

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**THESE DE DOCTORAT**

En Génie Mécanique

Spécialité: Science Des Matériaux

**CARACTÉRISATION DES NANOSTRUCTURAUX**

$\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  et  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$

Par

**Abderrahmane YOUNES**

Devant le jury composé de :

H. FERDJANI	Professeur, U. de Blida 1	Président
S. ABDI	Professeur, USTHB Alger	Examineur
R. DRAI	Directeur de Recherche CRTI Alger	Examineur
N-E BACHA	Professeur, U. de Blida 1	Rapporteur
M. ZERGOUG	Directeur de Recherche CRTI Alger	Co-Rapporteur

Blida, 2018

## RESUME

Les matériaux nanostructurés présentent le plus souvent des comportements originaux et des propriétés qui diffèrent considérablement de celles des matériaux massifs. Ces matériaux, variant sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, et se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité. Leur particularité est qu'ils présentent sous l'effet de l'affinement de la taille des cristallites, une amélioration simultanée des propriétés magnétiques, physiques et mécaniques, en comparaison à celles des matériaux conventionnels.

Les alliages FeCo présente des propriétés magnétiques exceptionnelles. Ils présentent une perméabilité magnétique importante, un moment de saturation élevé et une faible coercitivité, et l'ajout de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme phase isolante peut améliorer leurs propriétés et cela en empêchant la diffusion ou l'agglomération des particules magnétiques ainsi que leurs croissances.

Comparant à d'autres techniques d'élaboration, la mécanosynthèse est un procédé simple et efficace. Elle offre de nombreux avantages dans la fabrication des matériaux nanostructurés car elle permet d'avoir une parfaite répartition des éléments chimiques, un excellent contrôle de la composition et une homogénéité du matériau.

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés magnétiques et structurales des poudres nanostructurées de type  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  obtenues par broyage à haute énergie. La caractérisation morphologique et structurale de ces poudres a été effectuée avec un microscope électronique à balayage (MEB) et un diffractomètre des rayons X. L'évolution de ces propriétés est vérifiée par les techniques non destructives telles que magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et les courants de Foucault (CF).

D'un point de vue structurale, les résultats ont montré que l'augmentation du temps de broyage (de 0h à 30 h) de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  ( $x=0$ ), provoque une diminution de la taille moyenne des cristallites et une augmentation de la contrainte interne, par contre d'un point de vue magnétique, nous enregistrant une diminution de l'aimantation à saturation et une augmentation de la coercitivité. Par contre en faisant varier  $x$  (augmentations de la teneur de Co) dans les poudres  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  broyées durant 20 heures, les paramètres précédents varient dans le même sens que dans la poudre à  $x=0$  mais d'une façon importante.

**Mots clé:** Matériaux nanostructurés, Mécanosynthèse, propriété microstructurale et morphologique, mesure magnétiques et Courants de Foucault.

## ABSTRACT

The nanostructured materials present more often some original behavior, which is different considerably from those massive materials. These materials, varying on a scale of the order of some nanometers, and appear under diverse forms according to the dimensionality. Their peculiarity is that they present under the influence of the refinement of the crystallite size, a simultaneous improvement of the magnetic, physical and mechanical properties, in comparison to those conventional materials.

FeCo alloys present exceptional magnetic properties. They exhibit a high magnetic permeability, a high saturation moment and a low coercivity. And the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as an insulating phase can improve their properties by preventing the diffusion or agglomeration of magnetic particles and their growth.

Comparing with other techniques of elaboration, mechanical alloying is a simple and effective process. It offers many advantages in the manufacture of nanostructured materials because it allows a perfect distribution of the chemical elements, an excellent control of the composition and homogeneity of the material.

The aim of this work is to study the magnetic and structural properties of nanostructured powders  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  obtained by high energy ball milling. The morphological and structural characterization of these powders was carried out with a scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer. The evolution of these properties is verified by non-destructive techniques such as vibrating sample magnetometer (VSM) and eddy currents (CF).

From a structural point of view, the results showed that the increase of the milling time (of 0 h to 30 h) of  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  powder ( $x=0$ ), causes a decrease of the average crystallite size and an increase of the internal stress. On the other hand from a magnetic point of view, registering us a decrease of the saturation magnetization and an increase of coercivity. On the other hand by varying  $x$  (increase of mass percentage of Co) in powders  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  milled for 20 hours, the preceding parameters vary in the same direction as in the powder in  $x=0$  but in a better way.

**Keywords:** Nanostructured materials, mechanical alloying, micro-structural and morphological properties, magnetic measurements and Eddy current.

## ملخص

المواد النانوية تظهر خصائص بنيوية أصلية تختلف اختلافاً كبيراً عن تلك الموجودة في المواد المصنعة بطريقة كلاسيكية. تلك المواد المتغيرة بنسب دقيقة لا تتعدى بضع نانومترات ، تأتي بأشكال مختلفة حسب قياس الأبعاد. إن تأثير صقل حجم البلورات يجعل من الممكن تحسين تلك الخصائص و ذلك في ظهور تحسن في الخصائص المغناطيسية والفيزيائية والميكانيكية، بالمقارنة مع تلك المواد المعتادة.

إن سبائك الحديد و الكوبالت لها خصائص مغناطيسية استثنائية. كما انها تظهر نفاذية مغناطيسية ولحظة تشبع مغناطيسية عالية ومقاومة مغناطيسية منخفضة. و إن إضافة الألومينا كمرحلة عازلة يمكن أن يحسن خصائصها عن طريق منع انتشار أو تكثف الجزيئات المغناطيسية ونموها

مقارنة مع تقنيات المعالجة الأخرى، تقنية الميكانوسنتاز هي عملية بسيطة وفعالة. إنها توفر العديد من المزايا في تصنيع المواد ذات البنية النانوية لأنها تسمح بالتوزيع المثالي للعناصر الكيميائية ، والتحكم الممتاز في تكوين وتجانس المادة.

هذا العمل مخصص لدراسة الخصائص المغناطيسية والبنيوية للمساحيق ذات البنية النانوية ، و المتحصل عليها بواسطة الطحن ذو الطاقة العالية و ذلك للحصول على النوع  $Fe_{60-x}Co_x(Al_2O_3)_{40}$  و لقد تم إجراء التوصيف المورفولوجي والهيكلية لهذه المساحيق بواسطة المجهر الإلكتروني للفحص الدقيق وديفراكتوميتر للأشعة السينية. ثم قمنا بتتبع تطورات تلك الخصائص من خلال تقنيات الغير المتلفة مثل جهاز الاهتزاز المغناطيسي (VSM) و التيارات الدوامة (CF) .

و في الاخير قد أظهرت النتائج أن زيادة زمن الطحن (من 0 ساعة إلى 30 ساعة) لمسحوق  $Fe_{60}(Al_2O_3)_{40}$  في حالة  $x = 0$  ، من وجهة نظر الهيكلية ، انخفاض في متوسط حجم البلورات و زيادة في الإجهاد الداخلي ومن وجهة النظر المغناطيسية ، انخفاض في مغنطة التشبع وزيادة في المقاومة المغناطيسية القسرية . و فيما يخص تغيير نسبة  $x$  (زيادة في محتوى الكوبالت) في مسحوق  $Fe_{60-x}Co_x(Al_2O_3)_{40}$  المطحون لمدة 20 ساعة، فانا الخصائص السابقة تغيرت بنفس الطريقة كما هو الحال في مسحوق  $x = 0$  ولكن بطريقة أفضل.

**الكلمات الأساسية:** المواد ذات البنية النانومترية، الطحن الميكانيكي، الخصائص المورفولوجية البنيوية، القياسات المغناطيسية و التيارات الدوامة .

## REMERCIEMENT

Ce travail a été effectué au centre de recherche en technologie industriel (CRTI) de Chéraga Alger sous la direction de Mr. Nacer-Eddine Bacha professeur de l'université de Blida et Mr Mourad Zergoug directeur de recherche au CRTI et. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour l'intérêt qu'ils m'ont toujours témoigné à l'égard de mon travail, et les précieux conseils et encouragements qu'ils m'ont prodigués.

J'adresse mes remerciements au Mr. Hichem FERDJANI Professeur de l'université de Blida1 qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Mr. Saïd ABDI professeur de l'USTHB et au Mr. Redouane DRAI directeur de recherche au CRTI, qui on bien voulu examiner ce travail.

Je remercie Mr Dilmi Nacer de laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux de Blida 1 pour la réalisation des échantillons, à Mr Taibi Kamel, professeur à l' USTHB, qui m'a permis d'accéder au microscope électronique à balayage, et à Mr Bensouici Faycal de l'université de Boumerdès qui m'a permis de faire les analyses de diffraction aux rayons-X.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble de personnel du CRTI (laboratoire du magnétisme et électrique) en particulier; A. Mounir, N. Kherrouba, H. Oubouchou, Z. Boutaghout, M. Khourchef, S. Azzi, F. Smaili, A. Bouamer, M.Ouadah, M. Benyahia, , H. Amar, Z. Guezoui, , N. Ramou, S. Mehraz, B. Mehedi, , H. Benkhalfa, B. Belkessa , A. Mabtouche, Y. Rabahi, Amine et Walid ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont enfin à tous mes amis du département de Génie Mécanique de l'université de Blida 1, et en particulier à Nacer Dilmi et N. Metidji qui m'ont encouragé durant les années de doctorat.

## DÉDICACE

*Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH qui nous a donné la  
force et la patience d'accomplir ce Modeste travail*

*Nos voudront dédier cet humble travail à :*

*Nos parents pour leurs indispensables soutiennent et leur sacrifice  
est patience.*

*Toute la famille YOUNES*

*Ma femme et ma fille Rokia*

*Nos amis de l'université de Saad Dahleb Blida 1*

*Nos collègues de CRTI.*

*À tous ceux qui nous aiment.*

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE .....	1
1. MATERIAUX NANOSTRUCTURES .....	4
1.1 Introduction.....	4
1.2 Définition des nanomatériaux .....	4
1.3 Historique des nanomatériaux .....	5
1.4 Types de matériaux nanostructurés.....	5
1.4.1 Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle.....	7
1.4.2 Couches multiples et Couches simples nano structurées d'une ou deux dimensions .....	8
1.4.3 Matériaux nano structurés ou nanocristallins tridimensionnels.....	8
1.5 Classification des nanomatériaux .....	10
1.6 Différents défauts structuraux.....	10
1.7 Voies de synthèse des nano particules .....	11
1.8. Elaboration des nanomatériaux.....	12
1.9 Elaboration par mécano synthèse .....	15
1.9.1 Généralité sur la Mécanosynthèse .....	15
1.9.2 Historique de la mécanosynthèse.....	16
1.9.3 Différentes étapes de la mécanosynthèse.....	16
1.9.4. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse .....	19
1.9.5. Différent type de broyeurs .....	21
1.10 Paramètre de broyage.....	26
1.11 Changement de la structure.....	26
1.11.1 Mélanges ductiles-ductiles.....	27
1.11.2. Mélanges ductiles-fragiles .....	27
1.11.3 Mélanges fragiles-fragiles.....	27
1.12. Composite à matrice céramique.....	27
1.12.1. Avantages et désavantages de CMC .....	29
1.13. Composite à matrice métallique .....	29
1.13.1. Caractéristique des composites à matrice métallique (CMM).....	30
1.13.2. Avantages et désavantages de CMM .....	30
1.14. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31
1.15. Travaux antérieurs sur le système ternaire Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31
1.16. Conclusion .....	32
2. EFFET NANO-STRUCTURALE SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES.....	33
2.1. Mesure magnétique.....	33

2.1.1 Domaines magnétiques .....	34
2.1.2. Classification des matériaux magnétiques .....	35
2.1.3 Processus d'aimantation .....	39
2.1.4 Influence de la taille de grain sur les paramètres magnétiques.....	43
3. TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES NANOSTRUCTURÉES .....	45
3.1 Introduction.....	45
3.2. Caractéristiques générales des poudres FeCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45
3.2.1 Caractéristiques physico-chimiques .....	45
3.3 Technique d'élaboration .....	47
3.3.1 Condition d'élaboration .....	47
3.3.2 : Principe de fonctionnement .....	48
3.4 Technique de contrôle non destructif (CND) .....	49
3.4.1 Mesures par magnétomètre à échantillon vibrant .....	49
3.4.2. Mesure par courant de Foucault (CF).....	51
4. MORPHOLOGIE ET MICROSTRUCTURE DES MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS .....	56
4.1 Caractérisation par la diffraction aux rayons-X du Fe <sub>60</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>40</sub> .....	56
4.2. Synthèse et étude microstructurale du Fe <sub>60</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>40</sub> .....	61
4.3. Diffraction aux rayons-X de l'alliage Fe <sub>60-x</sub> Co <sub>x</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>40</sub> .....	64
4.4. Synthèse et étude microstructurale du Fe <sub>60-x</sub> Co <sub>x</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>40</sub> .....	66
4.4.1. Cartographie de l'alliage Fe <sub>60-x</sub> Co <sub>x</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>40</sub> .....	69
5. CARACTERISATION PAR LES METHODES DE CONTROLE NON DESTRUCTIVES .....	74
5.1 Introduction.....	74
5.2 Mesure magnétique de poudre Fe <sub>60</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>40</sub> .....	74
5.3. Mesure magnétique de poudre Fe <sub>60-x</sub> Co <sub>x</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>40</sub> .....	79
5.4. Mesure par courant de Foucault.....	83
CONCLUSION.....	89
APPENDICE A, LISTE DES SYMBOLES ET DES A BREVIATIONS.....	91
APPENDICE B, LES COURBES DE SLATER-PAULING .....	93
APPENDICE C, SYSTÈME Fe-Co.....	94
REFERENCE.....	96

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1. 1 Représentation des quatre types de matériaux nanostructurés, d'après Siegel ...	6
Figure 1. 2 Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat .....	6
Figure 1. 3 Fraction volumique des joints de grains en fonction de la taille des grains .....	7
Figure 1. 4 Représentation schématique d'une nanostructure 3D. ....	10
Figure 1. 5 Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB .....	11
Figure 1. 6 Approche ascendante et approche descendante.....	12
Figure 1. 7 Procédé d'évaporation / condensation développé par Gleiter .....	13
Figure 1. 8 Procédé d'évaporation condensation en phase liquide développé par Bigot ....	13
Figure 1. 9 Phénomène du collage-décollage de la poudre durant le broyage. ....	17
Figure 1. 10 Mécanismes de soudage et de fracture des particule.....	17
Figure 1. 11 Différents types de broyeurs mécaniques.....	21
Figure 1. 12 Broyeur vibrant.....	22
Figure 1. 13 Broyeur à tambour tournant .....	23
Figure 1. 14 Broyeur attriteur. ....	24
Figure 1. 15 Schématisation d'un broyeur planétaire .....	26
Figure 1. 16 Évolution de la tension pendant la déformation entre céramique et CMC ....	28
Figure 1. 17 Vue de coupe d'un composite à matrice métallique à mono filament.....	30
Figure 2. 1 Domaine de Weiss et parois de Bloch.....	33
Figure 2. 2 Origine des domaines .....	34
Figure 2. 3 Structure magnétique d'un monocristal cubique.....	35
Figure 2. 4 Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétiques appliqué et la température pour un matériau diamagnétique.....	36
Figure 2. 5 Différentes propriétés magnétiques d'un matériau paramagnétique. ....	36
Figure 2. 6 Différentes propriétés magnétiques d'un matériau ferrimagnétique .....	37
Figure 2. 7 Différentes propriétés magnétiques d'un matériau antiferromagnétique. ....	37
Figure 2. 8 Différentes propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique. ....	38
Figure 2. 9 Courbe d'aimantation pour un matériau ferromagnétique. ....	39
Figure 2. 10 Courbe de première aimantation .....	40
Figure 2. 11 Dislocation vis avec le vecteur de Burgers .....	41
Figure 2. 12 Structure magnétique possible située au voisinage d'un joint de grain. ....	42
Figure 2. 13 Évolution d'aimantation en fonction du champ extérieur appliqué .....	43
Figure 2. 14 Influence de la taille des particules sur la coercitivité intrinsèque.....	44
Figure 3. 1 Structure de l'alumine. ....	46
Figure 3. 2 Microphotographie en MEB d'une céramique.....	47
Figure 3. 3 Broyeur planétaire PM 400 .....	48
Figure 3. 4 Différentes jarres et billes.....	48
Figure 3. 5 Schéma représentant les forces exercées sur la jarre.....	49
Figure 3. 6 Représentation schématique de VSM.....	50
Figure 3. 7 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du CRTI. ....	50
Figure 3. 8 Représentation de courant de Foucault. ....	52
Figure 3. 9 Diagramme d'impédances normé.....	52
Figure 3. 10 Système de contrôle par courants de Foucault du CRTI. ....	53
Figure 3. 11 Principe des courants de Foucault .....	54
Figure 3. 12 Répartition des courants de Foucault .....	55
Figure 4. 1 Diffractogramme X de la poudre de fer utilisée.....	56
Figure 4. 2 Diffractogramme X de la poudre fer-alumine telle que reçue.....	57

Figure 4. 3	Diffractogrammes aux rayons-X du $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ durant le broyage. ....	59
Figure 4. 4	Largeur à mi-hauteur (FWHM) du $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ durant le broyage. ....	60
Figure 4. 5	Évolution de la taille des cristallites et la contrainte de la maille du $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du temps de broyage.....	60
Figure 4. 6	Morphologie de la poudre de $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du temps de broyage. ....	62
Figure 4. 7	Analyse quantitative du $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du temps de broyage .....	63
Figure 4. 8	Évolution de la taille des particules durant le broyage.....	64
Figure 4. 9	Diffractogrammes aux rayons-X du $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du pourcentage massique du cobalt .....	65
Figure 4.10	Taille des Cristallites et contrainte de réseau de $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du pourcentage massique du cobalt .....	66
Figure 4. 11	Morphologie de la poudre de $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Co .....	67
Figure 4.12	Analyse quantitative du $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Co. ....	68
Figure 4. 13	Évolution de la taille des particules du $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Co .....	69
Figure 4. 14	Cartographie de l'alliage $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ broyé durant 20h .....	70
Figure 4. 15	Cartographie de l'alliage $\text{Fe}_{55}\text{Co}_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ broyé durant 20h.....	71
Figure 4. 16	Cartographie de l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ broyé durant 20h .....	72
Figure 4. 17	Cartographie de l'alliage $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ broyé durant 20h .....	73
Figure 5. 1	Représentation du cycle d'hystérésis de $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du temps de broyage.....	74
Figure 5. 2	Évolution de $H_c$ et $M_s$ en fonction du temps de broyage .....	76
Figure 5. 3	Évolution de $M_r/M_s$ and $M_r$ en fonction de temps de broyage.....	77
Figure 5. 4	Courbes de première aimantation de $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du temps de broyage.....	78
Figure 5. 5	Variation de la perméabilité et l'aire de cycle d'hystérésis en fonction du temps de broyage .....	79
Figure 5. 6	Représentation du cycle d'hystérésis de $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Co .....	80
Figure 5. 7	Évolution de $H_c$ et $M_s$ en fonction de wt% de Cobalt .....	81
Figure 5. 8	Changement de $M_r/M_s$ et $M_r$ en fonction de concentration de Co .....	82
Figure 5. 9	Courbes de première aimantation de la poudre $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction du pourcentage massique du Co .....	82
Figure 5. 10	L'évolution de l'inductance, la résistance et l'impédance de la sonde du courant de Foucault à vide en fonction de la fréquence. ....	83
Figure 5. 11	Diagrammes d'impédance de $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ durant le broyage.....	84
Figure 5. 12	Évolution de l'impédance de $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction de déphasage.....	85
Figure 5. 13	Évolution de l'impédance de $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction de la fréquence .....	86
Figure 5. 14	Diagrammes d'impédance de $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ à différents pourcentage massique du Co .....	86
Figure 5. 15	Évolution de l'impédance de la poudre $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction de déphasage .....	87
Figure 5. 16	Évolution de l'impédance de $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ en fonction de la fréquence .....	88
Tableau 1. 1	Avantages et désavantages des CMCs .....	29
Tableau 1. 2	Avantages et désavantages des CMMs .....	30
Tableau 3. 1	Propriétés chimiques de l'alumine .....	46
Tableau 4. 1	Différent paramètre de maille de fer pur non broyé. ....	57
Tableau 4. 2	Caractéristiques cristalline des différents éléments .....	64

## INTRODUCTION GENERALE

L'élaboration des matériaux nanostructurés est devenue une partie importante dans la recherche ces dernières années. L'effet d'affinement de la taille de cristallites, permet d'améliorer les propriétés magnétiques, physico-chimiques et mécaniques de ces matériaux. Les matériaux nanostructurés sont des solides dans lesquels un paramètre au moins, tel que l'orientation du réseau cristallin, la composition chimique ou la densité atomique varie sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres.

De nombreuses méthodes d'élaboration des matériaux nanostructurés ont été développées ces dernières années. Parmi celles-ci, il ya la mécanosynthèse. Cette dernière permet d'envisager une production à l'échelle industrielle en raison de son faible coût de mise en œuvre et la facilité avec laquelle on peut élaborer de grandes quantités de matériaux. Cette technique constitue aujourd'hui un des modes d'élaboration d'alliages amorphes, de composés intermétalliques ainsi que certains systèmes métalliques difficiles à obtenir par des méthodes conventionnelles.

La mécanosynthèse est une technique de la métallurgie des poudres qui consiste à broyer des poudres micrométriques de plusieurs alliages pour les mélanger. Son principe est basé sur le phénomène de soudage et fracture des particules de poudre, le soudage à froid minimise la distance de diffusion entre les atomes des différents composants. Tandis que la fracturation des particules soudées entrave le regroupement des particules favorisant le transfert de l'énergie de collision entre la bille et les particules de la poudre. Elle permet aussi de produire avec de nouvelles surfaces propres sans couches d'oxyde qui accélèrent la diffusion [1].

Les alliages conventionnels à base de FeCo sont des matériaux important pour des applications telles que les composants des turbomachines et des paliers magnétiques. Ces matériaux sont des blocs de construction idéaux pour les couches minces nanostructurées et les supports d'enrégimentements magnétique.

L'alumine ( $Al_2O_3$ ) est l'un des matériaux céramiques les plus utilisés dans différentes applications comme isolateurs électriques, supports d'éléments chauffants, éléments de broyage, composants mécaniques et bagues d'étanchéité. Ce matériaux possède des

propriétés chimiques et mécaniques appropriées, telles que, une dureté mécanique élevée, un module élasticité élevé ainsi qu'une excellente résistance aux environnements thermiques et chimiques [2–4]. Il peut être renforcé en incorporant des phases métalliques magnétiques afin d'améliorer ces propriétés magnétiques et structurales afin de l'utiliser dans différents domaines, tels que les bobines d'induction, les antennes, les moteurs électriques, les noyaux de transformateur, les moteurs ABS et les capteurs [5,6]. Par conséquent, une attention particulière a été portée au développement de matériaux nanostructurés alumine-métallique. Dans ce contexte, différentes nanoparticules métalliques comme le Fe [7,8], Co [9], Cu [10], Ni [11,12], Al [13], Mg [14], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15], Fe-Ni [4], Ti-Al [16], Ni-Al [17] et Al-Mg [18,19] ont été dispersés uniformément dans l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour améliorer ces différentes propriétés.

Les matériaux nanostructurés présentent une amélioration simultanée des propriétés magnétiques, physiques et mécaniques, en comparaison à celles des matériaux conventionnels. Les alliages Fe-Co offrent des propriétés magnétiques exceptionnelles. Ils présentent une perméabilité magnétique importante, un moment de saturation élevé et une faible coercitivité. L'ajout de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme phase isolante peut améliorer leurs propriétés et cela en empêchant l'agglomération des particules magnétiques ainsi que leurs croissances.

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés magnétiques et structurales des poudres nanostructurées de type Fe<sub>60-x</sub>Co<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>40</sub> obtenues par broyage à haute énergie.

L'objectif de notre recherche est donc d'élaborer des matériaux à base de fer, cobalt et d'alumine sous forme d'alliages Fe<sub>60-x</sub>Co<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>40</sub> et d'améliorer leurs propriétés structurales et magnétiques, en variant le temps de broyage de 5 à 30h et le taux de l'élément d'addition Co de l'alliage Fe<sub>60-x</sub>Co<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>40</sub> (x=0, 5, 10 et 20% massique). Ces alliages disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux conventionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels comme: légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques. Ces alliages sont utilisés pour les fuselages des navettes spatiales, pour les moteurs de voiture ou pour des articles de sport.

L'approche adoptée dans cette étude consiste à utiliser des techniques de contrôle non destructif pour suivre l'évolution des propriétés microstructurales, morphologiques et magnétiques de cet alliage durant toutes les étapes d'élaboration et de trouver une relation entre les propriétés structurales et morphologiques et les techniques de contrôle non destructif.

Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres:

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous avons présenté quelques notions sur les matériaux nanostructurés, les différentes techniques d'élaboration telle que la mécanosynthèse.

Le second chapitre sera consacré à l'aspect théorique sur le magnétisme et leurs relations avec les matériaux nanostructurés

Le troisième chapitre est consacré aux caractéristiques physico-chimiques de mélange de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ , et au principe de fonctionnement du broyeur PM 400 ainsi que les conditions d'élaboration du mélange. L'évolution des propriétés magnétiques et électromagnétiques en fonction du temps de broyage a été étudiée à l'aide d'une magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et les courants de Foucault successivement.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude microstructurale et morphologique des poudres nanostructurées. Nous avons étudié l'effet du temps de broyage et l'augmentation de la teneur en cobalt sur les propriétés structurales et microstructurales des alliages nanostructurés  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ .

Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié l'effet de l'affinement des grains et l'effet des éléments d'addition sur les propriétés magnétiques et électromagnétiques des alliages nanostructurés  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ .

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

# CHAPITRE 1

## MATERIAUX NANOSTRUCTURÉS

### 1.1 Introduction

Depuis les années quatre vingt, de nombreux travaux ont montré que les matériaux nanostructurés présentaient des caractéristiques physico-chimiques différentes des matériaux conventionnels [20]. Ces matériaux, sous formes de poudres, de pièces massives et de revêtements, sont constitués de cristallites dont la dimension est inférieure à 100 nm. Selon ces paramètres, on distingue, les nano particules, les films minces, les multicouches, les poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), les alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe) et les clusters dispersés dans la matrice par l'effet de confinement.

Ces matériaux recèlent une proportion atomique importante comprise dans les surfaces (nanoparticules), les interfaces (multicouches, nanocristallins) et aux joints de grains (poudres nanostructurées), où ils présentent une fraction volumique importante qui peut atteindre 20 % pour des cristallites de 10 nm.

### 1.2 Définition des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux dans lesquels la principale dimension de la microstructure est de l'ordre du nanomètre, c.-à-d. qu'une ou plusieurs de leurs caractéristiques locales, telles que l'orientation du réseau cristallin, la densité atomique ou la composition chimique varient à l'échelle nanométrique [21].

La notion de nanomatériaux a réellement émergé lorsque les céramistes et métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux modifiait leurs propriétés [22].

Ce type de matériaux à structure nanométrique, selon la taille des grains, 30 à 50 % du volume est occupé par les joints de grains ou interfaces [23]. Ceci conduit à des propriétés spécifiques, ou à des propriétés différentes de celles des matériaux classiques à

grains micrométriques. Ces changements concernent aussi bien les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques et électriques [24].

Ces nouvelles propriétés des nanomatériaux apparaissent grâce à trois effets principaux:

- L'effet de confinement des grains.
- La multiplication des surfaces et interfaces et des propriétés qui leur sont liées.
- L'intensification des interactions entre composants lorsque l'échelle du mélange devient plus faible ; mono-domaine [25].

### 1.3 Historique des nanomatériaux

Au 20<sup>ème</sup> siècle, les progrès de la physique permirent peu à peu d'étudier la matière à l'échelle atomique. Ces avancées conduisirent le physicien américain Richard Feynman à encourager dès 1959 les recherches sur des agrégats dont les dimensions sont inférieures au micromètre [26,27].

Feynman était en effet certain que des matériaux formés à partir de tels grains présenteraient des propriétés remarquables. Ainsi fut lancé le développement des nanomatériaux, appelés encore matériaux nano phases. Les recherches furent d'abord menées de manière discrète en URSS et au Japon, puis à la fin des années 80, on commença à fabriquer et à utiliser les matériaux nano phases dans l'industrie. Bien qu'a priori seuls la dimension des agrégats et le nombre d'atomes qui les composent différencient les nanomatériaux des matériaux classiques, formés à partir des mêmes éléments chimiques, il s'avère que c'est tout un ensemble de propriétés qui varient fortement avec la taille des grains [27].

### 1.4 Types de matériaux nanostructurés

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 (figure 1.1) en fonction de la dimensionnalité [25,28]:

- dimension 0 : cette classe de nanomatériaux recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètres (Des amas d'atomes ( $\approx$ milliers) jusqu'à la nano particule ( $\approx 10^6$  atomes)).
- dimension 1 : nous retrouvons dans les fibres ultrafines, les nanotubes. Le diamètre de ces objets est de quelques dizaines de nanomètres.

- dimension 2 : ce sont les dépôts. Nous retrouvons dans cette catégorie les couches simples et multiples modulées selon une ou deux dimensions
- dimension 3 : les nanomatériaux massifs constituent cette classe. Nous y ajouterons également les poudres microniques nanostructurées essentiellement produites par des procédés mécaniques de type mécanosynthèse.

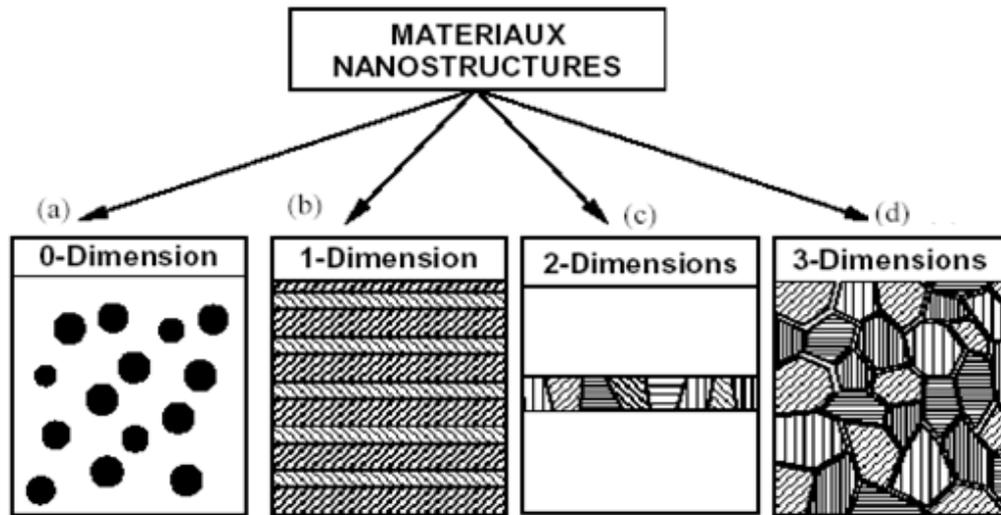


Figure 1. 1: Représentation des quatre types de matériaux nanostructurés, d'après Siegel (a) nanoparticules ou amas d'atomes, (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique, (c) couches simples nanostructurées, (d) matériaux nanostructurés à 3D [27].

La caractéristique essentielle des nanoparticules repose sur leur très importante surface spécifique. Autrement dit, le rapport particulièrement important « nombre d'atomes en surface / nombre d'atomes total de l'agrégat ». La figure 1.2 permet de réaliser cette spécificité.

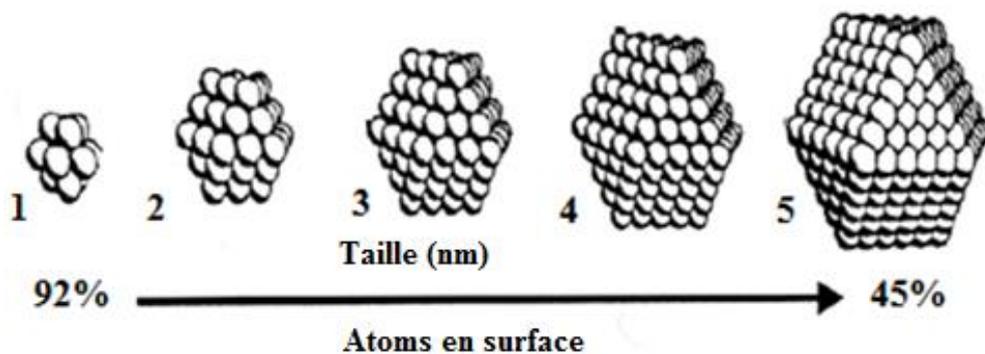


Figure 1. 2: Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat [28]

Pour les nanomatériaux massifs (3D), la dimension très petite des cristallites conduit à une fraction volumique très importante des joints de grains. Ceci est indiqué dans la figure 1.3.

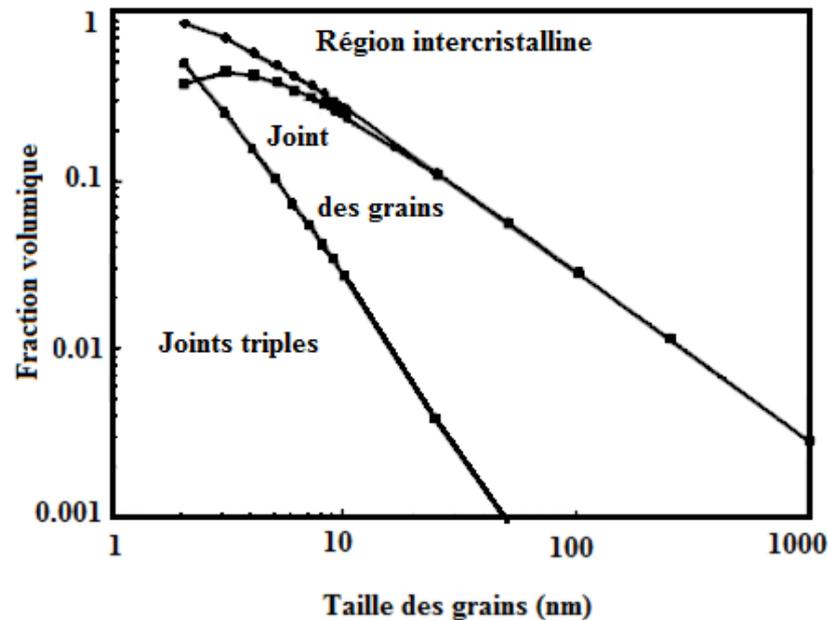


Figure 1. 3: Fraction volumique des joints de grains en fonction de la taille des grains [29].

Une spécificité a été récemment mise en évidence pour ces nanomatériaux. Il s'agit de nano-porosité ou encore de nano-volume libre. Selon les auteurs de cette référence [35], pour trois conditions d'élaboration, une porosité représentant 2 % du volume total a été détectée. Il est bien évident qu'avec ce nouvel éclairage, les modifications observées, en particulier dans le domaine du comportement mécanique peuvent être expliquées plus facilement.

#### 1.4.1 Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle

Les amas sont de petites particules isolées contenant moins de  $10^4$  atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (Ferro fluides). Par ailleurs, les nanoparticules sont des systèmes plus importants, composés d'environ  $10^6$  atomes. Comme pour les amas, les nanoparticules sont généralement synthétisées à partir de la phase vapeur par un nombre important de techniques physiques (méthode de condensation de gaz inerte). Les procédés sol-gel et de précipitation entre autres permettent de synthétiser plus particulièrement les nanoparticules qui peuvent être, ensuite, insérées

dans une matrice polymère ou céramique ou exposées à des atmosphères réactives (exemple l'oxygène) [28].

#### 1.4.2 Couches multiples et Couches simples nanostructurées d'une ou deux dimensions

Un matériau nanostructuré à une dimension (1D) est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nano structure à 2 D est constitué d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Il est important de noter qu'une couche nanométrique aura un comportement quasi bidimensionnel et ses propriétés seront étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface (phénomène de mismatch). Les matériaux multicouches sont composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives [29]. En raison de leurs propriétés spécifiques, telle que la magnétorésistance géante, les multicouches revêtent un intérêt fondamental, notamment pour l'étude des mécanismes quantiques élémentaires. En plus, elles trouvent de nombreuses autres applications pratiques dans divers domaines, par exemple l'optique ou la mécanique (capteurs, microprocesseurs pour conduire à des réalisations dites "intelligentes")

#### 1.4.3 Matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels

Les matériaux nano structurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à  $\sim 50$  nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfacial avec un arrangement désordonné communément appelé joint de grain [29]. A cause de la taille des grains, une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique peut s'exprimer par :

$$V_g = 3e / \langle D \rangle \quad (1.1)$$

Où,  $e$  est l'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain

$\langle D \rangle$  est la taille moyenne des grains.

Pour une épaisseur  $e$  d'environ 1 nm et une taille de 10nm,  $V_g$  est ainsi d'environ 30%. On distingue généralement une épaisseur de zone intergranulaire variable. Le

matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif.

L'élaboration de ces matériaux à nano grains repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe, et la mécanosynthèse utilisée sur des alliages intermétalliques. Par exemple Gleiter et al.[29] ont synthétisé des poudres nanostructurées de fer par compaction de nanoparticules obtenues à l'aide de la méthode de condensation dans un gaz inerte. La densité mesurée sur des disques est d'environ 75% de la densité du matériau polycristallin. L'étude par spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la présence des joints de grains présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins ayant pour structure la phase cubique centrée (CC).

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains, elles dépendent également du mode d'élaboration [25]. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou irradiation à très haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nano grains cristallins séparés par des joints de grains.

La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. Il devient ainsi nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain (nombre de proches voisins et densité). Par ailleurs l'orientation cristallographique varie d'un grain à un autre [31]. Sur la figure 1.4 est schématisé un modèle de nanostructure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent.

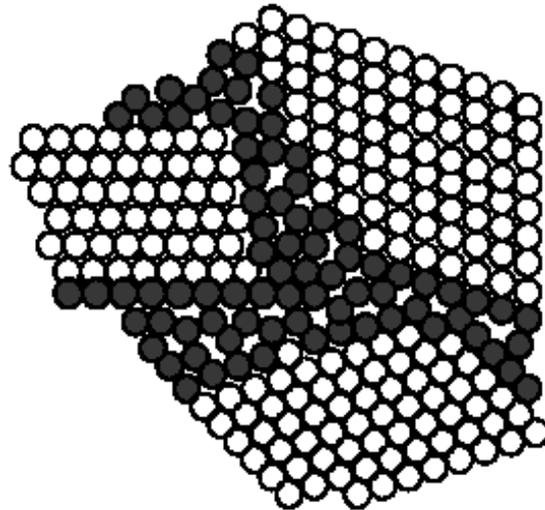


Figure 1. 4: Représentation schématique d'une nanostructure 3D [1].

### 1.5 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent contenir des phases cristallines, des phases quasi cristallines ou des phases amorphes. La taille des cristallites sont de l'ordre du nanomètre au moins dans une direction. On peut distinguer trois types de matériaux nanostructuré [1]:

- 1- Les lamellaires: ce type de cristaux possèdent une structure nanocristalline, couche par couche dans une seule direction.
- 2- Les filamentaires: sont des matériaux nanostructurés dans deux des trois directions.
- 3- Les cristallites: est un matériau où la structure est celle des nano-cristaux dans trois directions.

### 1.6 Différents défauts structuraux

Il existe différents type de défauts selon leur dimension, parmi lesquels on peut citer:

- défauts de dimension 0: sont des défauts ponctuels, les atomes interstitiels (figure 1.5);
- défauts de dimension 1: linéaire, par exemple les dislocations.
- défauts de dimension 2: sont des défauts surfacique; joint de grain, joint de macle, défaut d'empilement,... etc.
- défauts de dimension 3: sont des défauts volumiques; pores, précipités, macles.

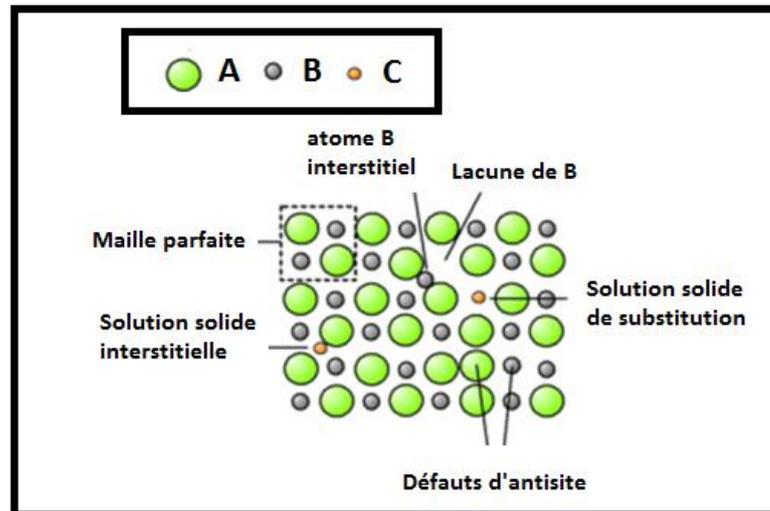


Figure 1. 5: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB [1]

Quand la taille des grains devient nanométrique, le type et l'importance relative des défauts changent par rapport à ceux des matériaux poly-cristallins classiques. A côté des changements d'orientation cristallographie entre grains voisins, les grains des nanomatériaux peuvent différer, les uns des autres, par leur structure atomiques et leur composition chimique. Les joints de grain et les joints triples (colonnes de rencontre de trois grains) sont les défauts prédominants du fait de la forte fraction des atomes, qui leur est associée [1]

### 1.7 Voies de synthèse des nano particules

Il existe deux approches dans l'élaboration des nanomatériaux (figure 1.6). Dans l'approche "bottom-up" typique, la matière est assemblée atome par atome pour former des particules ou des molécules intégrables dans des systèmes plus importants. Dans l'approche "top-down", à l'inverse, on part d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique. Diverses techniques chimiques et physiques sont donc disponibles pour élaborer des nanoparticules. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules libres ou enrobées dans une matrice. Dans ce dernier cas, elles sont protégées de l'atmosphère extérieure (de l'oxydation dans le cas des métaux), et on évite leur agglomération en particules plus grosses [31].

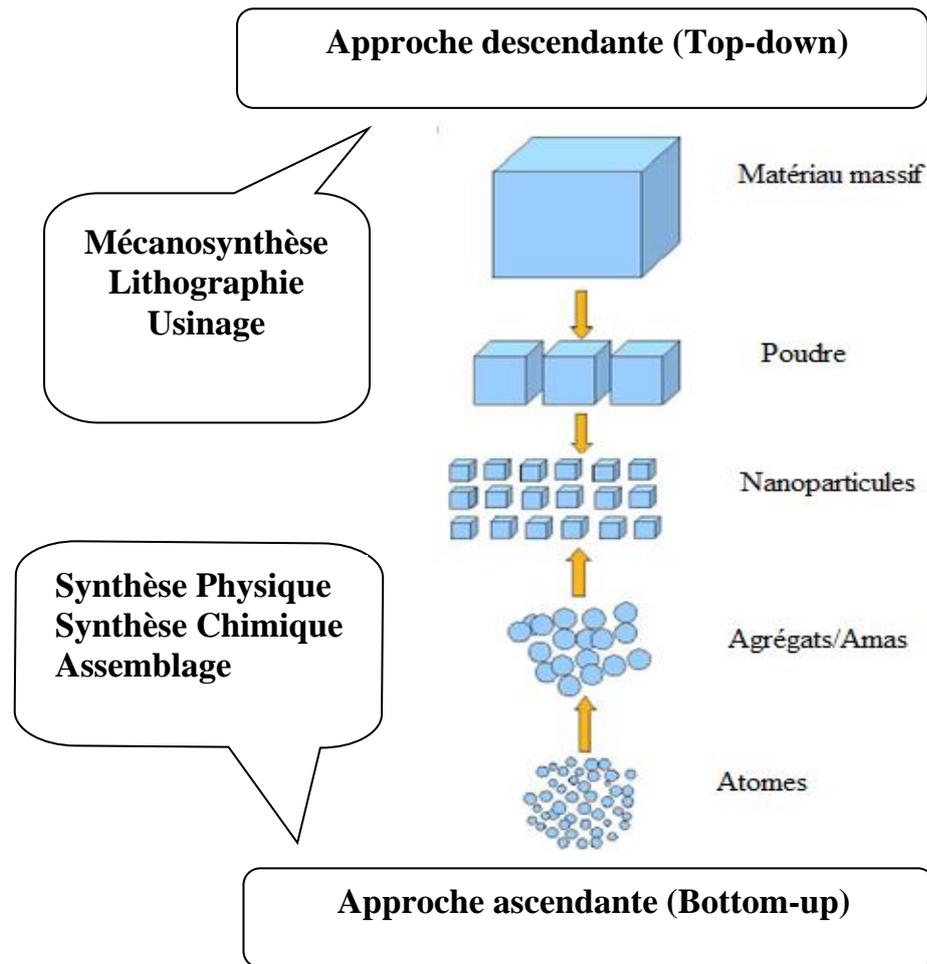


Figure 1. 6: Approche ascendante et approche descendante [31].

### 1.8. Élaboration des nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés sont obtenus par une très large palette de méthodes physiques, chimiques et mécaniques. Pour ces dernières, il s'agit essentiellement de la mécanosynthèse. Pour la production des nanoparticules en grande quantité, la recristallisation des rubans amorphes et le broyage mécanique semblent utilisables [32].

#### ➤ Procédés physiques

Le procédé le plus historique développé par Gleiter est montré dans la figure 1.7 [32]. Il est basé sur l'évaporation d'un matériau en atmosphère partielle et la collecte des nano-agrégats sur un doigt froid.

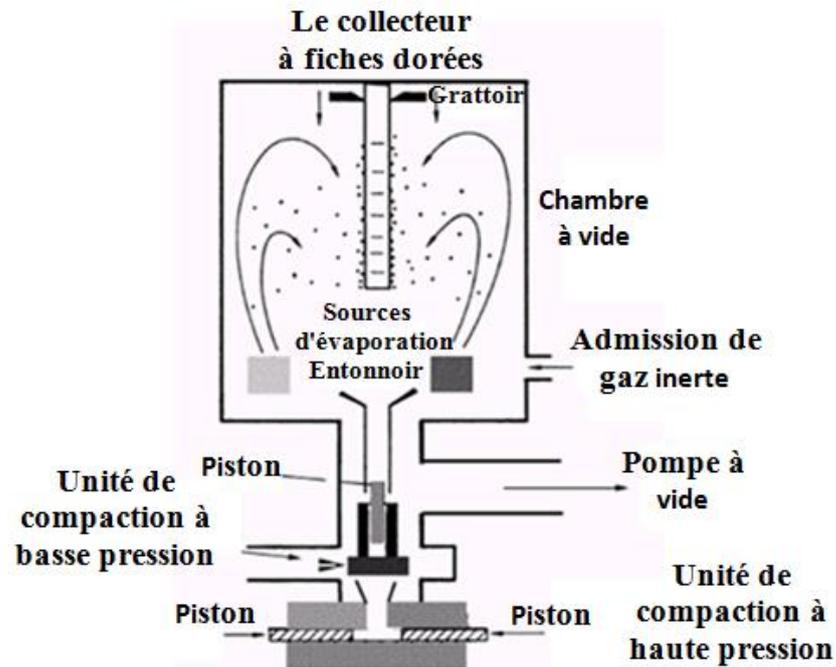


Figure 1. 7: Procédé d'évaporation / condensation développé par Gleiter [32].

La figure 1.8 montre le procédé développé par J. Bigot et repris depuis par Y. Champion (CECM CNRS Vitry)[33]. Il est basé sur le même principe que celui développé par Gleiter avec une variante consistant à condenser les atomes par l'intermédiaire non plus d'une atmosphère partielle d'un gaz (inerte ou réactif) mais dans de l'azote liquide. Ces deux procédés conduisent à l'obtention de nanoparticules.

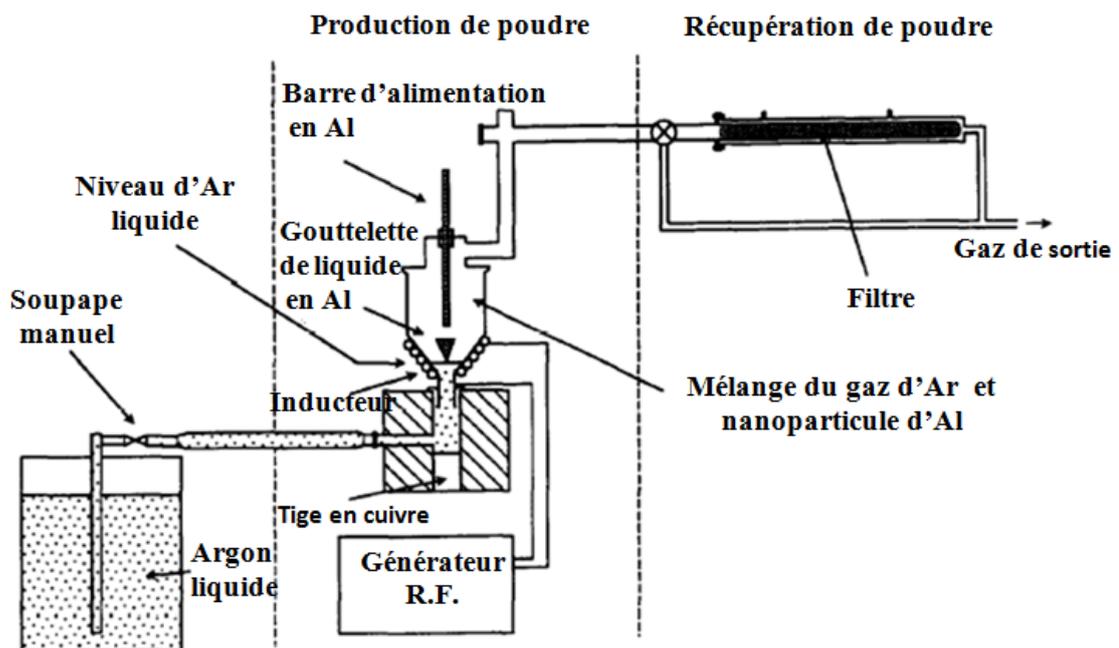


Figure 1. 8: Procédé d'évaporation condensation en phase liquide développé par Bigot [33]

➤ Dépôt physique en phases vapeurs

Les vapeurs sont générées par diverses méthodes (évaporation, pulvérisation, ablation laser ou par faisceau d'ions), elles sont ensuite condensées sous un substrat. Cette méthode demande un vide très élevé [34].

➤ Dépôt chimique en phases vapeurs

Dans cette technique, les espèces gazeuses réagissent chimiquement sur une surface chaude, dans le but de former un nouveau composé [34].

➤ Traitement de conversion par pulvérisation

La méthode implique l'atomisation des précurseurs dans des aérosols et leur dispersion par un milieu gazeux vers un réacteur chauffé où cette solution est évaporée et forme des particules ultrafines ou des couches minces [34,35].

➤ Pulvérisation

C'est une méthode de vaporisation des atomes et clusters (neutres et chargés) par l'action des ions accélérés à grandes énergies [36].

➤ Ablation laser

Cette technique utilise des lasers de haute énergie en impulsion pour vaporiser des clusters d'ions de la surface des solides [36].

➤ Condensation des gaz inertes

Cela consiste en la volatilisation des monomères, le refroidissement de ces monomères par un gaz inerte froid et la croissance des clusters par l'addition des monomères aux clusters ou par l'agrégation des clusters [36].

➤ Processus sol-gel

Cette méthode consiste en la génération d'une suspension liquide (sol) qui est après transformée en un gel visqueux et ensuite en un solide [34].

➤ Synthèse mécano-chimique

Dans ce processus, les matériaux sont activés mécaniquement par broyage mécanique dans le but d'induire des réactions chimiques entre eux pendant ou après le broyage [34].

➤ Cristallisation des rubans amorphes

Un ruban amorphe est préparé par refroidissement rapide par exemple et est ensuite recuit pour réaliser la recristallisation du solide amorphe [33].

➤ Broyage mécanique

Dans cette technique, des poudres élémentaires ou préallées sont déformées plastiquement, mélangées et déformées plastiquement de nouveau [34,35].

## 1.9 Élaboration par mécanosynthèse

### 1.9.1 Généralité sur la mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une technique de broyage qui permet d'élaborer toute sorte de matériaux (de métalliques à ioniques, cristallins ou non), notamment des matériaux difficiles à synthétiser tels que des solutions solides étendues, des alliages d'éléments immiscibles et des composés métastables [24]. Elle a été développée dans les années 70 afin d'élaborer des nanocomposites à base d'Aluminium (ALCOA) et de Nickel (INCO) pour des applications essentiellement de type mécanique. Elle consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille des grains du matériau [24], et permet d'obtenir des nanoparticules ou des particules microniques nanostructurées (la taille des grains est de l'ordre de 10 nm). Cette technique est basée sur la succession de fractures et soudures provoquées lors de chocs mécaniques [34]. L'avantage essentiel de ce procédé est sa versatilité puisqu'il est applicable à tous les types de matériaux (organiques et inorganiques, semi-conducteurs et métalliques). Il présente également l'avantage d'être aisément modulable de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle [34,35].

Le broyage des compacts obtenus à partir de la poudre produite par réduction, atomisation ou électrolyse est également une opération très classique. Il permet également de réaliser le mélange à plusieurs matériaux. Il peut permettre aussi la fabrication des phases hors équilibre telles que des alliages amorphes, des solutions solides étendues et des structures nanocristallines. Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage.

### 1.9.2 Historique de la mécanosynthèse

La fabrication des alliages à partir des poudres métalliques ou non métalliques est une technique ancienne, mais c'est seulement depuis J. S. Benjamin que l'on s'est rendu compte que le broyage à haute énergie pouvait directement synthétiser des alliages. Cette technique de mécanosynthèse a été développée en premier temps par Benjamin et al [37], à la fin des années soixante.

L'objectif était de réaliser des alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées (ODS = renforcement par dispersion d'oxyde). L'application commerciale était centrée sur le développement des superalliages et alliages ODS à base de nickel, de fer, ou d'aluminium. Au début des années 70, la mécanosynthèse permet par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs de type attriteur ou broyeur de type horizontal d'obtenir des poudres constitutives du matériau composite métallique souhaité [37].

L'élaboration des matériaux par mécanosynthèse nécessite la présence de quatre éléments essentiels [21]:

1. des poudres élémentaires ou préalliiées constituant le produit à élaborer,
2. un moyen de choc : des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée,
3. un type de mouvement permettant des chocs successifs: chocs aléatoires par les palettes (cas des Attriteurs) ou mouvement de collage-décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs horizontaux et vibratoires),
4. Un container dans lequel se fait la mécanosynthèse (des jarres dans le cas des broyeurs planétaires, des cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux, Attriteurs et verticaux (vibratoires à une dimension) et enfin des cellules dans le cas des broyeurs vibratoires à une dimension type "spex").

### 1.9.3 Différente étapes de la mécanosynthèse

Durant le broyage les particules sont aplaties, fracturées puis soudées (collage-décollage), le collage-décollage sont les événements de base dans l'élaboration des alliages nanostructurés par mécanosynthèse (figure 1.9).

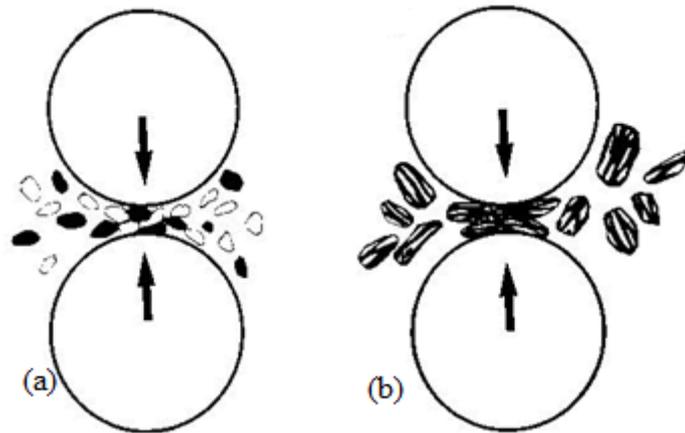


Figure 1. 9: Phénomène du collage-décollage de la poudre durant le broyage [21].  
L'évolution de la mixture des poudres passe par différents stades représentés sur la figure 1.10 [22].

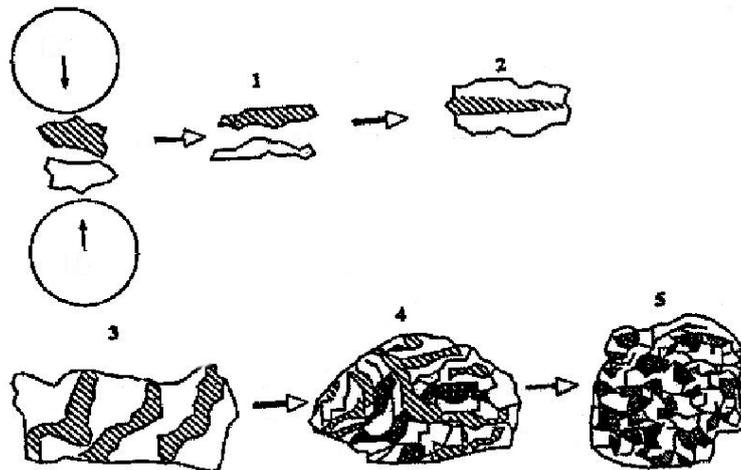


Figure 1. 10: Mécanismes de soudage et de fracture des particule [21].

#### 1.9.3.1 Stade initial

Durant ce stade, des particules de poudres sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes puisque le matériau est généralement doux à ce stade. Le micro forgeage entraîne un changement de la forme des particules individuelles, des clusters ou agglomérats de particules. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec une séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage [21].

#### 1.9.3.2 Stade intermédiaire

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de

structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade (orientation aléatoire des lamelles). Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade [21].

### 1.9.3.3 Stade final

Un affinement considérable et une diminution de la taille des grains sont évidents à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celle des stades précédents. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier à une composition identique à celle du mélange initial dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaisons des particules de poudre sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules.

Ce cas peut être bien décrit par la relation de HALL-Petch [38].

$$\sigma = \sigma_0 + kD^{-1/2} \quad (1.2)$$

- Où  $\sigma$ : contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau,  
 $\sigma_0$ : contrainte initiale;  
 K: constante dépendant du matériau;  
 D: taille moyenne des grains.

En se basant sur ces différents éléments nécessaires pour réaliser une mécanosynthèse, différents types de broyeurs ont été développés. Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre billes-billes où billes-parois des jarres puis s'allongent sous l'effet de la pression. L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température locale. Cette élévation peut être significative et favorise certaines transformations. Il a été montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs billes-billes ou billes-parois. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le deuxième comme étant un maximum au-delà duquel le système se recristallise partiellement (fracture et soudure). Ces

mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial [39].

#### 1.9.4. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

- Énergie du broyeur

Elle dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [40]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important: la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et font croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [24].

- Nature des billes et des jarres

Elles dépendent du type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui influencent l'efficacité du broyage [23,35]

- Rapport masse bille/masse poudre

Le rapport masse bille/masse poudre influe sur la formation des phases dans les poudres broyées, et peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. La croissance de ce rapport peut réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [24,35].

- Degré de remplissage

Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume de la jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [24,35].

- Atmosphère

L'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc.[24]. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre

finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [42]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage, la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère du gaz inerte).

- Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [35].

- Broyage continu ou séquentiel

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu par un broyage avec des pauses [42]. L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallites déterminée par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [24].

- Température

La température du broyage a aussi une influence sur l'état final du produit. Une température élevée engendre une augmentation de la taille des cristallites mais réduit les contraintes et la solubilité à l'état solide [24]. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [43].

- Contamination

Elle est le grand défi de la mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres :

- Les billes et les jarres
- Contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [24,40].
- Les poudres broyées, la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile) [44].

- L'atmosphère de broyage, réaction avec la poudre broyée et obtention des produits in désirés.
- Les agents de contrôle du processus, généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 à 5 % massique aux poudres broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final [24].
- La température de broyage.
- Le temps de broyage.

Une méthode de réduction de la contamination sans trop diminuer le rendement des broyeurs est proposée dans la référence [45].

#### 1.9.5. Différent type de broyeurs

Un broyeur peut être décrit simplement comme une enceinte fermée contenant des éléments broyants (généralement des billes d'acier ou des galets) animés d'un mouvement de rotation ou de vibration (figure 1.11). Le mouvement des éléments broyant et de la charge de poudre diffère d'un broyeur à un autre, en fonction de la cinématique des billes prises individuellement, des mouvements de masses et de l'importance relative de l'impact, du cisaillement: de l'attrition et de la compression appliquées sur les particules de poudres.

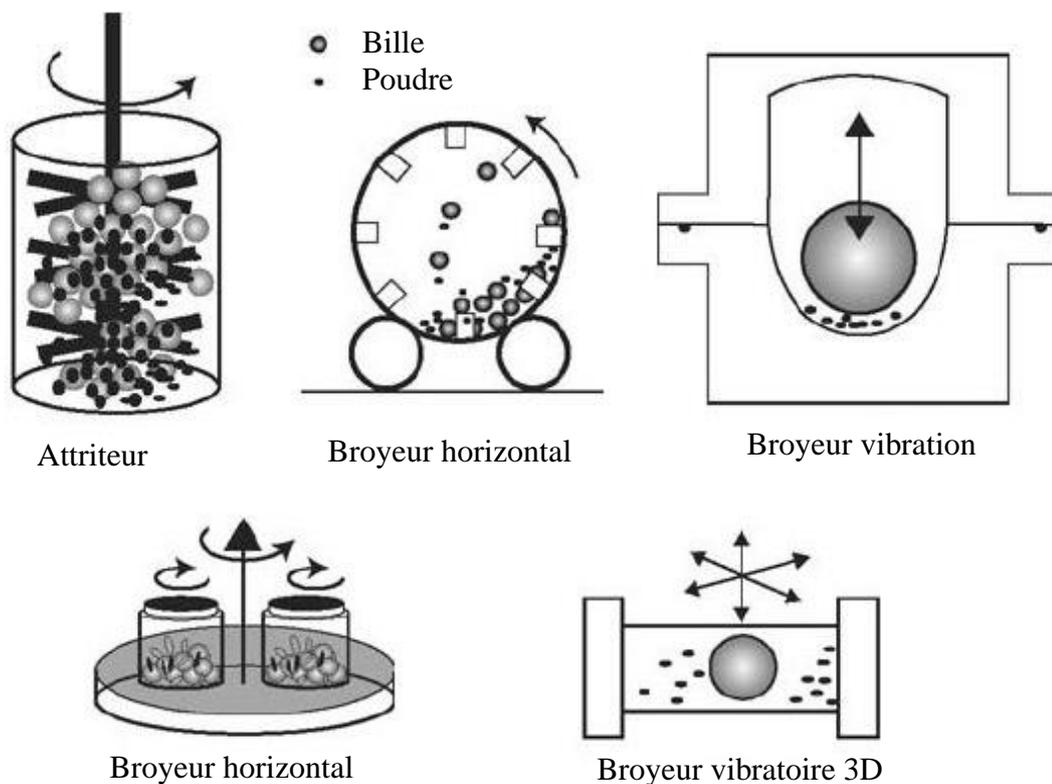


Figure 1. 11: Différents types de broyeurs mécaniques [35].

### 1.9.5.1. Broyeurs vibratoires

Le principe de ce broyeur est basé sur un mouvement vibratoire à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre et les billes. [44]. Ce dernier peut traiter une certaine quantité de poudre dans un temps relativement court (figure 1.12). Ce broyeur se présente le plus souvent sous la forme d'un cylindre à axe horizontal animé d'un mouvement vibratoire. Les mouvements des billes et des particules de poudre dépendent de nombreux facteurs, dont la fréquence et l'amplitude de vibration, la courbure des parois de l'enceinte, etc. Les forces d'impact dépendent également de la masse des éléments broyants. Un broyage très énergétique peut être obtenu en utilisant des fréquences élevées et des amplitudes faibles. Les billes utilisées sont généralement plus petites que dans un broyeur à tambour. Ces broyeurs très énergétiques sont très efficaces pour produire des alliages à l'état solide et des métaux renforcés par dispersion d'oxydes.

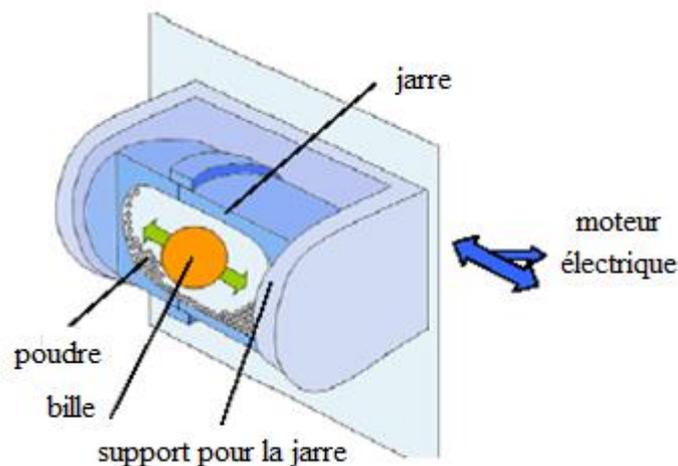


Figure 1. 12: Broyeur vibrant [46].

### 1.9.5.2 Broyeur Horizontal

Dans un tel type de broyeur les poudres et les billes (on utilise parfois des barreaux, à la place des billes), sont mis dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre en général. Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inférieure à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre de 1 tonne avec un ajout de  $10^6$  billes (avec une masse de 10 tonnes). Cependant, ce broyeur est aussi bien adapté à la production industrielle que pour la recherche et le développement.

### 1.9.5.3 Broyeur à tambour tournant ou broyeur à boulets

Ces broyeurs sont des tambours tournants cylindriques à axe horizontal (figure 1.13). Le mouvement des billes à l'intérieur de l'enceinte dépend de la vitesse de rotation (généralement quelques dizaines de tr/min). Elles peuvent soit rouler en rangées parallèles le long de la paroi en écrasant la poudre contre celle-ci, soit tombées en chute libre sur les autres billes et les particules au fond du tambour. Des arêtes peuvent être placées à l'intérieur de la cuve pour favoriser l'entraînement des billes et de la poudre. Les billes ont généralement un diamètre de 6 à 25 mm pour un diamètre de broyeur compris entre 1,2 et 1,8m. Les durées de broyage sont plus longues que dans un attriteur ou un broyeur vibrant, mais la productivité est nettement supérieure. Ces broyeurs permettent habituellement de broyer des métaux, en utilisant un adjuvant destiné à empêcher l'agglomération par soudage et à limiter l'oxydation.

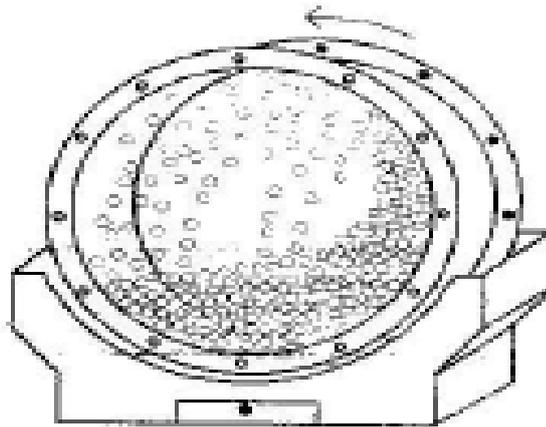


Figure 1. 13: Broyeur à tambour tournant [46].

### 1.9.5.4 Broyeurs attriteurs

Les broyeurs de ce type sont constitués d'une cuve cylindrique munie d'un arbre tournant vertical sur lequel sont fixés des bras horizontaux entraînant les billes dans leur mouvement (Figure 1.14). Le broyage s'effectue par impact et par cisaillement. Les Attriteurs utilisent des billes plus petites (quelques millimètres) et des vitesses de rotation (de l'arbre) nettement plus grandes (60 à 400 tr/min) que les broyeurs à tambour.

Pour les matériaux durs (céramiques, carbures ou métaux durs), les attriteurs sont plus efficaces que les broyeurs tournants ou vibrants. Dans des mélanges de carbure de tungstène et de cobalt utilisés pour la fabrication d'outils coupants, ils permettent d'obtenir rapidement une poudre très fine ( $<1\mu\text{m}$ ) avec une excellente répartition du cobalt. Ces

broyeurs peuvent aussi être utilisés pour broyer des poudres métalliques sous atmosphère inerte, par exemple pour réaliser la mécanosynthèse, mais ils sont dans ce cas nettement moins intéressants d'un point de vue économique que les gros broyeurs tournants ou vibrants.

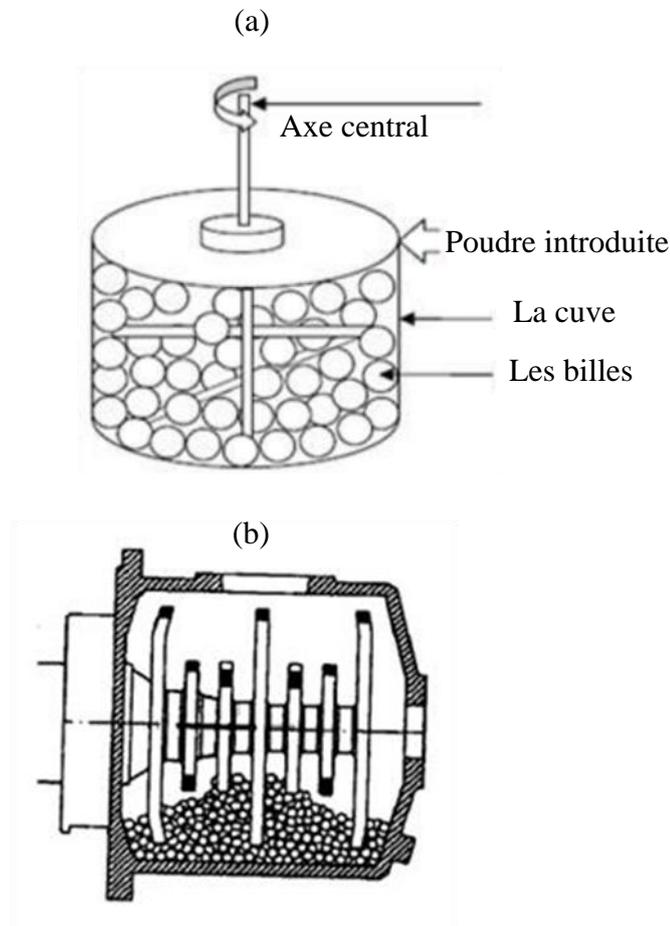


Figure 1. 14: Broyeur attriteur [1].

(a) Vertical et (b) Horizontal

#### 1.9.5.5 Autres techniques basées sur le choc

##### a) Procédé Coldstream

Dans ce procédé, le matériau à pulvériser est entraîné par un jet de gaz et projeté à grande vitesse sur une cible fixe. La poudre obtenue est tamisée et les particules grossières sont réintroduites dans l'enceinte pour subir un nouvel impact sur la cible. La détente adiabatique des gaz à la sortie de la buse créant un effet de refroidissement très important (supérieur à l'énergie générée par le choc).

Le Coldstream est utilisé pour pulvériser des matériaux durs, abrasifs et coûteux comme le carbure de tungstène, les alliages de tungstène, le molybdène, les aciers à outils, le béryllium...etc. Il permet de transformer rapidement une poudre grossière en une poudre inférieure à un micron. Les avantages de ce procédé sont la simplicité, le faible coût d'utilisation et la basse température qui limite l'oxydation. Pour des matériaux plus classiques, l'utilisation de ce procédé peut être justifiée pour la production de poudres plus fines que celles commercialement disponibles en partant de poudres atomisées.

#### b) Broyeurs à marteau et à barreaux

Ces broyeurs sont utilisés dans l'industrie de la métallurgie des poudres pour broyer de grosses quantités de frittés qui sont des produits intermédiaire dans la production de poudre métalliques par réduction de leurs oxydes. Les broyeurs à marteau et à barreaux permettent de broyer des poudres dont la taille varie entre 150 à 200  $\mu\text{m}$  tout en limitant l'écrouissage et la densification, ce qui est favorable pour conserver une bonne compressibilité.

#### 1.9.5.6 Broyeur planétaire

Les broyeurs planétaires sont des broyeurs ayant connu au cours des onze dernières années les développements les plus importants. Dans de tels types de broyeurs, connus comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on met les billes sont fixées sur des satellites tournants qui sont montés sur un plateau tournant lui aussi. Les jarres tournent avec une vitesse angulaire  $\Omega_1$ , le plateau tourne quant à lui avec une vitesse angulaire  $\Omega_2$ . Dans ce type de broyeur la vitesse angulaire du plateau est opposée à celle des satellites. L'échantillon utilisé dans un broyeur planétaire est mis dans les jarres sous forme de poudres puis on rajoute les billes et on ferme les jarres. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritch pulvérisette P5 et P7 [46] (figure 1.15). Les deux broyeurs fonctionnent selon le même principe. Dans ces deux machines, les vitesses de rotation des satellites (sur lesquels sont fixés les jarres) et des plateaux sont mécaniquement couplées. La seule différence entre les deux broyeurs (P5 et P7) réside dans leurs capacités et leurs vitesses de rotation.

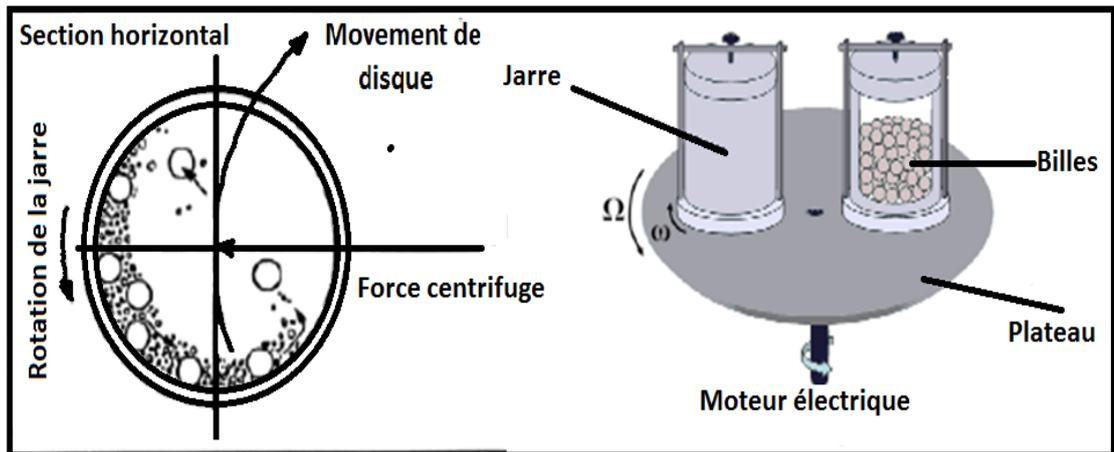


Figure 1. 15: Schématisation d'un broyeur planétaire [47].

### 1.10 Paramètre de broyage

Les poudres de départ et celles obtenues après broyage dépendent de nombreux paramètres tels que:

- L'intensité du broyage qui est un paramètre critique en mécanosynthèse, car elle mesure l'énergie de broyage qui est directement proportionnelle à la puissance générée durant le processus de broyage.
- L'un des problèmes cruciaux en mécanosynthèse est la contamination. Cette dernière peut être liée aux outils de broyage (nature des billes et des jarres), à l'atmosphère dans laquelle se fait le broyage (l'argon ou l'azote). Pour minimiser cette contamination, différents matériaux peuvent être utilisés comme outils selon la nature des poudres étudiées et les jarres préparées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants.
- L'utilisation des différents types de broyeurs peut conduire à différents mécanismes et cinétiques de formation pour le même mélange. De plus, l'énergie de broyage, qui varie selon les vitesses de rotation des jarres, joue un rôle important dans la formation des alliages et la nature des poudres finales.
- Le rapport de la masse des billes à celle de poudres est un paramètre important en mécanosynthèse. En effet, plus le rapport est grand, plus il s'avère néfaste pour le processus de broyage. Le rapport le plus utilisé est compris entre 10/1 et 20/1.

### 1.11 Changement de la structure

La structure et la taille des particules des poudres broyées dépendent des propriétés mécaniques des poudres initiales. On distingue trois types de mélanges de poudres.

### 1.11.1 Mélanges ductiles-ductiles

Le broyage de poudres ductiles-ductiles conduit à la formation d'une structure lamellaire alternée des éléments de départ durant les premières heures. Au cours du broyage, les déformations plastiques réduisent les différences entre les lamelles jusqu'à ce qu'elles ne soient plus détectables. Le broyage prolongé conduit à l'homogénéisation de la taille des particules.

### 1.11.2. Mélanges ductiles-fragiles

Durant le broyage, les particules fragiles sont fragmentées et les fragments formés se mélangent aux particules ductiles. Une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile est réalisée si les particules fragiles ne sont pas solubles dans la matrice.

### 1.11.3 Mélanges fragiles-fragiles

Dans ce type de mélange, on s'attend à ce que le broyage ne conduise qu'à une réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant certains cas des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être élaborés.

## 1.12. Composite à matrice céramique

Les composites à matrice céramique ont des applications dans plusieurs domaines, on les retrouve notamment dans l'industrie de l'automobile et de l'aéronautique. Un composite à matrice céramique (CMC) est un mélange d'un métal avec un renfort qui est sous forme de particules micrométrique. Ce renfort permet au métal d'avoir de meilleures propriétés surtout au niveau de la rigidité. Aussi, un CMC comporte une meilleure résistance thermique. Les renforts les plus utilisées sont celles en carbure de silicium (SiC) et les alumines ( $Al_2O_3$ ).

Ces composites sont utilisés pour des applications à très haute résistance. Les céramiques sont des matériaux fragiles, Avec l'ajout des particules métallique, le composite devient plus ductile. Les matrices les plus utilisées sont composées de l'alumine, du carbone, des carbures de silicium (SiC) et de verre. La métallurgie des poudres, constitue un des procédés de fabrication des composites, il existe aussi d'autres procédés qui sont basés sur l'infiltration des constituants de la matrice ou par oxydation. Les composites à matrice céramique sont utilisés dans les disques de freinage d'avion et de

voiture [48]. La figure 1.16 montre le comportement mécanique entre une matrice renforcée par une céramique et une matrice simple.

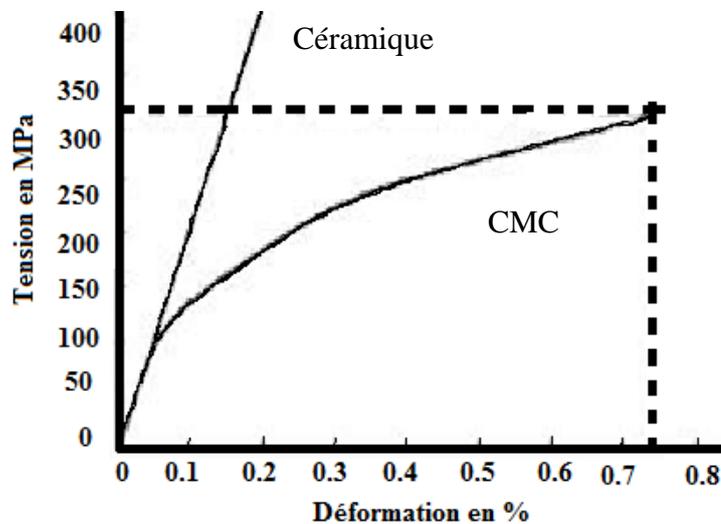


Figure 1. 16: Évolution de la tension pendant la déformation entre céramique et CMC [48]

Le carbure de silicium SiC et l'alumine  $Al_2O_3$  sont les renforcements les plus utilisés.

On retrouve aussi d'autres renforcements comme le carbone (C) et la mullite ( $3 Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Parmi celles-ci certaines comportent des oxydes les empêchant de s'oxyder à haute température. Par contre, ils ont de moins bonnes performances à haute température donc, le bore est ajouté pour les améliorer à haute température. Les mono filaments de SiC et de Carbone (C) s'oxyde à haute température, donc doivent avoir un revêtement à base de verre. Le revêtement permet d'isoler les oxydes présents dans l'environnement. Ceci dit, le renfort sans oxydes est sujet à d'oxydation, tandis que le renfort avec oxydes présente une faible résistance au fluage [49].

Du côté des matrices, on retrouve des constituants similaires à ceux des renforts. Il y a les matrices avec oxydes : alumine, mullite, zirconia. Comme pour les fibres, les propriétés de ces matrices sont mauvaises à haute température, mais ne s'oxydent pas à ces températures. Ensuite, il ya des matrices sans oxyde comme le graphite, le carbure de silicium et le nitrure de silicium qui sont aussi sensible à l'oxydation. Pour pallier à ce problème, des inhibiteurs sont insérés dans la matrice. D'un autre côté il existe des matrices en verre céramique qui sont composées de  $Li_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  et  $MgO$ .

Ces matrices ont une température de fusion plus basse que les autres céramiques. Ceci permet une fabrication plus facile, mais d'un autre côté leur résistance thermique est moins grande.

Pour le choix de la matrice et du renforcement, il faut regarder le coefficient thermique des deux constituants. Le mieux est d'avoir un coefficient d'expansion thermique similaire. Aussi, il faut s'assurer de la compatibilité chimique entre la matrice, les revêtements et les renforts. Au niveau des composites céramiques les plus connus, citons le carbone/carbone qui est composé de fibres de carbone et de graphite. Ce composite est utilisé pour résister à des températures à plus de 2204°C.

Il est largement utilisé dans l'industrie aéronautique et automobile. Sinon, il y a d'autres composites comme le SiC/SiC, le C/SiC ou encore  $Al_2O_3/Al_2O_3$  [49].

#### 1.12.1. Avantages et désavantages de CMCs

Le tableau ci-dessous représente les avantages et désavantages du composite à matrice céramique

Tableau 1. 1: Avantages et désavantages des CMCs [48].

Avantages	Désavantages
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conduction thermique</li> <li>• Résistance choc thermique</li> <li>• Rigidité</li> <li>• Poids diminué</li> <li>• Ductilité</li> <li>• Résistance à la cassure</li> <li>• Aucune moisissure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cout de fabrication</li> </ul>

#### 1.13. Composite à matrice métallique

Un composite à matrice métallique (CMM) est un mélange d'un métal avec un renfort qui est sous forme de particules, de filaments, ou de fibres comme les siliciums de carbure (SiC) et les alumines ( $Al_2O_3$ ). Ce renfort permet au métal d'avoir de meilleures propriétés surtout au niveau de la rigidité et la résistance thermique. Les procédés de mise en forme sont surtout faits avec la métallurgie des poudres. Les CMM sont utilisés pour les fuselages des navettes spatiales, pour les moteurs de voiture ou pour des articles de sport [48-49]

### 1.13.1. Caractéristique des composites à matrice métallique (CMM)

Les composite à matrice métallique s'agit d'une matrice métallique dans lequel on introduit des fibres, des particules ou des filaments. Les premiers composites CMM étaient ceux avec une matrice à base d'aluminium. La figure 1.17 est une vue de coupe qui permet d'observer la disposition des fibres dans la matrice métallique. La figure de droite illustre une des fibres à mono filament, le cœur en noir est le carbure de silicium entouré de bore [48-49].

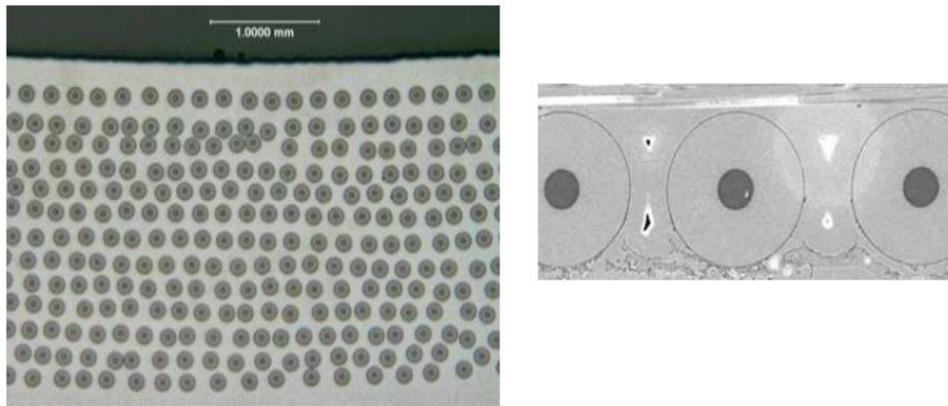


Figure 1.17: Vue de coupe d'un composite à matrice métallique à mono filament [49].

### 1.13.2. Avantages et désavantages de CMM<sub>s</sub>

Le tableau ci-dessous représente les avantages et désavantages du composite à matrice métallique.

Tableau 1. 2: Avantages et désavantages des CMM<sub>s</sub> [48].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rigidité</li> <li>• Résistance à la traction</li> <li>• Résistance thermique</li> <li>• Résistance fatigue</li> <li>• Résistance Impact</li> <li>• Aucune moisissure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût de fabrication</li> <li>• Matériau peu connu</li> <li>• Difficile à former</li> <li>• Problème de corrosion</li> </ul>

#### 1.14. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A. Paesano jr et al.[8] ont fabriqué un composite de type Fe<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub> par la technique de la fusion à l'arc pour compacter des pastilles de la poudre de fer et de l'alumine à différents composites x= 0,4, 2, 3, 5, 10, 40 et 60. Les résultats ont mis en évidence la présence de spinelle de FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (phase hercynite) et de fer nanostructuré. Ils ont caractérisé les échantillons par la technique de Mössbauer, et ont constaté que l'augmentation de la teneur de fer (ferromagnétique) favorise les réactions de hercynite.

Yuandong peng et al.[50] ont étudié l'effet de l'ajout de l'alumine sur les propriétés magnétiques de fer (perméabilité et les pertes magnétiques). Ils ont montré que ces propriétés sont excellentes à une température de frittage de 650°C. D'après leurs travaux, ils ont constaté que l'ajout de l'alumine augmente la stabilité de la perméabilité avec le changement de fréquence, et diminue les pertes magnétiques sur une large gamme de fréquence.

#### 1.15. Travaux antérieurs sur le système ternaire Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

R.K. Guduru et al.[51] ont examiné l'effet de l'addition du plomb et de l'alumine sur le durcissement et l'adoucissement du fer à température ambiante. Le plomb est un matériau doux insoluble dans le fer et la céramique d'alumine est un matériau dur insoluble se sera dispersé dans la matrice de fer. L'addition de l'alumine réduit la taille du grain de la matrice de fer pendant le broyage et ce composé durcissant doit être tenu compte de l'effet de mixture.

Young-In Lee et al.[4] ont fabriqué une alumine renforcée par le Fe-Ni (métal magnétique). En se basant sur la réduction des particules d'alumine. La synthèse a été formée directement par la réduction de l'oxyde de métal en introduisant NiO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (méthode chimique). La formation de la phase spinelle FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'existence de spinelle FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et les particules métalliques dispersées FeNi ont provoqué la réduction de la force et de la ténacité à la rupture. L'existence de ces phases a été confirmée par l'analyse EDS.

Mahmoud F. Zawrah et al.[10] ont élaboré par mécanosynthèse un mélange de poudres à base d'alumine renforcée par 20% de cuivre et ont étudié l'effet du temps de broyage sur les différentes propriétés des poudres. Les résultats obtenus ont révélé une répartition uniforme des particules de cuivre dans la matrice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En outre, il n'y avait

aucun signe de changement de phase pendant le broyage. La taille des cristallites a diminué durant le broyage et les contraintes internes ont augmenté. Concernant les propriétés mécaniques, la limite à la rupture diminue légèrement avec l'augmentation du temps de broyage.

A. Fathy et al.[52] ont étudié l'effet de l'addition de Mg à différents pourcentages de 0 à 15% sur les propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Al- xMg/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durant le broyage. Ils ont montré que la solution solide Al-Mg est la phase prédominante. Une concentration de 15% de Mg diminue la taille des cristallites de 44 à 26 nm, augmente la contrainte interne de 0,22% à 0,32% et la microdureté de 120 à 230 Hv. Cela est causé par la substitution de Mg dans les sites de la maille de l'Al, de la densité de dislocation ainsi que de la diminution de la taille des cristallites.

#### 1.16. Conclusion

La nanotechnologie est une véritable technique avancée qui a tout pour conduire la société vers une nouvelle révolution dans tous les domaines. Elle constitue aussi un champ très vaste dans la recherche scientifique et le développement technologique, en permettant aussi de fabriquer des objets à l'échelle nanométrique (de structurer la matière au niveau atomique de 1 à 100 nanomètres).

Dans ce domaine, on considère que les nanoparticules, les revêtements nanostructurés et les nanocomposites ont des nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique.

Deux approches de synthèses des matériaux nanostructurés existent; la mécanosynthèse qui fait partie de l'approche dite "Top-down" à cause de sa simplicité et de son faible coût. Enfin, d'un point de vue expérimental, ce procédé est lié à différents paramètres qui peuvent influencer le produit final

## CHAPITRE 2

## EFFET NANO-STRUCTURALE SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

2.1. Mesure magnétique

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable grâce à leur influence sur les différents événements physique. Ils trouvent leurs applications essentiellement dans trois grands domaines: l'énergie, l'information et les télécommunications [53].

Weiss en 1907 introduisait le concept des domaines magnétiques [54]. Il supposa en effet que le cristal ferromagnétique réel est composé d'un grand nombre de petites régions aimantées spontanément à saturation appelée «domaines magnétiques de Weiss (figure 2.1.a). Cette hypothèse théorique fut acceptée par les physiciens, ce qui permit des explications sur les domaines magnétique de Weiss (figure 2.1.b). Ces observations révèlent des domaines magnétiques dont les dimensions sont de l'ordre de 0.01 à 10  $\mu\text{m}$  selon les matériaux. Chaque domaine magnétique est aimanté à saturation dans une direction d'aimantation facile qui diffère de celle des domaines voisins, bien que l'aimantation résultante puisse être nulle. Par suite de l'existence d'anisotropie, les deux domaines adjacents sont séparés par une couche de transition appelée paroi de Bloch.

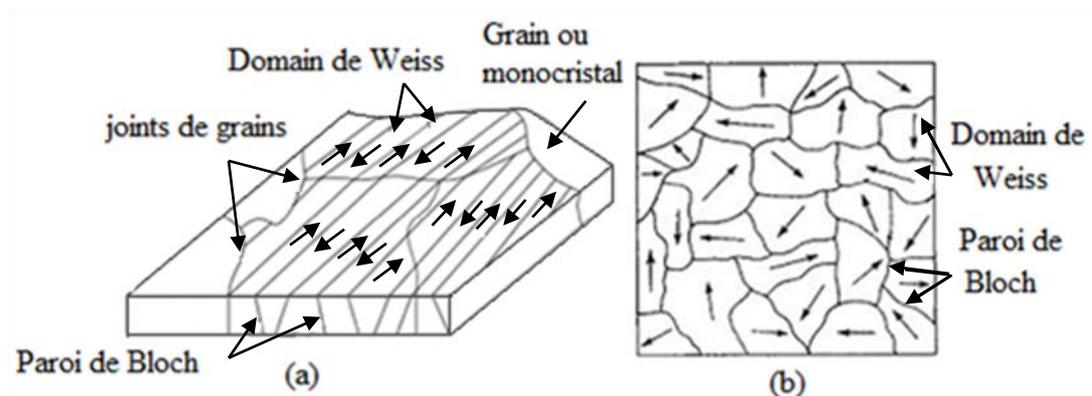


Figure 2. 1: Domaine de Weiss et parois de Bloch [55].

- (a) Structure idéale de domaine de Weiss,
- (b) Structure des domaines magnétiques à la surface d'une nanocristalline.

### 2.1.1 Domaines magnétiques

La décomposition des matériaux magnétiques en domaines aimantés se fait dans le but de diminuer l'énergie interne, et c'est pour cette raison que l'arrangement des domaines aimantés est tel que l'énergie magnétostatique, d'ordre de grandeur plus grand que les autres formes d'énergie qui peuvent intervenir, soit minimisée.

En considérant les structures sur la figure 2.2, qui représente la coupe des différents monocristal ferromagnétique qui sont classé selon leur énergie magnétostrictive qui se présente comme suit [56]:

- (a) et (b) correspond une faible énergie magnétostrictive
- (c) correspond une énergie  $W_{mt}$  plus élevée.
- (d) magnétostriction positive
- (e) correspond à une magnétostriction négative et
- (f) correspond une énergie  $W_{mt}$  plus faible que (c)

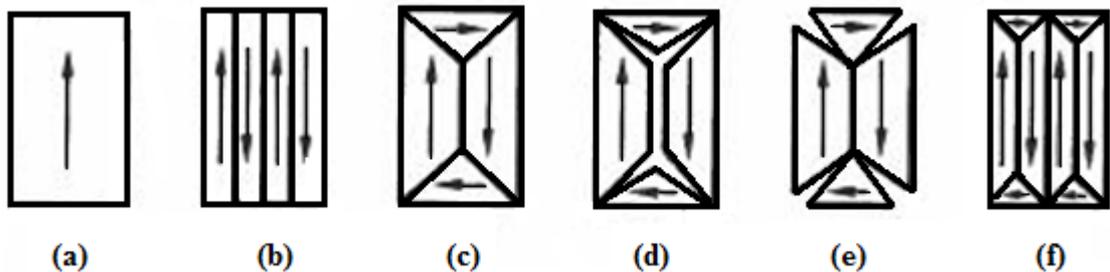


Figure 2. 2: Origine des domaines [55].

- En (a) nous avons un seul domaine (mono domaine) qui a une haute énergie magnétique.
- En (b) l'énergie magnétique peut être réduite de moitié (domaines aimantés en sens opposés).
- En (c) avec  $N$  domaines magnétiques, les faibles étendues du champ dans l'espace réduisent l'énergie magnétique à  $1/N$  de sa valeur en (a).
- En (d) et (e) l'énergie magnétique est nulle,
- En (f), l'énergie est plus faible que dans le cas (c).

Dans le cas idéal d'un monocristal ferromagnétique taillé avec ses directions de facile aimantation parallèle à sa surface, on obtient des structures simples (figure 2.3) constituées de domaines principaux séparés par des parois de Bloch à  $180^\circ$  et des domaines secondaires ou de fermeture qui mettent en jeu généralement des parois à  $90^\circ$  plus complexes [55].

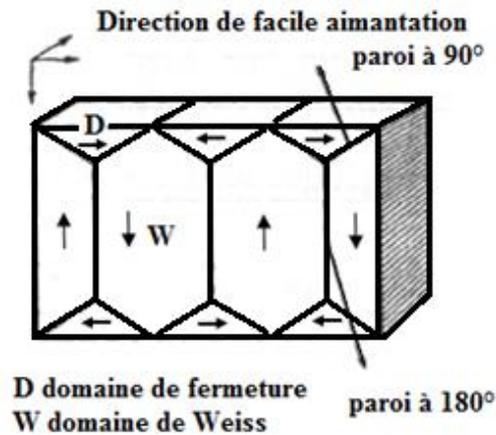


Figure 2. 3: Structure magnétique d'un monocristal cubique [55].

Un matériau est constitué d'un ensemble de moments magnétiques. D'un point de vue macroscopique, il est donc possible de définir l'aimantation  $M$  d'un système comme étant le moment magnétique par unité de volume. Si ce système est soumis à un champ magnétique extérieur  $H$ , on définit la susceptibilité magnétique  $\chi$  par:

$$\chi = dM/dH \quad (2.1)$$

### 2.1.2. Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux peuvent être classifiés suivant leur susceptibilité et leurs variations en fonction de différents facteurs physiques. Lorsqu'on place une substance (quelle que soit sa nature et sa structure) dans un champ magnétique, on constate une petite variation de ce champ en tout point de l'espace. Cependant, il existe un très petit nombre de substances exceptionnelles dites magnétiques, pour lesquelles l'effet du champ magnétique est énorme: le champ magnétique au voisinage de l'échantillon peut être multiplié par un facteur cent ou mille [56]. Selon leurs comportements, ces matériaux peuvent être classés en différentes catégories qui sont énumérés dans les sections subséquentes.

#### 2.1.2.1 Matériaux diamagnétiques

En présence d'un champ magnétique les matériaux diamagnétiques voient les moments magnétiques de leurs atomes légèrement modifiés. Ils s'aimantent très faiblement en sens inverse du champ magnétique. Leur susceptibilité magnétique relative  $\chi$  est définie par :

$$\chi_r = \frac{(B - H)}{H} \quad (2.2)$$

Cette susceptibilité magnétique est négative, et elle est faible de l'ordre  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  et indépendante du champ magnétique et de la température [57] (figure 2.4), les matériaux diamagnétiques les plus connues sont les matériaux organiques, métalloïdes ou cuivre, silicium.

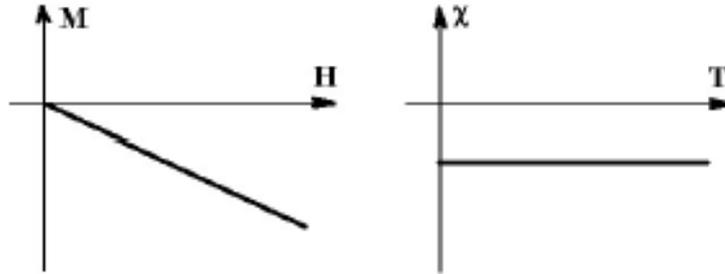


Figure 2. 4: Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué et la température pour un matériau diamagnétique [57].

### 2.1.2.2 Matériaux paramagnétiques

Les matériaux paramagnétiques placés dans un champ magnétique, s'aimantent faiblement dans le sens du champ magnétique. Leur susceptibilité relative est positive, indépendante du champ magnétique. Elle est de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  [58]. Les moments magnétiques s'orientent, et l'aimantation résultante est proportionnelle au champ magnétique appliqué (figure 2.5).

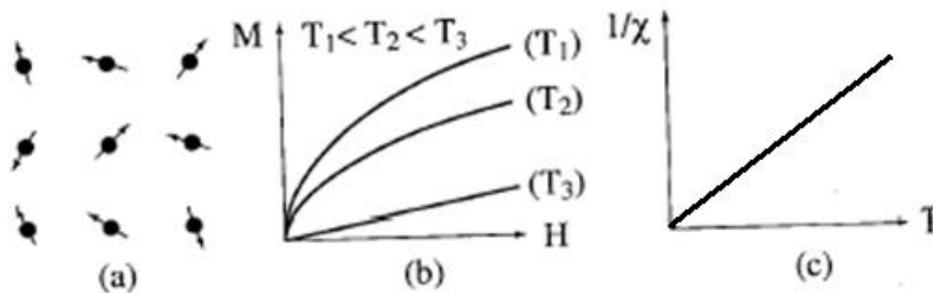


Figure 2. 5: Différentes propriétés magnétiques d'un matériau paramagnétique [58]

- (a) Réseau de spins,
- (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué,
- (c) variation thermique pour un matériau paramagnétique.

### 2.1.2.3 Matériaux ferrimagnétiques

Les matériaux ferrimagnétiques possèdent un moment magnétique spontané même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Le système présente une résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur [57] comme l'illustre la figure 2.6.

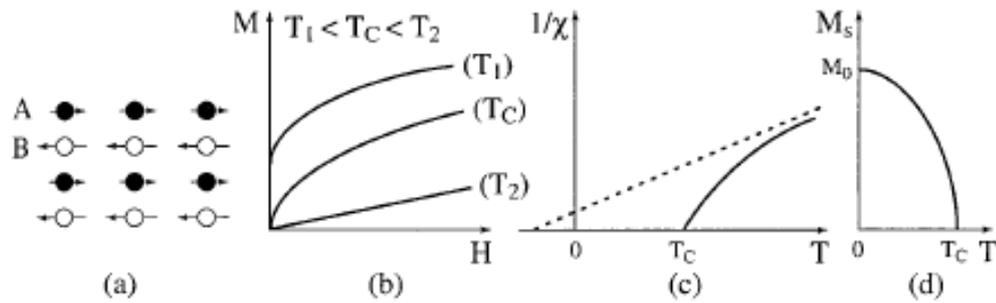


Figure 2. 6: Différentes propriétés magnétiques d'un matériau ferrimagnétique [57]  
 (a) Réseau de spins,  
 (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué,  
 (c) variation thermique pour un matériau ferrimagnétique,  
 (d) variation thermique de l'aimantation spontanée pour un matériau ferrimagnétique.

#### 2.1.2.4 Matériaux antiferromagnétiques

Dans un matériau antiferromagnétique les spins sont ordonnés en arrangement antiparallèle de moment résultant nul aux températures inférieures à la température de Néel, température au-dessus de laquelle les matériaux antiferromagnétiques deviennent paramagnétiques. Les moments magnétique s'orientent antiparallèlement entre eux, et forment deux sous réseaux de même valeur absolue, le moment résultant est donc nul. Le matériau antiferromagnétique est un cas particulier de matériaux ferrimagnétiques (figure 2.7) [58]

La susceptibilité d'un matériau antiferromagnétique présente un maximum à la température de Néel, notée  $T_N$ , et suit une loi:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (2.3)$$

Où  $\theta$  est une température fictive, négative et dépendante de la force du champ moléculaire.

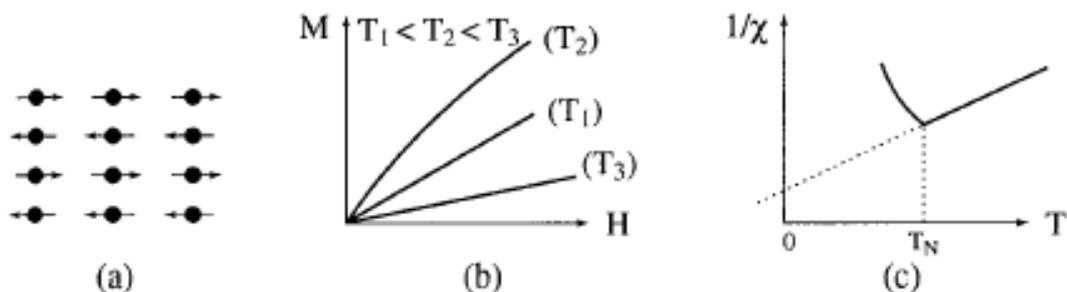


Figure 2. 7: Différentes propriétés magnétiques d'un matériau antiferromagnétique [58]  
 (a) Réseau de spins,

- (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué,
- (c) variation thermique pour un antiferromagnétique.

Il existe également d'autres formes plus complexes de magnétisme:

- L'antiferromagnétisme non colinéaire (les moments des deux sous-réseaux ne sont pas rigoureusement antiparallèles),
- Métamagnétisme : il s'agit d'une transition de l'état antiferromagnétique vers l'état ferromagnétique induit par le champ magnétique.

### 2.1.2.5 Matériaux ferromagnétiques

Les moments s'orientent parallèlement entre eux (figure 2.8). Ces corps sont caractérisés par une susceptibilité dépendant du champ, de la température et de l'histoire magnétique, thermique et mécanique de l'échantillon. Ils deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température d'ordre  $T_C$  (température de Curie) [58]:

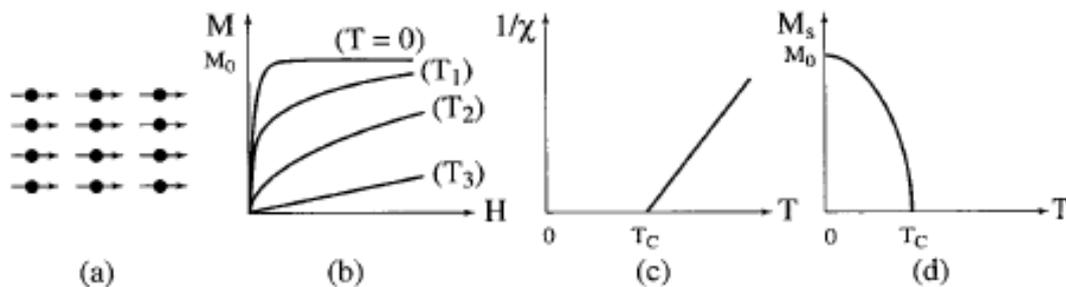


Figure 2. 8: Différentes propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique [58]

- (a) Réseau de spins,
- (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué,
- (c) variation thermique,
- (d) variation l'aimantation spontanée pour un matériau ferromagnétique.

On distingue différentes catégories de matériaux ferromagnétiques: les matériaux doux et les matériaux.

- Matériaux doux (figure 2.9.a) ont une capacité faible à réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité; ils se caractérisent par une aimantation rémanente  $M_r$  et un champ coercitif ( $H_c$ ) faible. Les matériaux doux servent de guide au flux magnétique (transformateurs ou moteurs); dans d'autres applications, ils sont capables de détecter la présence d'un champ magnétique de très faible intensité (têtes de lecture, capteurs).

• Matériaux durs (figure 2.9.b), tel que l'acier, présentent un champ coercitif important. Ils sont utilisés pour réaliser des aimants permanents.

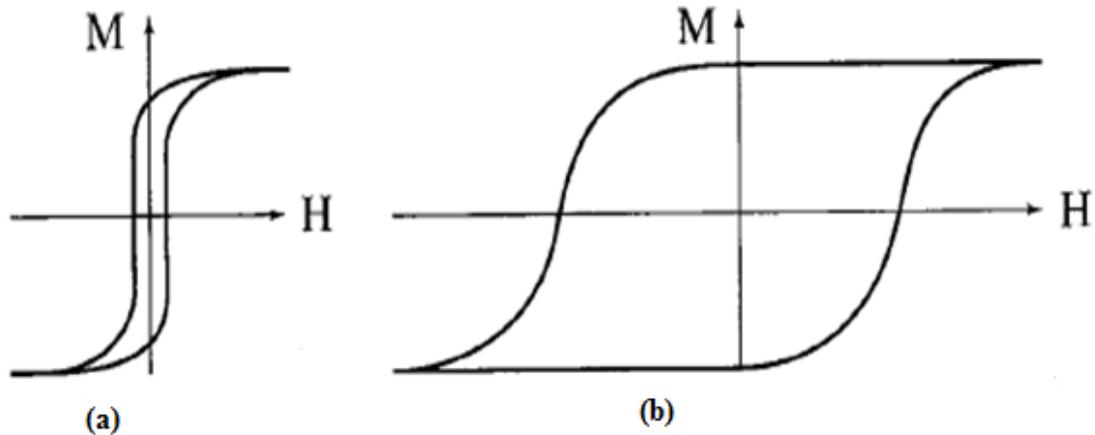


Figure 2. 9: Courbe d'aimantation pour un matériau ferromagnétique [58]

- (a) matériau ferromagnétique doux,  
 (b) matériau ferromagnétique dur.

### 2.1.3 Processus d'aimantation

#### 2.1.3. 1 Courbe de première aimantation

Les processus d'aimantation sont dominés par les changements topologiques des structures en domaines, les déplacements de parois de Bloch et les rotations d'aimantation sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Lorsqu'on augmente l'excitation magnétique, le champ produit dans un matériau magnétique ne peut pas augmenter indéfiniment. La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique est indiquée sur la figure 2.10. On distingue trois zones [59]:

- Zone linéaire (entre O et A) : pour des faibles valeurs de l'excitation magnétique, le champ magnétique augmente proportionnellement à l'excitation magnétique. Les parois de Bloch opèrent des déplacements réversibles, et la relation entre l'aimantation M et le champ magnétique H est donné par l'équation 2.4:

$$M = \mu H \quad (2.4)$$

- Coude de saturation (entre A et B) : la relation entre B et H n'est plus linéaire. Lorsque H augmente, B augmente de moins en moins fortement. les parois de Bloch

opèrent des déplacements irréversibles et caractérisés par la perméabilité qui passe à la valeur maximale et de grandes amplitudes par des sauts discontinus nommés sauts de Barkhausen.

$$\mu_{\max} = B/H_{\max} \quad (2.5)$$

- Zone de saturation (au delà de B) : L'aimantation du matériau magnétique est saturée. Les moments magnétiques sont orientés alors selon la direction de facile aimantation qui est la plus proche de celle du champ magnétique appliqué H puis dans la direction de ce champ.

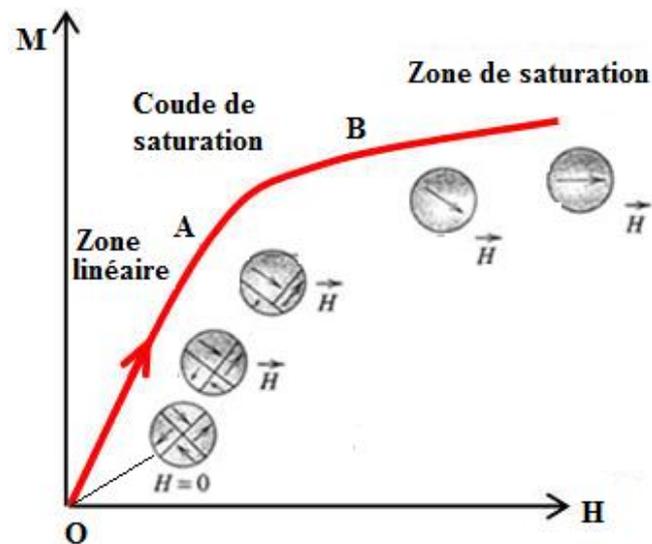


Figure 2. 10: Courbe de première aimantation [57].

### 2.1.3.2 Facteur influençant la mobilité des parois de Bloch

Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur, les parois des domaines effectuent un léger déplacement par rapport à leurs positions initiales (mouvement réversible) et par la suite des déplacements de fortes amplitudes jusqu'à la rencontre d'obstacles majeurs (déplacement irréversible). Cependant, ils existent des obstacles au mouvement des parois. Parmi ces obstacles on peut citer [57]:

#### a) Tensions internes

La cause principale du blocage des parois de Bloch par les tensions internes pour des matériaux ayant une forte anisotropie est la magnétostriction. En effet, si on considère un

crystal comme le cobalt, présentant une anisotropie uni axiale assez forte pour qu'elle impose à elle seule la direction de l'aimantation, on observe que ce cristal est soumis à des tensions internes variables d'un point à un autre, qui produiront un effet d'orientation supplémentaire analogue à une anisotropie. Cette dernière va moduler l'anisotropie magnétocristalline.

#### b) Dislocations

Les champs des contraintes des dislocations interagissent aussi avec les parois de Bloch au moyen d'un couplage magnétostrictif. Dans le cas d'une dislocation rectiligne, parallèle au plan d'une paroi à  $180^\circ$  (figure 2.11), l'énergie d'interaction dépend du type de dislocation et de l'orientation de son vecteur de Burgers mais elle est toujours très faible. Dans le cas des dislocations isolées ou de groupe de dislocations, l'interaction est plus forte lorsque les dislocations forment une structure hétérogène composée d'amas [57,59].

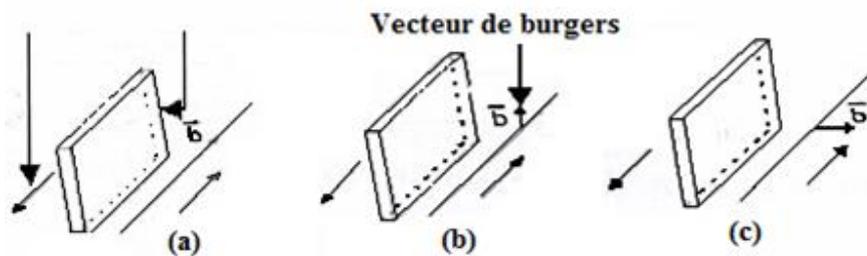


Figure 2. 11: Dislocation vis avec le vecteur de Burgers [59]

- (a) Dislocation vis avec le vecteur de Burgers parallèle à l'aimantation,
- (b) Dislocation coin avec le vecteur de Burgers parallèle au plan de la paroi de Bloch,
- (c) Dislocation coin avec le vecteur de Burgers perpendiculaire au plan de la paroi.

#### c) Joints de grains

Les joints de grains peuvent gêner le déplacement des parois selon deux mécanismes; un effet extrinsèque dû à la ségrégation préférentielle d'impuretés et d'inclusions dans les joints, et un effet intrinsèque lié à la désorientation entre grains adjacents [59].

La différence d'orientation cristallographique entre deux grains adjacents conduit à une discontinuité de la composante normale de l'aimantation à travers le joint et à la formation de pôles magnétiques à l'intérieur du joint.

Ces pôles induisent des champs démagnétisant et une augmentation de nucléation de petits domaines avec une aimantation inverse située aux joints de grains (figure 2.12)

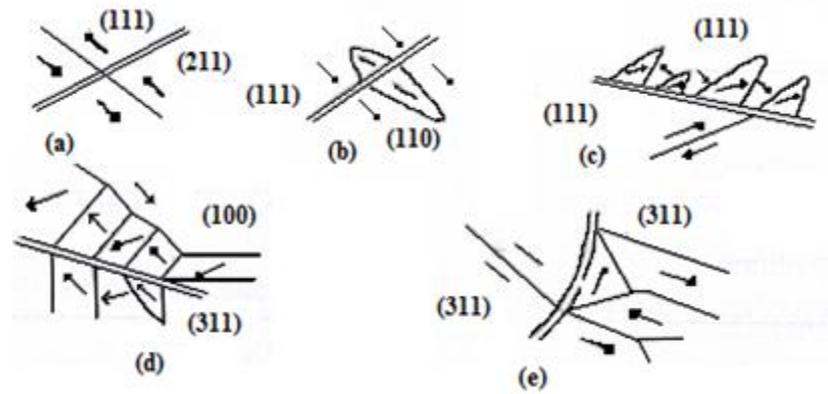


Figure 2. 12: Structure magnétique possible située au voisinage d'un joint de grain [57]

- (a) pas d'interaction,
- (b) paire de domaines inverses à  $180^\circ$ ,
- (c) simples domaines délimités par des parois à  $90^\circ$ ,
- (d) structure en échelon formé de parois à  $180^\circ$  et  $90^\circ$ ,
- (e) domaines de fermeture.

### 2.1.3.3 Cycle d'hystérésis

Nous pouvons obtenir un grand nombre d'informations, concernant les propriétés magnétiques d'un matériau par la détermination de sa courbe d'hystérésis. Le cycle d'hystérésis est la courbe qui représente la réponse d'une sollicitation magnétique d'un matériau. Il représente la carte d'identité du matériau ferromagnétique. Une courbe d'hystérésis montre la relation qui existe entre la densité de flux magnétique induit  $M$  et le champ magnétique  $H$  et varie selon l'équation  $M = \mu H$ , cette relation est non linéaire puisque la perméabilité  $\mu$  dépend de  $H$ . La forme du diagramme  $M-H$  dépend de la mobilité des parois de Bloch (figure 2.13).

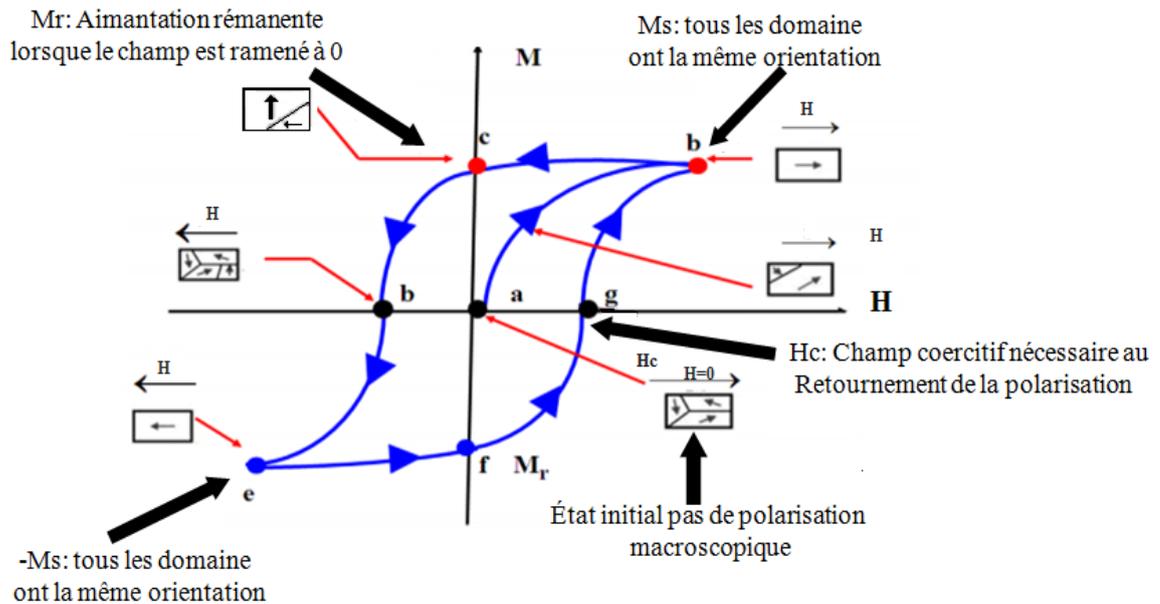


Figure 2. 13: Évolution d'aimantation en fonction du champ extérieur appliqué [21].

Les propriétés les plus importantes d'un cycle d'hystérésis sont :

- la courbe de première aimantation qui permet d'accéder à la perméabilité relative initiale du matériau,
- la valeur  $H_s$  du champ de saturation qui aligne tous les domaines de Weiss dans une même direction),
- la valeur  $H_c$  du champ coercitif est la valeur du champ extérieur nécessaire appliqué pour ramener l'induction à une valeur nulle dans le matériau après saturation,
- la valeur  $M_r$  de l'induction rémanente est la valeur d'aimantation mesurée après saturation à champ nul
- la valeur  $M_s$  de l'aimantation à saturation traduit la capacité du matériau à canaliser une densité plus ou moins élevée du flux extérieur
- l'aire de la courbe d'hystérésis permet de mesurer les pertes magnétiques statiques.

#### 2.1.4 Influence de la taille de grain sur les paramètres magnétiques

Si on diminue la taille d'une particule ferromagnétique sphérique (figure 2.14), on passe obligatoirement par un diamètre critique  $d_c$  au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch devient supérieure à l'énergie dipolaire [59], et la paroi ne peut plus se former

donc la particule devienne monodomaine. Le diamètre critique  $d_c$  vaut environ 4 nm, 30 nm et 280 nm respectivement pour une particule isolée de fer, cobalt et nickel [60]. Dans un matériau formé d'un assemblage de grains monodomaines, on réduit ainsi fortement la possibilité de nucléation et de translation des parois, le matériau ne peut plus être aimanté ou désaimanté que par rotation des moments magnétiques. Tous les mécanismes qui peuvent stabiliser la direction des moments magnétiques des grains monodomaines deviennent ainsi source de coercitivité [59]. Pour les particules poly domaines, correspond une coercitivité assez faible- très faible dans le cas des matériaux magnétiques doux ; une grande part de la perte de l'aimantation et de son inversion se faisant par déplacement de paroi. Enfin si on diminue la taille des particules au-dessous de 10 nm environ, les forces d'échanges ne sont plus suffisantes face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément et ces particules qui ne présentent plus de coercitivité sont dites des superparamagnétiques.

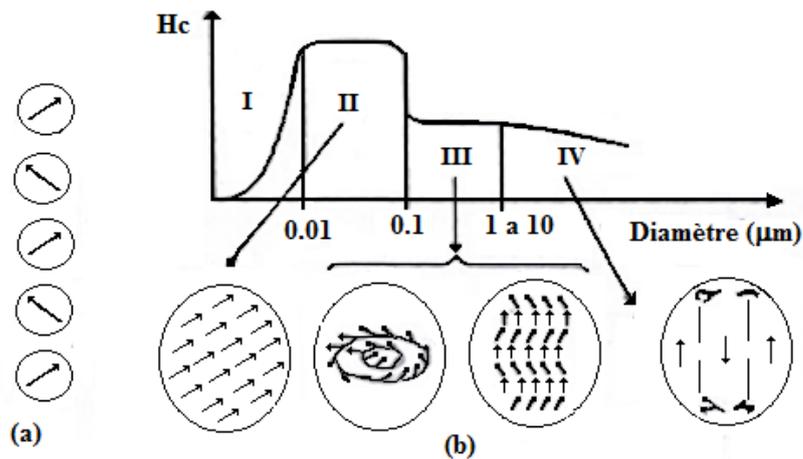


Figure 2. 14 Influence de la taille des particules sur la coercitivité intrinsèque [59].

## CHAPITRE 3

### TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

#### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les conditions d'élaboration (technique de mécanosynthèse) des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  ainsi que les méthodes utilisées pour leur caractérisation. L'évolution de la morphologie, l'étude microstructurale durant le processus de broyage et les différents mécanismes observés au cours de la formation des solutions solides, ont été observées par microscopie électronique à balayage. La cinétique de formation de l'alliage considérée et l'évolution des paramètres de maille au cours du broyage ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X. L'évolution des propriétés magnétique et électromagnétique en fonction de temps de broyage a été étudiée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et par courants de Foucault (CF).

#### 3.2. Caractéristiques générales des poudres $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$

##### 3.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

###### a) Poudres de Fer

Le Fer est mou malléable et ductile. Il est facilement magnétisable aux températures ordinaires mais difficilement lorsqu'il est chauffé. Vers  $790^\circ\text{C}$ , ses propriétés magnétiques disparaissent. Le fer pur fond vers  $1540^\circ\text{C}$ , a une densité de  $7,86 \text{ Kg/cm}^3$  et une masse atomique de  $55,845 \text{ g}$ . Le métal existe sous trois différentes formes allotropiques:

- Fer  $\alpha$  de structure cubique (CC) à température ambiante,
- Fer  $\gamma$  de structure cubique à faces centrées (CFC),
- Fer  $\delta$  cubique centrée (CC) à haute température.

### b) Poudres de Co

Le cobalt a une faible ductilité et une résistance assez faible; il est cependant ductile aux températures élevées, fond vers 1495°C, à une densité de 8,9 et sa masse atomique est de 58,933u. Il se présente sous deux formes cristallographiques :

- une structure hexagonale compacte (HC) A la température ambiante,
- une structure cubique à face centré (CFC) qui se transforme vers 703°K. Cette dernière est ferromagnétique et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie (1394 K).

### c) Poudres de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'alumine ou oxyde d'aluminium, de formule chimique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer (figure 3.1).

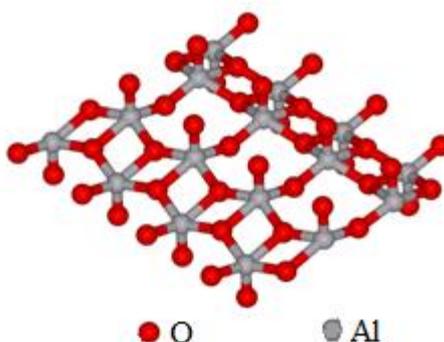


Figure 3. 1: Structure de l'alumine [61].

Le tableau ci-dessous représente les différentes propriétés physico-chimiques de l'alumine.

Tableau 3. 1: Propriétés chimiques de l'alumine [61].

Propriétés chimiques	
Formule brute	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Masse molaire	101,9613 ± 0,0009 g/mol, Al 52,93 %, O 47,07 %,
Propriétés physiques	
T° fusion,	2 054 °C
Solubilité	lentement soluble dans les solutions aqueuses alcalines; pratiquement insoluble dans les solvants organiques non polaires, l'éther diéthylique, l'éthanol (95 %), l'eau
Masse volumique	3,97 g·cm <sup>-3</sup>
Conductiv. thermiq.	10,9 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (500 °C); 6,2 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (1 000 °C)

La poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est considérée comme une céramique. Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature covalente ou ionique. Elles sont constituées de deux phases différentes :

- une phase vitreuse, la matrice (désordonnée)
- une phase cristalline dispersée (ordonnée).

L'incorporation de cette phase cristalline dans la matrice vitreuse a permis une amélioration significative de la résistance et de la dureté des céramiques [62].

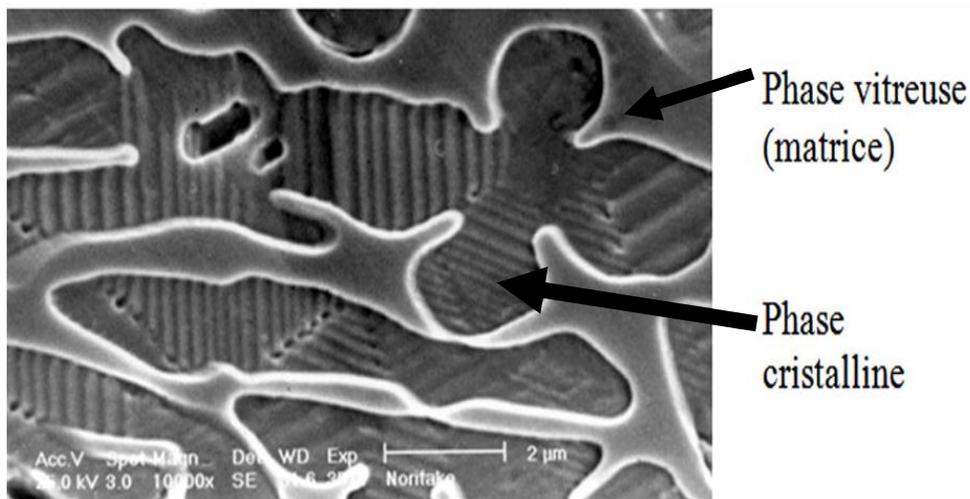


Figure 3. 2: Microphotographie en MEB d'une céramique [62].

### 3.3 Technique d'élaboration

#### 3.3.1 Condition d'élaboration

L'élaboration des poudres nanostructurés a été réalisée dans un broyeur planétaire PM 400 (figure 3.3) au niveau de laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux de Mécanique de Blida 1, équipé de deux jarres en carbure de tungstène (figure 3.4). L'élaboration a été effectuée par cycle de 20 min de broyage à 300 tr/min, suivi de 10 min de repos afin d'éviter une élévation trop importante de la température à l'intérieur de jarres. L'alliage  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  a été synthétisé à partir d'un mélange de poudres d'éléments purs Fe, Co et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pour chaque échantillon, 20 g d'un mélange de poudres élémentaires qui contient du Fe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Co sont placées dans les jarres ainsi que 28 billes en carbure de tungstène d'un diamètre de 5 mm. La granulométrie moyenne et la pureté de la poudre pure utilisée dans cette étude sont de  $80\mu\text{m}$ , 99,5% pour la poudre de

fer,  $80\mu\text{m}$ , 99,5% pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $100\mu\text{m}$ , 99,98% pour la poudre de Co, respectivement. Nous avons utilisé un rapport masse / Bille (R.B.P), sachant que :

$$\text{RBP} = (\text{Masse des Billes}) / (\text{Masse des Matériaux}) \quad (3.1)$$

Dans notre cas  $\text{RBP} = 1:10$ . Les jarres sont ensuite fermées. Une fois toutes ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur.



Figure 3. 3: Broyeur planétaire PM 400.



Figure 3. 4: Différentes jarres et billes

### 3.3.2 Principe de fonctionnement

Le broyeur planétaire PM 400 est équipé d'une roue qui tourne avec une vitesse angulaire  $\Omega$  sur laquelle deux récipients de broyage tournent autour de leurs

axes symétriques, avec une vitesse  $\omega$  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 3.5)

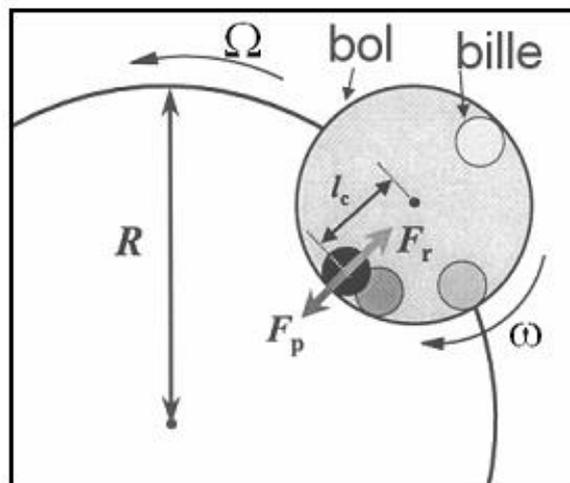


Figure 3. 5: Schéma représentant les forces exercées sur la jarre [63].

avec:

$F_r$  : force centrifuge due à la rotation du plateau,

$F_p$  : force centrifuge due à la rotation du bol,

$\Omega_1$  : La vitesse de rotation du plateau,

$\Omega_2$  : vitesse de rotation des jarres.

### 3.4 Technique de contrôle non destructive (CND)

#### 3.4.1 Mesures par magnétomètre à échantillon vibrant

Le magnétomètre à échantillon vibrant (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 3.6).

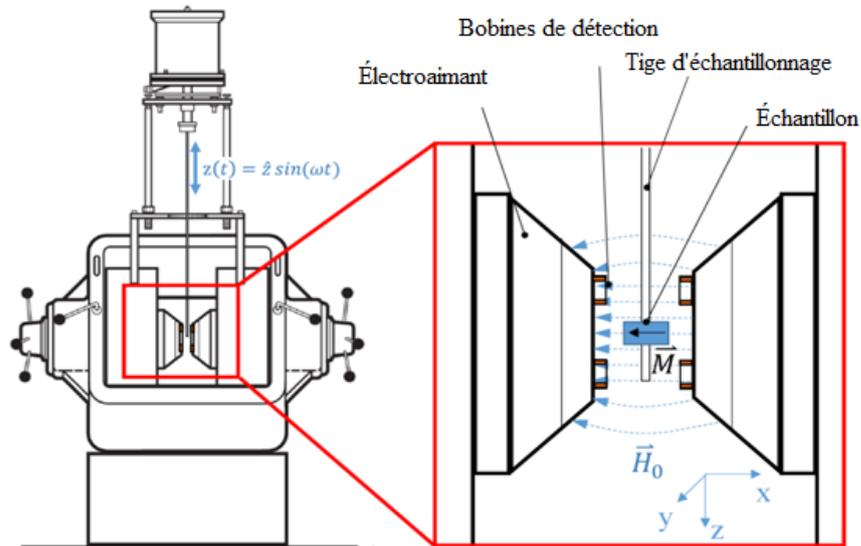


Figure 3. 6: Représentation schématique de VSM. [64].

Le VSM est basé sur la loi de Faraday qui dit qu'une force électromagnétique est générée dans une bobine quand il y a un changement à travers la bobine [65]. Dans l'installation de mesure, un échantillon magnétique se déplace dans la proximité de deux bobines détectrices comme est indiqué dans la figure 3.7.



Figure 3. 7: 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  $H_0^{\rightarrow}$  de haute homogénéité.

Les intensités de champ de l'ordre de  $10^6$  A/m sont fréquemment possible. Les bobines de détection stationnaires sont montées sur les pôles des électroaimants. Leur centre de symétrie coïncide avec le centre magnétique de l'échantillon statique.

Le changement du flux magnétique provenant du mouvement vertical de l'échantillon magnétisé qui incite une tension de  $U_{ind}$  dans les bobines.  $H_0^{\rightarrow}$  étant constante, n'a pas d'effet sur la tension mais est nécessaire que pour magnétiser l'échantillon. Selon Faraday, la tension dans un seul enroulement de la bobine exploratrice peut être écrite sous la forme suivante:

$$U_{ind} = -\frac{\partial\Phi}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$U_{ind} = \sum n_c \sum n_w \int_A \frac{\partial B}{\partial t} dA \quad (3.3)$$

Où  $\varphi$  est le flux magnétique,

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

$n_w$  Enroulements.

### 3.4.2. 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 3.8).

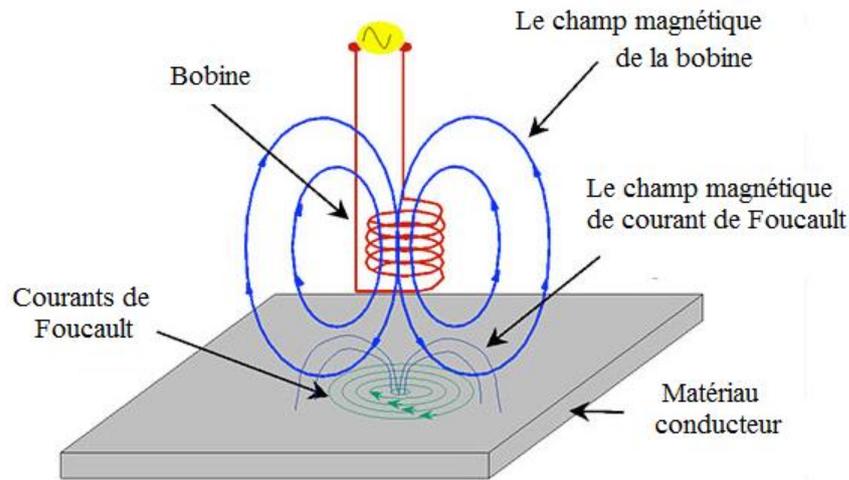


Figure 3. 8: Représentation de courant de Foucault [66].

Ce procédé permet de déterminer les caractéristiques de la pièce à tester la conductivité électrique, la perméabilité magnétique, les dimensions, 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, Forster [67] a établi des courbes dites « normées » où les composantes résistive  $R$  et réactive  $L\omega$  de l'impédance  $Z$  de cette bobine sont remplacées par les rapport correspondant à l'inductance de la bobine hors de la présence d'une pièce métallique (figure 3.9).

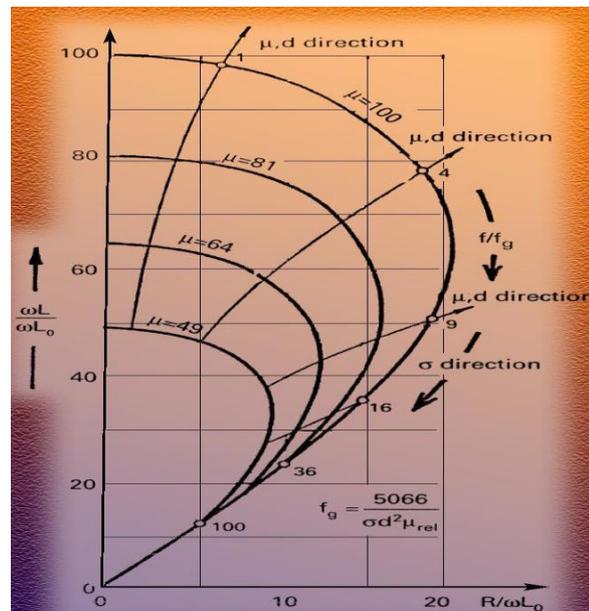


Figure 3. 9: Diagramme d'impédances normé [66].

L'appareillage expérimental que nous avons utilisé est constitué essentiellement des éléments suivants (figure 3.10) :

- Un analyseur d'impédance de marque Hp fonctionnant sur une gamme de fréquence 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 3. 10: Système de contrôle par courants de Foucault du CRTI.

#### 3.4.2.1. 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 3.11). Les courants de Foucault sont des courants induits dans un matériau conducteur électrique par une variation temporelle du flux d'induction magnétique [65,66] . 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.

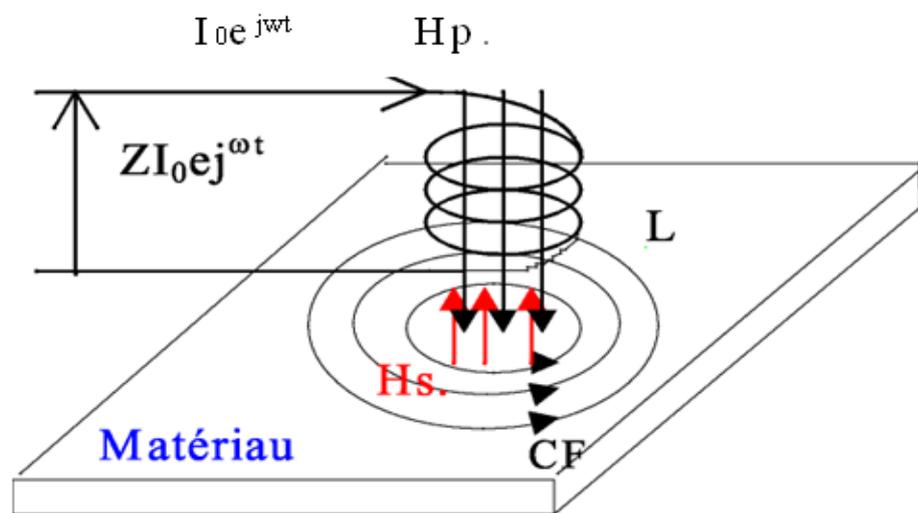


Figure 3. 11: Principe des courants de Foucault [68].

#### 3.4.1.2. Répartition des courants de Foucault

La répartition de courants de Foucault est très importante dans la définition des caractéristiques électriques et magnétique 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 [68,69]. La variation du flux dans le capteur entraîne une variation de son impédance.

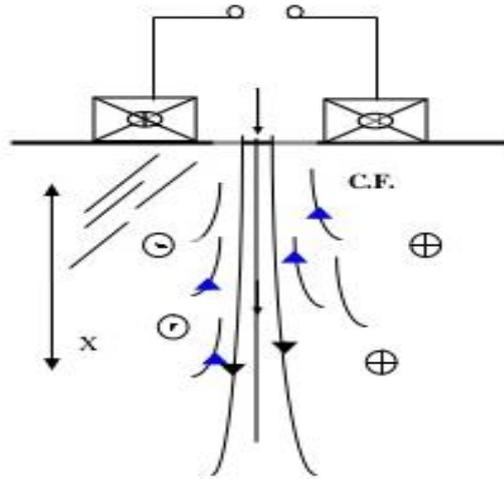


Figure 3. 12: Répartition des courants de Foucault [68].

### 3.4.2.3 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.

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu_r \sigma}} \quad (3.4)$$

$\delta$ : Profondeur (mm),

$f$ : Fréquence de contrôle (Hz);

$\mu_r$ : Perméabilité magnétique

$\sigma$ : 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 ».

## CHAPITRE 4

## MORPHOLOGIE ET MICROSTRUCTURE DES MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats des caractérisations morphologiques et microstructurales par diffraction aux rayons-X et microscopie électronique à balayage de la poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  obtenue à différents temps de broyage.

#### 4.1. Caractérisation par la diffraction aux rayons-X du $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$

La diffraction aux rayons-X est une technique non destructive puissante pour l'identification et l'analyse des phases micro et poly-cristallines des matériaux. Cette technique n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux). Elle permet aussi de suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps

Le résultat obtenu de l'analyse par diffraction aux rayons-X de fer pur est présentée dans la figure 4.1. L'indexation des différents pics obtenus a été réalisée en utilisant le logiciel X'Pert High score plus. Ces pics sont typiques de la structure cristalline de fer pur à l'ambiante (cubique centré de fer  $\alpha$ ). Le tableau 4.1 récapitule les différents paramètres calculés.

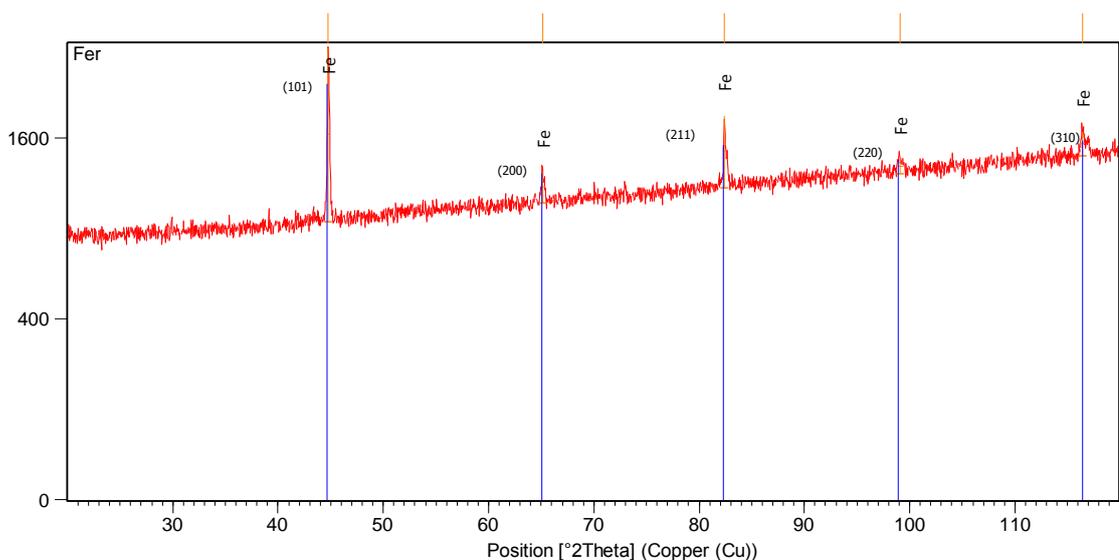


Figure 4. 1: Diffractogramme X de la poudre de fer utilisée.

Tableau 4. 1: Différents paramètres de maille de fer pur non broyé.

pics	h	k	l	d-distance inter réticulaire [Å]	2Theta [°]	a (Å°)
1	1	0	1	2.028	44.6	2.868
2	2	0	0	1.432	65.0	2.865
3	2	1	1	1.172	82.1	2.872
4	2	2	0	1.014	98.9	2.867
5	3	1	0	0.907	116.3	2.867

Le mélange préliminaire (temps de broyage = 0h) de la poudre a été analysé par la diffraction aux rayons-X. La figure 4.2 montre les pics de diffraction correspondant aux éléments purs. La présence de deux poudres élémentaires dans le mélange de départ signifie que les couples de diffusion sont possibles à savoir  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . L'ajustement des diffractogrammes aux rayons-X devient un peu compliqué à cause du chevauchement des pics de diffraction des différentes phases. Cependant, on peut tout de même distinguer les différents pics par l'affinement des spectres entre les différents éléments.

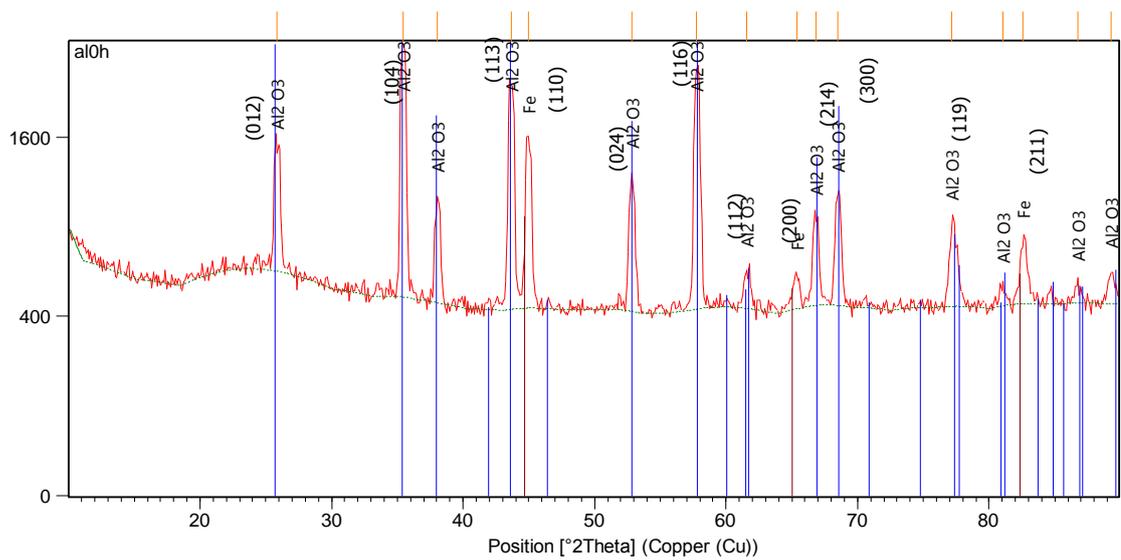


Figure 4. 2: Diffractogramme X de la poudre fer-alumine telle que reçue.

La figure 4.3 présente les diffractogrammes aux rayons-X d'une poudre de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  obtenue avant et après un broyage jusqu'à 30 heures. Le diffractogramme relatif à la poudre initiale est parfaitement indexé en considérant une structure cubique de Fe et rhomboédrique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (les indices de Miller sont donnés).

Les nano-poudres d'alumine se présentent toujours sous une forme thermodynamiquement métastable, c.à.d. différente de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le broyage énergétique de la poudre Fe n'induit pas une amorphisation comme le montrent les diffractogrammes des poudres résultantes de ce traitement. Un élargissement des raies de diffraction et une diminution de leur intensité est toutefois observée ce qui indique une diminution de la taille des cristallites. Le paramètre de mailles des phases obtenues a été calculé pour les plans hkl qui sont; (104), (200), (110),(211) et (116) selon l'équation suivante [16] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.1)$$

La taille de cristallite (D) a été déterminée à partir de l'élargissement à mi-hauteur ( $\beta$ ) pour les plans diffractions (104), (200), (110), (211) et (116) en utilisant l'équation de Scherrer [70,71]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

La contrainte de la maille ( $\varepsilon$ ) a été calculée pour les mêmes lignes de diffraction en utilisant l'équation suivante [19,70]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (4.3)$$

Où  $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$  (Cu  $k\alpha$ ),

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur,

$\theta$  est l'angle en radians.

La figure 4.3 montre le diffractomètre de la poudre broyée à différents temps de broyage. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les diffractogrammes montrent un élargissement des différents pics de diffraction et une diminution de leurs intensités. Ce comportement structural est un caractère commun aux poudres préparées par

broyage mécanique [24]. L'absence de plusieurs pics d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est attribuée à l'absorption par la matrice de fer. Elle est causée parce que le coefficient d'absorption massique du Fe ( $324 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) est très important par rapport à celui d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $31.7 \text{ cm}^2/\text{g}$ ). Cela a été confirmé en utilisant la procédure développée par Leonard et Koch [51,72]. L'élargissement des pics de diffraction peut être attribué à :

- La dimension finie des domaines diffractant de façon cohérente.
- Les imperfections structurales susceptibles de distordre le réseau cristallin et d'entraîner alors une variation des distances inter-réticulaires, c'est-à-dire de déplacer les atomes de leurs positions de référence.

Le déplacement d'un pic provient de deux phénomènes :

- La formation d'un composé  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  par broyage mécanique.
- L'introduction, pendant le processus de broyage, des contraintes de premier ordre qui agissent à l'échelle macroscopique en modifiant le paramètre de maille du matériau [73]

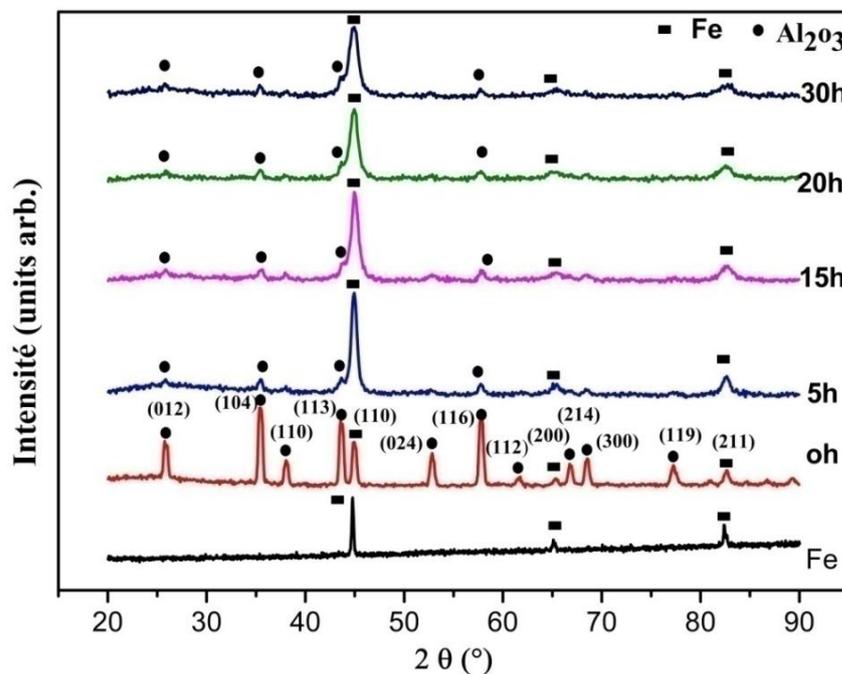


Figure 4. 3: Diffractogrammes aux rayons-X du  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  durant le broyage.

La Largeur à mi-hauteur (FWHM) mesurée à partir des diagrammes de diffraction aux rayons-X des poudres  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  est représentée en figure. 4.4.

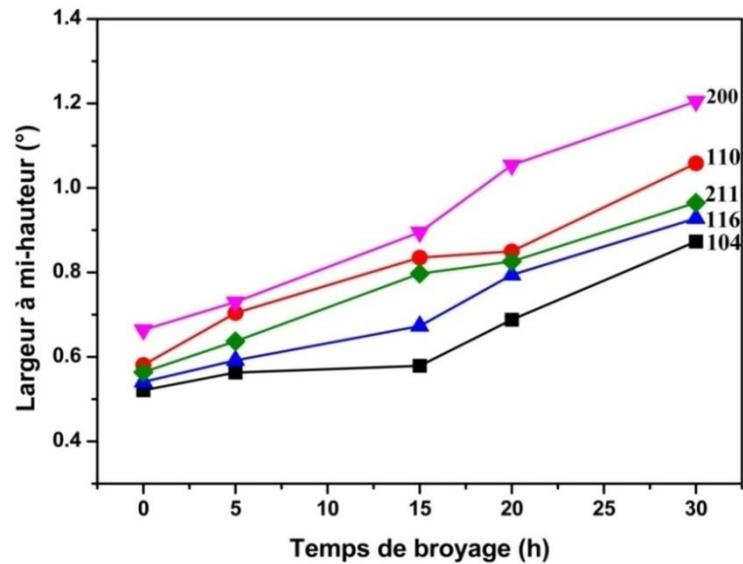


Figure 4. 4: Largeur à mi-hauteur (FWHM) du  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  durant le broyage.

L'augmentation de FWHM durant le broyage est due à la distorsion de réseau cristallin et le raffinement de la taille des grains[19,74]. Par conséquent, la réduction de la taille de cristallite et l'élévation de l'énergie de déformation stockée à l'intérieur des particules peut être engendrée par la déformation plastique sévère au cours du broyage.

La relation entre la taille des cristallites et la contrainte de réseau durant le broyage est représenté à la figure 4.5. Ces paramètres sont importants pour les poudres broyées, car ils affectent significativement les propriétés de la matrice de Fer renforcée par de fines dispersions d'alumine.

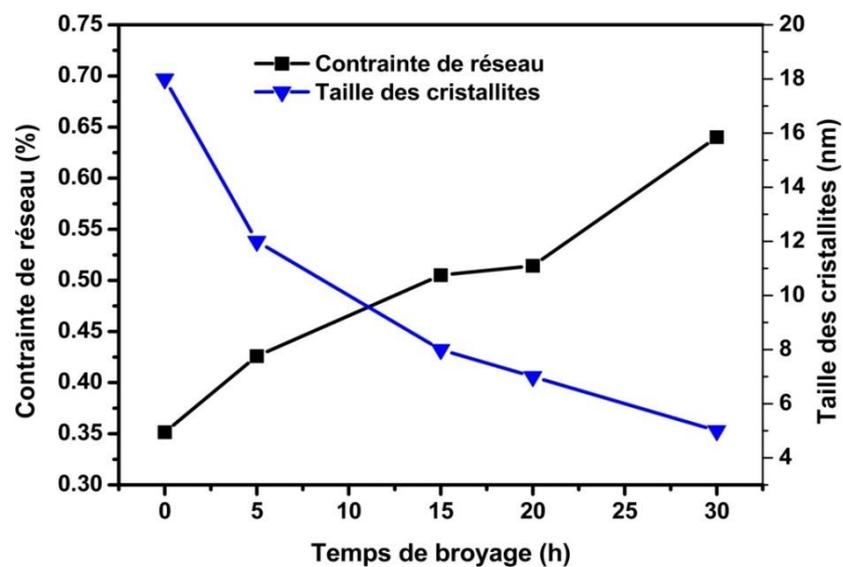


Figure 4. 5: Évolution de la taille des cristallites et la contrainte de réseau du  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du temps de broyage

On remarque qu'il y a une augmentation de la contrainte de réseau et une diminution de la taille de cristallite durant le broyage. Ceci est dû à l'effet de distorsion causé par l'augmentation de la densité de dislocation dans le réseau cristallin [74–75]. En effet la déformation plastique sévère provoque une déformation de la maille avec une forte densité de dislocations [76, 77].

#### 4.2 Synthèse et étude microstructurale du $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$

Des observations au MEB ont été réalisées sur des échantillons de poudre obtenues à différents temps de broyage. Les photographies ont été réalisées avec des agrandissements compris entre 1000X et 4000X. Le procédé de broyage est accompagné par des séquences de soudure-fracture qui provoquent des déformations des particules. Le fer et le cobalt étant des métaux ductiles, la déformation se fait de façon plastique avec apparition de particules allongées et de lamelles à cause des collisions entre les billes et la paroi de la jarre. Par contre, l'alumine étant fragile avec des liaisons chimiques fortes, la fracturation des particules est plus difficile.

La figure 4-6 montre la variation de la micrographie des poudres  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du temps de broyage. Les particules de fer ont une forme arrondie de couleur noire, par contre les particules d'alumine sont de couleur blanche. L'évolution de la morphologie est liée directement à la différence entre les propriétés mécaniques des éléments broyés. Lors de broyage, les particules de la poudre sont soumises au phénomène de soudage et fracture de façon répétées ce qui conduit à la formation d'agrégats. Le broyage ne se réalise que lorsque les fragments deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à court distance et que les éléments fragiles auront une certaine solubilité dans la matrice ductile [16].

Après 5 heures de broyage, On remarque une forme dominante sphérique, quelques facettes planes sur les particules sont néanmoins observables (figure 4.6 (a et b)). Durant ce stade, les particules des poudres sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes. Le micro forgeage et la nature des éléments entraînent un changement de la forme des particules individuelles, des clusters ou agglomérats des particules. Un changement significatif se produit durant ce stade. Il est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial (figure 4.6 (c et d)). Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade.

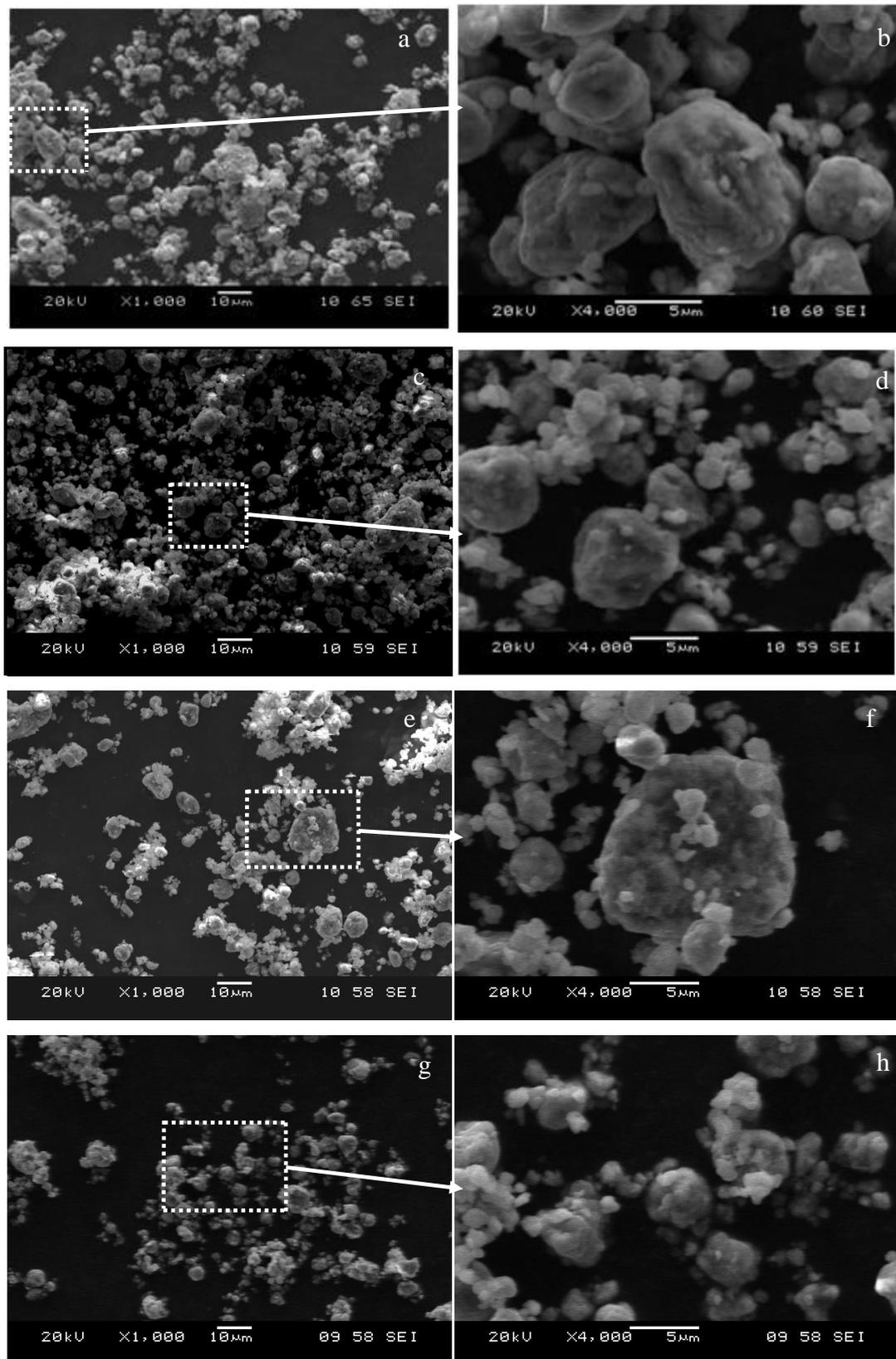


Figure 4. 6: Morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du temps de broyage.  
(a et b) 5 h, (c et d) 15 h, (e et f) 20 h and (g et h) 30 h.

Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de la taille des particules et l'augmentation de la densité des dislocations [78]. Les particules d'alumine intègrent petit à petit les lamelles de Fe. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les deux processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaison des particules de poudres sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules [78]. On note que pour les figures 4.6 (e et f) et (g et h) une diminution de la taille des particules est nettement mise en évidence. La taille des particules paraît plus affinée à l'échelle macroscopique par rapport aux stades précédents où aucune forme lamellaire n'est observée.

Les résultats de la microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDS) de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  montrent la présence des trois éléments Fe, Al et O (figure 4.7). Durant le broyage, la quantité des éléments de mélange varie légèrement et reste proche de celle du mélange de départ. Dans cette figure les poudres possèdent une composition identique à celle du mélange initial.

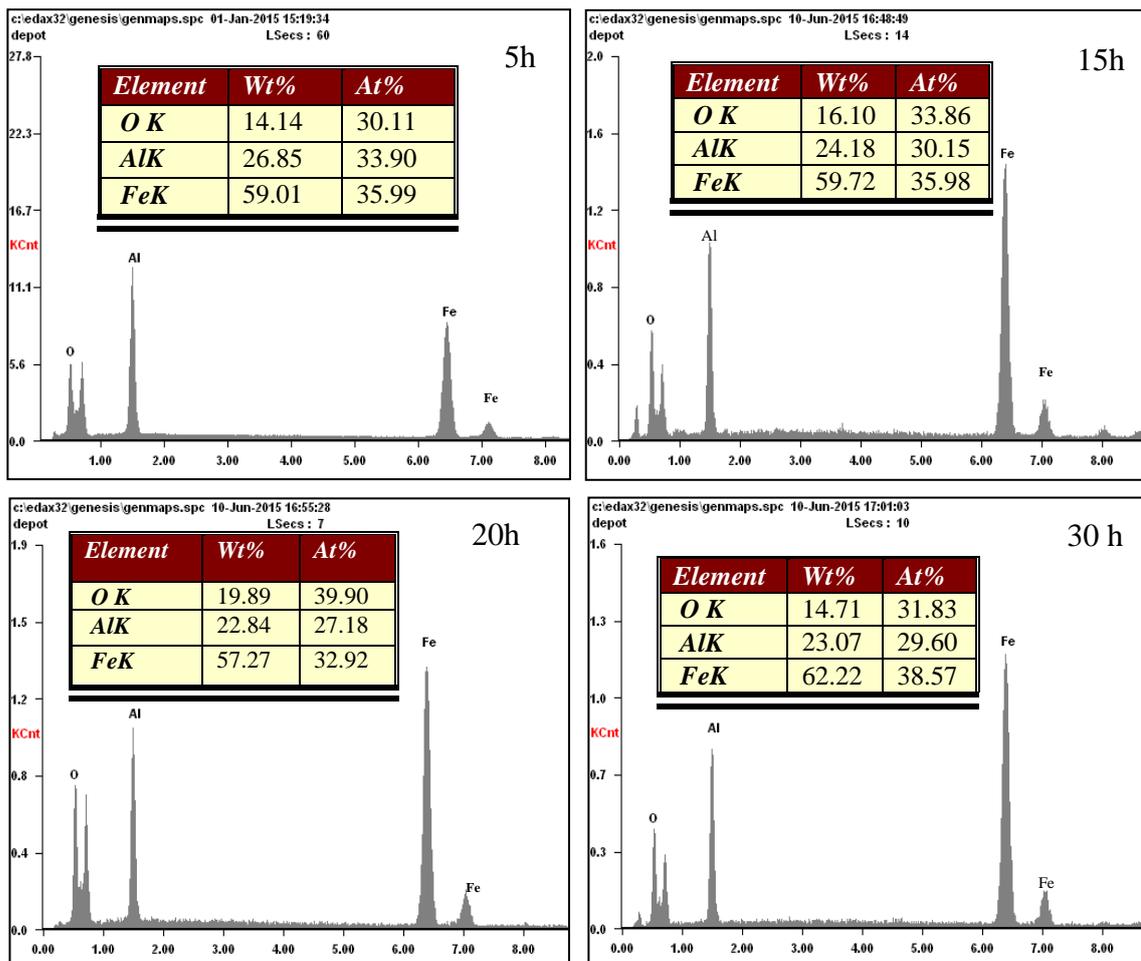


Figure 4. 7: Analyse quantitative du  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du temps de broyage.

La figure 4.8 montre l'évolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps de broyage. On constate ainsi qu'elle diminue progressivement, elle passe d'une valeur de 5.32  $\mu\text{m}$  pour un temps de broyage de 5h et atteint une taille de 1.75  $\mu\text{m}$  après un temps de broyage de 30 h. Il est généralement connu que le processus de mécanosynthèse atteint un état stable où les particules ont une taille et une forme homogènes pour un temps de 30h.

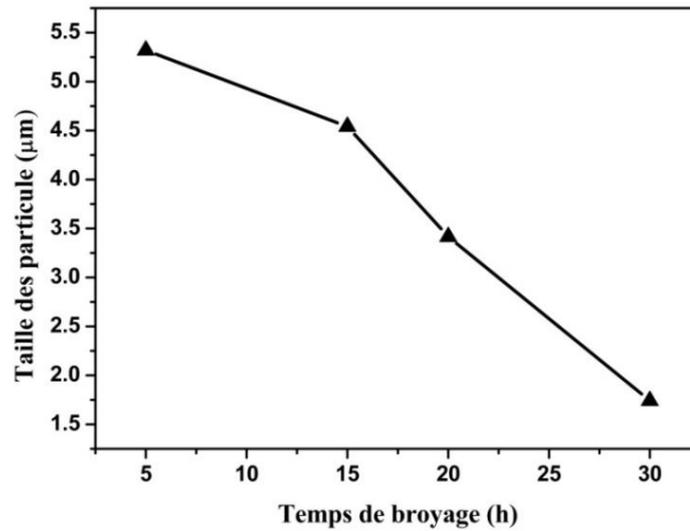


Figure 4. 8: Évolution de la taille des particules durant le broyage.

#### 4.3. Diffraction aux rayons-X de l'alliage $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$

Les différentes caractéristiques des éléments constituant le mélange de départ sont montrées au tableau 4.2.

Tableau 4. 2: Caractéristiques cristalline des différents éléments.

Élém.		structure cristalline	Symb.	groupe spatial	paramètres des mailles		
					a (nm)	c (nm)	c/a or $\alpha$
Co	894307	cubique	cF4	Fm-3m (225)	0.35441		
Fe	060696	cubique	cI2	Im-3m (229)	0.28664		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	851337	rhomboédrique	hR10	R-3c (167)	0.4718	1.2818	2.716

Le diffractogramme présenté dans la figure 4.9 montre les phases du mélange de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  broyé durant 20 heures. Le diffractogramme relatif à la poudre

initiale est parfaitement indexé en considérant une structure cubique de Fe et rhomboédrique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et hexagonal de Co.

La diminution de l'intensité des pics est due à la diminution de la taille des particules d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et / ou la faible fraction volumique de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [79]. En outre, les pics de Co disparaissent complètement engendrant, par conséquent, la formation d'une solution solide sursaturée de Fe-Co, qui est due à la diffusion des atomes de Co dans le réseau de Fe. Les atomes de Co ayant des valeurs de rayons atomiques plus élevées que celles du Fer provoquent l'élargissement des pics de diffraction.

De plus, la présence de la solution FeCo et de l'intermétallique de Co a été constatée sur le diagramme de diffraction aux rayons-X. En outre, le broyage pendant 20 h conduit à l'élargissement des pics Fe-Co et à la diminution de leur intensité. Ceci conduit à la réduction de la taille des cristallites et à l'accumulation de contraintes hétérogènes dans les matériaux [80]. Un élargissement des raies de diffraction et une diminution de leur intensité sont toutefois observées ce qui indique :

- 1- La formation d'une solution solide FeCo par broyage mécanique causées par l'ajout de Co qui provoque une diminution de la taille des cristallites.
- 2- Des contraintes internes qui agissent à l'échelle macroscopique en modifiant le paramètre de maille du matériau [73].

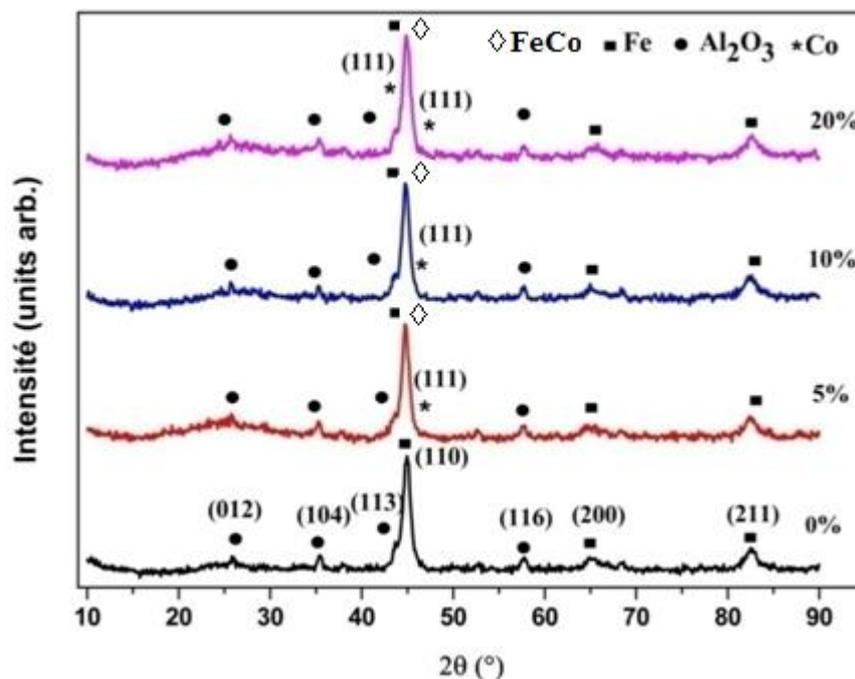


Figure 4. 9: Diffractogrammes aux rayons-X du  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_40$  en fonction du pourcentage massique du cobalt.

La figure 4.10 représente l'évolution de la taille de cristallite et de la contrainte de réseau de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  broyée à différents pourcentages massiques de cobalt.

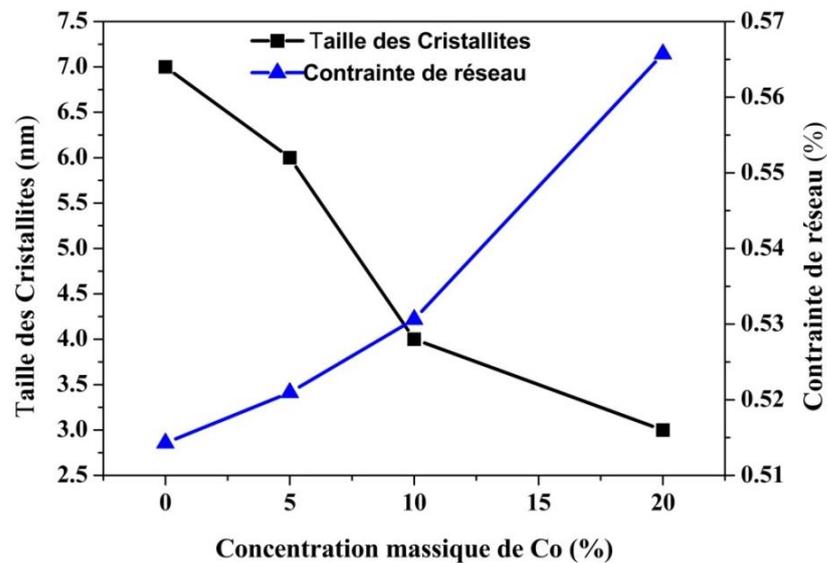


Figure 4. 10: Taille des Cristallites et contrainte de réseau de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du pourcentage massique du cobalt.

L'augmentation de la concentration massique de Cobalt dans le mélange de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  conduit à la réduction de la taille des cristallites de 7 à 3 nm. Ceci est dû à l'augmentation des défauts cristallins, tels que les défauts ponctuels et la densité de dislocations, causée par la déformation plastique sévère des particules pendant le broyage. De plus, pour chaque concentration massique de Co, la taille des cristallites de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  était plus faible que celle de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . Cette diminution peut être associée à la formation d'une solution solide FeCo avec un effet de durcissement plus important, par rapport au Fe pur [47, 81].

La contrainte interne augmente de 0,515% à 0,565%. Ceci est dû à la diffusion des atomes de cobalt dans la matrice de fer et à l'introduction des défauts cristallins tels que la densité de dislocation, lacunes, impuretés et autres défauts de réseau. L'accumulation de ces derniers va déformer le réseau cristallin dans les particules [77].

#### 4.4 Synthèse et étude microstructurale du $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$

La figure 4.11 montre la morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  pour différents pourcentages massiques de cobalt, (a et b), 5% (c et d) 10% et (e et f) 20%. Pour un temps fixe de 20h de broyage, nous remarquons que la taille moyenne des particules de

la poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_40$  est petite par rapport à celle du  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_40$  pour un même de temps de broyage (figure 4.4).

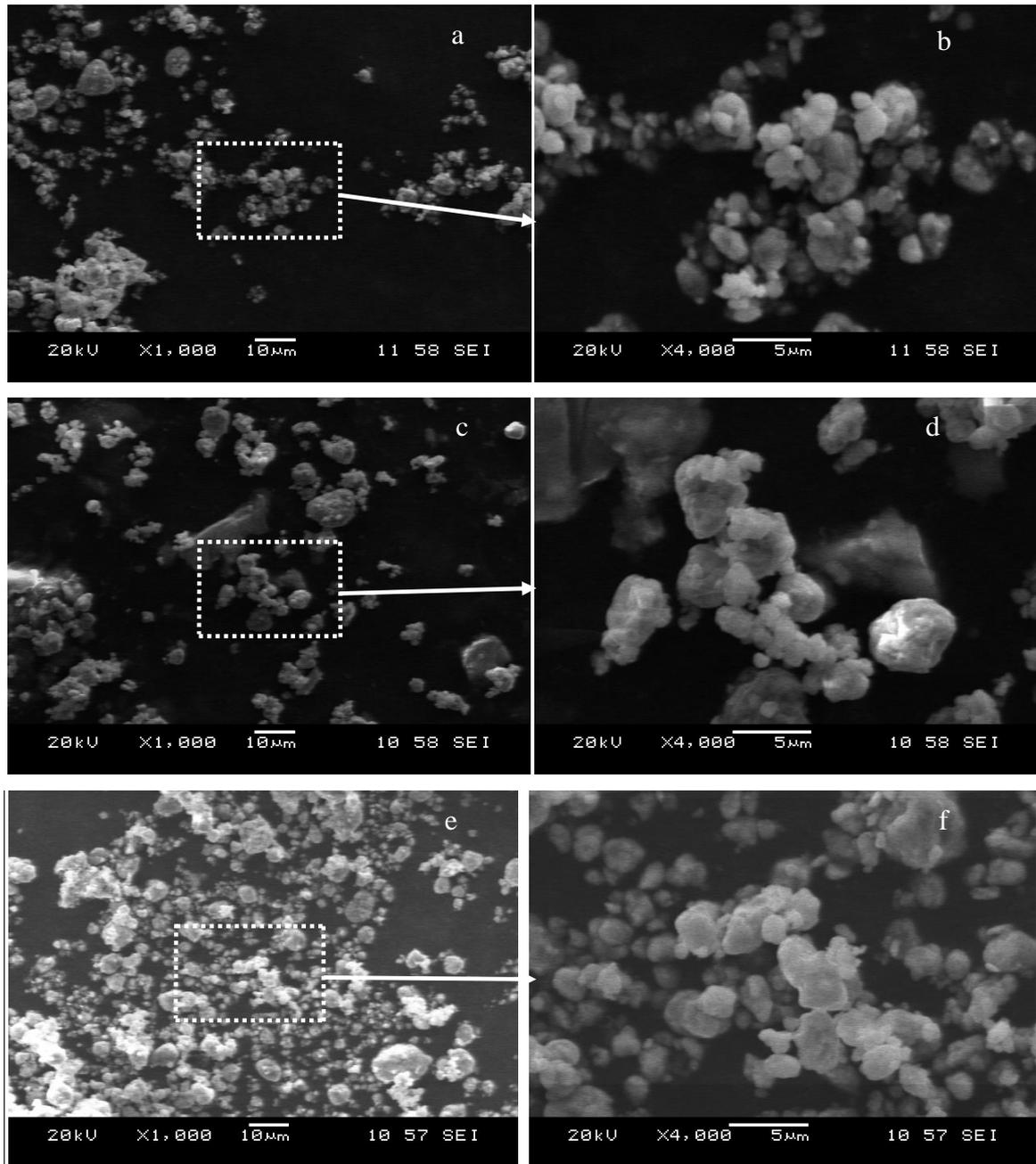


Figure 4. 11: Morphologie de la poudre de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_40$  en fonction du pourcentage massique du Co.

(a et b) 5%, (c et d) 10% et (e et f) 20%

L'existence d'une telle distribution indique l'existence d'un équilibre entre les processus de fracture et de soudage. On note que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre dit-stationnaire dépend de la nature du matériau et de conditions de broyage.

La figure 4.12 montre l'évolution du pourcentage en poids du cobalt dans le système composite  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . On remarque qu'il n'y a pas d'autres pics que ceux des éléments présents dans les poudres, ceci indique qu'il n'y a pas d'impuretés et pas de contamination éventuellement introduite lors de l'opération de broyage (les billes et la paroi interne des jarres).

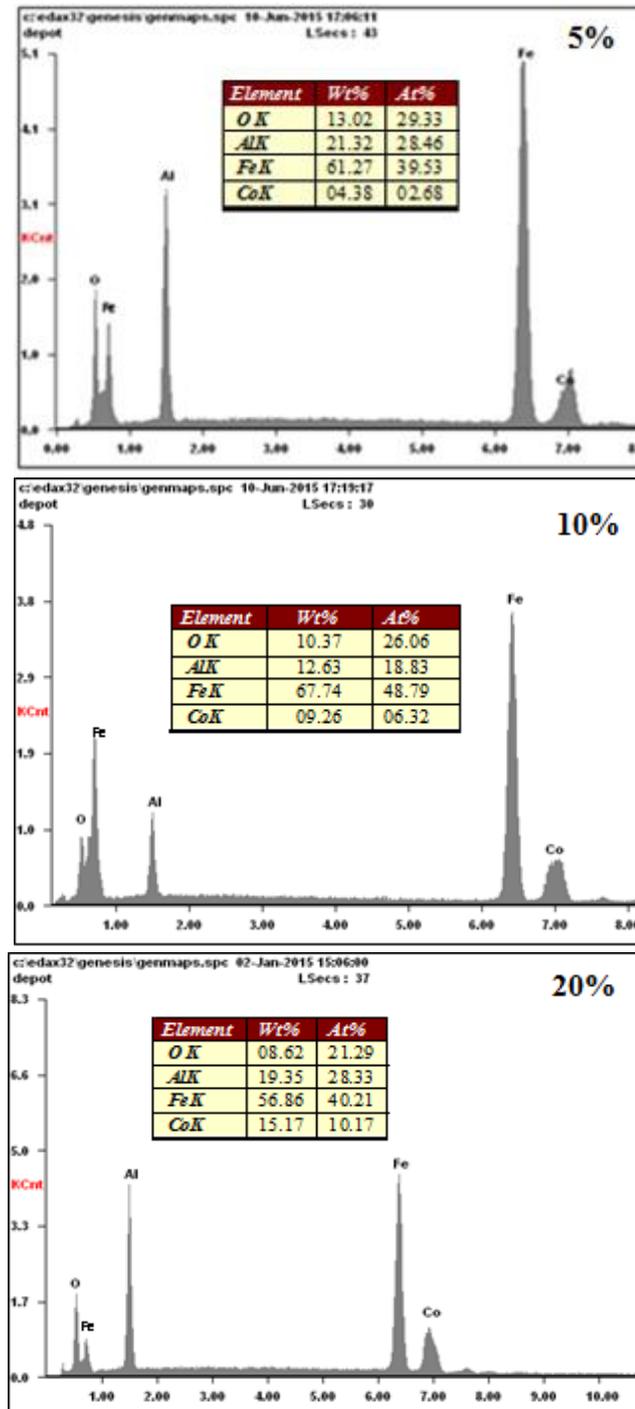


Figure 4. 12: Analyse quantitative du  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Co.

La Figure 4.13 montre l'évolution de la taille moyenne des particules en fonction de la concentration massique de cobalt. On note que cette dernière diminue rapidement de  $3.42 \mu\text{m}$  à  $1.77 \mu\text{m}$  lorsque la concentration en Co passe de 0% à 5% puis se stabilise à cette valeur.

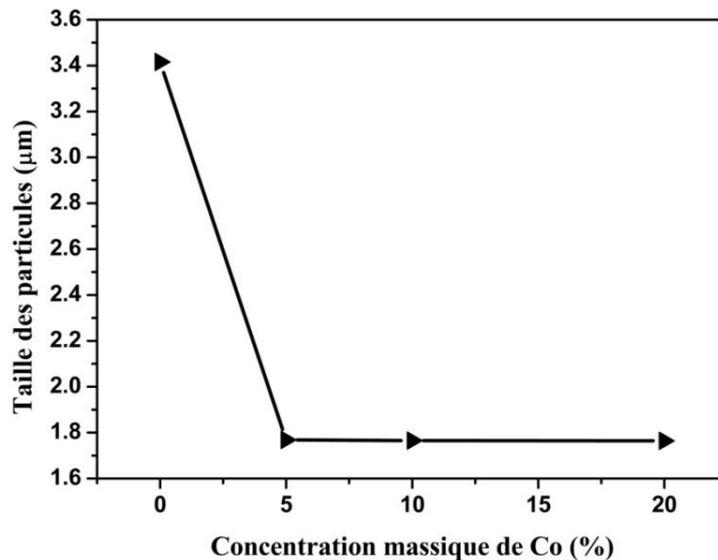


Figure 4. 13: Évolution de la taille des particules du  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Co.

Ce comportement s'explique par la diffusion du cobalt dans la matrice de fer et/ou aux déformations induites au cours du broyage. La stabilisation de la taille des particules dans la deuxième étape, s'explique par un équilibre dynamique entre les effets du broyage (défauts, distorsion du réseau cristallin, réduction de taille des cristallites, etc...) et la restauration du matériau.

#### 4.4.1. Cartographie de l'alliage $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$

Une étude par EDS a été menée sur les alliages suivant;  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ ,  $\text{Fe}_{55}\text{Co}_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ ,  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  et  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ , afin de voir la distribution des différents éléments chimiques Fe, Co, Al et O de chaque alliage. Les figures 4.14, 4.15, 4.16 et 4.17 montrent la présence de tous les éléments chimiques présents dans chaque alliage. Des cartographies élémentaires ont été effectuées sur les particules de chaque alliage montrant que ces éléments sont distribués de manière homogène.

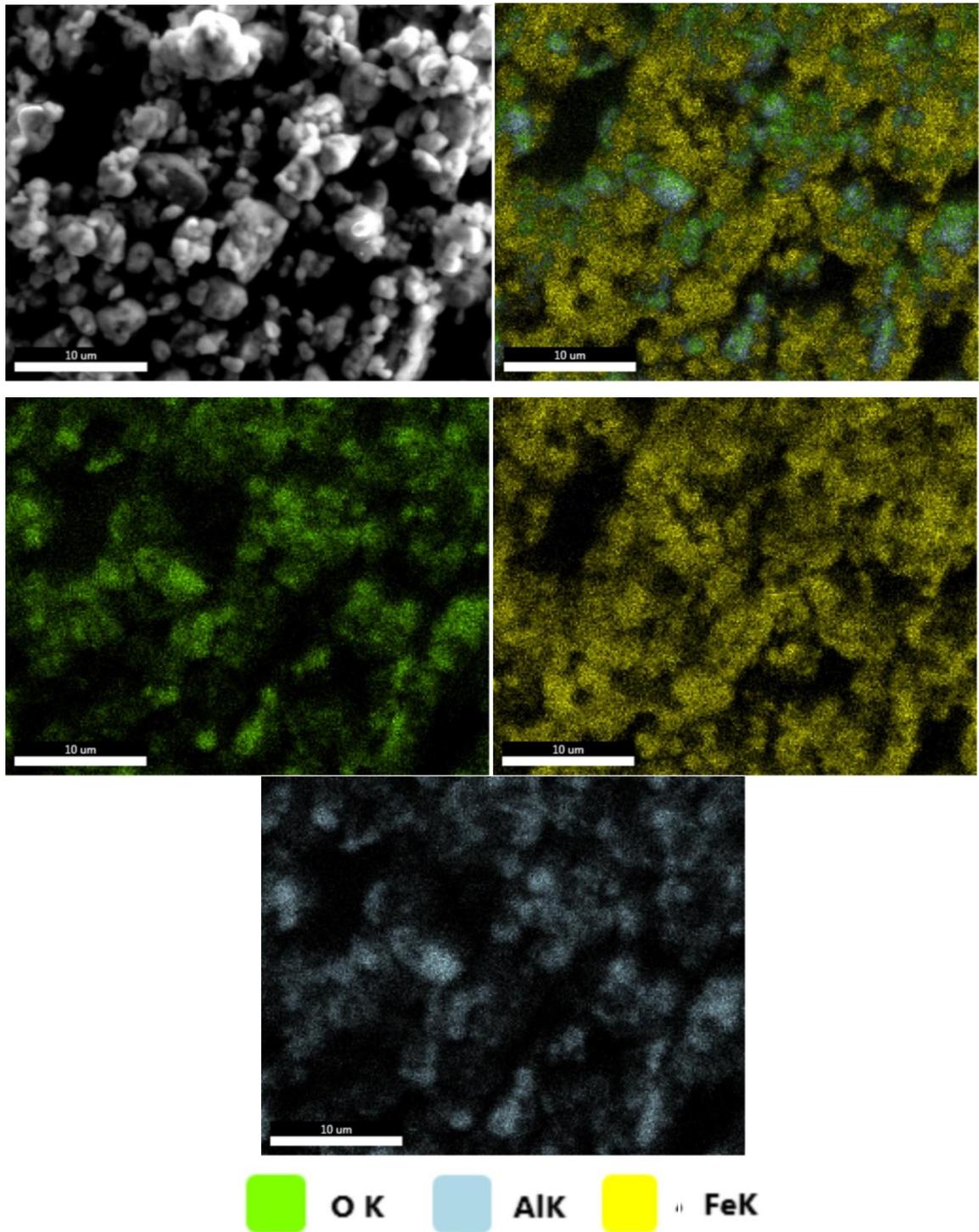


Figure 4. 14: Cartographie de l'alliage  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  broyé durant 20h.

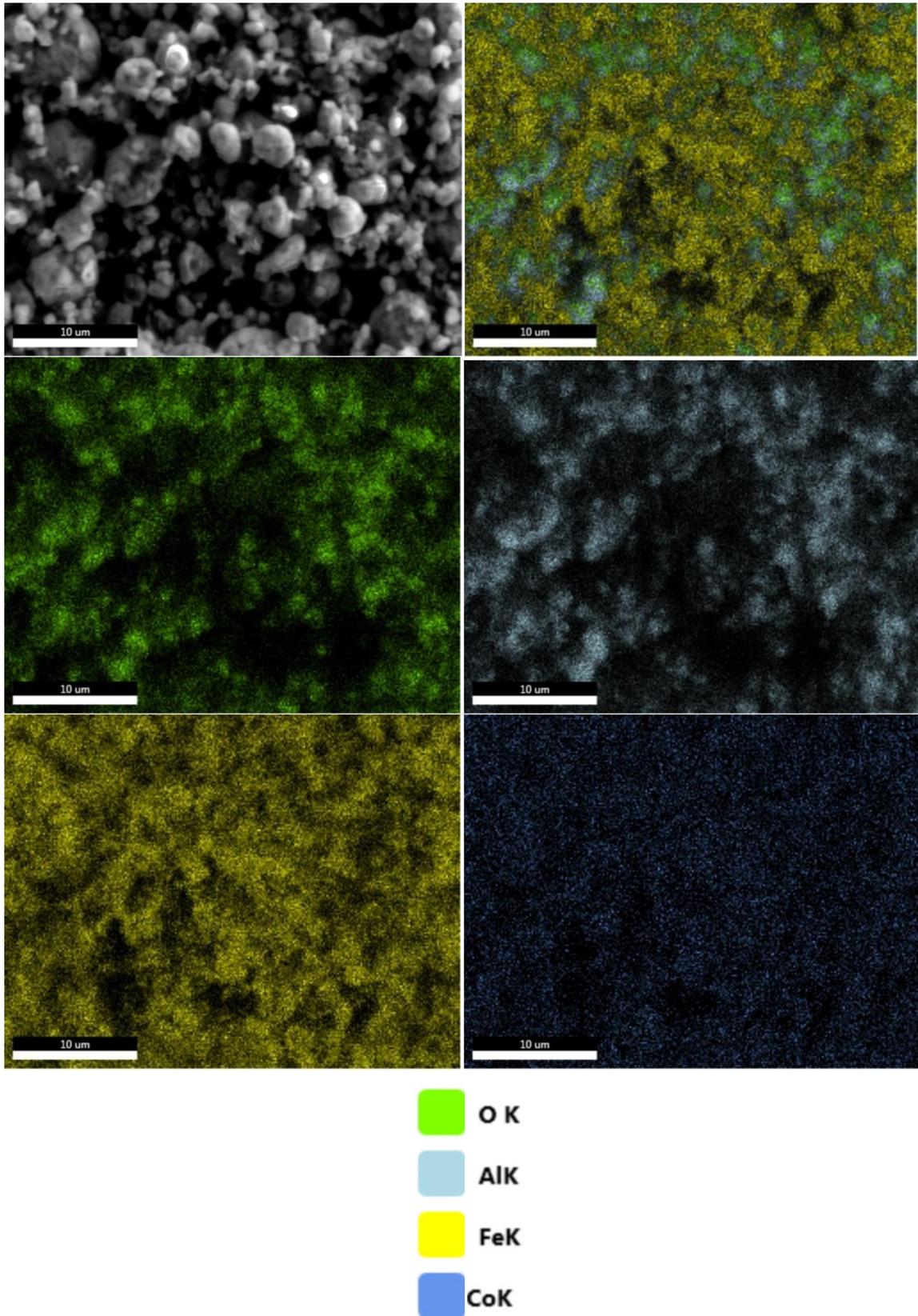


Figure 4. 15: Cartographie de l'alliage  $\text{Fe}_{55}\text{Co}_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  broyé durant 20h.

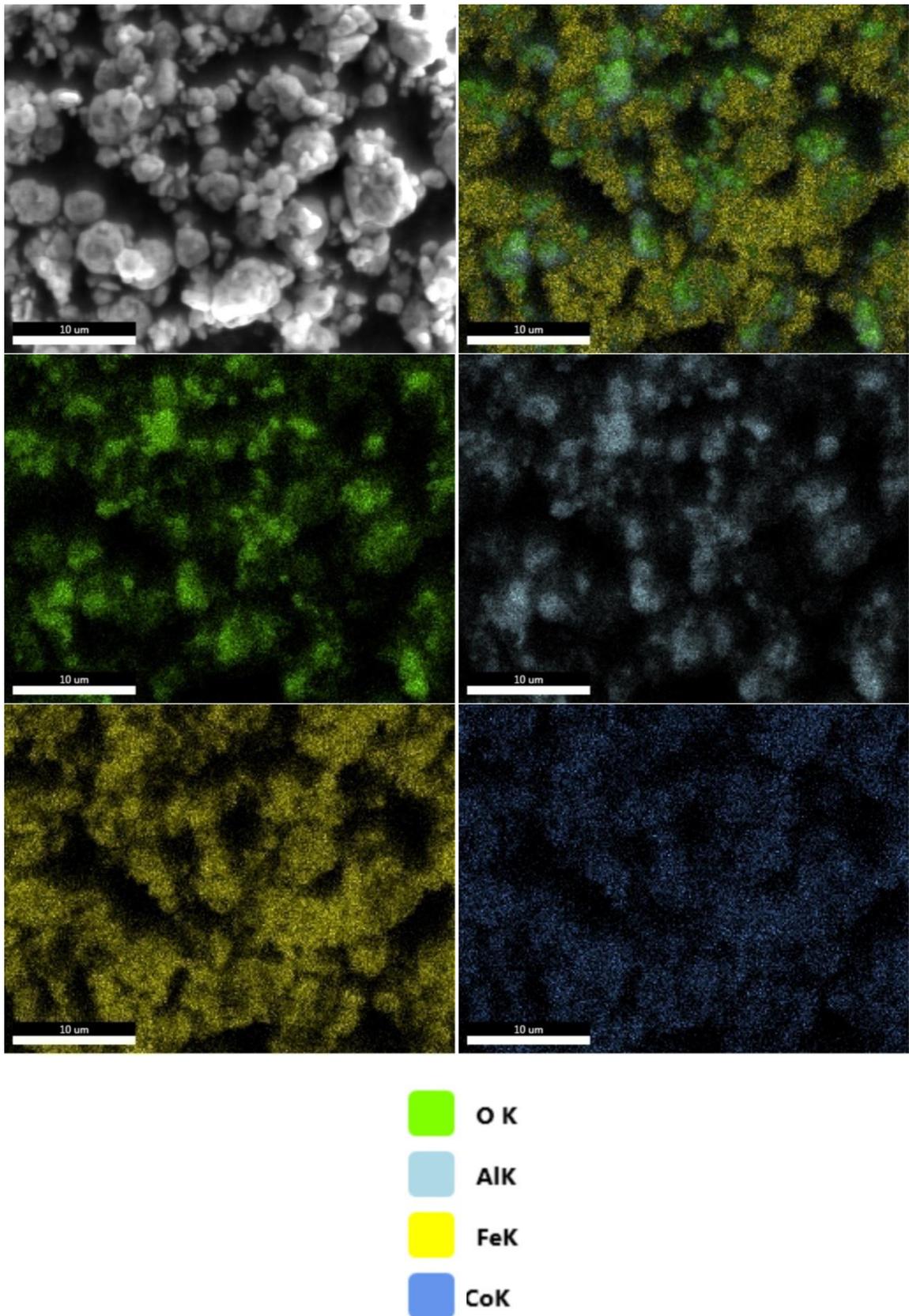


Figure 4. 16: Cartographie de l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  broyé durant 20h.

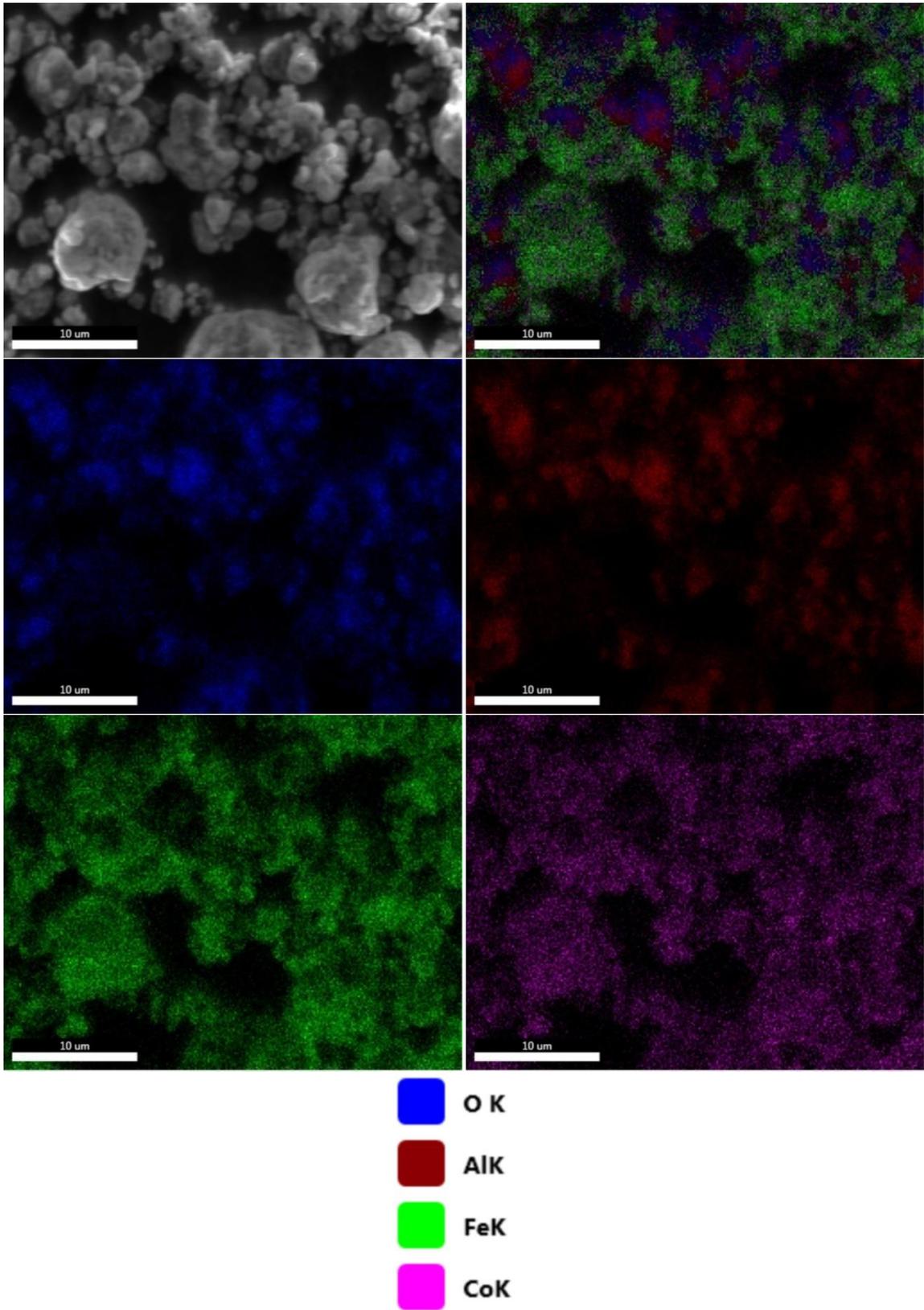


Figure 4. 17: Cartographie de l'alliage  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  broyé durant 20h.

## CHAPITRE 5

## CARACTÉRISATION PAR LES METHODES DE CONTROLE NON DESTRUCTIVES

5.1 Introduction

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par broyage haute énergie, nous avons réalisé des mesures magnétiques et électromagnétiques avec un VSM « Vibrating Sample Magnetometer » et les courants de Foucault. Cette étude est en fait liée à une démarche corrélant propriétés structurales et magnétiques au mode d'élaboration.

5.2 Mesures magnétiques de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ 

Dans la figure 5.1 ci-dessous, nous avons représenté les cycles d'hystérésis à température ambiante de mélange de poudre de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  avant et après le broyage. Les cycles d'hystérésis obtenus montrent le comportement magnétique de cette poudre.

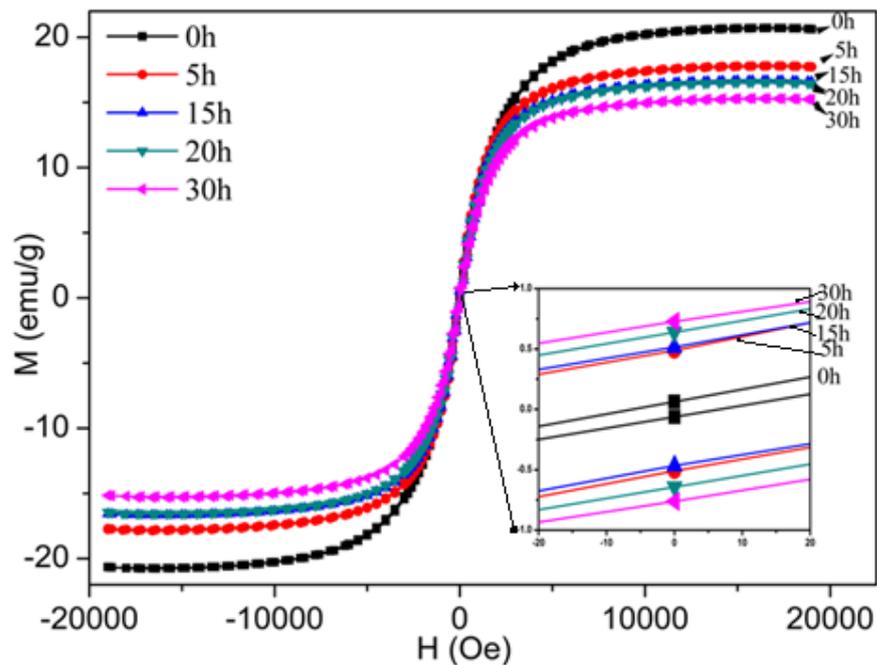


Figure 5. 1: Représentation du cycle d'hystérésis de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  pour différents temps de broyage.

Le médaillon situé dans le côté droit de la figure 5.1 représente l'agrandissement de la zone où l'aimantation magnétique est nulle, afin de mieux ressortir l'influence du temps de broyage sur le champ coercitif ( $H_c$ ).

Les propriétés magnétiques du nanocomposite dépendent de la morphologie et la taille des particules. On constate que tous les cycles sont saturés et que le mélange non broyé a une saturation élevée et ce quel que soit le temps de broyage, l'évolution des propriétés magnétiques peut être attribuée au changement de la morphologie et la taille des particules dû au mécanisme de mélange de poudre via le processus de diffusion [81,82].

La variation de  $H_c$  et  $M_s$  de la poudre  $Fe_{60}(Al_2O_3)_{40}$  broyée en fonction du temps de broyage présenté sur la figure 5.2. On remarque qu'il ya un changement du champ coercitif ( $H_c$ ) des poudres. Le champ coercitif ( $H_c$ ) augmente progressivement avec le temps de broyage passant d'une valeur de 6,407 à 82,027 Oe. L'augmentation du  $H_c$  suit la théorie du domaine magnétique et le principe de l'énergie minimale [83]. En effet, l'augmentation de  $H_c$  peut être liée à l'introduction de contraintes internes, à différents types de défauts : dislocations, forme des particules non sphériques, irrégularités de surface, interactions de particules, etc. Ces défauts et impuretés vont bloquer les mouvements des parois de Bloch dans le plan des particules, ce qui nécessite un champ coercitif plus grand. [82-83]. Ainsi, quand le temps de broyage augmente, les tailles de particules de poudre magnétiques de fer augmentent, ce qui engendre une augmentation des domaines de Weiss qui à leur tour, augmente l'énergie pour orienter tout direction magnétique de ces même domaines à une seule direction du champ magnétique appliqué [85].

Le moment de saturation  $M_s$  dépend fortement de la nature des éléments chimiques présents dans les particules de poudres. D'après la figure 5.2, Le moment de saturation  $M_s$  diminue de 20.732emu / g à 15.181emu/g. La raison principale à cette diminution est due par la configuration des molécules ou atomes présentes dans la particule de poudre, leur nombre ainsi que leur manière de coexistence dans l'espace.

Lorsque la poudre  $Fe_{60}(Al_2O_3)_{40}$  n'est pas encore broyée, les atomes de fer sont dissociés de ceux de l'alumine,  $M_s$  est très élevée. Au fur et à mesure que le broyage mécanique des deux entités devient important, le mélange  $Fe_{60}(Al_2O_3)_{40}$  devient de plus en plus effectif. Par conséquent la coexistence de particules de poudre de fer avec celle de l' $Al_2O_3$  sous forme d'une seule entité devient plus importante en fonction du temps de broyage. Cette coexistence d'atome d'alumine à proximité de celle du fer, aura pour conséquence de

réduire le moment magnétique. Les résultats montrés à la figure 5.2 démontrent clairement cette hypothèse.

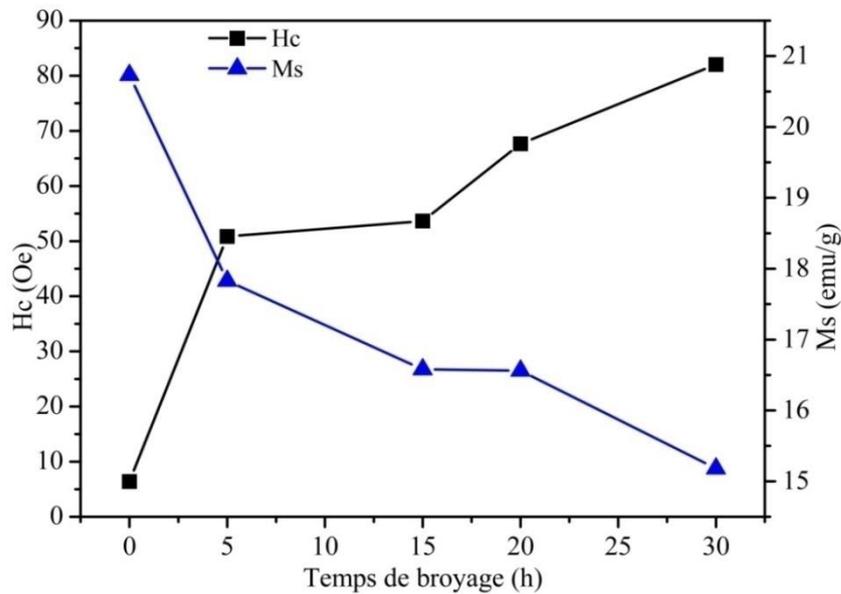


Figure 5. 2: Évolution de Hc et Ms de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  durant le broyage.

L'augmentation de la taille des particules magnétiques a affaibli l'action de couplage des moments magnétique entre les particules. Cette action peut réduire l'anisotropie magnétocristalline de chaque grain. Ainsi l'augmentation de la taille de particules a amélioré l'anisotropie magnétocristalline des particules, engendrant, par conséquent, une augmentation du moment de saturation [82-86]. La diminution du moment magnétique Ms peut également être liée à:

- La diminution de la taille des cristallites de Fe provoque l'augmentation des interfaces dans le couple  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ .
- La présence très probable d'un nombre élevé d'atomes de Fe situés entre les particules de poudre de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ .

Concernant la variation du moment rémanent (Mr) et le rapport Mr/Ms de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du temps du broyage (figure 5.3) montre pratiquement la même allure. Ces augmentations de Mr et Mr/Ms sont causées par l'anisotropie magnétique induite attribuée à la formation du composite  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  au cours du broyage, la diminution de la taille des grains magnétiques et les interactions de certaines particules avec des obstacles (dislocations, solutés, autres précipités) [87-88].

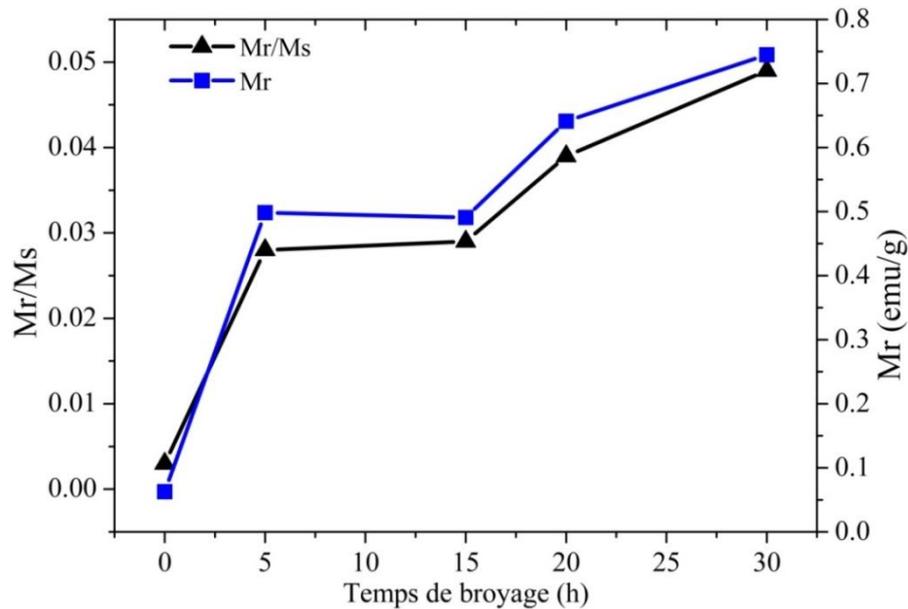


Figure 5. 3: Évolution de  $Mr/Ms$  and  $Mr$  de la poudre  $Fe_{60}(Al_2O_3)_{40}$  en fonction de temps de broyage

Les valeurs de  $Mr/Ms$  sont proches de 0 à cause de l'effet non magnétique de l' $Al_2O_3$  [89]. Dans ce cas, les valeurs de l'aimantation rémanente et de l'aimantation à saturation deviennent éloignées l'une de l'autre.

Avant de tracer les courbes de première aimantation de la poudre  $Fe_{60}(Al_2O_3)_{40}$  broyé à différents temps, le matériau doit être démagnétisé pour que la valeur de la première aimantation soit nulle au démarrage de l'essai. Le résultat obtenu de la première aimantation présentée dans la figure 5.4 montre que toutes les courbes ne sont pas linéaires.

Cela signifie que la perméabilité des poudres est différente selon leur état structural initial. La diminution du moment de première aimantation suit la même allure que le moment de saturation du cycle d'hystérésis présenté dans la figure 5.1. On peut expliquer ça par que les deux paramètres suit le même phénomène.

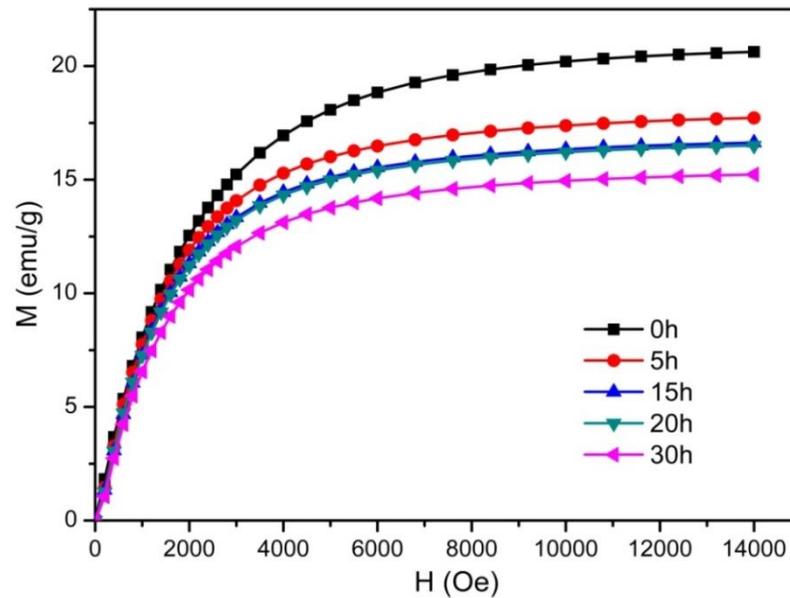


Figure 5. 4: Courbes de première aimantation de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du temps de broyage.

À l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), on a mesuré les valeurs de l'aire de cycle d'hystérésis et la perméabilité magnétique de mélange de poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  (figure 5.5). L'aire de cycle d'hystérésis présente des pertes d'hystérésis. Elles sont proportionnelles à la surface du cycle et se traduisent par un dégagement de chaleur et une élévation de température du matériau magnétique.

On remarque que la valeur de la perméabilité magnétique augmente d'une manière significative, ceci peut être est due à des changements dans la nature, et la morphologie de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ , (voir la courbe de Slater-Pauling en Appendice B) [83] mais au delà de 5 heures de broyage, la perméabilité magnétique est presque stable.

De plus, l'évolution de l'aire du cycle suit la même allure que celle de l'évolution de la perméabilité. D'après les résultats obtenus, on constate que l'énergie dissipée sous forme de chaleur à 30 heures est plus grande. Cela signifie que le matériau est devenu plus dur magnétiquement. Ce résultat est conforté par l'évolution de la taille des cristallites en fonction de temps de broyage (figure 4.15).

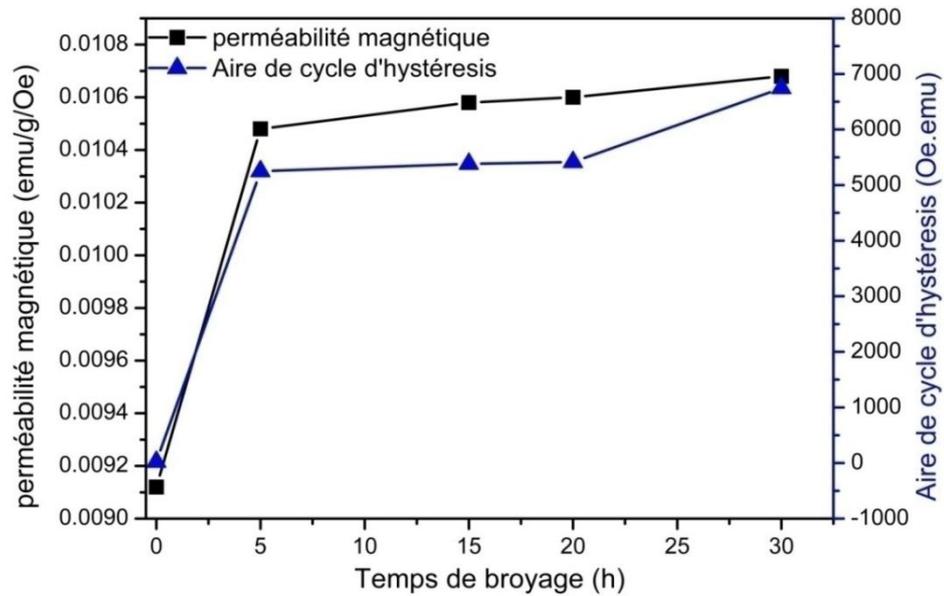


Figure 5. 5: Variation de la perméabilité et l'aire de cycle d'hystérésis en fonction du temps de broyage.

### 5.3 Mesures magnétiques des poudres $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$

Pour étudier l'effet du Co sur les propriétés magnétiques de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ , on l'a ajouté à différent pourcentage massique pour réaliser le mélange de poudre de type  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ .

La figure.5.6 montre les courbes de cycle d'hystérésis en fonction de la concentration massique de Co de mélange de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . Les cycles d'hystérésis obtenus montrent un comportement magnétique différent. On remarque que l'ajout du cobalt augmente la valeur de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ).

Cette évolution des propriétés magnétiques peut être attribuée au changement de la nature de la structure du nouveau mélange de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . L'incorporation du cobalt, un élément magnétique, dans le réseau de fer a pour effet d'améliorer ses propriétés magnétiques [90].

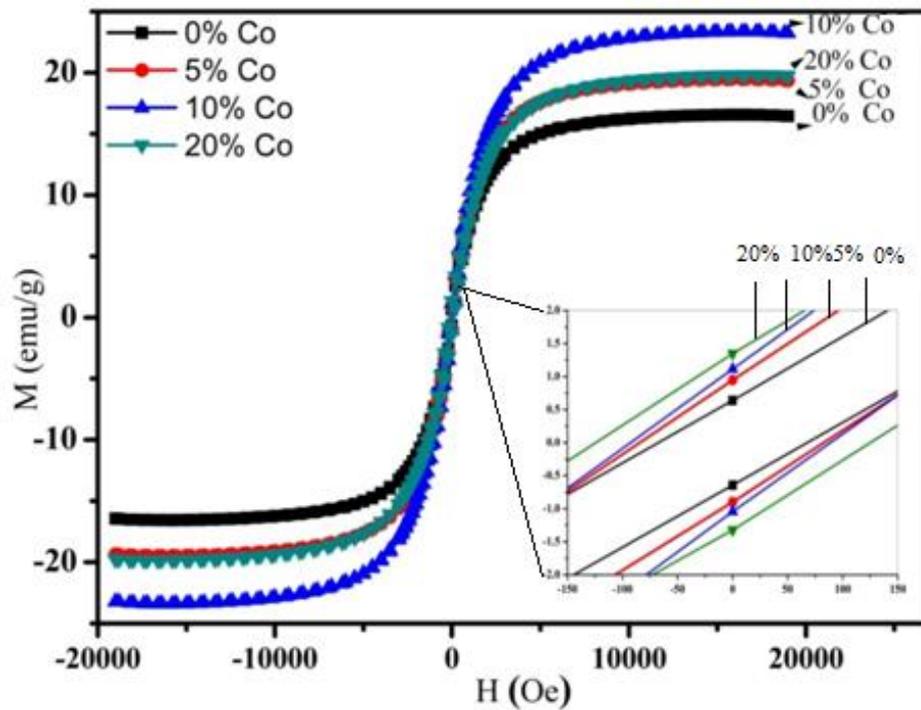


Figure 5. 6: Représentation du cycle d'hystérésis de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du pourcentage massique du Co.

La figure 5.7 montre l'évolution de  $H_c$  et  $M_s$  en fonction de la concentration massique du cobalt. On remarque qu'il y a une augmentation du champ coercitif ( $H_c$ ) en fonction du pourcentage massique du cobalt. Le champ coercitif  $H_c$  de la poudre broyée  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  augmente de 67,653 à 124.682 Oe.

L'ajout de cobalt au mélange de poudre a diminué la taille des cristallites de la solution solide de FeCo prouvé dans le chapitre précédent dans la figure 4.10. Cette diminution a rendu le mouvement des parois des Bloch difficiles quand on applique un champ magnétique. Cette difficulté du mouvement des parois a augmenté le champ coercitif ( $H_c$ ). Ces résultats sont en accord avec les travaux d'autres chercheurs [85-89,91].

Le moment de saturation  $M_s$  du  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  augmente d'une valeur de 16.562 emu / g à 23.375 emu/g pour un pourcentage massique de cobalt  $\leq$  à 10%. Au-delà de 10%,  $M_s$  diminue jusqu'à 19.846 emu/g (figure 5.7).

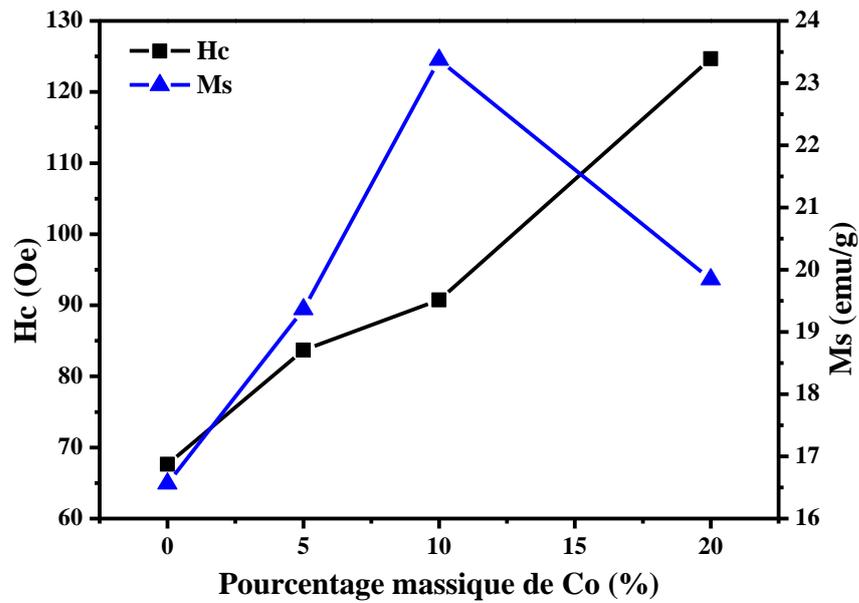


Figure 5. 7: Évolution de Hc et Ms en fonction de pourcentage massique de Cobalt.

Cette augmentation est cohérente avec la présence d'atomes magnétiques de Co de structure cubique centrée en solution solide dans le fer. Après un pourcentage massique de Co supérieur à 10%, Ms diminue dans le mélange de poudre de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . Ceci peut être expliqué par qu'une partie de la masse du cobalt n'a pas réagi dans le mélange de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  probablement du à une sursaturation du Co dans le Fe.

La figure 5.8 montre la variation de moment rémanent (Mr) et le rapport Mr/Ms de la poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . Les évolutions de Mr et Mr/Ms en fonction de la concentration massique du cobalt présentent pratiquement la même allure.

Les augmentations de Mr et Mr/Ms sont causées par l'anisotropie magnétique induite, qui est attribuée à la formation de la solution solide FeCo au cours du broyage prouvé pas les spectres de diffraction aux rayon-X (figure 4.9). Ainsi, la diminution du rapport Mr/Ms pour un pourcentage massique de Co de 10% dans  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  est due à la diminution de Ms (figure 5.8)

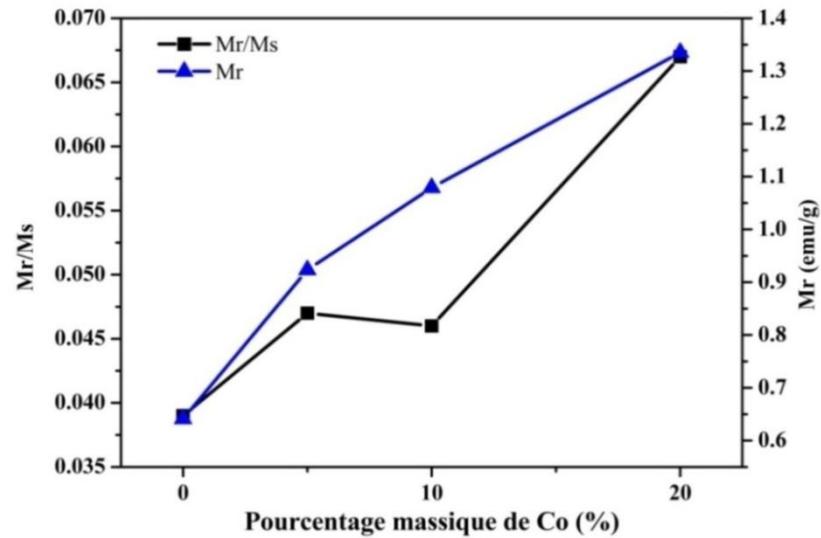


Figure 5. 8: Changement de Mr/Ms et Mr en fonction de la concentration massique du Co.

La figure 5.9 montre les courbes de première aimantation à température ambiante du mélange de poudre de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction du pourcentage massique de cobalt. Les courbes de première aimantation suivent la même allure que le moment de saturation (figure 5.6). L'influence de l'incorporation progressive des atomes de cobalt dans le mélange de poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  est évidente. Les valeurs de la première aimantation augmentent de manière sensible avec le pourcentage massique de cobalt introduit dans la poudre. Cependant au-delà d'une valeur  $H > 6000$  Oe l'augmentation de moment magnétique se stabilise et ce quel que soit le pourcentage de Co ajouté. Encore une fois, la diminution de la taille de cristallites causées par la présence du cobalt rend le mouvement de paroi de Bloch difficile, ce qui nécessite d'accroître le champ magnétique appliqué.

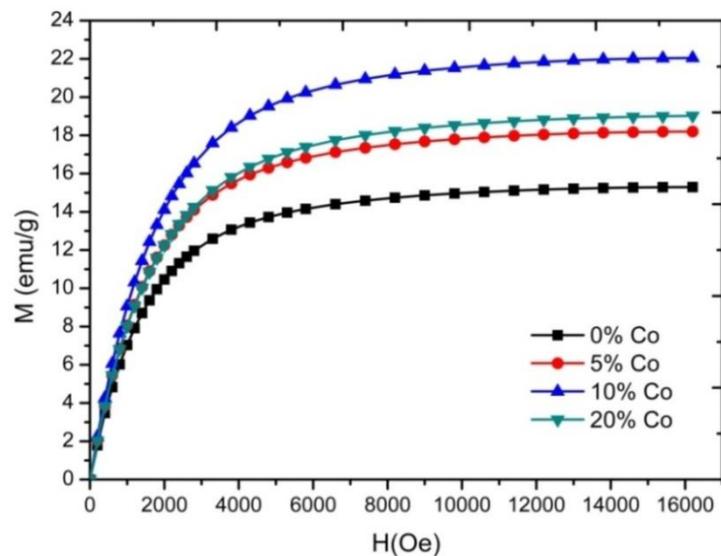


Figure 5. 9: Courbes de première aimantation de la poudre  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ .

#### 5.4. Mesure par courant de Foucault

Les propriétés électromagnétiques des matériaux dépendent de leurs compositions, de leur structure, les contraintes résiduelles et des procédures de leur élaboration. La nature du matériau, les phases présentes dans le matériau et la taille des grains sont des paramètres qui donnent la forme de diagramme d'impédance [92-93]. Des analyses par courant de Foucault (CF) comme moyen de contrôle non destructif ont été effectuées pour évaluer et caractériser la microstructure. Des échantillons en  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  sont broyés à différents temps, pour obtenir des microstructures ayant des tailles de grains à l'échelle nanométrique.

La sonde du courant de Foucault utilisée pour la caractérisation des poudres broyées est constituée de 2000 spires à une valeur de la résistance égale 4.57 ohm et une valeur de l'inductance égale  $4.34 \cdot 10^{-4}$  H. L'évolution de l'impédance de la sonde à vide (sans la présence du matériau) est présentée dans la figure 5.10. Ceci montre que l'évolution de l'impédance est proportionnelle à la fréquence.

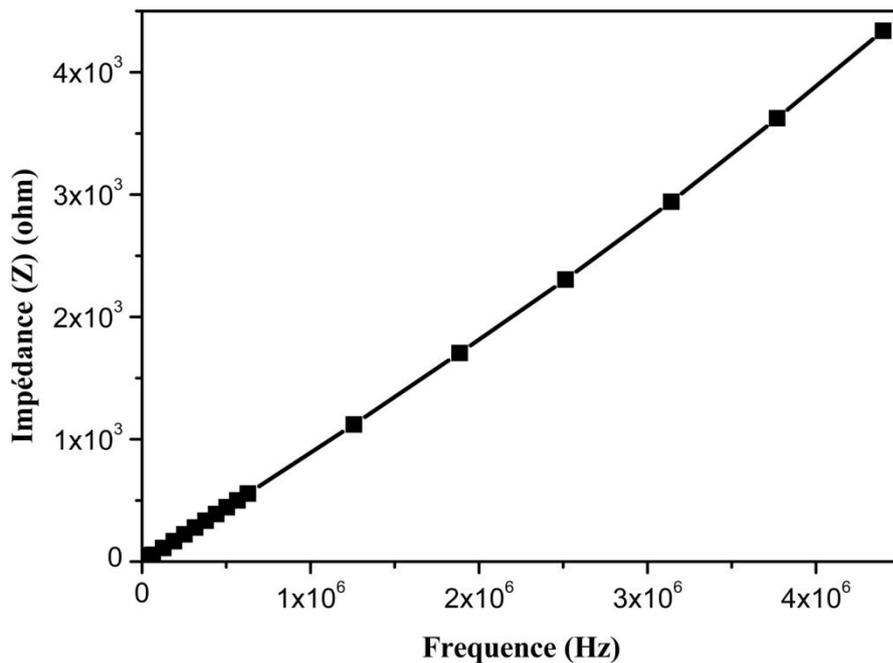


Figure 5.10 : L'évolution de l'inductance, la résistance et l'impédance de la sonde du courant de Foucault à vide en fonction de la fréquence.

Les sondes de courant de Foucault sont des capteurs produisant un champ magnétique à leur extrémité, et qui permettent de détecter n'importe quel objet conducteur. Les sondes à impédance variable sont sensibles aux objets ferromagnétiques et conducteurs.

Les caractérisations par courants de Foucault (CF) sur ces échantillons montrent qu'il y a une relation entre l'affinement des grains et la formation de l'alliage à l'aide des mesures de l'impédance. Les résultats obtenus montrent que la répartition des courants de Foucault est sensible aux changements microstructuraux produits durant le broyage et aux changements de perméabilité magnétique [94] (figure 5.11).

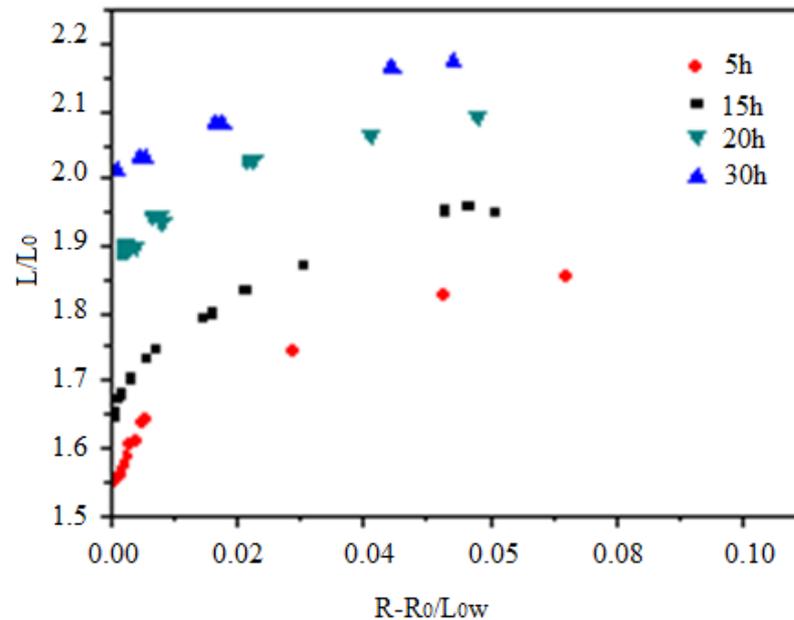


Figure 5. 11: Diagrammes d'impédance de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  durant le broyage.

On remarque sur la figure 5.11 que :

- Les trajectoires des courants de Foucault de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  obtenues à différents temps de broyage sont différentes. Cela correspond à une variation microstructurale différente pour chaque temps de broyage. Cela s'explique par la diminution de la taille des particules montrée au chapitre précédent qui provoquent l'augmentation du nombre des défauts (lacune, joint des grains...) et de la contrainte interne du matériau [92-93].
- La partie inductive de l'impédance ( $L / L_0 > 1$ ) est la moitié du plan dans lequel les matériaux ferromagnétiques peuvent apparaître.

La grande variabilité dans la perméabilité magnétique (figure 5.3) influence fortement le flux de courant de Foucault [95].

La figure 5.12 montre l'évolution de l'impédance en fonction du déphasage pour différents temps de broyage de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . Le déphasage représente le décalage de

phase entre les défauts de surface et les défauts à distance  $z$  de la surface. On remarque que la variation de l'impédance est presque constante pour l'ensemble des échantillons dans l'intervalle  $[0^\circ-90^\circ]$ . Ensuite, à partir de  $90^\circ$ , on remarque une augmentation de l'impédance, cela est expliqué par l'augmentation du nombre des défauts en fonction de la profondeur de pénétration, le déphasage dépend linéairement de la profondeur  $z$ . En conséquence, le déphasage peut être utilisé pour déterminer la profondeur des défauts de sous surface [95].

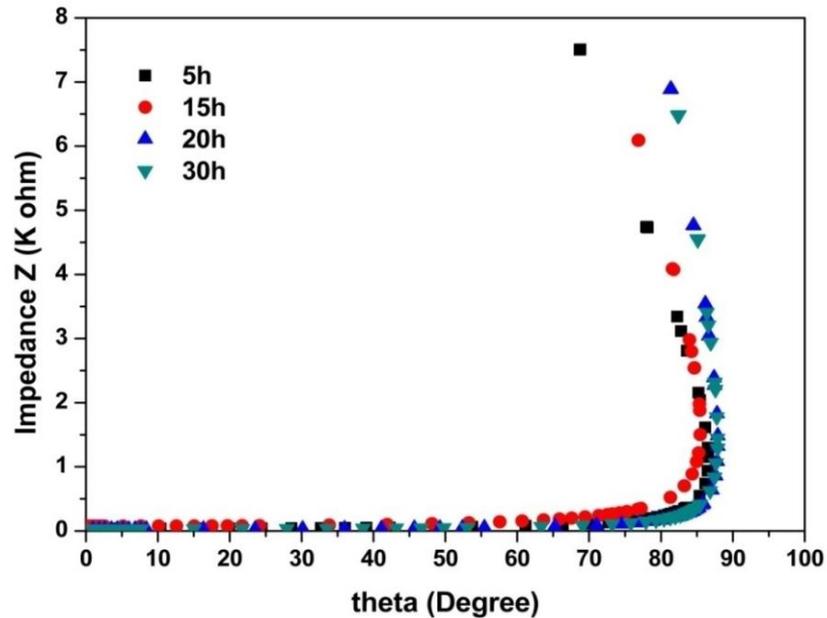


Figure 5. 12: Évolution de l'impédance de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction de déphasage

La figure 5.13 montre la variation de l'impédance en fonction de la fréquence. Cette variation est proportionnelle au temps de broyage car il y a plusieurs paramètres de structure qui varient (densité de joints de grains, paramètres de maille, anisotropie ...) qui sont liés à la réduction de la taille des grains durant le broyage et la forme des particules pendant les différentes étapes de la mécanosynthèse [96].

Les courants de Foucault contribuent aussi à l'augmentation de la dissipation d'énergie, cela change la partie réelle d'impédance qui représente la résistance des cycles décrits par le flux de courants de Foucault. La résistance  $R$  est par conséquent proportionnelle à la résistivité du matériau [95]. Quand la taille des grains diminue, la résistance électrique augmente donc l'impédance augmente.

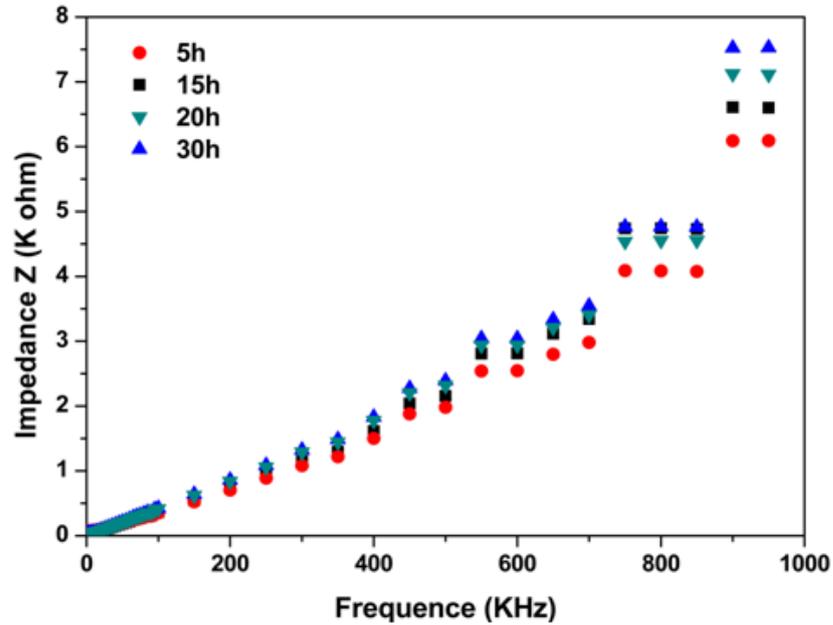


Figure 5. 13: Évolution de l'impédance de  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction de la fréquence.

La figure 5.14 montre le diagramme d'impédance de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  à différents pourcentages massiques de cobalt. Les résultats obtenus par la méthode des courants de Foucault montrent que chaque échantillon broyé avec une certaine quantité de cobalt présente une propriété électromagnétique différente.

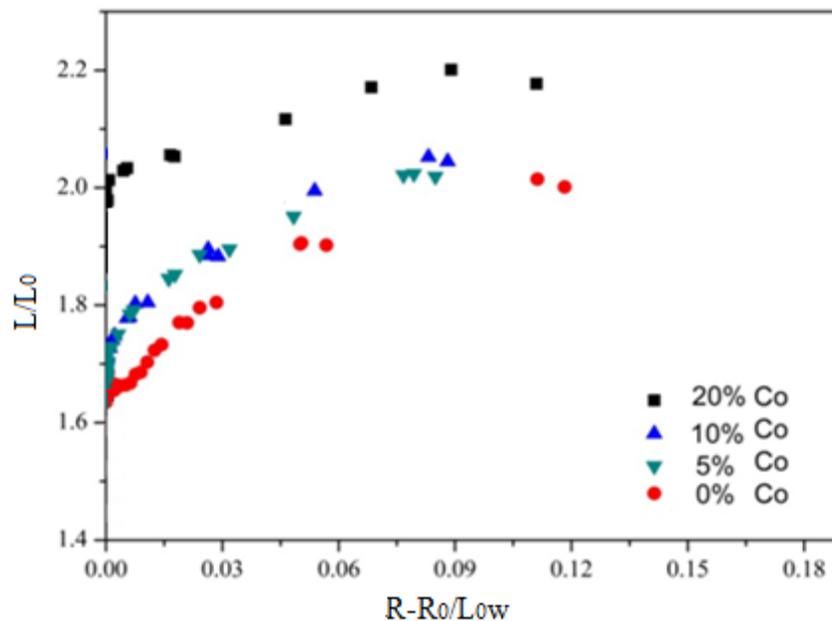


Figure 5. 14: Diagrammes d'impédance de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  à différent wt% de Co.

On remarque que la partie inductive ( $L/L_0$ ) est toujours supérieure à 1 donc le matériau est toujours ferromagnétique. L'ajout de cobalt a un impact sur les propriétés électromagnétiques par la diminution de la taille des grains (figure 4.10) qui provoque l'augmentation du nombre des défauts (lacune, joint des grains...) et de la contrainte interne du matériau.

La figure 5.15 montre l'évolution de l'impédance en fonction des déphasages pour différents pourcentages massiques de cobalt du  $Fe_{60-x}Co_x(Al_2O_3)_{40}$ . On remarque que la variation de l'impédance est presque constante pour tous les échantillons dans l'intervalle  $[0^\circ-90^\circ]$ . Au-delà de  $90^\circ$ , nous assistons à une augmentation de l'impédance. Cela s'explique par l'augmentation du nombre des défauts en fonction de la profondeur de pénétration lorsque le pourcentage massique en cobalt augmente.

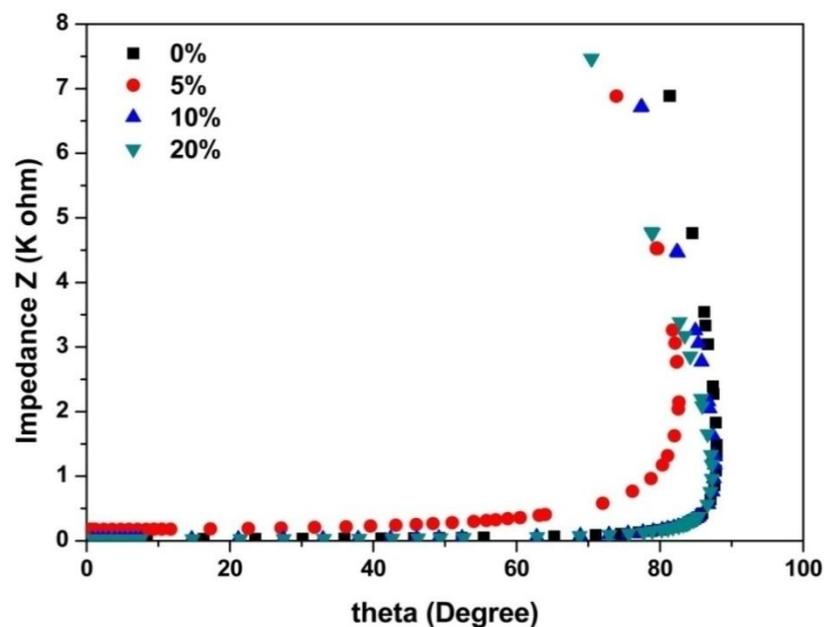


Figure 5. 15: Évolution de l'impédance de  $Fe_{60-x}Co_x(Al_2O_3)_{40}$  en fonction de déphasage.

La figure 5.16 montre l'évolution de l'impédance de  $Fe_{60-x}Co_x(Al_2O_3)_{40}$  en fonction de la fréquence. On remarque que l'impédance est plus élevée pour les échantillons les plus riches en cobalt à cause de la formation de la solution solide FeCo. L'ajout du Co au mélange de poudre  $Fe_{60-x}Co_x(Al_2O_3)_{40}$  provoque une diminution de la taille des grains (figure 4.10). Cette diminution de la taille des grains augmente l'impédance [94].

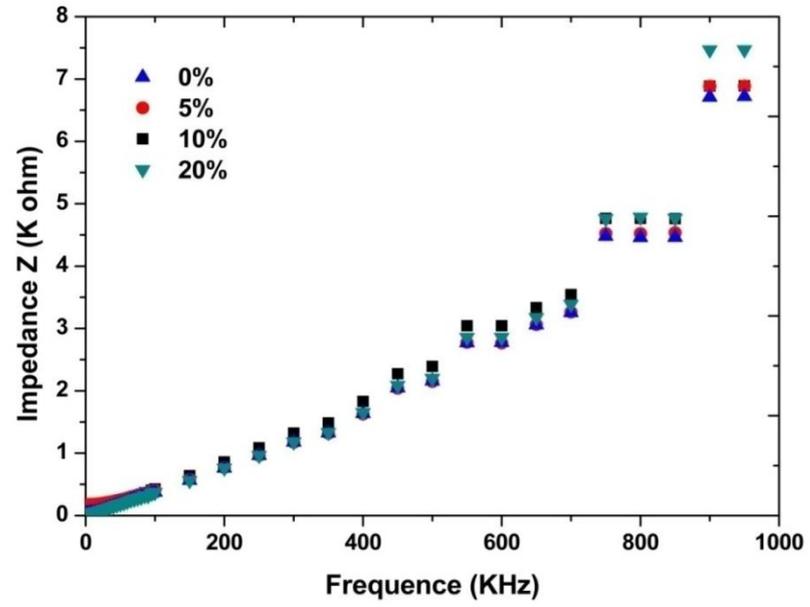


Figure 5. 16: Évolution de l'impédance de  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en fonction de la fréquence.

## CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons réussi à élaborer par broyage mécanique des poudres nanostructurées de type  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  et  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ . Le processus d'élaboration de ces poudres a nécessité de nombreuses précautions (vitesse de broyage, le rapport masse bille et la contamination). L'ajout des particules  $\text{Al}_2\text{O}_3$  empêchent l'agglomération et la croissance des particules Fe-Co au cours de broyage. L'effet de l'affinement de la taille des cristallites améliore les propriétés magnétiques et structurales des matériaux. La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX) de ces poudres, nous a permis de suivre leurs morphologies et leurs état structural (taille des cristallites, microdéformation, paramètres de mailles, ...etc). Le contrôle non destructif, par VSM nous a permis de déterminer les propriétés magnétiques. Ces propriétés, fournissent des informations sur l'état structural des échantillons contrôlés et qui sont confirmés par les méthodes classiques (MEB et DRX). En outre, l'analyse de  $H_c$ ,  $M_r$ , et  $M_s$  obtenus à partir des cycles d'hystérésis, nous a renseigné sur l'aspect magnétique des structures obtenues après broyage. L'augmentation de  $H_c$  de la poudre  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  durant le broyage, est due à la diminution de la taille des cristallites et par conséquent l'augmentation de contraintes internes, la présence de différents types de défauts (dislocations, inclusions) et la forme non sphérique des particules, les irrégularités de surface et les interactions entre particules. Par contre la diminution du moment de saturation ( $M_s$ ) est liée à la présence des atomes non-magnétiques composants l'alumine à proximité de ceux du Fer, mais aussi au nombre de particules et au transfert de charge (hybridation) entre les atomes de Fe et ceux de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De plus, l'ajout de Cobalt dans l'alliage  $\text{Fe}_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  augmente la coercivité ( $H_c$ ) du système grâce au caractère magnétique de ce dernier qui forme avec le fer, une solution solide FeCo. Ainsi, le moment de saturation  $M_s$  est très sensible à la teneur en Co, il atteint une valeur maximale pour un taux de Co ~10% wt, puis diminue pour des concentrations supérieures.

Le contrôle non destructif, par courants de Foucault nous a permis de déterminer les propriétés électromagnétiques des deux systèmes. Nous avons obtenus des trajectoires différentes dans les diagrammes d'impédance en fonction du temps de broyage du système Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la partie imaginaire  $L/L_0$  est toujours supérieure à 1, indiquant ainsi que le matériau garde ses propriétés magnétiques. Par contre, l'ajout de cobalt améliore les propriétés électromagnétiques du système Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De plus, la partie imaginaire  $L/L_0$

reste supérieure à celle du système précédant. Nous avons également constaté que le comportement électromagnétique par l'analyse de l'impédance se rapproche de celui obtenu par le cycle d'hystérésis.

En perspectives, nous espérons modifier les paramètres d'élaboration du système  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en faisant varier ces conditions (la vitesse et le rapport massique bille/poudre, la composition de l'alliage, ...) et approfondir l'étude concernant l'aspect contrainte dans la formation de la structure. Nous espérons aussi approfondir l'étude de l'alliage  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$  en utilisant d'autres techniques telles que la Microscopie Électronique à Transmission (MET), Spectrométrie photo électronique X (XPS) afin de mieux comprendre son mécanisme de formation. D'autre part, nous allons utiliser la spectrométrie Mössbauer pour mettre en évidence, quantifier et caractériser structurellement à l'échelle atomique des environnements à caractère désordonné qui vont influencer le comportement magnétique macroscopique du mélange de poudres. Cette caractérisation sera suivie par l'étude de l'influence de la température sur les propriétés magnétiques. Une étude par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettra de suivre les transformations des phases en fonction de la température pouvant avoir lieu durant l'élaboration de l'alliage  $\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$ .

## APPENDICE A

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$\sigma$ :	Contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau.
$\sigma_0$ :	Contrainte initiale.
K:	Constantes dépendant du matériau.
D:	Taille moyenne des grains.
$\Omega$ :	Vitesse du plateau et des jarres.
CC:	Cubique centrée.
CFC:	Cubique a face centrée.
hc:	Hexagonal compacte.
ODS :	Renforcement par dispersion d'oxyde.
CMC :	Composite à matrice céramique.
CMM :	Composite à matrice métallique.
$Al_2O_3$ :	Alumine.
SiC :	Carbure de silicium.
D.R.X:	Diffraction aux rayons-X.
M.E.B:	Microscope électronique à balayage.
EDS :	Analyse dispersive en énergie.
Vg:	fraction volumique d'atome.
e	L'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain
CVD:	Dépôt chimique en phase vapeur.
a:	Paramètre de la maille.
c:	Paramètre de la maille.
FWHM :	Largeur à mi-hauteur.
$\lambda_x$ :	La longueur d'onde des rayons-X
$d_{hkl}$ :	La distance inter réticulaire d'une famille de plan.
$d_0$ :	La distance inter réticulaire.
$\theta$ :	L'angle d'incidence.
$\Delta 2\theta$ :	La variation de position du pic.
$\Delta 2\theta_0$	La variation de position du pic de référence.
$\epsilon_x$ :	La déformation de la maille.
M.A:	Mécanosynthèse (Mechanical alloying).
$\Omega_1$ :	vitesse angulaire du jarre.
$\Omega_2$ :	vitesse angulaire du plateau.
Fr :	Force centrifuge due à la rotation du plateau.
Fp :	Force centrifuge due à la rotation du bol.
R.M.B:	Rapport masse billes sur masses poudres.
bottom-up:	Ascendante.
top-down:	Descendante.
M:	L'aimantation magnétique.
H:	Le champ d'excitation magnétique.
$W_{mt}$ :	Énergie magnétostrictive.
$\chi$ :	La susceptibilité magnétique.

$\chi_r$	La susceptibilité magnétique relative.
$\mu_0$	La perméabilité à vide.
$\mu_r$	La perméabilité relative.
$\mu_i$	perméabilité initiale.
$\rho$	La résistivité.
$H_c$	Champ coercitif.
$H_d$	Champ démagnétisant.
$M_r$	Aimantation rémanente.
$M_s$	Moment de saturation.
$H_m$	Le champ correspondant au maximum du pic.
$H_s$	Le champ de saturation.
$N$	Nombre d'atome.
$CF$	Courant de Foucault.
$I$	L'intensité des courants de Foucault.
$\delta$	La profondeur de pénétration standard.
$j_0$	Densité du courant de surface.
$j_x$	Densité du courant à profondeur $x$ .
$\omega$	La pulsation.
$\beta$	Le Déphasage des courants de Foucault.
$Z$	L'impédance.
$R$	La partie active de l'impédance.
$L$	La partie réactive de l'impédance.
$\lambda_s$	Amplitude du pic.
$H_\sigma$	Coefficient de magnétostriction à saturation.
$A_x$	Le champ fictif.
$E$	L'allongement rémanent.
$T_c$	Température de Curie.
$T_N$	Température de Néel.
$Z$	Impédance.
$f$	Fréquence.
$i$	Courant.
$v$	Tension.
$\epsilon$	Permittivité du milieu.
$\epsilon_r$	Permittivité relative.
$\varphi$	Déphasage
$\lambda_0$	Longueur d'onde dans l'air

## APPENDICE B

Les courbes de Slater-Pauling :

La relation entre le moment magnétique et la composition (dans les systèmes binaires) est couramment illustrée par la célèbre courbe de Slater-Pauling (figure 1).

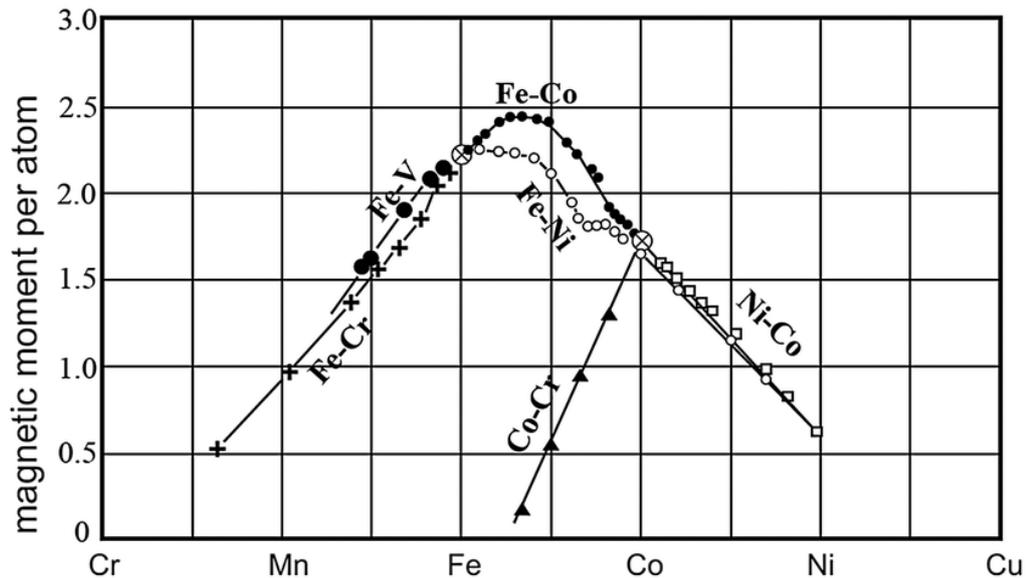


Figure 1 : La courbe de Slater-Pauling de système binaire [97].

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 (un sous-obus).

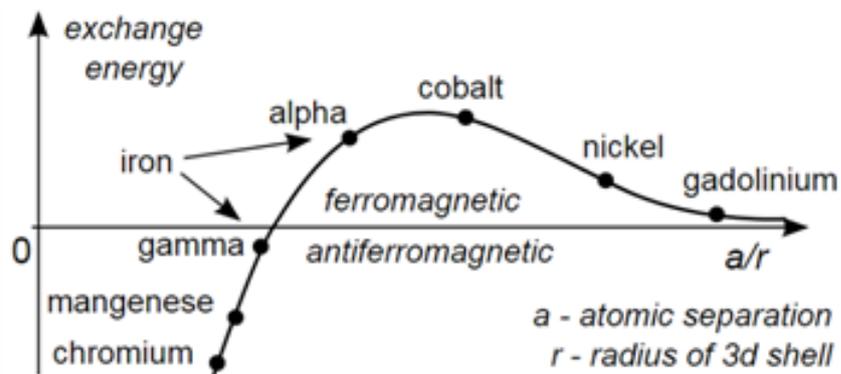
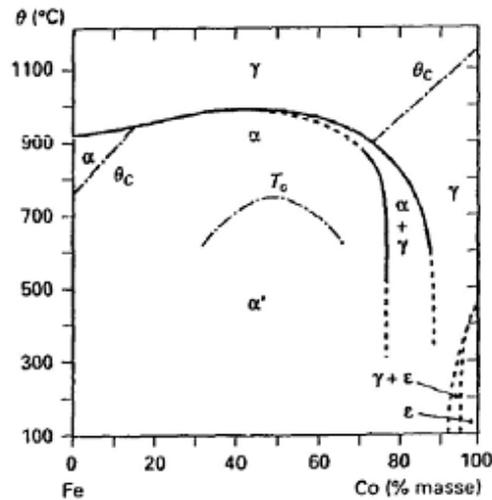


Figure 2 : l'énergie d'échange entre différents éléments [98].

## APPENDICE C

### SYSTÈME Fe-Co

Le Fe et le Co forment une solution solide de substitution étendue,  $\alpha$  ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ ) dans le domaine ( $0 \leq x \leq 75$ ) % de Co à la température 730 °C, le diagramme Fe-Co (figure 1) présente une transformation ordre désordre ou la phase  $\alpha'$  de structure cubique centrée est formée sur une grande plage de concentration.



$\alpha'$  : Structure cubique centrée ordonnée  
 $\epsilon$  : Structure hexagonale compacte  
 $\gamma$  : Structure cubique à faces centrées  
 $T_c$  : Température critique de la transformation ordre-désordre  
 $\theta_c$  : Température de curie

Figure 1: diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique du système Fe-Co [99]

Le système Fe-Co de structure cc est ferromagnétique. La température de Curie (passage ferromagnétique-paramagnétique) varie avec la concentration comme le montre le diagramme de phase (figure 1). La figure 2 présente la variation du moment magnétique moyen du système  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  et du moment magnétique du fer et du cobalt dans  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  en fonction de la concentration de cobalt.

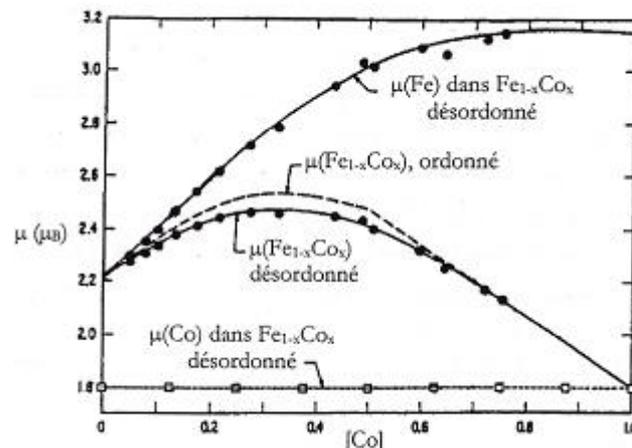


Figure 2 : Variation du moment magnétique moyen du système  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ , du fer et du Co dans  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  en fonction de la concentration de cobalt [100].

La transformation ordre-désordre dans le voisinage de la composition  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  rend le métal fragile et ses alliages très difficile à transformer à froid. Pour une température comprise entre 900 et 1000 °C, les alliages  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  dont la concentration en Co  $\leq 80\%$  subissent une transformation de type  $\alpha \rightarrow \gamma$

## REFERENCE

1. Grafoute M. "Étude Des Propriétés Structurales et Modélisations de poudres Nanostructurées de Fer obtenues par broyage mécanique", thèse De doctorat, Université Du Maine , (2004).
2. Kelkar, G.P. et Carim A.H, "Phase Equilibria in the Ti-Al-O System at 945°C and Analysis of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reactions", J Am Ceram Soc., Vol.78, No. 3, (Mar.1995), Pp. 572-576.
3. Fan, R., Liu, B., Zhang, J., Bi, J-Q. and Yin, Y-S., "Kinetic evaluation of combustion synthesis  $3\text{TiO}_2 + 7\text{Al} \rightarrow 3\text{TiAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$  using non-isothermal DSC method", Mater Chem Phys., Vol.91, No.1, (May 2005), Pp. 140-145.
4. Lee, Y-I., Lee, J-T. and Choa, Y-H., "Effects of Fe-Ni alloy nanoparticles on the mechanical properties and microstructures of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-Ni nanocomposites prepared by rapid sintering", Ceram. Int., Vol.38, No. 5, (Jul. 2012), Pp. 4305-4312.
5. Marrow, T.J., Briggs G.A.D. and Roberts S.G., " In-situ scanning acoustic microscopy of crack bridging in alumina", J. Eur. Ceram. Soc., Vol.14, No. 2, (Jan. 1994), Pp. 111-116.
6. Fahrenholtz, W.G., Ellerby, D.T. and Loehman R.E., " Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni Composites with High Strength and Fracture Toughness". J. Am. Ceram. Soc. , Vol.83, No.5, (Dec. 2004), Pp. 1279-1280.
7. Konopka, K. et Oziębło, A., "Microstructure and the fracture toughness of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe composites", Mater. Charact., Vol.46, No. (2-3), (Feb. 2001), Pp. 125-129.
8. Paesano, A., Matsuda, C.K, da Cunha, J.B.M. et al., " Synthesis and characterization of Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites", J. Magn. Mater., Vol.264, No. (2-3), (Aug. 2003), Pp. 264-274.
9. Menéndez, E., Sort, J., Langlais, V., Zhilyaev, A., Muñoz, J.S., Suriñacha, S. Nogués and Baró J.M.D., "Cold compaction of metal-ceramic (ferromagnetic-antiferromagnetic) composites using high pressure torsion", J. Alloys Compd., Vol.434-435, (May 2007), Pp. 505-508.
10. Zawraha, M.F., Essawy, R.A., Zayed, H.A. et al. "Mechanical alloying, sintering and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 wt%-Cu nanocomposite." Ceram. Int., Vol.40, No. 1, (Jan 2014), Pp. 31-38.
11. Fenga, Q., Li, T., Teng, H. et al., "Investigation on the corrosion and oxidation resistance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite coatings prepared by sediment co-deposition", Surf. Coatings Technol., Vol. 202, No. 17, (May 2008), Pp. 4137-4144.
12. Isobe, T., Daimon, K., Sato, T. et al., "Spark plasma sintering technique for reaction sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni nanocomposite and its mechanical properties", Ceram Int., Vol. 34, No. 1, (Jan. 2008), Pp. 213-217.
13. Saboor Bagherzadeh, E., Dopita, M., Mütze, T. and Peuker, U.A., "Morphological and structural studies on Al reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via mechanical alloying". Adv. Powder Technol., Vol. 26, No. 2, (Mar. 2015), Pp. 487-493.
14. Liu, J., Suryanarayana, C., Ghosh, D., Subhash, G. and An, L., "Synthesis of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites by mechanical alloying", J. Alloys Compd., Vol. 563, (Jun. 2013), Pp. 165-170.
15. Cótica, L.F., Paesano, A., Zanatta, S.C., Medeiros, S.N. and da Cunha, J.B.M., "High-energy ball-milled (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, A study on the milling time

- effects”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 413, No. 1–2, (Mar. 2006), Pp. 265–272,
16. Forouzanmehr, N., Karimzadeh, F. and Enayati, M.H., “Synthesis and characterization of TiAl/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by mechanical alloying”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 478, No. 1–2, ( Jun. 2009), Pp. 257–259.
  17. Anvari, S.Z., Karimzadeh, F. and Enayati, M.H., “Synthesis and characterization of NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powder by mechanical alloying”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 477, No. 1–2, (May 2009), Pp. 178–181.
  18. Safari, J., Akbari, G.H., Shahbazkhan, A. and Delshad Chermahini M., “Microstructural and mechanical properties of Al–Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared by mechanical alloying”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 509, No. 39, (Sep. 2011), Pp. 9419–9424,
  19. Wagih, A., “Mechanical properties of Al–Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powder produced by mechanical alloying”, *Adv Powder Technol.*, Vol. 26, No. 1, (Jan. 2015), Pp. 253–258.
  20. Abdellaoui M, et Gaffet E., “The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill, Mathematical treatment”, *Acta Metall Mater.*, Vol. 43, No. 3, (Mar. 1995), Pp. 1087–1098.
  21. Ammouchi, N., ‘Etude morphologique, microstructurale et magnétique d’un alliage nanostructuré Fe 65 Si 20 Cr 15’ thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda, (2015).
  22. Brüning, R., Samwer, K., Kuhrt, C. and Schultz, L., “The mixing of iron and cobalt during mechanical alloying”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, No. 7, (Oct. 1992), Pp. 2978–2983.
  23. Gaffet, E. et Harmelin M., “Crystal to non Equilibrium Phase Transition Induced by Ball-Milling In Silicon and the Immiscible Si (Sn, Zn) Systems”, *Le J. Phys. Colloq.*, Vol. 51, No. C4, (Jul. 1990), Pp. C4-139-C4-150.
  24. Suryanarayana, C., “Mechanical alloying and milling”, *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 46, No. 1, (2001), Pp. 1–184.
  25. Fecht, H-J., “ Nanostructure formation by mechanical attrition”, *Nanostructured Mater.*, Vol. 6, No. 1–4, (Jan. 1995), Pp. 33–42.
  26. Siegel, R.W., “Nanostructured materials -mind over matter-“, *Nanostructured Mater.*, Vol. 4, No. 1, (Jan. 1994), Pp. 121–138.
  27. Siegel, R.W., “Nanostructured materials -mind over matter-“, *Nanostructured Mater.*, Vol. 3, No. 1–6, (Jan. 1993), Pp. 1–18.
  28. Chang Leroy, L. and Giessen, B.C., “Synthetic Modulated Structures”, *Materials Science and Technology Series Academic Press*, Vol.13, No.3, (Mar.1985), Pp. 48-51
  29. Gleiter, H., “Nanocrystalline materials”, *Prog. Mater Sci.*, Vol. 33, No. 4, (1989), Pp.223-315.
  30. Abdellaoui, M. et Gaffet, E., “Transitions de phases sous chocs mecaniques, mecanosynthese du systeme magnetique Fe – Si”, université Pierre et Marie Curie (Paris 6).Thèse de doctoat, (1994).
  31. Hadaoui, A., ‘Effets de taille et de concentration sur les propriétés thermiques et rhéologiques des nanofluides’, thèse de doctorat,(2010)
  32. Gleiter, H., “Nanostructured materials, basic concepts and microstructure”, *Acta Mater.*, Vol. 48, No. 1, (2000), Pp.1-29.
  33. Champion, Y. et Bigot, J., “Synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders”, *Nanostructured Mater.*, Vol. 10, No. 7 , (Jan 1998), Pp.1097-1110.
  34. Tjong, S.C. et Chen, H., “Nanocrystalline materials and coatings”, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, Vol. 45, No. 1, (2004), Pp 1-88.

35. Gaffet, E. et Le Caër, G., "Mechanical Processing for Nanomaterials", Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, Vol. 5, (2004), Pp.91-129.
36. Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J.-C., Charlot, F., Gras, C., Le Caër, G., Guichard J-L., Delcroix, P., Mocellin, A. and Tillement, O., "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis", *J. Mater. Chem.*, Vol. 9, No. 1, (1999), Pp. 305-314.
37. Begin-Colin, S., Wolf, F. and Le Caër, G., "Mécanosynthèse d'oxydes nanocristallins", *J. Phys. III*, Vol. 7, No. 3, (Mar.1997), Pp.473-482.
38. Alleg, S., Souilah, S. and Suñol, J.J. "Thermal Stability of the Nanostructured Powder Mixtures Prepared by Mechanical Alloying", Application of Calorimetry in a Wide Context- Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, Chapter 2, Intech Editors, (Jan 2013).
39. Cherdyntsev, V. V., Kaloshkin, S.D., " On the kinetics of phase and structural transformations upon mechanical alloying", *Phys Met Metallogr*, Vol. 109, No. 5, (May 2010), Pp.492-504.
40. Koch, C.C., "Whittenberger, J.D., " Mechanical milling/alloying of intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 4, No. 5, (1996), Pp. 339-355.
41. Moravej, M., Bailon-Poujol, I., Labrecque, C. and Khole, P. "Characterization of Iron Powder Mixes Prepared with a Compressible Iron Powder" PM16 international conference on powder metallurgy for automotive and engineering industries in pune, India (2016).
42. Kwon, Y.-S., Gerasimov, K, Yoon, S.-K., "B all temperatures during mechanical alloying in planetary mills", *J. Alloys Compd.*, Vol. 346, (2002), Pp. 276-281.
43. Takacs, L. et McHenry, J.S., "Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, No. 16, (August 2006), Pp 5246–5249
44. Gaffet, E., "Mechanical alloying", *Synthesis (Stuttg)*, Vol.19, (1995),Pp.27 .
45. Michel, D., Gaffet, E. and Berthet, P. "Structure of nanosized refractory oxide powders", *Nanostructured Mater.*, Vol. 6, No. 5–8, (Jan. 1995), Pp. 667-670.
46. Sherif El-Eskandarany, M., "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, William andrew publishing Norwich, New York, U.S.A. (2001).
47. Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev, V., "The science and technology of mechanical alloying", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 304, (2001), Pp. 151-158.
48. Barry, D.,Morin,S. and Naegelin, V. , "Composite À Matrice Métallique et Céramique", Rapport de projet à l'école de technologie supérieure Québec, (2014).
49. Flake Campbell, Jr, "Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials", Elsevier Science, (Aug .2006).
50. Peng, Y., Nie, J., Zhang, W., Ma, Ji., Bao, C. and Cao, Y., "Effect of the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the magnetic properties of Fe soft magnetic composites", *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.399, (2016), Pp. 88-93.
51. Guduru, R.K., Scattergood, R.O., Koch, C.C., Murty KL, Guruswamy, S. and McCarter, M.K., "Mechanical properties of nanocrystalline Fe–Pb and Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Scr Mater.*, Vol.54, No. 11, (2006), Pp. 1879-1883.
52. Fathy, A., Wagih, A., El-Hamid, M.A., Hassan, A.A., "The effect of Mg add on morphology and mechanical properties of Al–xMg/10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite produced by mechanical alloying", *Adv Powder Technol.*, Vol.25, No. 4, (2014), Pp. 1345-1350.
53. McHenry, M.E.et Laughlin, D.E., "Nano-scale materials development for future

- magnetic applications”, *Acta Mater.*, Vol.48, No.1, (2000), Pp. 223-238.
54. Jiles, D., “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials”, 3rd Edition, CRC Press, (Sep.2015).
  55. Gourdon, C, Jeudy, V., Cēbers, A., Dourlat, A., Khazen, K. and Lemaître, A., “Unusual domain-wall motion in ferromagnetic semiconductor films with tetragonal anisotropy”, *Phys. Rev. B*, Vol. 80, No. 16, (Oct.2009), Pp. 161202.
  56. Becker, R. et Becker La, R., ‘‘La dynamique de la paroi de Bloch et la perméabilité en haute fréquence’’, *J. Phys. Radium.*, Vol. 12, No. 3, (1951), Pp. 332-338.
  57. Fenineche, N-E., ‘‘Etude des relations entre la microstructure et les propriétés magnétiques des dépôts électrolytiques. Cas des alliages cobalt-nickel’’, thèse de doctorat, Compiègne, (1990).
  58. Kittel, C., “Physique de L’état Solide”, Paris Dunod cop., (1983).
  59. Degauque, J., Astie, B., Porteseil, J.L. and Vergne, R., “Influence of the grain size on the magnetic and magnetomechanical properties of high-purity iron”, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 26, No. 1, (1982), Pp. 261-263.
  60. Augustyniak, B. et Degauque, J., “New approach to hysteresis process investigation using mechanical and magnetic Barkhausen effects”, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.140, (1995), Pp. 1837-1838.
  61. Nicolas Salles, Étude des différents polymorphes de l’alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d’oxydation de l’aluminium. Thèse de doctorat, université de Bourgogne France, (2014).
  62. Piconi, C. et Maccauro, G., “Zirconia as a ceramic biomaterial”, *Biomaterials*, Vol.20, (1999), Pp. 1-25.
  63. Gaffet, E. et Le Caër, G., ‘‘Mechanical Milling’’, (2008), Pp. 455-471.
  64. Arai, K. I., Ohoka, Y., Ishiyama, K. and Kang, H.W., ‘‘Magnetic properties of alumite magnetic films’’, *Le J. Phys. Colloq.*, Vol. 49, No. C8, (Dec.1988), Pp. C8-1977-C8-1978.
  65. Valentino, M., Pepe, G., Ruosi, A. and Peluso, G., “Eddy-current nondestructive measurements with different HTS-SQUID spatial orientations”, *Le J. Phys. IV.*, Vol. 8, No. PR3, (Jun. 1998), Pp. Pr3-249-Pr3-252.
  66. Xiaodong DENG, Nondestructive evaluation of thermal sprayed coating by Acoustic Microscopy and Eddy Current Testing, Thèse de doctorat, École doctorale matériaux de Lyon, (Mars 2014).
  67. Forster, F., Developments in magnetography of tubes and tube welds, *Nondestructive Testing*, Vol.8 (1975), Pp 304.
  68. Bouillault, F. et Razek, A., ‘‘Courants de Foucault dans les pièces polaires d’une machine synchrone’’, *Rev. Phys. Appliquée*, Vol. 21, No. 2, (1986), Pp. 181-185.
  69. Van der Klink, J.J. et Brom, H.B., “NMR in metals, metal particles and metal cluster compounds”, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, Vol. 36, (2000), Pp. 89–201.
  70. Rehani, B.R., Joshi, P.B., Lad, K.N., and Pratap, A., " 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.
  71. Yoshimura, M., Oh, S-T., Sando, M. and Niihara, K., “Crystallization and microstructural characterization of ZrO<sub>2</sub> (3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nano-sized powders with various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 290, No. 1, (1999), Pp. 284-289.
  72. Leonard, R.T. et Koch, C.C., “X-ray intensity decrease from absorption effects in mechanically milled systems”, *Scr. Mater.*, Vol. 36, No.1 , (Jan.1997), Pp. 41-46.
  73. Gravereau, P., « La diffraction des rayons X par les poudres », (Université Bordeaux 1 F, ed.). Université Bordeaux 1, France, (2012).
  74. Wagih, A., “Synthesis of Nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reinforced Al Nanocomposites by

- High-Energy Mechanical Alloying, " Microstructural Evolution and Mechanical Properties", *Trans. Indian Inst. Met.*, Vol. 69, No. 4, (May 2016), Pp. 851-857.
75. Suryanarayana, C. et Grant Norton, M., " Determination of Crystallite Size and Lattice strain, " *X-Ray Diffraction a practical approach*", chapter 9, (1998), pp 207-221
  76. Klug, H. P. et Alexander, L.E., "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley & Sons, (1974).  
Strain. In, *X-Ray Diffraction*" Boston, MA, Springer US, (1998), Pp. 207-221.
  77. Lacroix, L-M., Frey Huls, N., Ho, D., Sun, X., Cheng K. and Sun, S., "Stable Single-Crystalline Body Centered Cubic Fe Nanoparticles", *Nano Lett.*, Vol. 11, No. 4, (Apr.2011), Pp. 1641-1645.
  78. Friedman, L.H. et Chrzan, D.C., "Scaling Theory of the Hall-Petch Relation for Multilayers", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 81, No. 13, (Sep. 1998), Pp. 2715-2718.
  79. Zhao, L., Zwick, J. and Lugscheider E., "The influence of milling parameters on the properties of the milled powders and the resultant coatings", *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 168, No. 2–3, (May 2003), Pp. 179-185.
  80. Younes, A., Bacha, N-E., Zergoug, M. and Dilmi N., "Structural and Magnetic Properties of Fe–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Powder Produced by Mechanical Alloying", *Powder Metall. Met. Ceram.*, Vol. 56, No. 3–4, (Jul. 2017), Pp. 148-157.
  81. Intrater, J. et Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", *Mater Manuf Process.*, Vol. 22, No. 6, (Jun.2007), Pp. 790-791.
  82. Giselher, H., "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets", *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 26, No. 5, (1990), Pp. 1397-1402.
  83. Wua,L.Z., Dinga,J., Jianga,H.B., Chenb,L.F., Ongc,C.K., "Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.285 (2005), Pp 233 – 239.
  84. Younes, A., Bacha, N. E., Zergoug, M., Gousmine, M., Dehdouh, H., and Bouamer, A., "Effect of grain size of nano composite on raman and magnetic proprieties", *Lecture Notes in Mechanical Engineering*, (2017), Pp 425-433.
  85. LI Hai-bo, XU Shi-chong, LIU Mei, FENG Ming and YIN Ji-zhe, "Structure and Magnetic Properties of FeCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites", *Chem. Res. Chinese Universities*, Vol.26, No.3, ( 2010), Pp 344—347.
  86. Mougine A., "structure en domaines et renversement d'aimantation: déformations, couplages, champ magnétique et courant électrique comme leviers d'action", thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11 (Sept. 2011).
  87. McHenry, M.E., Willard, M.A., Laughlin, D.E., "Amorphous and nanocrystalline materials", *Prog. Mater. Sci.* 44 (1999) 291–433.
  88. Shokrollahi ,H., Janghorban, K., "Soft magnetic composite materials (SMCs)", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 189, (2007),Pp 1–12.
  89. Djouada, I., "Étude de propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition", Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (Nov.2012).
  90. Shang, R., Zhang, Y., Yan, L., Xia, H., Liu, Q. and Wang, J., "Static magnetic and microwave absorption properties of FeCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites synthesized by high-energy ball milling method", *Journal Physics D: Appl. Phys.* Vol.47, No.065001, (2014), Pp 1-6.
  91. Sourmail, T., "Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties", *Progress in Materials Science*, Vol. 50, No.7, (Sept. 2005), Pp 850.

92. Zergoug, M., Lebaili, S., Boudjellal, H. and Benchaala, A., "Relation between mechanical microhardness and impedance variations in eddy current testing", *NDT&E International*, Vol. 37, (2004), Pp 65–72.
93. Younes, A., Bacha, N., Zergoug, M. and Oubouchou, H., "Eddy Current Characterization of Nanomaterials", *Sciences & Technologie A*, N°41, (Juin 2015), Pp 103-106
94. Haddad, A., Zergoug, M., Bergheu, S. and Azzaz, M., "Eddy current and microwave characterization of  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$  nanocrystalline alloy synthesized by mechanical alloying Process", *The 10th International Conference of the Slovenian Society for Non-Destructive Testing*, (sept.2009), Ljubljana, Slovenia, Pp. 531-537
95. Javier García-Martín, Jaime Gómez-Gil and Ernesto Vázquez-Sánchez, "Non-Destructive Techniques Based on Eddy Current Testing", *Sensors*, Vol. 11, No 3, (2011), Pp 2525-2565.
96. Haddad, A., Zergoug, M., Azzaz, M., Tafat, A., Bergheul, S., "Monitoring of metal powder by eddy current", *Int. J. Microstructure and Materials Properties*, Vol. 5, No. 1, (2010), Pp, 3-14.
97. Dupuis, V., Khadra, G., Hillion, A., Tamion, A., Tuailon-Combes, J., Bardotti, L. and Tournus, F., "Intrinsic magnetic properties of bimetallic nanoparticles elaborated by cluster beam deposition", *Physical chemistry chemical physics*, Vol. 42, (2015), Pp. 5.
98. Soshin Chikazumi, "Physics of ferromagnetism", Oxford University Press, New York, (1997), Pp. 125.
99. Villars P. and Calvert L.D, "Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic Phases", American Society for metals, V. 2, pages 851-854, (1990),
100. Collins, M. F. and Forsyth, J. B., "The magnetic moment distribution in some transition metal alloys". *Phil. Mag.* v8, pages 401-410, 1963.