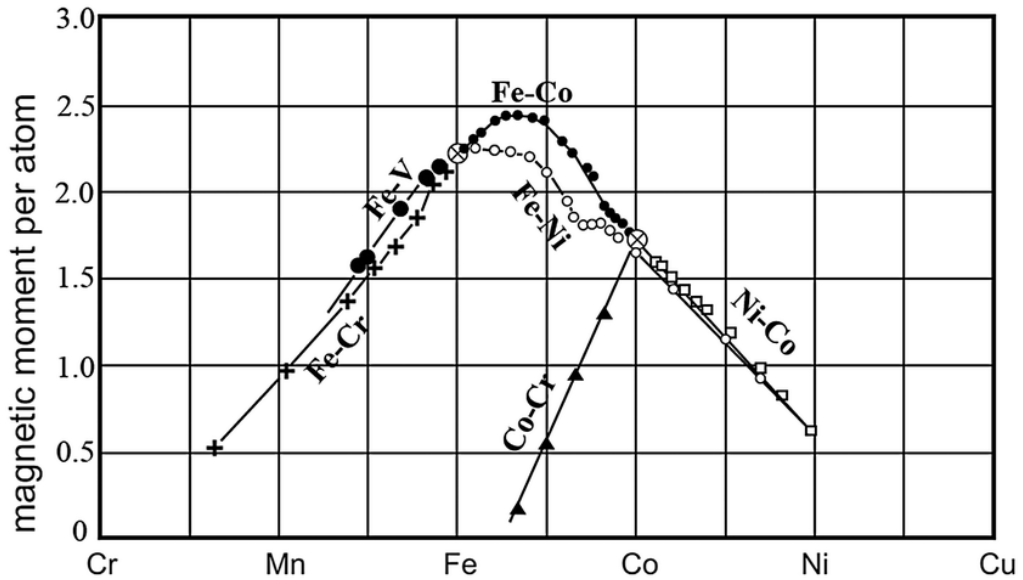


Figure 1 : La courbe de Slater-Pauling de système binaire [65].

L'énergie de change est l'énergie sortie quand deux ou plus électrons avec le même spin échangent leurs positions dans des orbitales dégénéré d'une sous-coquille.

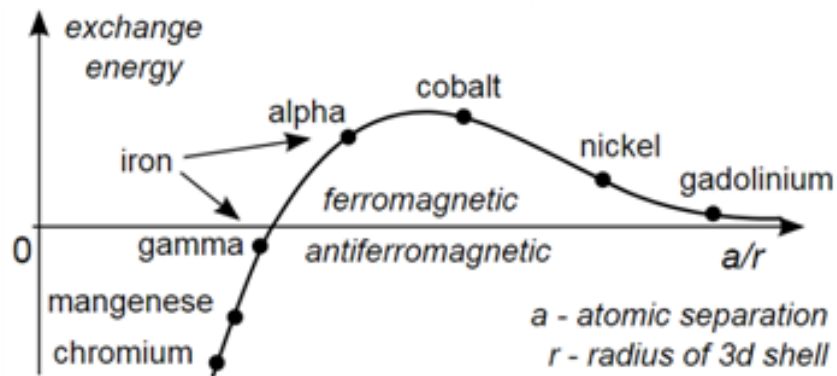


Figure 2 : l'énergie d'échange entre différents éléments [66].

Références

- [1] H. Gleiter, Progress in Materials Science 33 4-233 (1989).
- [2] R.W. Siegel, Encyl. App. Phys, Vol 11, Trigg G.L. edit 173 (1994).
- [3] Nanomaterials – B. Viswanathan, published by NarosaPublishing House.
- [4] T.H. Courtney, D. Maurice, Scripta Mat. 34-5 (1996).
- [5] E. Gaffet, S. Begin - Colin, O. Tillement - Rapport d'Expertise - Editeur Innovation 128 (1998) - 185 pages.
- [6] V. Pop, O. Isnard, I.Chicinaş, J. All. Comp. 361, 144-152 (2003)
- [7] L. Castex, L. Lebrun, G.Maeder,J.M.Sprauel, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, publication scientifiques et techniques, vol. 22, (1982).
- [8] P.Baviera.,S.Harel.,M.Garem.HetGrosbras., Laboratoire de métallurgiephysique-UMR6630 (1999).
- [9] Martine Reynier « les nanomatériaux : Bilan et perspective en santé et sécurité au travail » édition rapport Institut national de recherche et de sécurité (INRS), (2012).
- [10] M.Grafoute ‘‘Étude Des Propriétés Structurales et Modélisations de poudres Nanostructurées de Fer obtenues par broyage mécanique’’, Thèse De doctorat, Université Du Maine , (2004).
- [11] Tjiong, H Chen, ‘‘Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux : structure et élaboration’’ (2007). 5. S.C., ‘‘Nanocrystallinematerials and coatings’’, Mater. Sci. Eng. R 4 (2004).
- [12] Paul Costa, Nanomatériaux Propriétés et Application, 2001.
- [13] J.S. Benjamin, Dispersion strengthenedsuperalloysby mechanicalalloying, Metall. Trans. 1 (1970) 2943–2951.
- [14] D. CARLAC’H, Y. HEMERY, étude prospective sur les nanomatériaux, DIGTIP 2004.
- [15] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough, Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanicalalloying, Appl. Phys. Lett. 43 (1983), 1017- 1019.
- [16] E. Hellstern and L. Schultz, "Glass formation in mechanicallyalloyed transition-metal-Zr alloys, Phil. Mag. B 56 (4) (1987), 443-448.
- [17] J. S. Benjamin and T. E. Volin ,Metall. Trans., 5 (1974) 1929.
- [18] E.Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.- L.Guichard, P. Delcroix, A Mocellin and O. Tillement, Somerecentdevelopments in mechanical activation and mechanosynthesis, J. Mater. Chem. 9 (1999), 305-314.

- [19] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Prog. In Mat. Sci. 46 (2001), 1-184
- [20] JS.Benjamin. Metal Powder Rep 1990; 45:122.
- [21] Gilman PS, Benjamin JS. AnnuRev Mater Sci 1983; 13:279.
- [22] Lee PY, Koch CC. J Mater Sci 1988; 23:2837.
- [23] Davis RM, Koch CC. ScriptaMetall 1987; 21:305.
- [24] Davis RM, McDermott B, Koch CC. MetallTrans 1988; A19:2867
- [25] Lee PY, Koch CC. ApplPhysLett 1987; 50:1578.
- [26] Suryanarayana C, Chen GH, Froes FH. ScriptaMetall Mater 1992; 26:1727.
- [27] Ch.Djebara, thèse de magister, université de Annaba 2002.
- [28] EL - Eskandarany M.S, “Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials”, Noyes Publications, N.Y. U.S.A, V. 1, (2001).
- [29] J.R.Harris, Wattis J.A.D and Wood J.V, “A Comparison of Different Models for Mechanical Alloying”, Acta Materialia, V. 49, n° 19, (2001), pp 3991-4003.
- [30] R.Schwarz. B, “Introduction to the viewpoint set on : Mechanical Alloying”, Scripta Materialia, V. 43, n° 1, (1996), pp 1-4.
- [31] R.Bormann., L.Schultz, H.C Freyhardt and B.L Mordike, “Powder Metallurgical Preparation of Nb₃Sn Composite Superconductors”, Zeitschrift Metallkunde, V. 70 , n° 7, (1979), pp 467-476.
- [32] M.A Morris and D.G Morris, “Ball-Milling of Elemental Powders-Compound Formation and/or Amorphization”, Journal Materials Science, V. 26, (1991), p 4687-4696.
- [33] G.B. Schaffer and McCormick P.G, “Displacement Reactions During Mechanical Alloying”, Metallurgical Transactions A, V. 21 A, n° 10, (1990), pp 2789-2794.
- [34] J.Zhu and M.Mujahid, “Development of Nanocrystalline Fe-Co alloys using Mechanical Alloying”, Materials Science and Technology, V. 21, n°8, (2005), pp 925- 933.
- [35] S.Bégin-Colin, G. LeCaër and T.Girot, “ Les Nanomatériaux : Une caractérisation Difficile”, Journal of Physics, V. 12, (2002), pp 441-453.
- [36] R.Hamzaoui, O.Elkedim, N.Fenineche and E.Gaffet “ Elaboration et Influence de la Durée du Broyage sur les Propriétés Magnétiques des alliages Fe-Co”, Euromat, V.1, (2001), pp 349-352.
- [37] M.Pekala D.Oleszak E.Jartych and J.K Zurawicz, “Structural and Magnetic Study of Mechanical Alloyed Fe-Ni”, Nanostructured Materials, V. 11, n° 6, (1999), p. 789- 796.

- [38] E.Jartych, J.K Zurawicz, D.Oleszak and M.Pekala. “Magnetic properties and Structures of nanocrystalline Fe-Al and Fe-Ni alloys”, *Nanostructured Materials*, V.12, n° 5, (1999), pp 927-930.
- [39] R.El-kalkouli, M.Grosbras and J.F Dinhut, “Mechanical and Magnetic Properties Of Nanocrystalline FeCo Alloys Produced by Mechanical Alloying”, *Nanostructured Materials*, V. 5, n° 6, (1995), pp 733-743.
- [40] Cohen N.S, Pankhurst Q.A and Barquin L.F, “Structural and Magnetoresistive Properties of Mechanically Alloyed Fe-Co-Ag”, *Journal of Physics: Condensation Matter*, V. 11, (1999), pp 8893-8853.
- [41] N.E Fenineche, O.ElKedim and E.Gaffet “Magnetic Properties Study Of Nanocrystalline Cobalt and Cobalt-Based Alloys”, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, V. 2000, (2000), pp 41-48.
- [42] Y.Liu, J.Zhang, L.Yu, G.Jia, Y.Zhang, X.Wang and S.Cao, “Frequency and Magnetic Properties in the Range of 10 KHz to 100 MHz for Nanocrystalline Fe-Co Alloy”, *Current Applied Physics*, V. 4, (2004), p 455-460.
- [43] Yanping Wang, a, Zhenzhen Huia, Gazi Hao, Shaoqing Zhang, Xiang Kea, Haoran Yana “Structural and component optimization of conventional magnetic material Co to synthesis dendritic like FeCo and rose-like CoNi toward high performance electromagnetic wave absorption” *Journal of Materials Research and Technology, China* V. 19, (2022) p 418-430.
- [44] F. Sánchez-De A. Jesús, M. Bolarín-Miró, C. A. Cortés Escobedo, G. Torres-Villaseñor, and P. Vera-Serna, “Structural Analysis and Magnetic Properties of FeCo Alloys Obtained by Mechanical Alloying” V.12, 2016, P.8.
- [45] G. Béranger, F. Duffault, J. Morlet, J. F. Tiers, “Les alliages de Fer et de Cobalt. Cent ans après le découverte de l’Invar...”, Edition, Paris, 1996.
- [46] IORDACHE Viorel Eugen, Suivi de l’état de contraintes, appliquées et internes, des alliages ferromagnétiques doux par mesure de leurs propriétés magnétiques, Thèse de Doctorat, université de technologie Compiègne, France, 2003, p 156.
- [47] E.Gebhardt, Köster: Das System Platin-Kobalt mit besonderer Berücksichtigung der Phase CoPt. *Zeitschrift für Metallkunde* 32 (1940) 253-261 (in German).
- [48] E.Gaffet, et G.Caër, “Mechanical Milling”, (2008), Pp. 455-471.
- [49] E. Viccario, « pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).

- [50] D. Sahel, Rapport de Laboratoire de Microscopie Electronique, Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, (2004).
- [51] Site de la Société Française des Microscopies. URL www.sfm.fr.
- [52] H.GIE, J.P. SARMANT : „Electromagnétisme“ vol. 2 Technique et documentation Lavoisier, Paris, (1985).
- [53] Hamdaoui Karim-Ahmed, “Travail de recherche documentaire – MI Rayons X Haute”, “Ecole spécialisée de Suisse occidentale”(2009).
- [54] N. Gascoin, P. Gillard, G. Baudry, “Characterisation of Oxidised Aluminium Powder: Validation of a new Anodic Oxidation Bench”, J. Hazard. Mater, vol. 171, pp. 348–357, 2009.
- [55] K.I Arai, Y. Ohoka, K.Ishiyama, and H.WKang „, “Magnetic properties of alumina magnetic films”, LeJ.Phys.Colloq.vol.49,No,C8,(Dec.1988),Pq.C8-1977-C8.
- [56] Courants de Foucault, Encyclopédie multimédia, Atlas et organise-notes, Microsoft encarta, collection 2006.
- [57] G.C Carter, L.H Bennett and D.JKahan, “Metallic Shifts in NMR”, Pergamon Press, V. 2, (1989), pp 965-967.
- [58] B.R.Rehani,P.B Joshi,. K.N Lad, and A.Pratap, " Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powder using XRD principles", Indian journal of pure and applied physics. Vol. 44, (Feb. 2006), Pp. 157-161.
- [59] M.Yoshimura, M.Sando, and K.Niihara, “Crystallization and microstructural characterization of ZrO₂ (3 mol% Y₂O₃) nano-sized powders with various Al₂O₃ contents”, J. Alloys Compd., Vol. 290, No. 1, (1999), Pp. 284-289.
- [60] A.Wagih, “Mechanical properties of Al–Mg/Al₂O₃ nanocomposite powder produced by mechanical alloying”, Adv Powder Technol., Vol. 26, No. 1, (Jan.2015), Pp. 253–258.
- [61] Suryanarayana C (2004) Mechanical Alloying and Milling. Marcel Dekker, New York, NY, USA.
- [62] Laslouni W and Azzaz M (2019) Eddy current characterization and electrical properties of nanostructured alloy Cu₇₀Fe₃₀. Emerging Materials Research 8(4): 552–557.
- [63] Nucharee Chomchoey, Darunee Bhongsuwan and Tripob Bhongsuwan (2010) Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized by Oxidative Alkaline Hydrolysis of Iron Powder, Songkhla 90112, Thailand.
- [64] M.Zergoug, S.Lebaili, H.Boudjellal and A.Benchaala (2004) Relation between mechanical microhardness and impedance variations in eddy. lanco-Mantecon

M and O'Grady K (2006) Interaction and size effects in magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 296(2): 124–133.

[65] V. Dupuis, G. Khadra, A. Hillion, A. Tamion, J. Tuillon-Combes, L. Bardotti, and F. Tournus, "Intrinsic magnetic properties of bimetallic nanoparticles elaborated by cluster beam deposition", *Physical chemistry chemical physics*, Vol. 42, (2015), Pp. 5.

[66] Soshin Chikazumi, "Physics of ferromagnetism", Oxford University Press, New York, (1997), Pp. 125.