

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie Mécanique

**ELABORATION ET CARACTERISATION MAGNETIQUE DE
MATERIAUX NANOSTRUCTURES A BASE DE FER**

par

KEZRANE Mohamed

Devant le jury composé de : :

M. HADJI	Professeur, U. de Blida	Président
T. SAHRAOUI	Professeur, U. de Blida	Rapporteur
A. GUITTOUM	Maître de Recherche A, HDR, CRNA	Co-Rapporteur
A. LAYADI	Professeur, U. de Sétif	Examineur
A. KELLOU	Professeur, U.S.T.H.B	Examineur
S. BERGHEUL	Professeur, U. de Blida	Examineur

Blida, 2013

RESUME

Des poudres d'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ nanostructurées ont été préparées par moyen de mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire haute énergie. La formation de la solution solide ainsi que l'évolution des propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques en fonction du temps de broyage allant jusqu'à 48 h a été suivie aux moyen des techniques de caractérisation : Diffraction des rayons X (DRX), Dispersion d'énergie (EQX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie Mössbauer (SM) et Mesures magnétiques par hystérésismètre. La formation de la solution solide -Fe(Al) à commencé après 4 h de broyage et nous avons noté aussi que la formation complète de l'alliage est obtenus après 27 h. Les résultats de la DRX ont aussi indiqué que lorsque le temp de broyage augmente, le paramètre de maille augmente et aussi le taux de microdéformations alors que la taille moyenne des grains elle diminue. Les examens de micrographes MEB ont montré que durant les premiers stades de broyage la taille moyenne des particules augmente ensuite elle diminue jusqu'à équilibre entre les deux phénomènes de soudage et fracture. Les résultats de spectroscopie Mössbauer ont permis de mettre en évidence la formation de phase -Fe(Al) désordonnée ferromagnétique caractéristique de notre alliage en présence d'une phase paramagnétique riche en Al mais disparaît complètement après 27 h de broyage. L'aimantation à saturation et le champ coercitif ont été déterminés à partir des cycles d'hystérésis, il a été déterminé que M_s diminue ensuite augmente alors que H_c augmente ensuite diminue avec le temp de broyage.

L'étude de la substitution du composé ($\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$) par le Si pour les concentration (5, 10, 15 et 20) a révélé la formation de la solution solide -Fe(Al, Si) pour l'ensemble des concentrations en Si. Il a été observé que l'ajout du Si fait durcir d'avantage l'alliage qui devient plus fragile. Avec ce comportement plus fragile qui augmente avec la teneur de Si, nous avons constaté que la fracture lors du processus de broyage est prédominante. Les expériences de SM et les mesures magnétiques ont affirmé que le comportement ferromagnétique diminue avec l'augmentation de la proportion de Si dans l'alliage.

ABSTRACT

$\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ alloy powders were prepared by mechanical alloying using a planetary high energy ball mill. The formation of the solid solution and the evolution of structural, microstructural hyperfine and magnetic properties as a function of milling time up to 48 h was followed by the characterization techniques: X-ray diffraction (XRD), Dispersion energy (EDX), Scanning electron microscopy (SEM), Mössbauer spectroscopy (MS) and magnetic measurement. The formation of the solid solution $\gamma\text{-Fe(Al)}$ started after 4 h of milling and we also noted that the complete formation of the alloy is obtained after 27 h. XRD results also indicated that when the milling time increases, the lattice parameter and microstrain increases, while the average grain size decreases. SEM micrographs examinations showed that during the early stages of milling the average particle size increases and then it decreases until equilibrium between the two phenomena cold-welding and fracture. The results of Mössbauer spectroscopy allowed to identify the formation of the ferromagnetic disordered $\gamma\text{-Fe(Al)}$ phase characteristic of our alloy in the presence of a paramagnetic phase rich in Al but disappears completely after 27 h of milling. The saturation magnetization and the coercive field were determined from the hysteresis loops, it was determined that M_s decreases then increases as H_c increases then decreases with temperature grinding.

Study of the substitution of ($\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$) by Si within the range of concentrations (5, 10, 15 and 20) showed the formation of the $\gamma\text{-Fe(Al,Si)}$ solid solution for all of this concentrations. It was observed that the addition of Si increases the hardness of the alloy and therefore it becomes more fragile. With this weaker behavior, we found that the fracture during the milling process is predominant. SM experiments and magnetic measurements indicated that the ferromagnetic behavior decreases with increase the proportion of Si in the alloy.

DRX : Fe₇₀Al₃₀
4 . SM MEB
27 α-Fe(Al)
α-Fe(Al) SM DRX
27 27 MEB
27 VSN a
Hc
SM Si : Fe₇₀Al₃₀
a Si
Si

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier Allah, le tout puissant, de m'avoir donné autant de patience, courage et force pour réaliser ce travail. Dieu Merci.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectroscopie Mössbauer de la division des techniques nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Abdelhamid MELLAH, directeur général du CRNA, pour m'avoir facilité l'accès au centre durant toute la période de mon travail de thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur Mohamed BELAMRI, directeur de la division des techniques nucléaires au CRNA de m'avoir accueilli dans sa division et pour m'avoir donné les moyens matériels nécessaires au bon déroulement de cette thèse. J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des chercheurs et personnel de la division des techniques nucléaires pour leur sympathie et encouragements. Je cite, en particulier Monsieur le Dr. Lakhdar GUERBOUS.

J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à mes directeurs de thèse, Monsieur Tahar SAHRAOUI, Professeur à l'université de Blida, et Monsieur Abderrahim GUITTOUM, Maître de recherche A, HDR au CRNA, pour la confiance qu'il m'ont accordée, leur soutien constant, leurs précieux conseils et leur disponibilité tout au long de cette recherche.

Je remercie Monsieur Mohamed HADJI, professeur à l'université de Blida d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger le travail qu'il présente en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Comme je tiens à exprimer mes remerciements à : Monsieur Abdelhamid LAYADI, professeur à l'université de Sétif, Monsieur Abdelhafid KELLOU, Professeur à l'université de Bab Ezzouar d'Alger et Monsieur Said BERGHEUL, Professeur à l'université de Blida pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail de thèse et donner leur avis d'experts.

Je tiens à remercier également Monsieur Noureddine FENINECHE Professeur et chercheur à l'université de Belfort Montbéliard, France, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche « LERMPS » et d'avoir consacré

de son temps pour la réalisation des expériences d'hystérésimétrie pour les échantillons $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Nassim SOUAMI, chargé de recherche au CRNA, pour les innombrables micrographies et EDX qu'il nous a fait pour ce travail de thèse.

Je souhaite aussi adresser des remerciements à Monsieur Abdelkader BOURZAMI, Professeur à l'université de Sétif, pour avoir consacré une partie de son séjour au LPM de Nancy afin de nous faire les expériences de cycles d'hystérésis pour les échantillons $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$.

Mes vifs remerciements vont également à mes collègues au laboratoire de spectroscopie Mössbauer qui ont contribué à la réussite de ce travail et je cite : M. Hemmous, N. BOUKHERROUB, S. LAMRANI, A. KAIBI, K. AKKOUCHE et A. KERMAD.

Un merci tout particulier à Monsieur A. ABDELLAH EL HADJ, Professeur à l'université de Médéa et directeur du laboratoire « LMP2M » pour son soutien et ses encouragements durant toutes ces années de thèse.

Pour terminer, je remercie toute ma famille, ma mère, ma femme et mes enfants pour le soutien et la patience dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse, un grand merci à vous.

.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	14
CHAPITRE 1. GENERALITES ET ETAT DE L'ART SUR LES ALLIAGES Fe-Al ELABORES PAR MECANOSYNTHESE	17
1.1. Introduction	17
1.2. Les nanomatériaux	17
1.2.1. Définitions et intérêts des nanomatériaux	17
1.2.2. Classification des nanomatériaux	18
1.2.3. Méthodes de synthèse des nanomatériaux	20
1.2.4. Propriétés des nanomatériaux	22
1.3. Le broyage à haute énergie	28
1.3.1. Définition	28
1.3.2. Principe du broyage haute énergie	29
1.3.3. Types de broyeurs	30
1.3.4. Paramètres affectant le processus de mécanosynthèse	33
1.4. Etat de l'art sur le système étudié : Fe-Al	36
1.4.1. Intérêt et applications des alliages Fe-Al	36
1.4.2. Diagramme d'équilibre du système Fe-Al	36
1.4.3. Structure cristalline des phases Fe, FeAl et Fe ₃ Al	39
1.4.4. Transformation de phases et évolution structurale des alliages Fe-Al nanocristallins élaborés par mécanosynthèse	40
1.4.5. Propriétés hyperfines des alliages Fe-Al élaborés par mécanosynthèse..	48
1.4.6. Propriétés magnétiques des alliages Fe-Al élaborés par Mécanosynthèse	50
1.4.7. Comportement magnétique de l'alliage Fe ₇₀ Al ₃₀	52
1.5. Conclusion	53

CHAPITRE 2. TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS : APPAREILLAGES UTILISES	54
2.1. Introduction	54
2.2. Matériel d'élaboration des échantillons de poudre Fe ₇₀ Al ₃₀	54
2.2.1. Le broyeur	54
2.2.2. La boîte à gants	56
2.3. Matériels et techniques de caractérisation des poudres	57
2.3.1. Microscopie électronique à balayage	57
2.3.2. Diffraction des rayons X	62
2.3.3. La spectroscopie Mössbauer	65
2.3.4. Caractérisations magnétiques.	79
2.3.4.1. L'hystérésismètre M2100	79
2.3.4.2. Magnétomètre à échantillon vibrant	80
 CHAPITRE 3. ETUDE DE L'ALLIAGE NANOSTRUCTURE Fe ₇₀ Al ₃₀	 82
3.1. Introduction	82
3.2. Protocol d'élaboration des échantillons de poudres	82
3.3. Etude des propriétés structurales de l'alliage Fe ₇₀ Al ₃₀	84
3.3.1. Evolution de phases	84
3.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage	86
3.3.3. Analyse microstructurale	88
3.4. Etude de la morphologie et analyse par EDX des échantillons de poudres Fe ₇₀ Al ₃₀	96
3.5. Etude des propriétés hyperfines de l'alliage nanostructuré Fe ₇₀ Al ₃₀	101
3.5.1. Acquisition des spectres Mössbauer	101
3.5.2. Etude de la structure hyperfine des poudres nanostructurées Fe ₇₀ Al ₃₀	105
3.6. Etude des propriétés magnétiques de l'alliage nanostructuré Fe ₇₀ Al ₃₀	108
3.7. Conclusion	112

CHAPITRE 4. ETUDE DES PROPRIETES MICROSTRUCTURALE, STRUCTURALE ET MAGNETIQUE DE L'ALLIAGE (Fe ₇₀ Al ₃₀) _{100-x} Si _x ELABORE PAR MECHANOSYNTHESE	115
4.1. Introduction	115
4.2. Etat de l'art sur les alliages Fe-Al-Si	115
4.3. Conditions d'élaboration des alliages (Fe ₇₀ Al ₃₀) _{100-x} Si _x	117
4.4. Caractérisation structurale des alliages (Fe ₇₀ Al ₃₀) _{100-x} Si _x	117
4.4.1. Evolution de la structure cristalline	117
4.4.2. Traitement des diffractogrammes	119
4.4.2.1. Evolution du paramètre de maille	119
4.4.2.2. Evolution de la taille des grains et du taux de microdistorsions en fonction du pourcentage de Si	121
4.5. Morphologie des alliages de poudres (Fe ₇₀ Al ₃₀) _{100-x} Si _x	123
4.6. Etude des propriétés hyperfines des alliages de poudres nanostructurés (Fe ₇₀ Al ₃₀) _{100-x} Si _x	126
4.7. Etude des courbes d'aimantation des poudres nanostructurées (Fe ₇₀ Al ₃₀) _{100-x} Si _x	129
4.8. Conclusion	132
CONCLUSION	134
APPENDICES	
Liste des symboles et des abréviations	137
REFERENCES	139

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Liste des figures

Figure 1.1	Classification des matériaux nanostructurés	17
Figure 1.2	Représentation schématique de l'approche « <i>top-down</i> » et de l'approche « <i>bottom-up</i> »	19
Figure 1.3	Synthèse des matériaux nanostructurés	20
Figure 1.4	Modèle bidimensionnel d'un matériau nanocristallin	21
Figure 1.5	Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour un ensemble d'alliages à base de Fe	25
Figure 1.6	Relation de la perméabilité à l'induction magnétique à saturation pour une variété d'alliages magnétiques soft	27
Figure 1.7	Schéma de principe du broyage à haute énergie: alternance de déformations plastiques, fractures, soudage	28
Figure 1.8	Broyeur à billes type attriteur pour la mécanosynthèse	29
Figure 1.9	Broyeur à billes planétaire	30
Figure 1.10	Broyeur à billes horizontal.	31
Figure 1.11	Broyeur à billes vibratoire	32
Figure 1.12	Paramètres affectant le procédé de mécanosynthèse	33
Figure 1.13	Diagramme de phase du système FeAl	36
Figure 1.14	Schéma du diagramme de phase du système Fe-Al dans la partie 0- 35 % at. Al	37
Figure 1.15	Structures cristallines des alliages Fe-Al	39
Figure 2.1	Photo du vario-broyeur planétaire «Fritsch pulverisette 4 » avec le système informatique de commande	55
Figure 2.2	Photo de la boîte à gants	55
Figure 2.3	Schéma de principe d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDX » (à dispersion d'énergie)	58
Figure 2.4	Configuration des détecteurs des imageries en électrons secondaires et rétrodiffusés	58
Figure 2.5	Photo et schéma de principe du microscope électronique à balayage ESEM XL 30 FEG	61

Figure 2.6	Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau Cristallin	63
Figure 2.7	Photo du diffractomètre « Philips X'Pert PRO »	64
Figure 2.8	Principe de la résonance γ nucléaire	65
Figure 2.9	Décalage de E_R des spectres d'émission et d'absorption vis-à-vis de l'énergie moyenne de transition E_0	67
Figure 2.10	Spectre d'émission et d'absorption des photons γ en présence simultanée de l'effet du recul et de l'effet Dopple	69
Figure 2.11	Déplacement isomérique et spectre Mössbauer correspondant	71
Figure 2.12	Interaction quadripolaire pour le ^{57}Fe et le spectre Mössbauer correspondant	72
Figure 2.13	Interaction magnétique dans le ^{57}Fe et le spectre Mössbauer correspondant	73
Figure 2.14	Schéma descriptif du spectromètre Mössbauer en mode transmission	74
Figure 2.15	Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope instable ^{57}Co vers ^{57}Fe délivrant la raie Mössbauer 14,4 keV.	75
Figure 2.16	Photographie du dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer	76
Figure 2.17	Photo de la chaîne électronique de commande du dispositif de spectroscopie Mössbauer	77
Figure 2.18	Principe de fonctionnement de l'hystérésimètre M2100.	79
Figure 2.19	Schéma descriptif du magnétomètre à échantillon vibrant «VSM »	80
Figure 3.1	Fenêtres de programmation des paramètres de broyage	82
Figure 3.2	Spectres de diffraction de rayons X des échantillons de poudre $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ relatives aux différentes durées de broyage	83
Figure 3.3	Déconvolution du pic ^{-}Fe le plus intense pour les différentes durées de broyage	84
Figure 3.4	Evolution du paramètre de maille a (nm) en fonction de la	

	durée de broyage pour l'alliage $Fe_{70}Al_{30}$	86
Figure 3.5	Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction	88
Figure 3.6	Spectre de diffraction des rayons X obtenu sur l'échantillon de Silicium	93
Figure 3.7	Evolution de $\langle D \rangle$ et de $\langle \varepsilon \rangle$, en fonction du temps de broyage	94
Figure 3.8	Micrographies MEB du mélange de poudres initiales Fe et Al (0h)	95
Figure 3.9	Micrographies MEB des poudres nanostructurées $Fe_{70}Al_{30}$	98
Figure 3.10	Spectres EDX des poudres nanostructurées $Fe_{70}Al_{30}$	99
Figure 3.11	Spectre de la source de ^{57}Co montrant les différentes raies apparues dans le spectre de la source	100
Figure 3.12	Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante)	101
Figure 3.13	Spectre Mössbauer du standard de Fe simulé par le logiciel Recoil	103
Figure 3.14	Evolution du spectre Mössbauer et de la distribution du champ hyperfin avec le temps de broyage	104
Figure 3.15	Courbes d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué H) pour les différents temps de broyage	108
Figure 3.16	Evolution du champ coercitif avec le temps de broyage	109
Figure 3.17	Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage	110
Figure 4.1	Spectres de la DRX des poudres $(Fe_{70}Al_{30})_{100-x}Si_x$	118
Figure 4.2	Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction du pourcentage de silicium	119
Figure 4.3	Evolution du paramètre de maille, a (nm), en fonction de la teneur en Si pour les échantillons de poudres $(Fe_{70}Al_{30})_{100-x}Si_x$	120
Figure 4.4	Evolution de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ et du taux de microdistorsions, $\langle \varepsilon \rangle$, en fonction du pourcentage de silicium	122
Figure 4.5	Micrographies MEB des poudres $(Fe_{70}Al_{30})_{100-x}Si_x$: (a) 0 % Si;	

	(b) 5 % Si; (c) 10 % Si ; (d) 15 % Si et (e) 20 % Si	125
Figure 4.6	Spectres Mössbauer et distributions du champ hyperfin des alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$	127
Figure 4.7	Courbes d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué) pour les poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$	129
Figure 4.8	Evolution de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction de la concentration en Si pour les poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$	130
Figure 4.9	Variation du champ coercitif, H_c , en fonction de la concentration de Si	131

Liste des tableaux

Tableau 3.1	Paramètres de broyage de alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ au moyen du Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4	82
Tableau 3.2	Paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$	107
Tableau 4.1	Conditions du broyage des alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ à l'aide du vario-broyeur pulverisette (P4)	117
Tableau 4.2	Paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$	128

INTRODUCTION

Les nanomatériaux, aussi appelés matériaux « nanostructurés » ont connu un développement rapide au cours des dernières années. Selon Gleiter [1], ce développement revient à leurs applications potentielles dans une large variété de domaines technologiques tels que : l'électronique, catalyse, céramiques, stockage de données magnétiques, stockage de l'hydrogène, etc... L'intérêt porté à ce sujet rejoint aussi les constatations considérables apportées par plusieurs chercheurs affirmant que la diminution de la taille des grains en dessous d'une certaine valeur seuil peut entraîner un grand changement sur les propriétés physiques, magnétiques mécaniques etc....[2-5]

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux grandes manières bien différenciées, à savoir, l'approche *top-down* qui consiste à construire des nanostructures à partir du bas, c'est-à-dire : atome par atome, molécule par molécule ou cluster par cluster et l'approche *bottom-up* qui repose sur les fractionnements successifs d'un matériau massif ou sur la miniaturisation des processus d'élaboration de ces matériaux pour produire la structure désirée.

La mécanosynthèse ou broyage mécanique à haute énergie est un procédé qui permet la synthèse à température ambiante de matériaux à l'échelle nanométrique. Cette nouvelle technique fut développée dans les années 60 par Benjamin [6]. A partir des années 80, la mécanosynthèse a connu un véritable essor. En effet, elle permet l'élaboration d'une grande variété de nouveaux alliages incluant des alliages amorphes, des matériaux nanocristallins, des solutions solides étendues, alliages à partir d'éléments ayant des températures de fusion largement différentes et des alliages métalliques désordonnés.

Les matériaux magnétiques nanocristallins ont attiré beaucoup d'attention ces dernières décennies en raison de leurs propriétés remarquables, à savoir l'aimantation à saturation et le champ coercitif [7]. En effet, plusieurs travaux de recherche ont été consacrés pour amener des explications sur la corrélation entre la structure et le comportement magnétique quand la taille des grains est réduite à l'échelle du nano. Il a montré dans ce contexte que la réduction de la taille de grains peut induire une diminution de l'anisotropie locale [8]. Mais du point de vue quantitative les travaux d'Herzer [9, 10] ont prouvé que lorsque la taille des grains,

D , est plus faible que celle des grains mono domaine (ordre d'échelle nanométrique), la coercivité diminue avec la taille moyenne des grains selon une corrélation en D^6 .

Les alliages Fe-Al sont connus depuis longtemps et ont été largement utilisés en raison de leurs propriétés remarquables tels que : point de fusion élevé associé à une bonne tenue mécanique jusqu'aux températures intermédiaires, ainsi qu'une faible densité, une bonne résistance au frottement, une facilité de fabrication et une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion même dans des milieux très agressifs. Ces avantages ont offert au système Fe-Al un intérêt particulier et des applications potentielles comme matériaux de construction et magnétiques [11, 12].

Depuis les travaux de Taylor et Jones [13] qui datent des années 50, il est bien connu maintenant que dans le système $Fe_{1-x}Al_x$, l'état ferromagnétique à température ambiante de l'alliage ordonné disparaît graduellement avec l'augmentation de la concentration en Al pour $x > 0.2$. Cependant, ces alliages ordonnés paramagnétiques peuvent devenir ferromagnétiques à température ambiante après être désordonnés [14]. Des travaux récents ont montré qu'en outre de la composition et l'effet de désordre pour ces matériaux, la durée de broyage est un paramètre très déterminant, elle influence considérablement le comportement magnétique de ces alliages. En effet, quand la durée de broyage augmente, il est bien certain que toutes les propriétés structurales évoluent, particulièrement la taille des grains qui diminue jusqu'à devenir dans certains cas inférieure à la longueur d'échange ferromagnétique.

Les alliages Fe-Al dont la composition est proche de 70 % at.Fe présente un comportement magnétique anormal. Ceci est due à la complexité du diagramme de phase de ce système dans la partie riche en Fe et des transitions d'ordre qui existent dans cette zone. Bien qu'il existe des travaux importants décrivant le comportement magnétique de ces alliages, il n'y a pas des explications complètes sur le lien structural et magnétique de ces matériaux.

Il a été aussi montré suite à des travaux de recherche théoriques et expérimentaux que l'ajout du silicium aux alliages Fe-Al peut induire des changements colossaux sur leurs propriétés structurales et magnétiques. Mais les travaux entrepris ont donné des résultats controversés pour ce qui est de l'évolution de ces propriétés avec la teneur en silicium et/ou la durée de broyage.

C'est dans cette perspective que s'inscrit le présent travail de thèse. On s'est motivé à étudier modestement l'évolution des propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétique des deux l'alliages $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ et $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ élaborés par mécanosynthèse au moyen du Vario-broyeur « pulverisette 4 ». Concernant l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, nous avons fait varier le temps de broyage de 4 h à 48 h. Et pour l'alliage $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$, c'est en fonction de la concentration en Si que l'étude a été menée.

Pour cela, nous avons associé plusieurs techniques expérimentales de caractérisation afin d'apporter une description précise sur l'évolution de ces propriétés: Diffraction des rayons X, Microscopie à balayage couplé à l'EDX, spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe et les mesures magnétiques.

Ce manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous passons en revue les notions générales sur les nanomatériaux, le broyage mécanique haute énergie ainsi que les études antérieures faites sur les alliages Fe-Al élaborés par mécanosynthèse. Cet état de l'art permet de construire un aperçu clair sur la diversité des résultats obtenus par les chercheurs qui ont travaillé sur ces alliages binaires nanostructurés et justifie par conséquent la nécessité d'entreprendre d'autres travaux de recherche dans ce domaine.

Le second chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales d'élaboration des alliages Fe-Al et aux différentes techniques de caractérisation.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de l'étude des évolutions en fonction du temps de broyage des propriétés structurales, morphologiques, hyperfines et magnétiques respectivement de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la substitution du composé $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ par le silicium sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x= 0, 5, 10, 15$ et 20) élaborés broyage mécanique haute énergie avec une durée de broyage fixe, égale à 72 h. Pour cela nous nous sommes servi du même broyeur et des mêmes techniques de caractérisation. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats.

CHAPITRE1

GENERALITES ET ETAT DE L'ART SUR LES ALLIAGES FE-AL

ELABORES PAR MECANOSYNTHESE

1.1. Introduction

Ce premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les alliages Fe-Al nanostructurés élaborés par mécanosynthèse. Il s'articule en deux parties : la première partie est dédiée aux nanomatériaux où l'on rappelle leur classification, les différentes méthodes pour leur élaboration ainsi que leur propriétés mécaniques, structurale et magnétiques. La deuxième partie est consacrée à un état de l'art sur les alliages Fe-Al élaborés par mécanosynthèse.

1.2. Les nanomatériaux

1.2.1. Définitions et intérêts des nanomatériaux

Deux définitions sont proposées pour les nanomatériaux. L'organisation internationale de normalisation (ISO/TS 2768 2008) définit les nanomatériaux comme matériaux ayant une ou plusieurs dimensions inférieures à 100 nm [1]. cette définition est bien adaptée pour de nombreuses recherches, où les nanomatériaux ont une priorité élevée. La deuxième définition est beaucoup plus restrictive, et affirme que les nanomatériaux ont des propriétés qui dépendent intrinsèquement de la petite taille de grain. Comme les nanomatériaux sont généralement assez chers, une telle définition restrictive est plus logique [2].

Les nanomatériaux ont connu un développement rapide au cours des dernières années. En effet, Beaucoup de publications, livres, et journaux sont publiés en ce sujet. Selon Gleiter [3], ce développement revient à leurs applications potentielles dans une large variété de domaines technologiques tels que : l'électronique, catalyse, céramiques, stockage de données magnétiques, stockage de l'hydrogène.. etc.

L'intérêt porté en ce sujet rejoint aussi les constatations considérables apportés par plusieurs chercheurs affirmant que la décroissance de la taille des

grains en dessous d'une certaine valeur seuil peut entrainer un grand changement sur les propriétés.

1.2.2. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont classés selon deux manières : La première est basée sur la taille, D , des cristallites (ou grains). Alors que la deuxième manière revient à les classer selon la forme et la dimension des éléments qui les constituent (figure 1.1). Selon cette deuxième classification, on distingue entre les nanomatériaux : zéro dimension (0-D) ; une dimension (1-D) ; deux dimensions (2-D) et trois dimensions (3-D). Cette classification est basée sur le nombre de dimensions hors de l'échelle nanométrique [4].

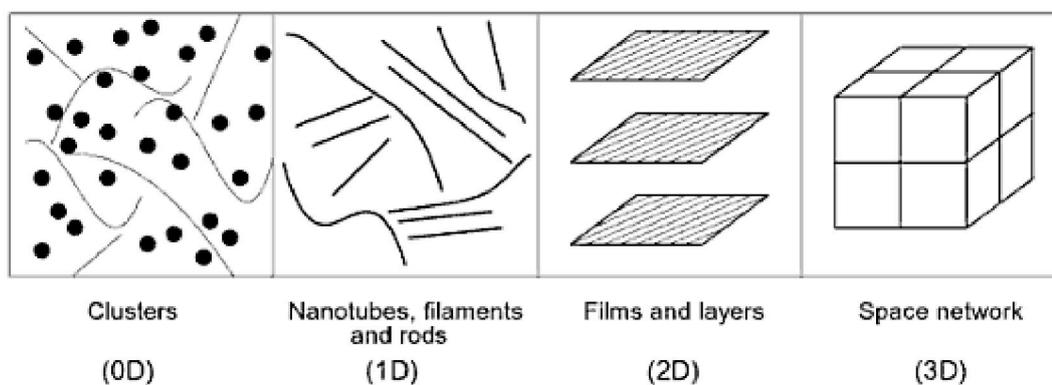


Figure 1.1. Classification des matériaux nanostructurés [2].

1.2.2.1 Nanomatériaux 0-D

Cette catégorie ou classe de nanomatériaux est la plus clairement définie [5], elle engendre les matériaux où l'ensemble des dimensions sont à l'échelle nanométrique. Les plus courantes représentations des nanomatériaux 0-D sont les nanoparticules. Ces nanoparticules peuvent être :

- Amorphes ou cristallines ;
- Mono ou polycristallines ;
- Composées d'un seul ou plusieurs éléments chimiques ;
- De plusieurs formes ;
- Individuelles ou incorporées dans une matrice ;
- Métalliques, céramiques ou polymériques.

1.2.2.2. Nanomatériaux 1-D

Dans cette classe de nanomatériaux les éléments de base qui composent le matériaux possèdent une dimension qui se trouve en dehors de l'échelle nanométrique. Cette catégorie inclus les nano tubes, les nano tringles et les nano fils. Comme pour le cas des nanomatériaux 0-D, ces nanomatériaux (1-D), peuvent être : amorphes ou cristallins, composés d'un seul ou de plusieurs éléments chimiques, individuels ou incorporés dans une matrice, et métalliques, céramiques ou polymériques [6].

1.2.2.3. Nanomatériaux 2-D

Les nanomatériaux 2-D sont un peu difficiles à être classer, ils représentent les matériaux pour lesquels deux parmi leurs dimensions ne sont pas confinées à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux 2-D présentent des formes en plaquette, ils incluent les nanofilms, les nanocouches et les nanodépôts [7].

1.2.2.4 Nanomatériaux 3-D

Les nanomatériaux 3-D aussi connus comme nanomatériaux massifs, sont relativement difficiles à classer. Toute fois, et en respectant les paramètres dimensionnels nous offrons l'occasion de ne pas admettre de dire que les nanomatériaux massifs sont des matériaux dont aucune dimension n'est confinée à l'échelle nanométrique. Ces matériaux sont ainsi caractérisés d'avoir trois dimensions arbitraires au dessus de 100 nm. Avec l'introduction de ces dimensions arbitraires, nous pouvons se poser la question pourquoi ces matériaux sont nommés nanomatériaux. La raison qui fait de continuer à classer ces matériaux parmi les nanomatériaux est la suivante : Dépister leurs dimensions nanométriques, ces matériaux possèdent une structure nanocristalline ou impliquent la présence de traits à l'échelle nanométrique. En termes de structure nanocristalline, les nanomatériaux massifs peuvent êtres composés de multiples arrangements de cristaux de tailles nanométriques, plus généralement dans différentes orientations. En ce qui concerne la présence de traits à l'échelle nanométrique, les nanomatériaux 3-D peuvent contenir des dispersions de nanoparticules, des faisceaux de nanofils ou nanotubes aussi bien que de multi nanocouches [4, 6].

1.2.3. Méthodes de synthèse des nanomatériaux

Les applications des matériaux nanostructurés sont diverses et donc, on a à choisir une méthode appropriée pour leurs synthèse afin de répondre à leurs exigences. Ces matériaux peuvent être synthétisés selon deux grandes façons bien différenciées, à savoir, l'approche « *top-down* » (en français : descendant) et l'approche « *Bottom-up* » (ascendant).

L'approche Bottom-up se réfère à l'approche de construire des nanostructures à partir du bas, c'est-à-dire : atome par atome, molécule par molécule ou cluster par cluster. Ces processus sont essentiellement hautement contrôlés: synthèses chimiques complexes. D'autre part, l'approche top-down est intrinsèquement plus simple et repose soit sur les fractionnements successifs d'un matériau massif ou sur la miniaturisation des processus de fabrication de ces matériaux pour produire la structure désirée avec des propriétés appropriées (figure 1.2) [8].

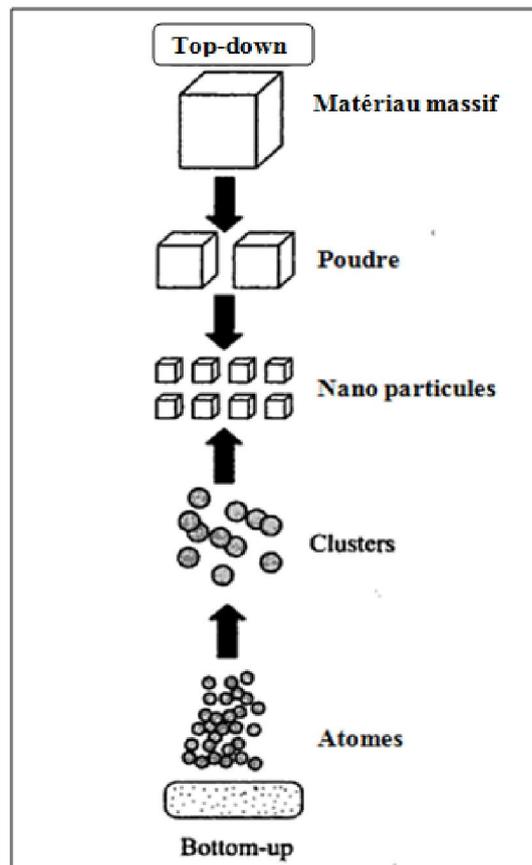


Figure 1. 2. Représentation schématique de l'approche « *top-down* » et de l'approche « *bottom-up* » [9].

Dans ces deux approches, des méthodes sont fondées sur des transformations de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide supercritique ou d'un état solide. On trouve dans ces transformations des principes chimiques et/ou physiques: réaction chimique, transformation de phase, phénomènes diffusionnels, sollicitation mécanique, force d'adhésion..etc. [9].

Le broyage à billes représente la méthode top-down type pour produire des nanograins, cependant, la méthode Sol-gel est un bon exemple de l'approche bottom-up dans la synthèse de nanograins. La représentation schématique de la synthèse des matériaux nanostructurés est montrée dans la figure 1.3.

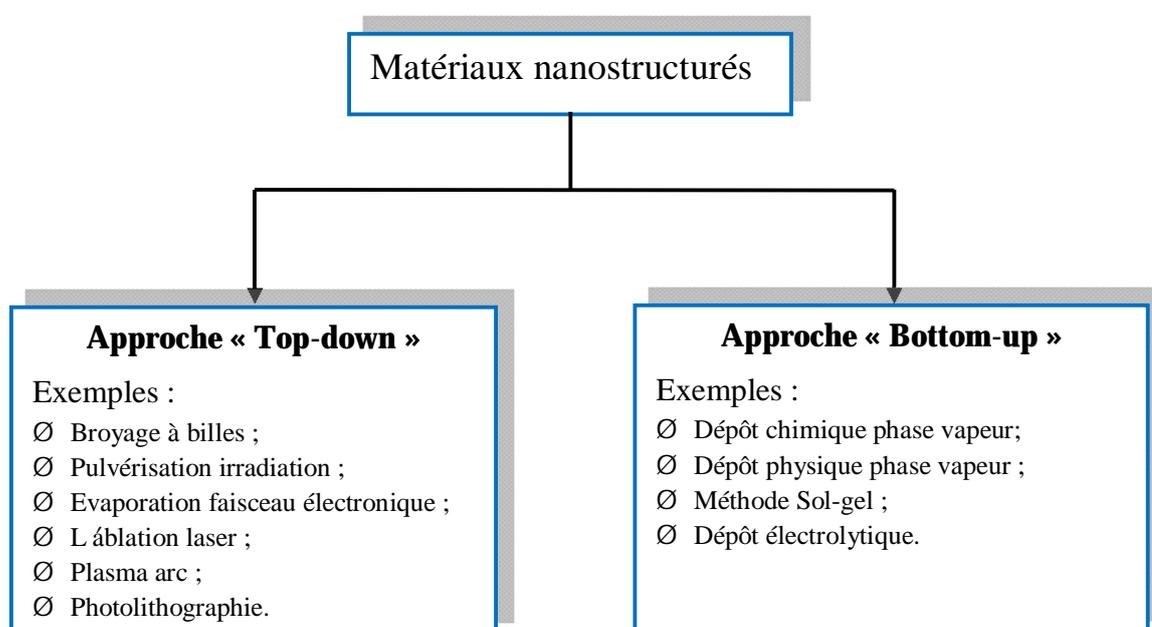


Figure 1.3. Synthèse des matériaux nanostructurés [7]

L'approche Bottom-up promet une meilleure chance d'obtenir des nanostructures avec moins de défauts, une composition chimique plus homogène et un meilleur état d'ordre à courte et grande distance, ceci parce qu'il est tiré principalement par la réduction de l'énergie libre de Gibbs [10]. En revanche, l'approche top-down plus probablement entraîne des contraintes internes, des défauts de surface et des contaminations.

1.2.4. Propriétés des nanomatériaux

L'étude et l'utilisation des matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées: métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, polymères, etc.

La réduction de la taille de grain à l'échelle nanométrique permet d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différentes parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente.

1.2.4.1. Propriétés structurales

Les matériaux nanocristallins sont structurellement caractérisés par une fraction volumique importante des joints de grains. Une représentation schématique d'un modèle bidimensionnel des matériaux nanostructurés a été proposée par H. Gleiter [11] (figure 1.4), sur cette figure, les atomes aux joints de grains (représentés en blanc) ne sont pas clairement associées à la symétrie cristalline. Plus la taille des grains diminue, plus la fraction des atomes attribuées aux joints de grains augmente et en conséquence, la fraction volumique des régions inter-cristaux et les jonctions triples augmentent [12].

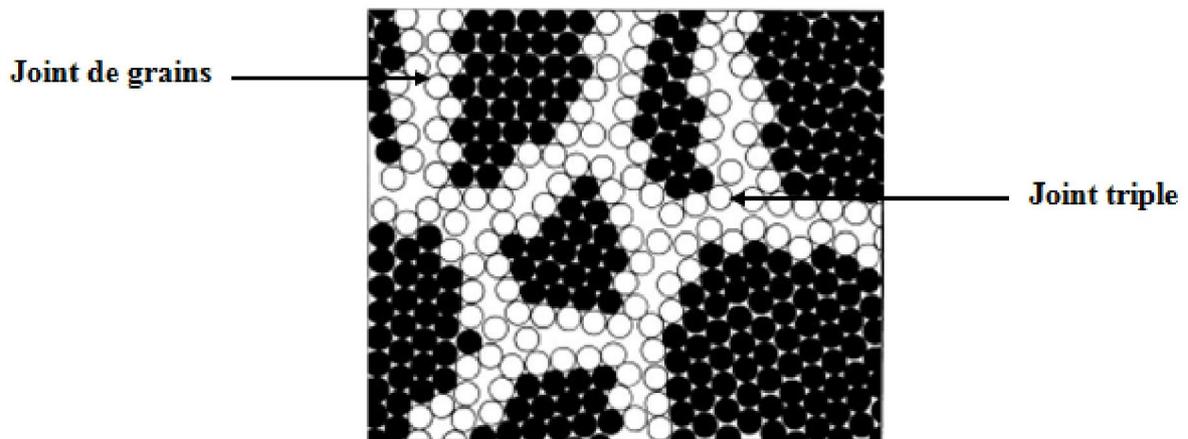


Figure 1.4. Modèle bidimensionnel d'un matériau nanocristallin [11].

On peut considérer ainsi deux types d'atomes dans la structure nanocristalline : les atomes du cristal avec une configuration proche de celle du réseau, et des atomes frontières avec une variété de distances interatomiques.

Comme le matériaux nanocristallin contient une densité élevée d'interfaces, une fraction importante donc d'atomes se trouve dans les interfaces. La fraction volumique des interfaces peut être de l'ordre de 50 % pour des grains de taille 5 nm , 30 % pour des grains de taille 10 nm et autour de 3 % pour des grains de taille 100 nm [13].

1.2.4.2. Propriétés mécaniques

La taille des grains est connue pour avoir un impact significatif sur le comportement mécanique des matériaux, et en particulier sur la limite d'élasticité [8]. L'équation liant la limite d'élasticité à la taille des grains d'un matériau est décrite par une loi connue sous le nom de Hall-Petch : [14, 15].

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{(-1/2)} \quad (1.1)$$

Où :

- σ_y : limite d'élasticité ;
- σ_0 : contrainte de friction pour le déplacement de dislocations;
- k : pente de Hall-Petch représentant la résistance contre la propagation de glissement à travers les joints de grains ;
- d : taille de grain.

La loi de Hall-Petch indique que la contrainte pour la déformation augmente lorsque la taille des grains diminue et donc qu'un matériau polycristallin à grains fins est plus dur qu'un matériau polycristallin à gros grains. L'explication est que les matériaux composés de petits grains possèdent plus de frontières qui bloquent le mouvement des dislocations [8].

Des écarts à partir du comportement Hall-Petch ont été observés pour des matériaux synthétisés avec des grains de tailles inférieures à 20 nm [16]. Chokshi *et al* ont réalisé des essais de dureté Vickers sur le cuivre et le palladium nanocristallins. Ils ont obtenus des réponses montrant une pente de Hall Petch négative. On pense que les déformations basées sur les dislocations

conventionnelles ne sont pas possibles sur les matériaux nanostructurés massifs ayant des grains de tailles inférieures à 20 nm. Ceci peut être dû au fait que les dislocations mobiles sont peut-être probables de se produire dans ces matériaux [17].

La ductilité des matériaux est aussi influencée par la diminution de la taille de grain. La plupart des matériaux nanostructurés massifs sont tout à fait fragiles et affichent une faible ductilité. Il a été constaté que pour des tailles de grains inférieures à 30 nm, les nanomatériaux présentent une elongation de quelques pour cents.

1.2.4.3. Propriétés magnétiques

1.2.4.3.1. Relation entre la taille des grains et la coercitivité

Pour les matériaux microstructurés, il est bien connu que la réduction de la taille des grains avec rapprochement de la taille de grains mono-domaine conduit à un durcissement magnétique. La corrélation entre la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$, et le champ coercitif peut être usuellement écrite [18] :

$$H_c = \frac{C}{D} \quad (1.2)$$

Où : C, représente une constante spécifique du matériau.

En 1973, Hoffman [19] a montré que la réduction de la taille de grain peut induire une diminution de l'anisotropie locale. Mais, du point de vue quantitative ceci restait pas clair, il fallait attendre l'arrivée des travaux d'Herzer [20-24] sur la corrélation entre la coercitivité et la taille de grains. Les travaux d'Herzer ont conclu que lorsque la taille des grains est plus faible que celle de grains monodomaines (ordre d'échelle nanométrique), la coercitivité diminue avec la taille des grains selon une corrélation en D^6 . Ces résultats sont très importants en raison de leur bonne compatibilité avec l'expérimental.

Herzer a aussi reporté que pour les alliages à base de Fe, la taille critique de des grains (D_c) à partir de laquelle la coercitivité n'augmente plus quand D diminue est donnée par la longueur d'échange, L_0 , exprimée par la relation [21] :

$$L_0 = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (1.3)$$

Où : A, représente la constante d'échange et K_1 la constante d'anisotropie locale.

Quand la taille des grains est plus faible que L_0 , Herzer a appliqué le modèle d'Alben-Becker-Chi [25] afin de tenir compte de la constante d'anisotropie moyenne $\langle K \rangle$ exprimée par :

$$\langle K \rangle \approx K_1 \left(\frac{D}{L_{sch}} \right)^{3/2} \quad (1.4)$$

Ainsi, Herzer a exprimé la longueur d'échange en fonction de la constante d'anisotropie moyenne par la relation suivante :

$$L_{sch} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} \quad (1.5)$$

En comparant entre les relations (1.6) et (1.7), Herzer a exprimé $\langle K \rangle$ en fonction de D par la relation :

$$\langle K \rangle \approx \frac{K_1^4}{A^2} D^6 \quad (1.6)$$

Et étant donné que la coercivité est directement proportionnelle à $\langle K \rangle$, Herzer écrit que :

$$H_c \approx C' D^6 \quad (1.7)$$

Où : C' est une constante spécifique au matériau.

La relation (1.7) est très significative, elle a permis de connaître que la coercivité peut être diminuer avec la diminution de la taille des grains. Cette relation est en très bon accord avec les résultats expérimentaux. La figure 1.5 représente la dépendance entre le champ coercitif, H_c , et la taille des grains pour un ensemble d'alliages à base de Fe [26].

Herzer a aussi expliqué que la diminution de la coercivité quand la taille des grains diminue est due au couplage d'échange inter-grain. Le couplage d'échange inter-grain s'effectue par le biais des joints de grains amorphes qui possèdent une épaisseur équivalente à plusieurs couches d'atomes dans les matériaux nanostructurés à base de Fe [21,23].

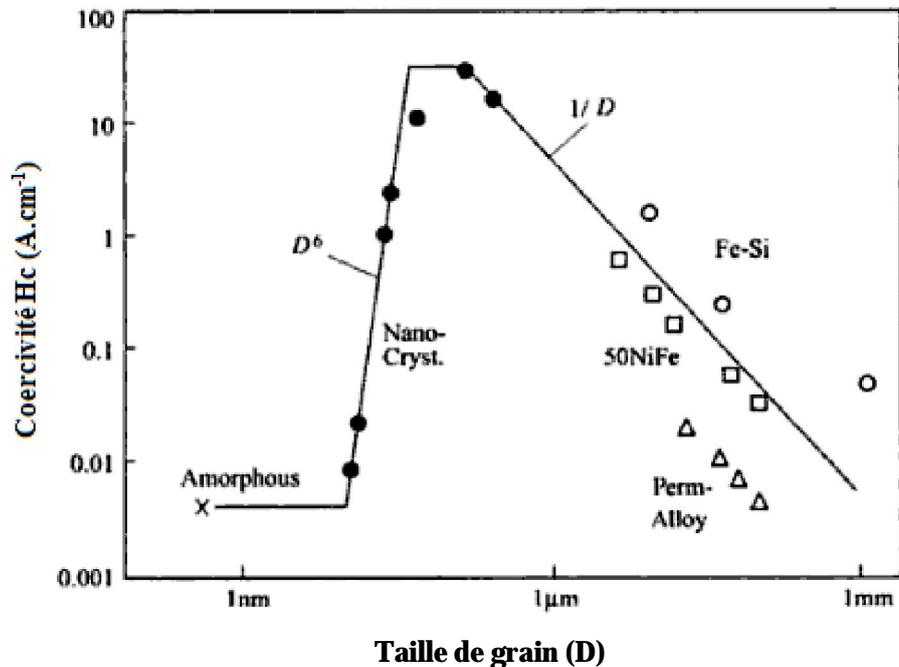


Figure.1.5. Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour un ensemble d'alliages à base de Fe [26].

1.2.4.3.2. Effet de la température sur le comportement magnétique

L'effet thermique est un facteur très important, il peut influencer beaucoup le comportement magnétique des matériaux nanostructurés. En effet, quand la température augmente, le comportement des joints de grains amorphes devient paramagnétique et ceci va certainement contribuer à la diminution du couplage d'échange ferromagnétique [23]. Cette constatation a été confirmée par les travaux de Löffler *et al* sur le modèle d'anisotropie aléatoire [27, 28]. Des expériences ont montré que lorsque la température augmente à 300 °C, à laquelle les couches amorphes deviennent paramagnétiques, la coercivité augmente de manière remarquable [21, 23].

1.2.4.3.3. Alliages magnétiques softs nanostructurés obtenus par cristallisation d'alliages amorphes

L'une des méthodes de production des matériaux nanocristallins est la cristallisation des alliages amorphes, avec l'avantage de pouvoir produire de

grandes quantités de matériaux. D'autres avantages de ces matériaux sont l'absence de porosité et la dimension variable de la taille des grains [29].

Yoshisawa *et al*[30, 31] ont travaillé sur des alliages à base de Fe-Cu-Nb-Si-B préparés par recuit thermique de rubans amorphes obtenus par filage par fusion. Les auteurs ont nommé cet matériau « FINEMET ». Pour la composition $\text{Fe}_{74.5-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$, les auteurs ont trouvé que la température de recuit optimale se trouve dans la marge de 763 à 833 K, en fonction de x. Les auteurs ont aussi reporté que pour $x = 1$, comparé aux alliages sans Cu, les pertes magnétiques diminuent de 1200 à 200 kW.m^{-3} . La perméabilité augmente de 10^4 à 10^5 et la coercivité diminue de 1.5 à 0.6 A.m^{-1} . Cette amélioration très remarquable sur les propriétés magnétiques est rendue à la nanostructure très fine et homogène. La taille des grains de la solution solide Fe CC est d'environ 10 nm [30, 31].

Un autre type de matériau magnétique soft nanostructuré à base du système Fe-M-B (M= Zr, Hf ou Nb) a été développé au Japon à partir de 1990. Suzuki *et al* [32, 33] et Makino *et al*[34] ont appelé ce type « NANOPERM ». Les NANOPERM sont obtenus après cristallisation d'alliages amorphes préparés par la technique de filage par fusion. La plus grande amélioration du NANOPERM comparé avec le FINEMET est la densité de flux magnétique à saturation M_s élevée. Une M_s atteignant 1.5 T peut être obtenue en raison de la forte concentration en Fe.

Les alliages Fe-M-B ternaires nanocristallins sont formés par des grains α -Fe d'environ 1 à 20 nm entourés par des phases amorphes. Ces phases possèdent une température de Curie élevée en raison de la concentration élevée en M et B [35]. Le couplage d'échange inter-grains entre les grains α -Fe se produit par le biais de ces phases. Comme déjà mentionné pour le FINEMET, les propriétés magnétiques soft sont significativement améliorées par la réduction de la taille de grains et l'augmentation de la température de Curie des phases amorphes inter-grains. Une autre amélioration a été obtenue après dopage par une faible quantité de Cu. L'alliage Fe-Zr-Nb-B-Cu possède une taille de grain de 7 nm, une magnétostriction presque nulle, une température de Curie des phases amorphes élevée (500 °K), une perméabilité effective élevée ($> 10^5$ à 1kHz) et un faible H_c ($< 2 \text{ A.m}^{-1}$) [33].

Les recherches pour de nouveaux matériaux magnétiques soft ont été faites en continu durant les deux dernières décennies. Willard *et al*[36, 37] ont substitué

50 % du Fe par le Co dans un alliage à base de NANOPERM avec comme but d'obtenir un matériau magnétique soft doté de températures fonctionnelles élevées. Les auteurs ont trouvé que l'alliage avec la composition $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ montre des propriétés prometteuses. Ils ont nommé cet alliage « HITPERM ». Les propriétés thermodynamiques du HITPERM sont meilleures que celle du NANOPERM, la densité de flux est aussi améliorée.

La figure 1.6 présente les données de l'induction magnétique à saturation (M_s) et de la perméabilité de plusieurs alliages à propriétés magnétiques soft, comprenant aussi les alliages nanostructurés discutés ci-dessus [38].

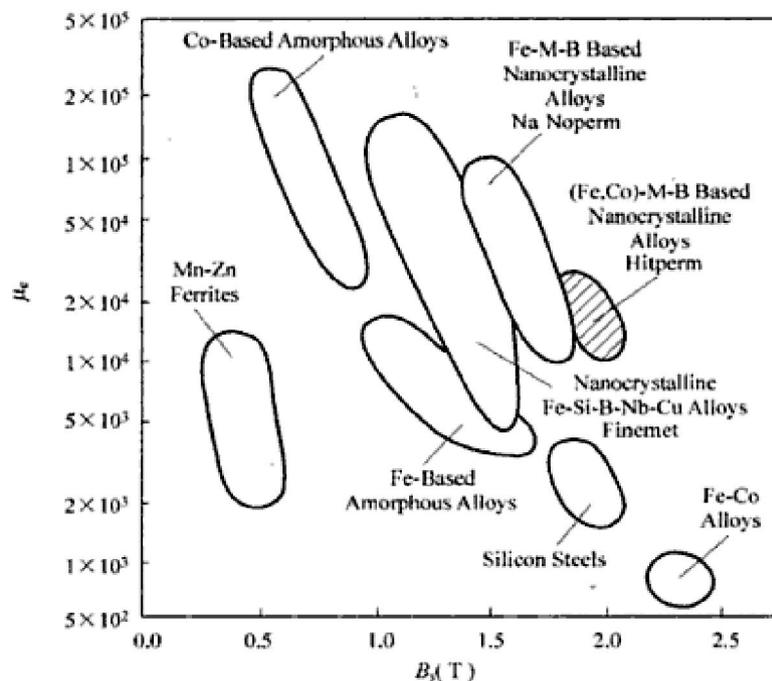


Figure 1.6. Relation de la perméabilité à l'induction magnétique à saturation pour une variété d'alliages magnétiques soft [38].

1.3. Le broyage à haute énergie

1.3.1. Définition

Le broyage à haute énergie est un procédé qui permet la synthèse à température ambiante de matériaux à l'échelle nanométrique. Cette nouvelle technique fut développée dans les années 60 par Benjamin [39], il l'a adopté pour disperser de fines particules d'oxyde dans une matrice métallique afin de renforcer les propriétés mécaniques de super-alliages à base de Nickel, ces alliages sont destinés pour des applications à haute température.

A partir des années 80, le broyage à haute énergie a connu un véritable essor, en effet, le broyage à haute énergie permet l'élaboration d'une grande variété de nouveaux alliages incluant des alliages amorphes, des matériaux nanocristallins, des solutions solides étendues, alliages à partir d'éléments ayant des températures de fusion largement différentes et des alliages métalliques désordonnés [40].

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie, on parle de mécanosynthèse ("mechanical alloying" en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de broyage mécanique ("mechanical milling"), dans le cas contraire.

1.3.2. Principe

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Les particules de poudre sont régulièrement piégées entre les billes en collision ou entre les billes et les parois des jarres et sont soumises à de sévères déformations plastiques pendant un temps de l'ordre de la microseconde. Les particules sont continuellement fracturées et soudées à froid (figure 1.7) .

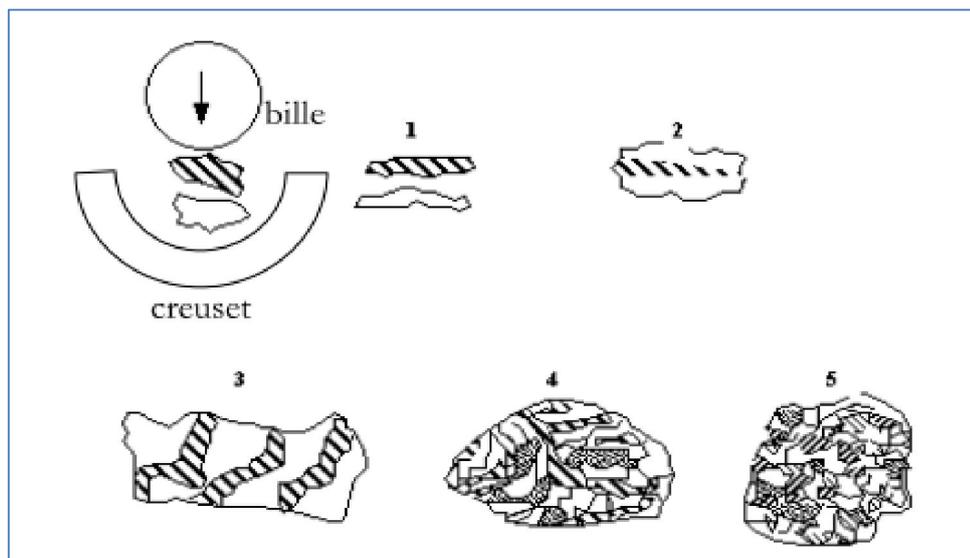


Figure 1.7. Schéma de principe du broyage à haute énergie: alternance de déformations plastiques, fractures, soudage [42].

La fracture et la soudure sont les deux événements de base responsables des échanges permanents de matière entre les particules et assurent le mélange entre les différents éléments de poudre à broyer. Ainsi, on peut théoriquement élaborer tout alliage souhaité de composition bien définie en mélangeant au départ les poudres en proportions adéquates [41].

1.3.3. Types de broyeurs

Différents types d'équipements de broyage haute énergie sont utilisés pour la production de poudres d'alliages par mécanosynthèse. Ils diffèrent par leurs capacités, efficacités de broyage et les arrangements additionnels pour le refroidissement et le chauffage...etc.

Les broyeurs peuvent être classés selon le domaine d'application et la modalité d'action sur les éléments de broyage : jarres/bille.

1.3.3.1. Broyeur à attrition

L'attrition mécanique est un processus polyvalent et c'est l'un des premiers procédés mécaniques pour synthétiser différents types de matériaux en larges quantités [43]. Cette méthode a été développée jusqu'aux années 1970 comme un procédé industriel permettant de produire avec succès de nouveaux alliages.

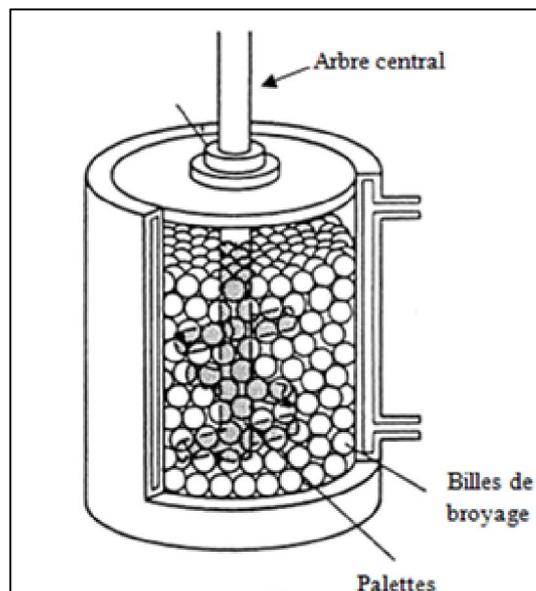


Figure 1.8. Broyeur à billes type attriteur pour la mécanosynthèse [43] .

Comme représenté sur la figure 1.8, l'arbre central (équipé de palettes) qui est entraîné à grandes vitesses entre en collision avec les billes et génère des collisions à hautes énergies entre les billes et la poudre permettant ainsi à la mécanosynthèse de prendre place.

1.3.2.2. Broyeur à billes planétaire.

Le broyeur planétaire est le plus souvent utilisé pour la mécanosynthèse. Ce type de broyeur est adapté à des fins de recherches où une très petite quantité de poudre est nécessaire (quelques grammes). Le broyeur planétaire comme représenté sur la figure 1.9 a est constitué d'un disque (plateau) tournant et de deux ou quatre jarres. Le disque tourne dans une direction tandis que les jarres tournent dans le sens opposé. Les forces centrifuges créées par la rotation des jarres et du plateau sont appliquées au mélange de poudre et aux billes de broyage contenus dans les jarres. La figure 1.9 b montre le mouvement des billes et des particules de poudre.

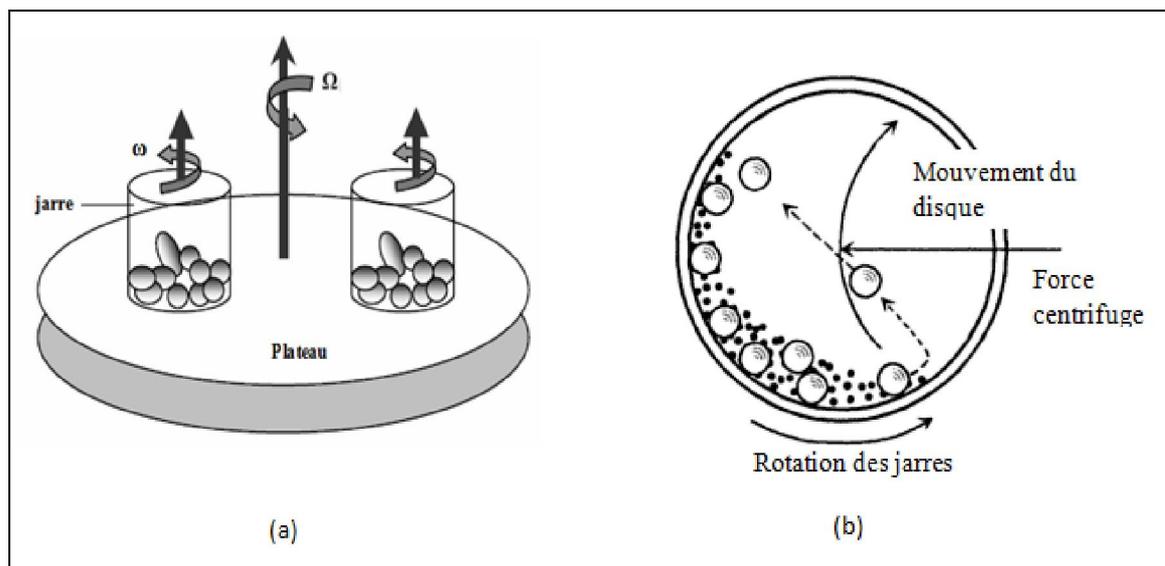


Figure 1.9. Broyeur à billes planétaire. (a) : construction du broyeur ; (b) : mouvement des billes et des particules de poudre [41] .

L'avantage de ce type de broyeur n'est pas seulement l'énergie d'impact élevée, mais aussi la fréquence d'impact élevée, ce qui permet de diminuer le temps de broyage. Cependant, il faut noter qu'à cause de la fréquence d'impact élevée la température des jarres peut atteindre 120°C en un temps court d'environ

30 à 60 min. Dans le cas où une température élevée est nécessaire pour promouvoir la vitesse de la réaction, ceci, représente un avantage pour le processus de mécanosynthèse. Généralement les jarres et les billes sont du même matériau (en acier dure ou en céramique). Les jarres sont disponibles selon les capacités : 80, 250 et 500 ml [41].

1.3.2.3. Broyeur horizontal.

Le broyeur à billes horizontal (Figure 10 a), est un appareil conventionnel pour la mécanosynthèse. Comme son nom le suggère, le broyeur tourne autour d'un axe central horizontal. Le diamètre du container est généralement supérieur à 1m, la vitesse maximale de rotation doit être ajustée juste ci-dessous de la vitesse critique d'impact des billes sur la paroi du container. A cette vitesse, les billes doivent tomber de la hauteur maximale pour donner lieu à l'énergie de collision la plus élevée. Ce type de broyeur n'est pas approprié pour les recherches aux laboratoire, il est principalement utilisé en industrie car une grande quantité de poudre peut être alliée en un seul lot [44].

L'énergie d'impact peut être ajustée par incorporation d'aimants avec une intensité appropriée et localisée dans des positions stratégiques autour de la chambre.

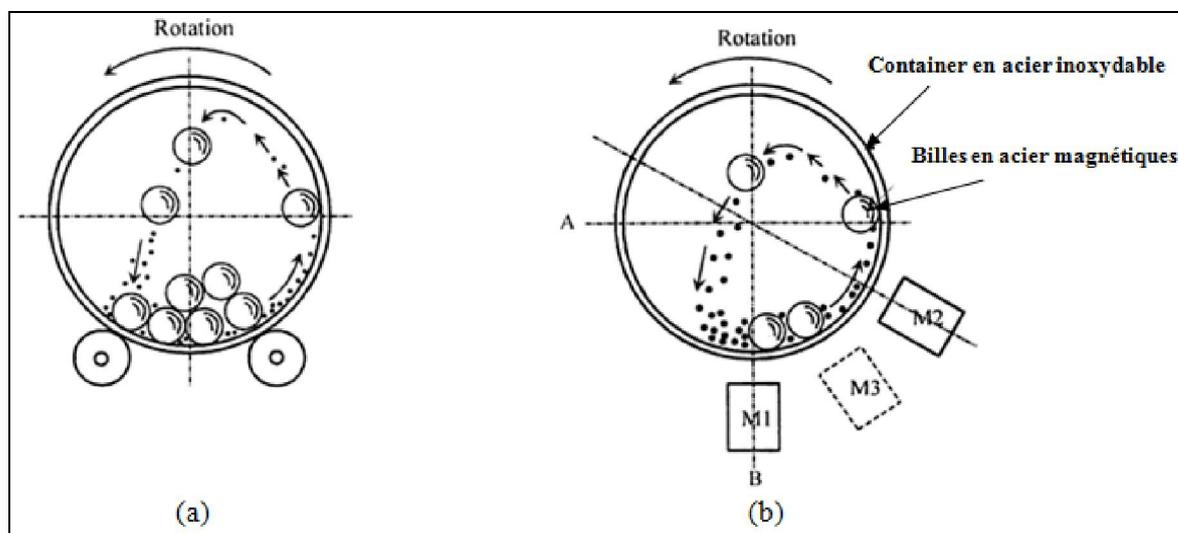


Figure 1.10. Broyeur à billes horizontal. (a) : broyeur conventionnel ; (b) : broyeur contrôlé par des forces magnétiques [45] .

1.3.2.4. Broyeur vibratoire

L'utilisation du broyeur vibratoire pour la mécanosynthèse a été encouragée principalement par Kuhn [46]. Le broyeur vibratoire à billes est un long cylindre clos contenant les billes et la poudre. Selon les mouvements adoptés par le broyeur, on distingue trois types de broyeurs : 1D, 2D, et 3D. Le broyeur 3D agite la charge dans trois directions perpendiculaires mutuellement, un schéma du broyeur vibratoire est montré sur la figure 1.11.

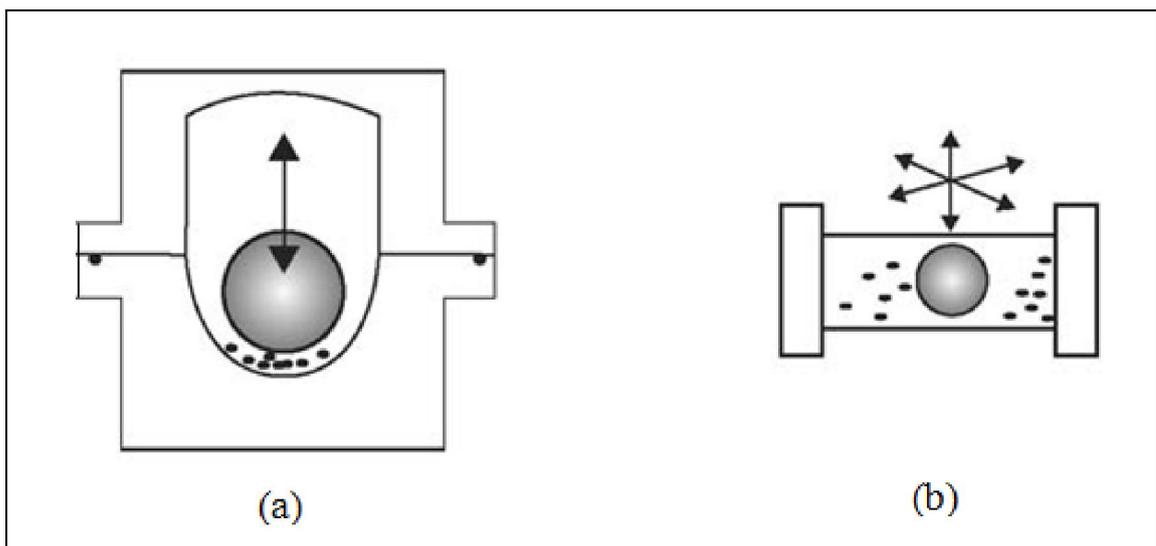


Figure 1.11.. Broyeur à billes vibratoire. (a) : broyeur 1D ; (b) : broyeur 3D [46] .

1.3.3. Paramètres affectant le processus de mécanosynthèse

Le processus de mécanosynthèse est affecté par plusieurs facteurs qui jouent des rôles très importants dans la synthèse des matériaux. Il est bien connu que les propriétés des poudres du produit final, tel que la distribution de la taille des particules, le degré de désordre, l'amorphisation, et la stœchiométrie final, dépend intimement du contrôle et du suivi des conditions de broyage. Ces facteurs peuvent être listés comme suit (figure 1.12) :

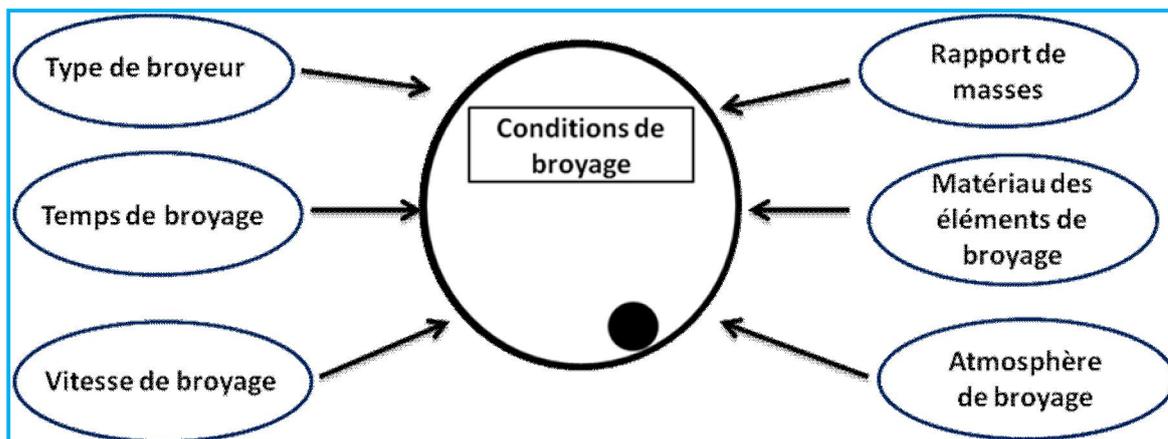


Figure 1.12.. Paramètres affectant le procédé de mécanosynthèse.

1.3.3.1. Contrôle de l'atmosphère de broyage

Pour éviter l'oxydation et la contamination durant la mécanosynthèse, le procédé est normalement effectué sous une atmosphère inerte ou sous vide dans le broyeur à billes. Il est possible d'utiliser une boîte à gang remplie d'un gaz inerte, dans la plus part des cas, le gaz argon purifié est employé. D'autres gaz inerts peuvent être utilisés et incluent l'hélium et l'hydrogène. Le mélange de poudres est tout d'abord chargé dans les jarres à l'intérieur de la boîte à gang. Les jarres doivent être ensuite scellées avec du teflon ou des anneaux en caoutchouc avant d'être déplacées vers le broyeur.

1.3.3.2. Sélection du rapport de masses billes/poudre (R_m)

Le rapport de masse des billes sur masse de poudre (R_m) est un paramètre important en mécanosynthèse et doit être correctement sélectionné. En général, plus R_m est élevé, plus le procédé de mécanosynthèse est rapide, ceci car le nombre de collisions par unité de temps augmente avec le nombre de billes. Quand la fréquence de collisions augmente, la température de broyage augmente elle aussi et à son tour conduit à une accélération du processus de diffusion. Le R_m généralement utilisé est dans l'intervalle 10:1 et 20:1. Des rapports de masses d'environ 5:1 ou moins sont utilisés dans le cas des broyeurs vibratoires. Dans certains cas extrêmes, un R_m aussi élevé jusqu'à 100:1 à 500:1 peut être utilisé. Les broyeurs horizontaux utilisent des rapports de masses élevés. Cependant un R_m autour de 20 :1 est très souvent appliqué dans les broyeurs planétaires [47].

1.3.3.3. L'intensité de broyage

L'intensité de broyage est un paramètre critique en mécanosynthèse, il mesure l'énergie de broyage qui est directement proportionnelle à la puissance générée lors du procédé de mécanosynthèse. Eckert *et al.* [48] ont reporté que l'intensité de broyage pourra être augmentée soit par l'augmentation de la masse des billes et/ou la densité du matériau des billes ou encore par l'augmentation de la vitesse de collision. En conséquence, beaucoup d'énergie sera transférée aux particules de poudre et aussi une grande part de cette énergie sera dissipée en forme de chaleur, ce qui est crucial pour la formation d'alliages amorphes [49].

1.3.3.4. La vitesse de broyage (W)

La vitesse de broyage (W) est l'une des plus importantes variables à considérer lors de la mécanosynthèse. Pour de très faibles valeurs de W, on est conduit à de longues durées de broyage (> 100 h) et une large inhomogénéité dans l'alliage, car une énergie cinétique inadéquate est mise en jeu conduisant à une insuffisance de chaleur attribuée pour allier les poudres. Par conséquent un temps de broyage extrêmement prolongé serait vraisemblablement nécessaire pour un alliage homogène. Pour des W plus grandes que l'optimum, le temps de broyage sera réduit, ainsi l'efficacité d'alliage à nouveau décroît parce que le temps disponible est insuffisant pour la diffusion des atomes entre les éléments du mélange. Une autre cause pour la limitation de W est l'élévation de la température des jarres. Ceci peut être avantageux pour promouvoir la diffusion des atomes, mais dans d'autres cas l'augmentation de la température présente un inconvénient car ça accélère le processus de transformation et peut aboutir à la décomposition des solutions solides supersaturées et d'autres phases métastables peuvent se former lors de la mécanosynthèse. Ajouter à cela, les hautes températures peuvent avantager le phénomène de contamination [50].

1.3.3.5. Contamination

Un problème crucial en mécanosynthèse est la contamination de la poudre par les outils de broyage. Les propriétés mécanique, physiques et chimiques peuvent être altérées si les poudres sont contaminées. L'une des contaminations les plus courantes des poudres broyées est due aux éléments de Fe et Cr

provenant des jarres et des billes. Il semble que la contamination des outils de broyage est inévitable particulièrement aux intensités d'impacts élevées et lors du broyage à longues durées. Pour réduire la contamination des poudres on peut adopter quelques solutions comme : l'utilisation d'outils de broyage trempés et de même matériau que celui à broyer. On peut aussi augmenter les soudures à froid pour couvrir les outils de broyage avec le mélange de poudre [41].

1.4. Etat de l'art sur le système étudié : Fe-Al

1.4.1. Intérêt et applications des alliages Fe-Al

Les alliages FeAl possèdent un point de fusion élevé associé à une bonne tenue mécanique jusqu'aux températures intermédiaires, ainsi qu'une faible densité (entre 5.4 g/cm^3 et 6.7 g/cm^3 , selon le pourcentage atomique de l'aluminium), une bonne résistance au frottement, une facilité de fabrication et une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion même dans des milieux très agressifs. En effet, une couche de passivation adhérente d'alumine (Al_2O_3) se forme à leur surface et leur procure ainsi une protection efficace. Ces avantages ont offert aux systèmes FeAl un intérêt particulier et des applications potentielles comme matériaux de construction et magnétiques [51,52].

1.4.2. Diagramme d'équilibre du système FeAl

Les premiers travaux menés sur le système Fe-Al ont commencé depuis environ un siècle, ils ont permis à Gwyer en 1908 d'établir le premier diagramme d'équilibre entre le fer et l'aluminium. A partir de cette date plusieurs travaux sont venus préciser les domaines de ce système [53]. Il existe maintenant un agrément qualitatif entre les différentes études sur la nature des phases et les transitions ordre-désordre dans les régions du diagramme riche en fer.

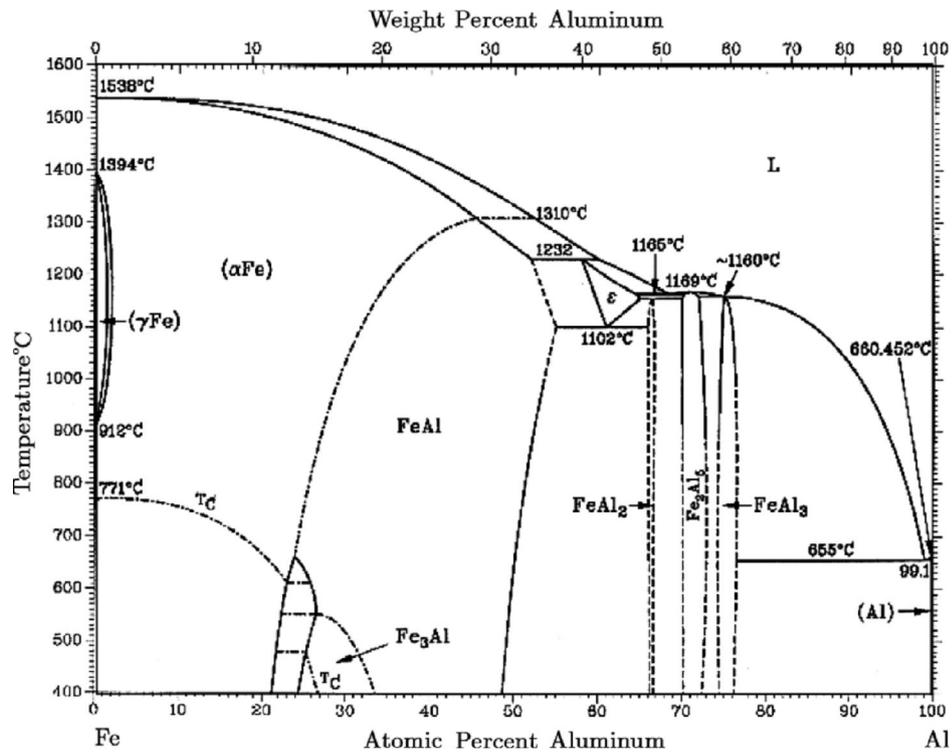


Figure 1.13. Diagramme de phase du système FeAl [54].

1.4.2.1. La boucle du fer gamma

La phase gamma du fer (Fe), de structure cubique à faces centrées, est stable dans le domaine 912-1394 °C. La solubilité maximale de l'aluminium est de 1.3 % à 1150 °C.

1.4.2.2. La trilogie { Fe, FeAl, Fe₃Al }

Dans la partie du diagramme comprise entre 0 et 52 % at. Al trois phases peuvent exister, à savoir la solution solide Fe et les deux phases intermédiaires FeAl et Fe₃Al, de plus deux types de transition de phases peuvent avoir lieu, les transitions ordre-désordre et les transitions « magnétiques ».

1.4.2.3. Transitions ordre-désordre entre les tris phases Fe, FeAl et Fe₃Al

En dessous de 20 % at. Al, existe uniquement la solution solide Fe, c'est une solution solide de substitution où les atomes d'aluminium viennent se substituer aux atomes de fer au fur et à mesure que la concentration en aluminium augmente. A partir d'environ 16 % at. Al commence la transition de la phase Fe désordonnée aux deux phases ordonnées FeAl et Fe₃Al. Ces deux phases se

déduisent de la phase désordonnée par un ordonnancement particulier des atomes sur les différents sites. Les lignes des transitions entre la phase Fe et la phase FeAl et entre la phase Fe₃Al et la phase FeAl sont des lignes de transitions de second ordre. La première ligne se termine au niveau du point tricritique (23,3 % at. Al, 660 °C) et en dessous de ce point les transitions entre les phases sont du premier ordre. La deuxième ligne se termine dans les régions des deux phases Fe₃Al/ FeAl.

La figure 1.14, représente la partie du diagramme d'équilibre pour les teneurs 0-35 % at. Al où apparaissent les différentes transitions entre les phases. Deux réactions de premier ordre : selon la composition, la phase désordonnée Fe peut se transformer directement en un mélange de Fe + FeAl qui se transforme ensuite en Fe + Fe₃Al ou bien la phase Fe se transforme directement en Fe + Fe₃Al, ceci dépend de la composition et de la température. Pour des teneurs supérieures à 27 % at. Al, les transformations sont de second ordre Fe FeAl et avec la diminution de la température FeAl Fe₃Al.

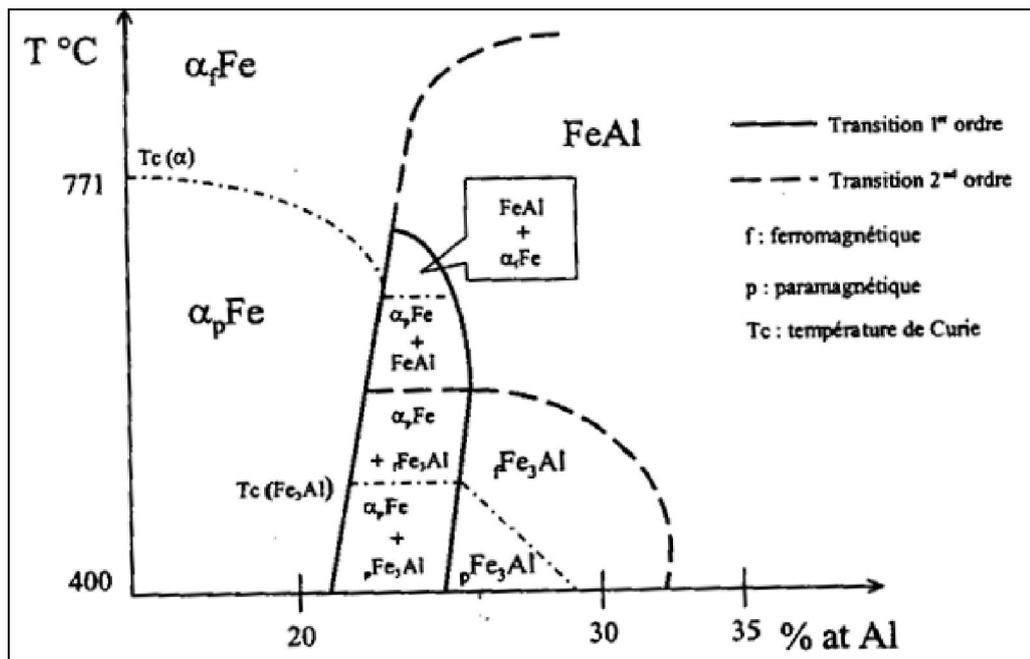


Figure 1.14. Schéma du diagramme de phase du système Fe-Al dans la partie 0-35 % at. Al [55].

1.4.2.4. Phases existantes au delà de la composition 50 % at.Al

Quatre phases intermédiaires existent dans ce domaine de composition, la phase δ , FeAl_2 , Fe_2Al_5 et FeAl_3 .

- ∅ La phase δ est stable uniquement à haute température dans l'intervalle (1102-1232 °C). Elle apparaît aux compositions d'aluminium (~ 58 % at. Al), au cours d'une transformation péritectique entre la phase liquide et le composé FeAl à 1232 °C et aux fortes compositions (~ 64 % at. Al), au cours d'une transformation eutectique ($L + \text{Fe}_2\text{Al}_5$) ou au cours d'une transformation péritectoïde ($\text{FeAl}_2 + \text{Fe}_2\text{Al}_5$). Elle est bornée à basse température (1102°C) par l'équilibre eutectoïde ($\delta + \text{FeAl} + \text{FeAl}_2$). Cette phase correspond au composé Fe_3Al_5 . Le domaine d'existence de la phase FeAl_2 est étroit (66-66,9 % at.Al).
- ∅ Les phases Fe_2Al_5 et FeAl_3 ont des points de fusion congruents respectivement égaux à 1165 et 1160 °C [56] .

1.4.2.5. La solution solide terminale d'aluminium

Pour des compositions élevées en aluminium, une solidification rapide provoque la germination de phases métastables comme des phases isocahédriques, décagonales (Al_mFe , Al_6Fe , Al_9Fe_2 , ..). Ces phases ont été très étudiées en raison de leur fort potentiel pour des applications à haute température dans le domaine de l'aérospatiale. La solution solide terminale de l'aluminium est de 0,025 % at. Fe à la température de la transformation eutectique (660 °C).

1.4.3. Structure cristalline des phases δ , FeAl et Fe_3Al

La phase δ Fe désordonnée admet une structure cubique centrée type A2 où les atomes de fer et d'aluminium sont distribués de manière aléatoire dans le réseau comme représenté sur la figure 1.15 (a), le paramètre de maille, a , est égal à 0,28664 nm. La structure cristallographique de la phase FeAl est aussi cubique centrée de type B2 (CsCl), la répartition des atomes est telle sorte que les atomes de fer occupent les sommets et les atomes d'aluminium occupent le centre de la maille figure.1.15(b), le paramètre de maille est égal à 0,2907 nm. La structure cristalline de la phase Fe_3Al est de type DO₃, le paramètre de maille est égale à 0,578 nm. Pour l'alliage Fe_3Al stœchiométriques, les sites $1a$ et $3c$ sont occupés par

les atomes de fer tandis que les atomes d'aluminium occupent les sites (figure.1.15(c)).

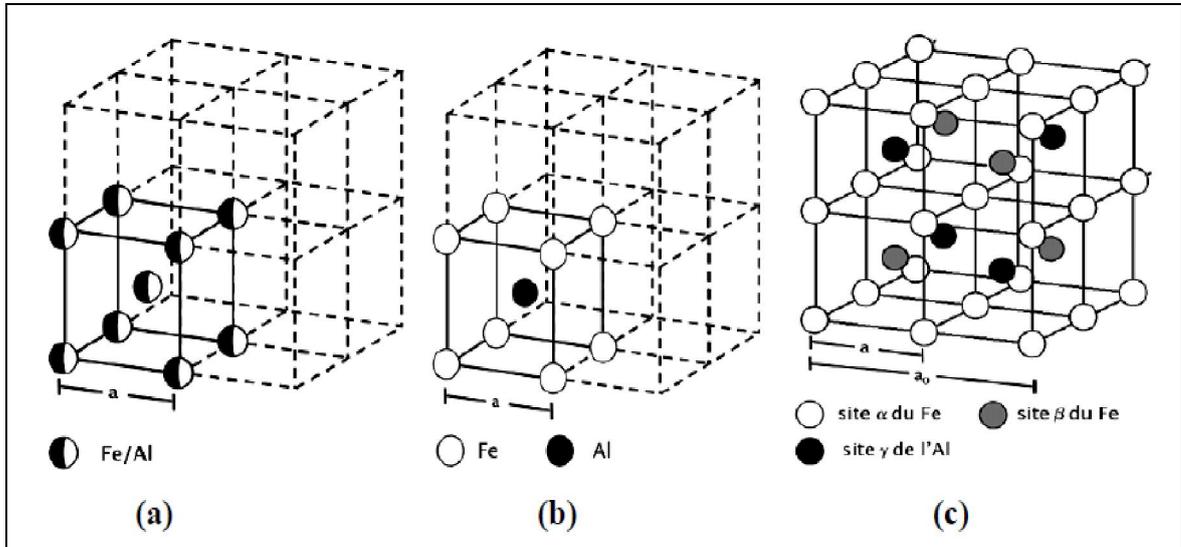


Figure 1.15. Structures cristallines des alliages FeAl : (a) désordonnée A2, (b) ordonnée B2 et (c) ordonnée D0₃ [53].

1.4.4. Transformation de phases et évolution structurale des alliages Fe-Al nanocristallins élaborés par mécanosynthèse

La technique de mécanosynthèse a été intensivement utilisée pour la synthèse des alliages Fe-Al durant les deux dernières décades. En effet, cette technique permet de surmonter les problèmes associés à la grande différence entre les températures de fusion des composants ainsi que l'évaporation non désirées qui pourraient se produire pendant la fusion et la coulée. En outre, la mécanosynthèse permet de synthétiser des matériaux avec des propriétés uniques. Ces propriétés incluent des structures nanocristallines, phases métastables et des alliages avec des limites de solubilité étendues.

Ce paragraphe présente différents exemples inspirés de la littérature, ils vont nous permettre d'illustrer les évolutions structurales et les transformations de phases qui se produisent lors du broyage, incluant les effets de la composition et des conditions de broyage comme la durée, la température et l'intensité de broyage.

1.4.4.1. Effets du temps de broyage

Il est intéressant de noter que durant ces dernières années de nombreuses études ont été reportées sur l'effet de la durée de broyage sur le comportement des alliages Fe-Al. Les transformations de phases et l'évolution structurale qui se produisent durant le traitement ont été excessivement étudiés. En effet, les propriétés mécaniques et magnétiques de l'alliage sont intimement liées à la nature des phases qui le composent et aussi très influencées par la microstructure.

A ce propos, nous citons les travaux de Krasnowski *et al.* [57] qui ont étudié l'effet du temps de broyage sur les paramètres structuraux du mélange de poudre Fe-50 at.% Al. Les auteurs ont utilisé un broyeur haute énergie du type SPEX 8000 D et ont choisi $R_m = 8 : 1$. Le broyage est réalisé sous atmosphère d'argon pour des durées : 3, 6, 10, 20 et 30 h. A partir de l'analyse des spectres de la DRX, les auteurs ont observé qu'au cours des premiers stades du processus de mécanosynthèse (inférieur à 6 h), l'intensité des pics de diffraction de la phase Al fcc diminuent progressivement par rapport à celle du Fe cc. Simultanément, les profils des pics du Fe deviennent asymétriques, plus large, et se déplace vers les petits angles de Bragg. Les auteurs concluent que cette évolution est due à l'apparition de nouveaux pics correspondant à la solution solide Fe(Al) ayant même le type de structure que le Fe mais un paramètre de maille supérieur. Le paramètre de maille estimé à partir de la position du pic de la phase Fe(Al) cc vaut 0.2884 nm après 1 h de broyage, cependant, il augmente considérablement pour atteindre la valeur de 0.2916 nm à 6 h et reste à peu près constant quand la durée de broyage est prolongée à 30 h (figure. 1. 16).

Krasnowski *et al.* [57] ont aussi évalué par la méthode de Hall-Williamson l'évolution de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), et le taux de microdistorsions, $\langle \epsilon \rangle$ (%). Les auteurs ont trouvé que, $\langle D \rangle$, augmente entre 3 h et 6 h de broyage respectivement de 9 nm à 20 nm ensuite diminue à 15 nm après 10 h et reste approximativement constante (figure I. 17). Le taux de microdistorsions lui aussi augmente de 0.3 % à 1.4 % entre 3 h et 6 h de broyage ensuite diminue à 1.3 % à 10 h et reste constant.

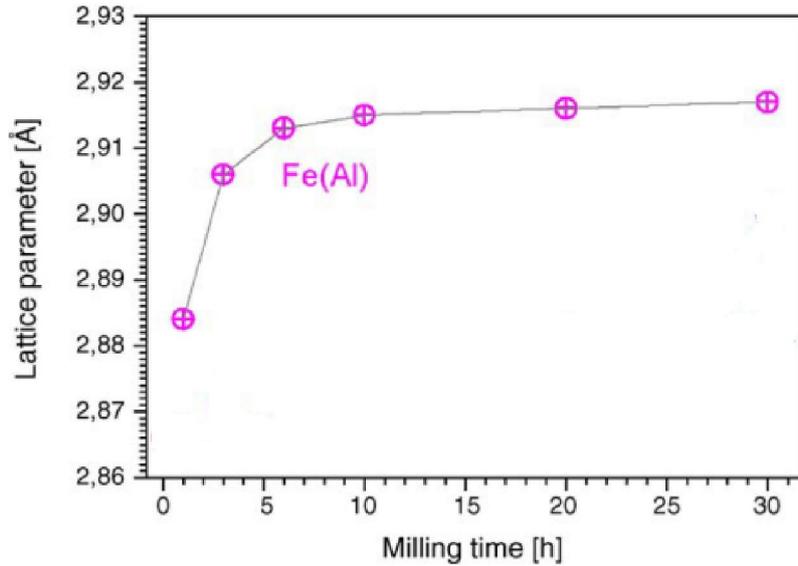


Figure 1. 16. Evolution du paramètre de maille avec le temps de broyage pour l'alliage Fe-50 at.% Al [57].

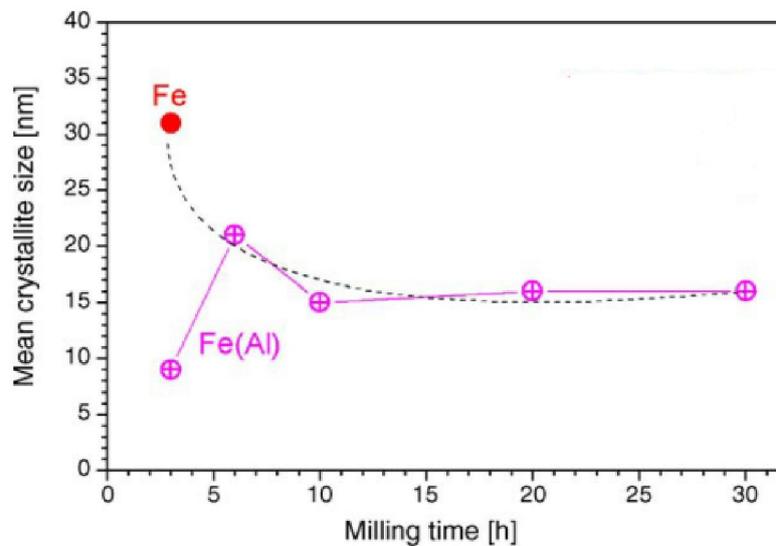


Figure 1. 17. Evolution de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), de l'alliage Fe-50 at.% Al et du Fe avec le temps de broyage [57].

D'Angelo *et al.* [58] ont étudié l'effet de la durée de broyage (0-50 h) sur le comportement de l'alliage Fe-50 at.% Al élaboré au moyen d'un SPEX 8000. A partir des résultats de la DRX et la spectroscopie Mössbauer, les auteurs ont confirmé la formation de la solution solide désordonnée γ -Fe(Al) nanocristalline après 5 h de broyage et qu'elle reste stable jusqu'à 50 h. Ils ont aussi reporté que la taille moyenne des grains calculée par l'équation de Scherrer atteint une valeur

de 14 nm après 5 h de traitement et 7 nm après 50 h. Le paramètre de maille augmente progressivement de 0.2866 à 0.2889 nm entre 5 h et 50 h.

Rajath Hegde *et al.* [59] ont utilisé un broyeur planétaire haute énergie de type Retsch PM 100 pour produire l'alliage Fe–50 at.% Al. Les auteurs ont augmenté la durée de broyage de 0.5 à 28 h et ont fixé la valeur de W à 200 tr. mn^{-1} . Après 12 h de broyage, ils ont constaté les mêmes changements que celles reportés par Krasnowski *et al.* [57] sur l'évolution des spectres de la DRX. Les auteurs ont donc conclu que la transformation à partir des phases élémentaires Fe et Al vers la solution solide désordonnée Fe(Al) prend début à 12 h de broyage. Cette conclusion est aussi confirmée par la valeur du paramètre de maille trouvée égale à 0.2875 nm qui est supérieure à celle du Fe (0.2870 nm). Quand la durée de broyage est prolongée à 18 h, les auteurs remarquent une expansion de la maille ($a = 0.2879$ nm) due à l'introduction de défauts anti sites durant le phénomène de désordre. A 28 h de broyage, les auteurs ont reporté que les pics de diffractions correspondant à la phase Al diminuent fortement en intensité et sont décalés vers les grands angles de Bragg et qu'en plus le paramètre de maille a diminué (figure 1. 18).

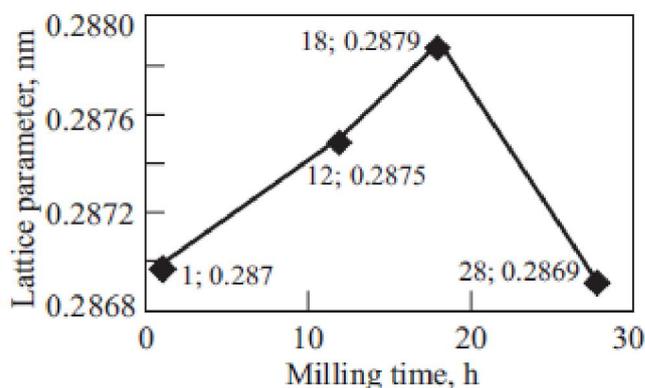


Figure 1. 18. Evolution du paramètre de maille de l'alliage Fe–50 at.% Al avec le temps de broyage selon, Rajath Hegde *et al.* [59].

A partir de ces résultats, les auteurs assument qu'une transition d'ordre a eu lieu entre 18 h et 28 h. La phase désordonnée de la solution solide Fe(Al) cc se transforme en phase FeAl ordonnée. En effet, la contraction de la maille est due à l'habitation des défauts anti sites résultants de la diffusion sur de courtes

distances et l'augmentation du paramètre l'ordre à courte distance. Les auteurs n'ont pas expliqué l'impact de la mécanosynthèse sur la transition d'ordre. On pense que l'élévation locale de la température lors du processus de broyage peut avantager cette transition d'ordre.

Rajath Hegde *et al.* [59] ont aussi étudié l'évolution de la taille des grains avec le temps de broyage. Ils ont trouvé que, $\langle D \rangle$, diminue monotonement de 25.68 nm après 1 h de broyage à 18.32 nm à 28 h (figure I. 19).

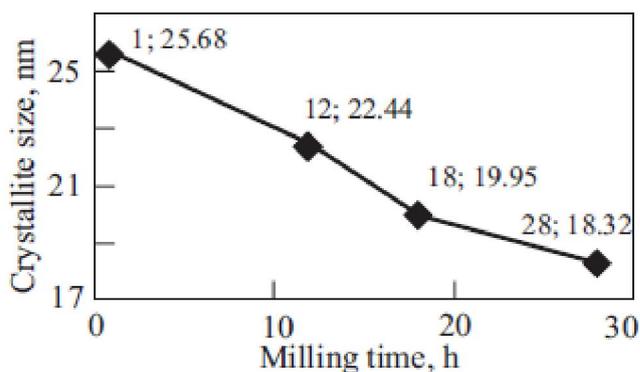


Figure 1. 19. Variation de la taille des grains en fonction de la durée de broyage, selon Rajath Hegde *et al.* [59].

Amils *et al.* [60] ont étudié l'influence de la durée de broyage (0.5 à 72h) sur l'évolution du paramètre de maille de l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ (at.%) élaboré au moyen d'un Frisch Pulverisette 7. Les expériences de la DRX ont illustré une expansion importante de la maille durant les premiers stades de traitement, une valeur de 0.8 % a été relevée après 24 h de broyage. Ensuite cette valeur se maintient approximativement constante quand le temps de broyage est prolongé. Les auteurs affirment que les défauts anti sites générés par le processus de mécanosynthèse sont responsables de cette expansion de la maille. Amils *et al.* [60] ont aussi étudié l'évolution de la taille des grains en fonction de la durée de broyage. Une valeur de 43 nm est obtenue juste après 0.5 h de broyage, donc une réduction très importante de, $\langle D \rangle$, est atteinte dès les premiers stades de broyage. Zeng *et al.* [61] ont constaté le même comportement pour l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ préparé au moyen d'un Spex 8000 à partir de poudres élémentaires de

Fe et Al. Une diminution rapide de la taille des grains pour atteindre la valeur de 7 nm après 4 h de broyage a été relevée.

Sébastien *et al.* [62] ont utilisé la technique de mécanosynthèse pour produire l'alliage Fe-66 at.% Al au moyen d'un broyeur de type Spex 8000 M. Une série d'échantillons a été élaborée par les auteurs en fixant constant Rm égale à 20 :1 et variant la durée de broyage de 1 à 30 h. Les résultats de la DRX ont montré que les pics relatifs à la phase Al ont complètement disparu après 10 h de broyage. En augmentant le temps de broyage, les auteurs [62] ont remarqué qu'uniquement le pic correspondant à la phase Fe(Al) cc est visible. Ils ont ainsi conclu que les phases Fe et Al sont remplacées par la solution solide Fe(Al) cc. Les résultats de calcul de, $\langle D \rangle$, ont montré que ce dernier décroît de manière exponentielle jusqu'à atteindre une valeur presque constante de 7 nm après 15 h de broyage. Les auteurs ont aussi remarqué que le paramètre de maille croît avec le temps de broyage, une augmentation relative de 1.2 % est atteinte après 15 h de broyage (figure 1. 20).

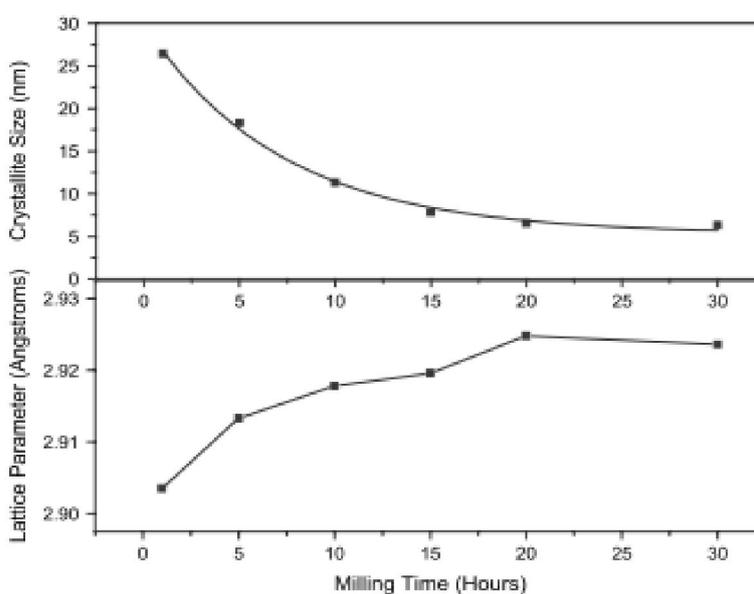


Figure 1.20. Evolution de la taille des grains et du paramètre de maille obtenus par Sébastien *et al.* [62].

Bonetti *et al.* [63] ont broyé un mélange de poudres élémentaires de Fe et Al, selon la composition Fe₇₅Al₂₅ (% at.) dans un SPEX 8000, sous argon avec Rm = 8:1. Les expériences de la DRX ont montré qu'après 1 h de broyage, une solution

solide étendue du Al dans le Fe s'est formée. Aucune réaction d'amorphisation n'est observée avant 32 h de broyage. D'autre part, les expériences de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) effectués jusqu'à 600 °C (avec débit thermique de 20 K.mn⁻¹) révèlent que la solution solide Fe(Al) se transforme en un intermétallique Fe₃Al désordonnée à environ 380 °C.

1.4.4.2. Effets de la composition chimique

Plusieurs travaux ont été publiés sur le comportement des alliages Fe-Al en fonction de la composition des éléments d'alliage. Il a été largement reporté que la nature des phases obtenues après broyage dépend de la composition de départ.

A ce propos, nous citons les travaux de Varkey Sebastian *et al.* [64] qui ont préparé une série d'alliages Fe_{100-x}Al_x (x = 10, 20, 40, 66, 80 et 90) au moyen d'un SPEX 8000 M. Les mêmes conditions de broyage ont été appliquées pour la préparation de ces alliages avec comme temps de broyage égal à 10 h. Les diffractogrammes RX ont montré la formation d'une structure cristalline indépendamment de la teneur en Al. Les auteurs estiment que l'absence d'amorphisation peut être due à la durée de broyage qui est courte. Les auteurs ont aussi trouvé que la diminution de l'intensité des pics Al (111) (en %) après 10 h de broyage est une fonction croissante de la proportion en Fe.

Après ces résultats, les auteurs ont retenu que les alliages cc se sont formés uniquement pour les compositions riches en Fe. Ainsi, ils ont conclu que la cinétique de la réaction d'alliage à l'état solide dépend aussi de la composition. Les auteurs ont en plus reporté que la valeur de, <D>, atteinte après 10 h de broyage est égale à 10.0 ±0.2 nm pour l'ensemble des alliages, elle est donc indépendante de la composition.

Oleszak *et al.* [65] ont étudié le processus d'amorphisation par mécanosynthèse dans le système Fe-Al. Plusieurs compositions ont été considérées, incluant les intermétalliques FeAl₂, Fe₂Al₅ et FeAl₃ à l'équilibre. Des mélanges de poudres élémentaires de Fe et Al contenant entre 10 et 85 at.% Al et un broyage basse énergie ont été appliqués pour la synthèse des alliages. Les auteurs ont trouvé que pour les proportions comprises entre 10 et 50 at.% Al, une solution solide désordonnée est formée. Cependant, la mécanosynthèse des

alliages entre 60 et 85 at.% Al entraîne la formation d'une structure amorphe. Dans les conditions d'équilibre, les composés intermétalliques stables existent dans cette gamme de compositions, mais leur formation par la réaction à l'état solide a été supprimée cinétiquement et une phase amorphe est apparue. Les traitements thermiques effectués par DSC ont entraîné la cristallisation des alliages amorphes obtenus et l'apparition des phases intermétalliques en équilibre. Les auteurs n'ont pas cité le temps de broyage considéré.

D'autre part, l'effet de la teneur en Al sur les propriétés microstructurales des alliages Fe-Al a été étudié par Jartich *et al.* [66]. Trois compositions ($\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$, $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$) ont été préparés dans les mêmes conditions et au moyen d'un broyage basse énergie. Les résultats ont montré que le paramètre de maille augmente de manière monotone avec la teneur en Al. Les auteurs expliquent cette évolution par le rayon atomique des atomes Al qui est supérieur à celui du Fe ($R_{\text{Al}}/R_{\text{Fe}} = 1.01$).

1.4.4.3. Effet des conditions de broyage

Enayati *et al.* [67] ont étudié l'influence de certaines variables du procédé de mécanosynthèse sur le mécanisme de formation des intermétalliques Fe_3Al et FeAl . Ils ont adopté un broyage à température ambiante, sous argon et au moyen d'un broyeur de type planétaire. Les auteurs ont considéré deux composés différents, à savoir, le $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ et le $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$. Pour le $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$, une série de cinq d'échantillons a été préparée, tout en modifiant les paramètres : R_m , W , le nombre des billes (n) et le diamètre des billes, D . Les auteurs ont observé que lorsque W est égale à 395 tr.mn^{-1} avec ($R_m=5.2$, $n= 4$ et $D= 2 \text{ cm}$) la phase Fe_3Al apparaît après une durée de 15 h de broyage et la formation complète de cette phase est obtenue à 40 h (avec : $\langle D \rangle = 14 \text{ nm}$). En diminuant de moitié la valeur de W (195 tr.mn^{-1}), il a été observé que le procédé de broyage n'aboutit pas à la formation de la phase Fe_3Al même après avoir augmenté la durée de broyage à 100 h. En effet, quand la vitesse du broyeur est diminuée, l'énergie d'impact et le taux de déformation plastique diminuent et ceci va ralentir considérablement la cinétique de formation de la phase Fe_3Al . L'augmentation de R_m de la valeur 5.2 à 10.4 a permis la formation complète de la phase Fe_3Al après 20 h de broyage. L'augmentation de n à 32 billes (avec $R_m=5.2$) a diminuée le temps pour la

formation complète de la phase Fe_3Al du quart ($t = 30$ h). Ceci, laisse comprendre que l'augmentation du nombre de collisions entre les billes et les particules de poudre favorise la cinétique de la réaction de formation de l'alliage. Concernant le composé ($\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$), les auteurs ont observé les mêmes effets que pour celui du $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ mais avec la formation de la phase FeAl .

D'autre part, Wolski *et al.* [68] ont étudié l'effet de l'intensité du broyage sur le l'alliage Fe-Al (40 at.% Al), broyé dans un P7 à température ambiante. Il ont montré après analyse des spectres de la DRX par la méthode de Warren-Averback que, lorsque la vitesse de rotation des jarres (égale à celle du disque) augmente de 200 à 400 tr/min, $\langle D \rangle$ diminue de 22 nm à 15 nm et que $\langle \sigma \rangle$ (%) augmente de 0,2 à 1,1. Les auteurs ont considéré $R_m = 50 : 1$ pour les deux expériences.

Pochet *et al.* [69] ont montré que l'alliage FeAl ordonné, se désordonne beaucoup plus rapidement lorsque l'intensité du broyage est élevée. Par ailleurs, quelle que soit la valeur de l'intensité, lorsqu'on augmente la température du broyage, le degré d'ordre à longue distance augmente. Donc, le système Fe-Al s'éloigne de son état d'équilibre quand l'intensité augmente, mais s'en rapproche quand la température augmente.

1.4.5. Propriétés hyperfines des alliages Fe-Al élaborés par mécanosynthèse

Les propriétés hyperfines des alliages Fe-Al sont étudiés au moyen de la spectroscopie Mössbauer (SM). La SM est une technique de caractérisation très puissante, elle fournit des informations additionnelles qui vont généralement compléter les résultats obtenus par la DRX concernant les solutions solides, les intermétalliques et la composition finale de l'alliage. Dans ce paragraphe, nous citerons quelques travaux antérieurs où l'étude des propriétés hyperfines a servi pour comprendre l'évolution de phases des alliages Fe-Al élaborés par mécanosynthèse.

1.4.5.1. Effet du temps de broyage

Wolski *et al.* [68] ont suivi la formation du composé Fe-40 at.% Al, par SM du ^{57}Fe . L'analyse des spectres Mössbauer relatifs à 2 h broyage ($W = 200$ tr.min⁻¹) montre l'existence d'une seule composante, c'est un sextuplet de valeur moyenne du champ magnétique hyperfin, $\langle H_{hf} \rangle$ égale à 33 T. Cette composante est

attribuée à la phase du Fe pure. De plus, ils ont remarqué qu'après 8 h de broyage, le sextuplet du Fe est encore prédominant, mais une deuxième composante magnétique caractérisée par des lignes très larges apparaît. Après 16 h de broyage, cette composante devient très significative et tend vers un sextuplet caractérisé par une valeur $\langle H_{hf} \rangle$ égale à 25 T. En plus, l'intensité du sextuplet relatif à la phase Fe (première composante) diminue progressivement après 16 h, et uniquement les deux lignes externes sont clairement distinguables après 24 h. Les auteurs ont ajouté qu'une augmentation importante en intensité ($W = 400 \text{ tr.min}^{-1}$) est cependant nécessaire pour éliminer complètement le Fe et obtenir la formation complète de la solution solide Fe(Al).

Krasnowski *et al.* [57] ont étudié l'évolution de la structure de l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ par SM. Ils ont constaté que le spectre obtenu après 1 h de broyage comprend un sextuplet caractérisé par $\langle H_{hf} \rangle = 32.94 \text{ T}$ et un dédoublement quadripolaire paramagnétique avec une faible contribution de 4 %. Le sextuplet est attribué à la phase Fe qui n'a pas encore réagit. Le spectre obtenu après 3 h de broyage révèle un avancement de la réaction d'alliage. Outre le sextuplet relatif à la poudre de Fe (avec $\langle H_{hf} \rangle = 32.56 \text{ T}$), le spectre présente deux autres composantes, un sextuplet dont la valeur du $\langle H_{hf} \rangle$ est égale 29.3 T et un doublet. Les auteurs ont interprété ces deux composantes par la formation de deux phases différentes de la solution solide désordonnée Fe(Al). Le doublet est assigné à la phase Fe(Al) cc paramagnétique avec une composition proche de Fe-50 at.% Al et d'autre part, le sextuplet est attribué à la phase Fe(Al) cc ferromagnétique. Ils ont aussi constaté que la proportion du Fe a diminué à 45 %. Après 6 h de broyage, les auteurs enregistrent que la contribution de la phase ferromagnétique a fortement diminué en faveur de la phase paramagnétique dont la contribution s'est élevée à 70 %. A 10 h de broyage, le spectre présente uniquement le doublet, et ceci conclut que l'équilibre de la réaction de mécanosynthèse est atteint avec la formation de la solution solide désordonnée Fe(Al) à caractère paramagnétique..

1.4.5.2. Effet de la composition

Sebastian *et al.* [64] ont aussi étudié par SM la nature des phases formées après 10 h de broyage pour le système $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$. Les spectres obtenus avec $x =$

40, 66, 80 et 90 présentent à la fois des composantes magnétiques (sextuplets) et des composantes paramagnétiques (doublets). Cependant, les composés riches en Fe ($x = 10$ et 20) ne montrent aucune présence de doublets ou singuliers. Les auteurs ont observé après analyse des spectres Mössbauer et la distribution $P(B)$ de H_{hf} , que le sextuplet avec $\langle H_{hf} \rangle$ égale 32 T correspond à la formation de clusters de Fe (phase riche en Fe). Ils ont aussi conclu de cette analyse que la phase $FeAl_2$ paramagnétique s'est formée à partir du composé $Fe_{34}Al_{66}$

1.4.6. Propriétés magnétiques des alliages Fe-Al élaborés par mécanosynthèse

Depuis les travaux de Taylor et Jones [70] qui datent des années 50, il est bien connu que dans le système $Fe_{1-x}Al_x$, l'état ferromagnétique à température ambiante de l'alliage ordonné disparaît graduellement avec l'augmentation de la concentration en Al pour $x > 0.2$. En augmentant d'avantage x , l'état ferromagnétique disparaît plus rapidement et devient paramagnétique pour les alliages avec $x > 0.3$. Cependant, les alliages $Fe_{1-x}Al_x$ ordonnés paramagnétiques peuvent devenir ferromagnétiques à température ambiante après être désordonnés [71]. En utilisant un calcul électronique auto-cohérent, Apiñaniz *et al.* [72] ont montré que l'induction de désordre dans les alliages $Fe_{50}Al_{50}$ et $Fe_{75}Al_{25}$ augmente le moment magnétique moyen par rapport à celui mesurable dans les alliages ordonnés et que cette augmentation étant plus grande dans le cas de l'alliage $Fe_{50}Al_{50}$

Le comportement ferromagnétique observé chez certains alliages riches en Al à été expliqué par la formation de clusters de Fe dans les joints de grains ou comme conséquence de la formation de phases magnétiques riches en Fe. Mais le mécanisme de formation de ces phases restes encore mal compris.

Sebastian *et al.* [62] ont constaté que pour l'alliage Fe-66 at.% Al, les cycles d'hystérésis révèlent un comportement ferromagnétique quelque soit la durée de broyage. Cependant, la SM à indiqué que la phase principale est paramagnétique. Les auteurs ont expliqué ceci par le fait que le système peut être constitué par une phase ferromagnétique dispersée dans un milieu non magnétique. Alors que la présence d'une aimantation spontanée est rendue au couplage par des interactions d'échange entre les grains.

En plus de la composition et l'effet de désordre, la durée de broyage est un paramètre qui peut aussi influencer le comportement magnétique des alliages Fe-Al. En effet, quand la durée de broyage augmente, il est bien certain que toutes les propriétés structurales évoluent, particulièrement $\langle D \rangle$ qui diminue jusqu'à devenir dans certains cas inférieure à la longueur d'échange ferromagnétique.

A ce propos, Zamora *et al.* [73] ont étudié la dépendance de M_s avec le temps de broyage ($t= 12, 24, \text{ et } 36 \text{ h}$) pour les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0.2, 0.3 \text{ et } 0.4$). Les résultats obtenus ont montré que pour $x=0.2$ et $x= 0.3$, M_s n'est pas influencée par la durée de broyage, mais pour $x=0.4$, ils obtiennent que M_s augmente monotonement avec le temps jusqu'à 36 h de broyage (figure 1. 22a). Et concernant le champ coercitif, Zamora et al.[73] ont reporté que pour $x=0.2$, H_c est pratiquement indépendant du temps de broyage, cependant pour les échantillons $x = 0.3$ et $x = 0.4$, H_c est influencé par le temps de broyage (figure 1. 22b) .

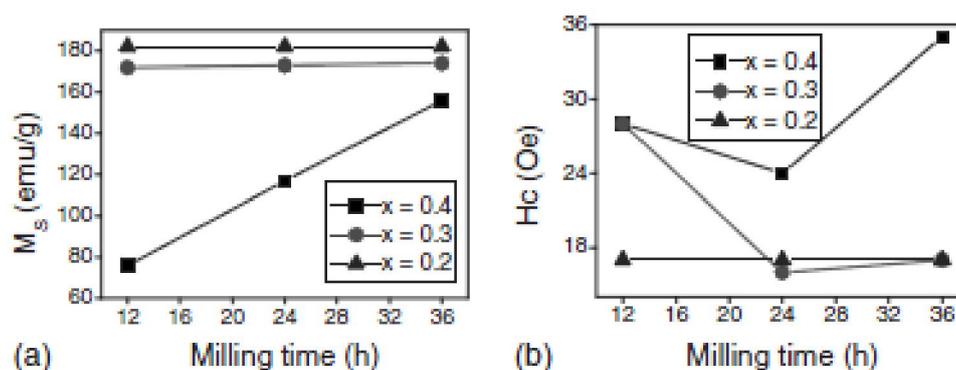


Figure 1. 22. Variation des propriétés magnétiques: M_s (a) et H_c (b) avec le temps de broyage pour l'alliage $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ [73].

Zeng et al [61] ont étudié l'évolution de M_s pour l'alliage $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0.4$) avec le temps de broyage. Ils ont constaté que durant le premier stade de broyage, M_s diminue de manière rapide pour atteindre une valeur minimale de 84.7 emu/g après 4 h de broyage. Et quand la durée de broyage est prolongée, M_s augmente plus en douceur pour atteindre approximativement une valeur de 120 emu /g après 40 h. Des résultats similaires sont obtenus plus récemment par Bernal-

Correa *et al.* [74] pour la composition ($\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$). Les auteurs ont montré que Ms diminue jusqu'à 30 h de broyage, ensuite augmente monotonement avec le temps de broyage jusqu'à 100 h.

1.4.7. Comportement magnétique de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$

Le système Fe-Al avec des teneurs en Fe autour de 70 % présente un comportement magnétique complexe. Il a été reporté que de faibles changements dans la concentration en Fe de l'alliage (moins de 1% at.) induisent des changements importants dans son magnétisme [75]. En outre, l'aimantation diminue avec la diminution de la température [76]. Face à cette anomalie, plusieurs chercheurs se sont investis pour décrire le comportement de ces alliages [77], mais on a pas apporté des explications complètes concernant le lien structural avec ce comportement magnétique. En effet, la relation intime entre la microstructure et le magnétisme doit être pris en compte, qui dans ces alliages est liée à la présence de trois phases principales dans le côté riche en Fe du diagramme de phase, FeAl : ordonnées type B2 (paramagnétique) et Fe_3Al type DO3 (ferromagnétique) , et désordonnée A2 (ferromagnétique). Cable *et al.* [78] sont les premiers à avoir étudié le comportement magnétique de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, ils ont montré au moyen de la diffusion de neutrons, technique la plus adaptée pour tenir compte des changements structurals et magnétiques en même temps que cet alliage se présente comme une structure de clusters magnétiques de tailles moyenne 25\AA et évolue avec la température. L'origine de ces clusters a été expliquée par ces auteurs en utilisant l'effet environnement local dans lequel les atomes de Fe avec quatre atomes Fe ou plus comme plus proches voisins possèdent un moment magnétique significatif.

Rodriguez *et al.* [79] ont étudié au moyen de la technique de résonance magnétique l'évolution des clusters en fonction de la température pour différentes compositions. Ils ont expérimenté une série de quatre échantillons : $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ (avec $x= 27.5, 29.5, 30.0$ et 30.5) élaborés par la méthode de melt spinning. Les résultats obtenus ont montré que la taille des clusters dépend de la composition et diminue avec la diminution de la température.

L'évolution magnétique du $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ a été décrite par Shull *et al.* [80]. A partir de mesures magnétiques, ils ont constaté que l'alliage suit un comportement très

étrange. Il est paramagnétique au-dessus de 400 K et en dessous de cette température, il se comporte ferromagnétiquement. A environ 170 K, il ya une diminution de l'aimantation et ci-dessous de cette température, il se comporte d'une manière semblable au super paramagnétique.

1.5.Conclusion

Ce chapitre a présenté, dans une première partie, le broyage à haute énergie. Cette nouvelle technique d'élaboration permet de stabiliser au bout d'un certain temps de broyage, un état stationnaire comprenant des phases métastables dont la microstructure est caractérisée par une taille de grains nanométrique et la présence de nombreux défauts.

Une deuxième partie a présenté une revue bibliographique des études réalisées sur le système binaire Fe-Al, élaboré par mécanosynthèse où il a été montré que pour l'ensemble des exemples cités, cette technique permet à partir de conditions de broyage adoptés et du type de broyeur utilisé, la formation d'une solution solide désordonnée Fe(Al). On a aussi constaté à partir de ces travaux que le comportement magnétique de ces alliages est très influencé par la microstructure du produit finale, des résultats différents sont obtenus pour des compositions de départs égales.

Les alliages Fe-Al avec une composition proche de 70 at.% Fe présente un comportement magnétique complexe en raison de la complexité du diagramme de phase de ce système dans la partie riche en Fe et des transitions d'ordre qui existent dans cette zone . Bien qu'il existe des travaux décrivant et expliquant le comportement magnétique de ces alliages, il n'y a pas des explications complètes concernant le lien structural à ce comportement magnétique.

C'est dans cette perspective que s'inscrit notre contribution à travers ce sujet de thèse. On s'est motivé à étudier modestement l'évolution des propriétés structurales, microstructurales et magnétique de l'alliage Fe₇₀Al₃₀ pour des durées de broyage allant jusqu'à 48 h au moyen du Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 ».

CHAPITRE 2

TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS : APPAREILLAGES UTILISES

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les principales techniques adoptées pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons de poudres nanostructurées $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ et $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ainsi que les différents appareillages utilisés à cet effet.

Les échantillons étudiés dans cette thèse sont élaborés au moyen de la technique de mécanosynthèse, en faisant appel à un broyeur planétaire haute énergie de marque Fritsch, type « pulverisette 4 » existant au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

La caractérisation structurale et microstructurale des échantillons a été faite par diffraction des RX et microscopie électronique à balayage au niveau du CRNA.

L'étude des propriétés hyperfines est achevée en faisant appel à la technique de spectroscopie Mössbauer à l'aide de l'installation existante au laboratoire de spectroscopie Mössbauer sous la direction du Docteur A. Guittoum au CRNA.

L'étude des propriétés magnétiques de nos échantillons a fait appel à des mesures d'hystérométrie en collaboration avec le Pr. N. Féminèche de l'université de Belfort-Montbéliard (France) pour l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ et par VSM au Laboratoire de Physique des matériaux (LPM) de Nancy grâce au Pr. A. Bourzami pour l'alliage $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$.

2.2. Matériel d'élaboration des échantillons de poudre $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$

2.2.1. Le broyeur

Les échantillons de poudre étudiés dans cette thèse ont été préparés par broyage mécanique haute énergie au moyen du Fritsch Pulverisette 4, représenté sur la figure 2. 1. Le Pulverisette 4 fait partie de la famille des broyeurs planétaire qui sont bien adapté pour les travaux expérimentaux à l'échelle du laboratoire. La

construction du P4 présente dans sa partie supérieure le compartiment destiné pour la manipulation, on voit la présence du plateau avec les deux jarres disposées symétriquement afin d'équilibrer les efforts centrifuges lors du mouvement de rotation du plateau. Ce compartiment est délimité en haut par un couvercle qui s'ouvre pour nous permettre de placer les jarres et les fixer sur le plateau.

Contrairement aux autres types de broyeurs planétaire, avec le vario-broyeur « pulverisette 4 », il est possible de paramétrer indépendamment les vitesses de rotation des jarres et celle du plateau porteur. La variation du rapport de démultiplication permet d'influer à souhait sur les mouvements et les trajectoires des billes de broyage, de façon à provoquer un impact vertical des billes sur la paroi interne de la jarre (grande énergie de choc), une approche tangentielle des billes (friction importante), ou uniquement un roulement des billes sur la paroi interne de la jarre (broyeur centrifuge).

Le pulverisette 4 présente les caractéristiques communes aux autres broyeurs planétaires comme il est doté en plus de quelques avantages qui peuvent être cités :

- Ø La vitesse angulaire du plateau, ω_p , et la vitesse angulaire, ω_j , de la jarre sont découplées (indépendance entre les deux vitesses);
- Ø Sollicitation de l'échantillon réglable au choix (friction ($\omega_j < \omega_p$)) et/ou choc ($\omega_j > \omega_p$);
- Ø Rapport de démultiplication variable ;
- Ø Par l'intermédiaire du PC et du logiciel livré avec l'appareil, possibilité de programmation des durées de pause et de broyage, ainsi que les cycles de broyage;
- Ø Affichage en temps réel des vitesses de rotation pour la surveillance du procédé de broyage (c'est-à-dire garde en mémoire le temps de broyage écoulé lors d'une coupure d'électricité);
- Ø Fonctionnement réversible;
- Ø Espace de broyage à ventilation forcée.

Etant donné la grande flexibilité de choix de paramètres de broyage (paramétrage optimal des conditions de broyage), on peut obtenir des résultats uniques, qui ne peuvent être atteints avec d'autres broyeurs à billes.



Figure 2. 1. Photo du vario-broyeur planétaire «Fritsch pulverisette 4 » avec le système informatique de commande.

2.2.2. La boîte à gants

Afin d'éviter la contamination des échantillons de poudres par l'oxygène lors de la réaction de mécanosynthèse, nous avons procédé au broyage sous une atmosphère d'argon. La manipulation des poudres et le transfert du mélange poudre-billes dans les jarres ont eu lieu dans la boîte à gants représentée sur la figure 2. 2.



Figure 2. 2. Photo de la boîte à gants

La boîte à gants est un caisson hermétique en plexiglas. Elle est munie de deux orifices, le premier orifice (A) est relié à la pompe à vide, il permet l'extraction de l'air vers l'extérieur, alors que le second orifice, lui est relié à la bouteille d'argon, il permet le transvasement du gaz argon à l'intérieur de la boîte. En sa face avant, la boîte à gants présente deux ouvertures circulaires de diamètres 200 mm chacune. Autour de ces ouvertures sont fixés les ronds de gant.

Plusieurs cycles vide/ injection d'argon sont assurés avant la fermeture et le scellement des jarres pour les transférer au niveau du broyeur.

2.3. Matériels et techniques de caractérisation des poudres

Dans cette deuxième partie du chapitre, nous exposerons les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Pour chacune de ces méthodes, nous commencerons par rappeler la technique de la méthode ensuite le matériel expérimental employé.

2.3.1. Microscopie électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage fait une étape importante de caractérisation des échantillons. Cette observation couplée à une microanalyse par spectroscopie RX (EDX) globale de chaque échantillon va nous permettre dans un premier temps d'avoir une idée sur la morphologie et la composition des échantillons. Un microscope de type Philips XL30 ESEM FEG a été utilisé pour cette effet.

La microscopie électronique a balayage est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle est devenue un outil privilégié pour l'examen des échantillons. En effet cette technique d'imagerie n'est pas destructrice et permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 40 Å. D'autre part, le développement constant du matériel rend l'utilisation du MEB toujours plus aisée, à la portée d'expérimentateurs ignorant les fondements des interactions électrons-solide [81].

Le principe de ce type de microscopie (MEB) fut d'abord étudié par Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 et fut mis au point par Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge. Son progrès a été lié à celui de l'électronique et des techniques vidéos [82].

La microscopie électronique à balayage permet de décrire l'échantillon : morphologie, composition chimique...etc. D'abord utilisé pour ses fonctions d'observation, le MEB s'est ensuite développé en association avec d'autres techniques analytiques et a trouvé de nombreuses applications dans divers domaines technologiques [83].

2.3.1.1. Principe de la technique

Le principe est basé sur l'interaction électrons-matière (inélastique) entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de la matière de l'échantillon. La cible est balayée par un faisceau très fin d'électrons (quelques nm de diamètre) accélérés sous une tension comprise entre quelques centaines de volts (V) et 50 kV. Les électrons vont acquérir une vitesse et donc une énergie qui s'exprime en électrons-volts (eV). L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes :

- Diffusion et diffraction des électrons ;
- Emission d'électrons secondaires et d'électron Auger ;
- Emission de photons X et de photons lumineux ;
- Absorption d'électrons.

Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une « image », si on dispose d'un détecteur ad hoc, capable de transformer l'effet en un signal électrique. Le signal électrique du détecteur alors, après amplification sert à moduler le faisceau d'un tube image, dont le balayage est synchrone avec le balayage du faisceau d'électrons incidents sur l'objet ; l'intensité du faisceau dans le tube image est proportionnelle à l'intensité du signal du détecteur, donc à l'intensité du phénomène correspondant dans l'objet. Pour un type d'information choisi, il y a donc correspondance point par point entre objet et image sur l'écran vidéo, à un moment donné. Dans le mode le plus fréquent, l'émission d'électrons secondaires, un point de l'image est d'autant plus brillant que le point correspondant de l'objet émet plus d'électrons. L'image est transmise point par point, ligne par ligne et devient complète après une période entière de balayage [84].

Un MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique dont la fonction est de produire un fin faisceau d'électrons, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions de

l'espace et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. De plus, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide (figure. 2. 3) [85].

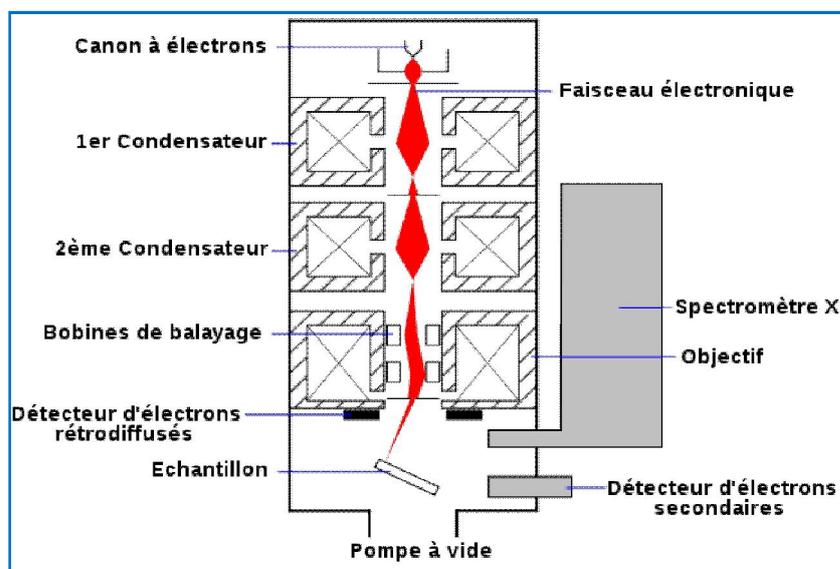


Figure 2. 3. Schéma de principe d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDX » (à dispersion d'énergie) [5].

2.3.1.2. Formation des images : par émission et par réflexion

Deux types d'images sont traditionnellement utilisés : image en électrons secondaires et par électrons rétrodiffusés (figure.2.4) [86].

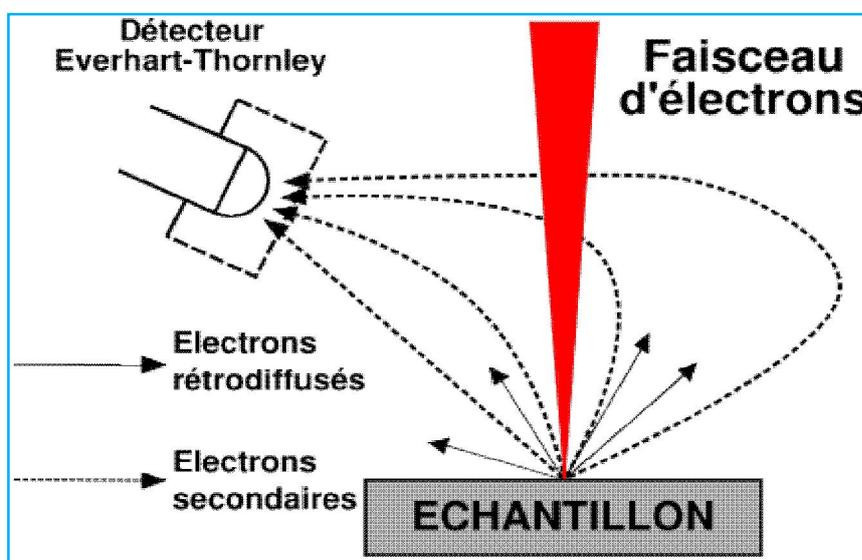


Figure 2. 4. Configuration des détecteurs des imageries en électrons secondaires et rétrodiffusés [87].

La détection des électrons se fait à l'aide d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont les électrons éjectés par l'échantillon sous l'effet du bombardement. De faible énergie (0 à 50 eV). Les informations qu'ils transportent ne sont pas directement exploitables pour caractériser les atomes dont ils sont issus, ces informations dépendent des propriétés de la surfaces de l'échantillon (rugosité, propreté). Le phénomène d'émission secondaire comprend trois étapes :

- Etape de création ;
- Etape de transport dans le solide ;
- Etape d'émission.

L'énergie des électrons secondaires étant très faible, ils ne proviennent que d'une couche superficielle très mince, de quelques angströms (soit 0.1 nm), couche qui est souvent étrangère (métallisation). Le contraste dans ce mode n'est donc pas directement significatif de la composition de l'objet.

Les électrons rétrodiffusés proviennent de la diffusion élastique (rebond), ils possèdent donc une énergie élevée, voisine de l'énergie incidente. Ils permettent une image en topographie.

Les électrons diffusés permettent aussi une image en composition (addition des signaux des deux secteurs), le coefficient de rétrodiffusion croissant avec le numéro atomique. Cette image permet de visualiser l'hétérogénéité de composition d'une surface, percevoir des zones enrichies en éléments lourds (blancs) dans un environnement léger (noir ou gris) [87].

2. 3.1.3. Microanalyse par spectroscopie de rayons X

La micro-analyse par spectroscopie de RX utilise les photons X émis suite aux interactions des électrons primaires incidents fortement énergétiques avec la matière cible. Les longueurs d'onde et les énergies des photons X émis sont caractéristiques des éléments présents. Si le faisceau d'électrons primaires est concentré en un point, l'analyse des RX émis permet l'analyse en ce point. La microanalyse par spectroscopie de RX utilise une microsonde électronique qui elle utilise comme détecteur un spectromètre à cristal analyseur focalisant, qui a une bonne efficacité et une bonne résolution en énergie (*analyse en mode WDX* :

wavelength dispersive X-ray spectrometer, spectrométrie à dispersion de longueur d'onde).

Les MEB sont aujourd'hui équipés de spectromètres à dispersion d'énergie à semi-conducteurs Si(Li), plus souples d'utilisation (analyse en mode EDS : *Energy dispersive X-ray spectrometer*, spectromètre à dispersion d'énergie RX). Ce mode donne presque instantanément une vue d'ensemble du spectre et permet une reconnaissance rapide de l'ensemble des éléments présents dans l'échantillon [88].

Le principe de l'émission X est celui de la fluorescence X. Les particules entrent en collision avec les atomes de la cible et arrachent des électrons des couches profondes. Cette forme ionisée est instable et dans un temps extrêmement bref (10^{-15} à 10^{-17} s), la lacune est comblée par un réarrangement électronique des couches périphériques vers les couches internes. L'excédent d'énergie de l'électron peut prendre deux formes :

- L'une non radiative, par émission d'un électron : c'est l'électron Auger. L'énergie des électrons Auger, caractéristique de l'atome cible, est faible et leur libre parcours moyen est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms. Cette production d'électrons est mise à profit pour analyser les atomes proches de la surface et plus particulièrement adaptée à l'étude des éléments légers.
- L'autre est radiative, par émission d'un rayonnement électromagnétique (rayonnement X caractéristique).

Au rayonnement X caractéristique, se superpose un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) qui est la cause principale du bruit de fond. Ce rayonnement dans le cas des électrons forme un spectre continu en énergie [89].

2. 3.1.4. Le MEB « ESEM XL 30 FEG »

Le microscope utilisé dans notre travail de thèse est un MEB du type « PHILIPS ESEM XL 30 FEG » qui est aussi équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie RX (EDX). Ce MEB existe au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Au moyen de cet équipement, nous avons étudié la morphologie et aussi effectuer la microanalyse de nos échantillons.

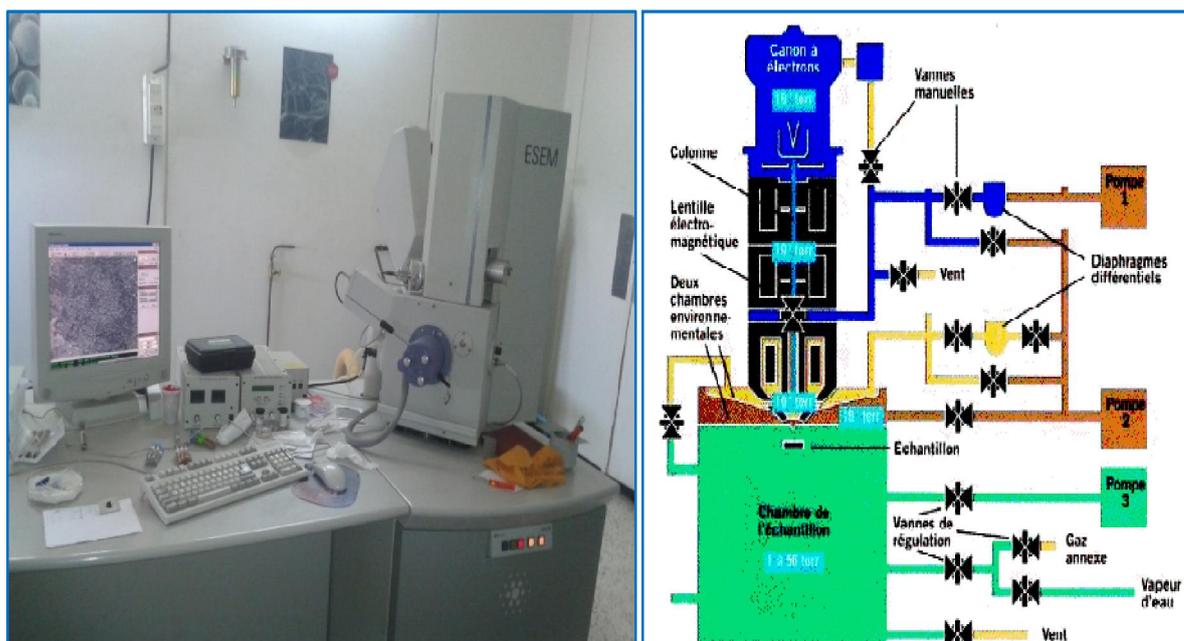


Figure 2. 5. Photo et schéma de principe du microscope électronique à balayage ESEM XL 30 FEG.

L'ESEM (figure 2. 5) a le même principe de fonctionnement que le MEB classique. Dans sa forme de base, ce microscope permet l'examen de la surface d'objets massifs par un faisceau fin délivré par une source d'électrons à canon à émission de champ (connu sous les initiales FEG : Field Emission Gun en Anglais) de type Schottky qui combine la très haute résolution avec la microanalyse. D'autre part, il possède des spécificités particulières, à savoir, deux techniques principales qui sont : le mode contrôlé « Low vaccum » et le mode environnemental. Ces deux modes permettent de faire des observations sur tous les types de d'échantillons (non conducteur, hydraté. etc...) et permettent ainsi de surmonter la contrainte d'une nécessité de la métallisation de l'échantillon [38].

2.3.2. Diffraction des rayons X

Bien que les rayons X aient été découverts en 1895 par W.K. Röntgen [90], il fallait attendre l'expérience de Laue en 1912 pour voir apparaître le premier cliché d'un petit cristal de Blende [91]. W.L. Bragg utilisa et développa la diffraction des rayons X pour identifier les structures cristallines des matériaux [92]. Depuis, de nombreuses applications ont été développées dans les domaines de la cristallographie, de la physique et de la métallurgie. Aujourd'hui la diffraction des

rayons X (DRX) est une méthode très utilisée pour caractériser et comprendre la microstructure et l'état mécanique des matériaux cristallins.

2.3.2.1. Principe de la technique

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline.

Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance interplanaire d_{hkl} . Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence θ_{hkl} , il y a diffraction du faisceau [93].

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

Où :

d_{hkl} : est la distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl , en angström (Å) ;

θ_{hkl} : est l'angle de Bragg (rad) ;

n : un nombre entier ;

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé (Å).

Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur lors de leur mouvements forment toujours des angles égaux avec le support, alors que l'échantillon est fixe. La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire (d) (figure 2. 6). Chaque pic est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (hkl).

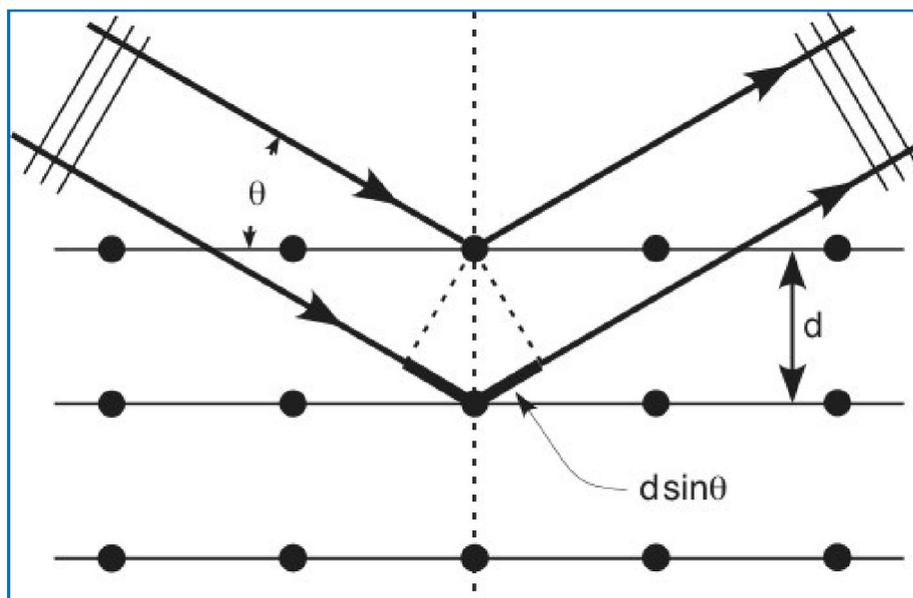


Figure 2. 6. Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau Cristallin [93] .

Les rapports d'intensité entre les pics caractéristiques d'une même phase sont bien connus et permettent d'identifier les phases présentes dans l'échantillon analysé. Les pics obtenus sont souvent composites, issus de la superposition de pics caractéristiques de plusieurs phases. La décomposition du signal à l'aide de la modélisation des pics permet d'affiner la détermination des phases.

2.3.2.2. Equipement utilisé

Le diffractomètre utilisé (figure 2.7) est du type « Philips X'pert pro » disposant d'un goniomètre vertical de configuration θ - 2θ . Cet équipement existe au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Ce diffractomètre dispose aussi d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre avec une bonne précision qui est de l'ordre de 0.0025° .

Les RX produits par l'anticathode en cuivre sont soumis à un filtre monochromateur. Le rayonnement utilisé provient donc de l'émission de la raie K du cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Le détecteur des RX est de type proportionnel scellé par fusion et est rempli par du Xénon avec un additif de désionisation. Le compteur convertit les RX incidents en impulsions électriques qui sont amplifiées par un préamplificateur et

dirigé par le canal de mesure compact. L'ensemble est enfermé dans support plombé pour éviter les effets ionisants des rayonnements [38].

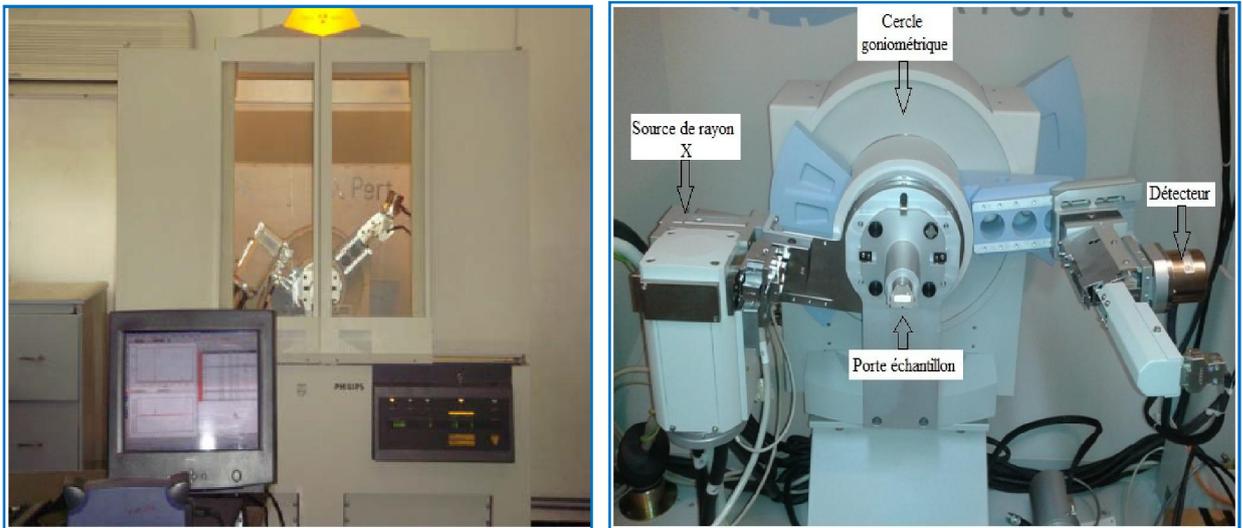


Figure 2. 7. Photo du diffractomètre « Philips X'Pert PRO ».

2.3.3. La spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer (SM) encore dite : la résonance gamma nucléaire est une technique qui utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption résonnante sans recul de photons . Elle nous permet d'avoir des informations locales, à savoir l'état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif de l'élément sonde, qui dans notre cas le ^{57}Fe .

La technique Mössbauer ne s'applique qu'à l'état solide de la matière ; elle est de plus limitée à un certain nombre d'éléments, ou plus exactement à certains isotopes de ces éléments. Dans le domaine des sciences de l'ingénieur, il n'y a lieu de retenir que le fer et l'étain à cause de l'importance technologique de ces éléments et de leur relative simplicité expérimentale en SM [94].

Dans notre cas, la SM est utilisée comme technique complémentaire à la DRX pour suivre l'évolution de phase de nos alliages après études des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements.

2.3.3.1. Aspect théorique de la Spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer, sur lequel s'appuie cette technique, a valu le prix Nobel de physique à son découvreur Rudolf Ludwig Mössbauer.

Il a été reconnu pendant de nombreuses années que les rayons gamma émis par un noyau radioactif dans des états excités pourrait exciter un noyau stable du même isotope, donnant naissance à l'absorption nucléaire résonnante et à la fluorescence (figure 2.8). La distribution spectrale des photons γ émis et absorbés $\mathcal{N}(E_\gamma)$ est une laurentienne de largeur en énergie Γ appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité. Elle est exprimée par l'équation 2. 2 [95].

$$\mathcal{N}(E_\gamma) = \frac{1}{4} \left[\frac{\Gamma^2}{(E_\gamma - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right] \quad (2.2)$$

Avec :

$$E_0 = E_e - E_f,$$

E_e : est l'énergie de l'état excité,

E_f : est l'énergie de l'état fondamental.

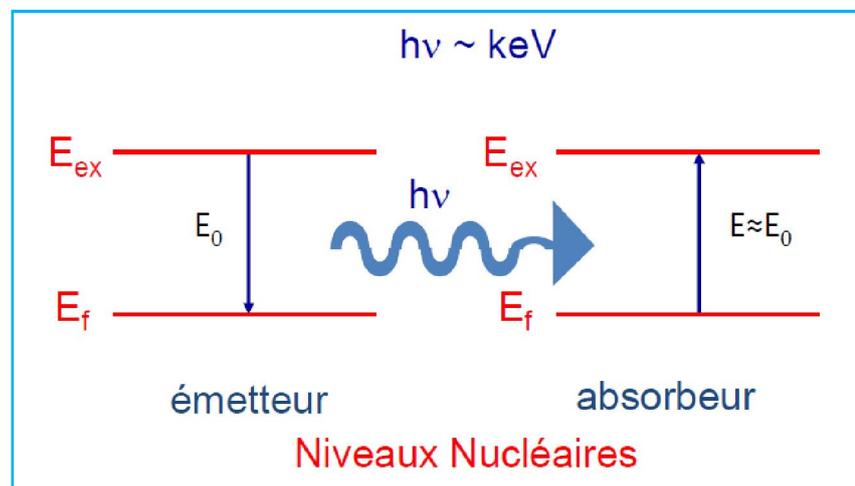


Figure 2. 8. Principe de la résonance γ nucléaire [96].

2.3.3.1.1. Influence de l'effet de recul

Les premières tentatives pour détecter les processus de résonance ont échoué en raison principalement du recul du noyau qui accompagne à la fois l'émission et l'absorption du rayon par un noyau libre, tout comme une arme à feu qui recule quand une balle est tirée. Comme résultat de ce recul nucléaire, l'énergie du rayon gamma émis est plus faible que la différence entre les deux niveaux nucléaires (figure 2.9) [96].

Le phénomène de recul nous empêche donc d'avoir l'absorption nucléaire résonante.

Ø à l'émission : quand la transition nucléaire vient juste de s'effectuer et que le photon n'a pas encore quitté le noyau, le système se compose de deux particules : un noyau de masse m , de quantité de mouvement nulle et un photon d'énergie E_0 et de quantité de mouvement nulle. Quand la séparation s'effectue, le photon emporte une énergie E et une quantité de mouvement $p = \frac{E}{c}$ alors que le noyau recule avec une vitesse v .

En appliquant le principe de conservation de l'énergie (Eq. 2. 3) et celui de la quantité de mouvement (Eq. 2. 4) on obtient:

$$E = E_0 - mv^2 \quad (2.3)$$

$$-mv = 0 \quad (2.4)$$

L'énergie du photon après émission aura une énergie inférieure à son énergie initiale E_0 , égale à (éq. 2. 5):

$$E = E_0 - \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (2.5)$$

On déduit l'énergie de recul du noyau E_R égale à :

$$E_R = -mv^2 = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (2.6)$$

L'énergie du photon n'est plus E_0 comme dans le cas de l'absorption résonante mais $E_0 - E_R$. Le pic d'émission est donc déplacé vers les basses énergies par rapport à ce que l'on pourrait attendre de la transition nucléaire. Ainsi, l'absorption résonante est théoriquement impossible.

Ø à l'absorption : un photon incident d'énergie initiale E et de quantité de mouvement $p = \frac{E}{c}$, rencontrant un noyau au repos, sera absorbé si son énergie

est correspondante à la somme de l'énergie de la transition E_0 et de l'énergie de recul du noyau donnée par $E_C = \frac{1}{2}mv^2$.

En appliquant encore une fois le principe de conservation de l'énergie et celui de la quantité de mouvement:

$$E = E + -mv \quad (2.7)$$

$$E = E + E = E + \text{---} \quad (2.8)$$

Le pic d'absorption est donc déplacé vers les hautes énergies par rapport à l'énergie de la transition nucléaire. La aussi, l'absorption résonante est donc théoriquement impossible.

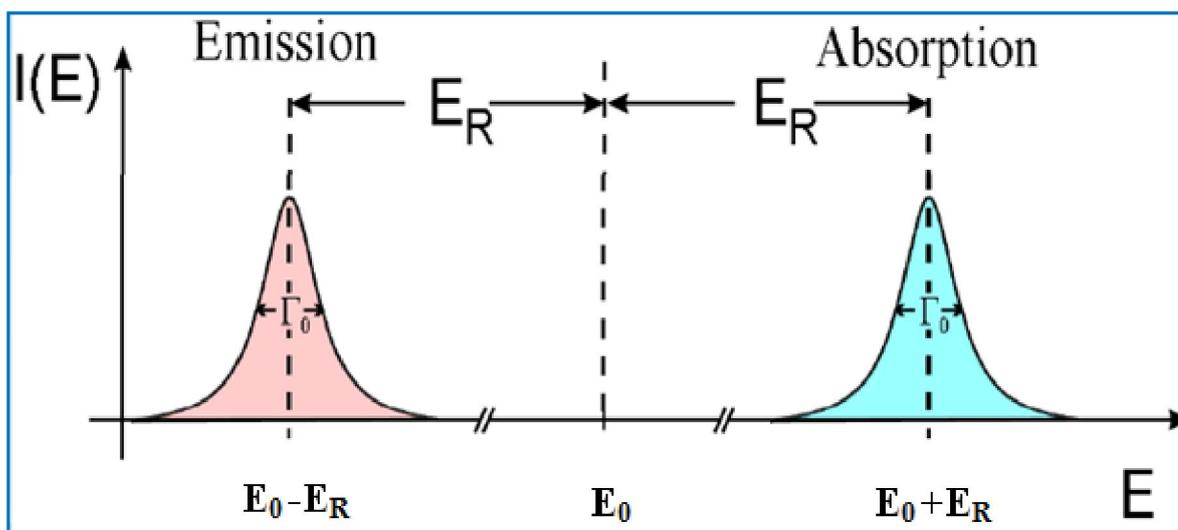


Figure 2. 9. Décalage de E_R des spectres d'émission et d'absorption vis-à-vis de l'énergie moyenne de transition E_0 [96].

2.3.3.1.2. Elargissement thermique (Doppler)

Sous l'influence de l'agitation thermique, les noyaux vibrent autour de leur position d'équilibre dans le réseau cristallin et acquièrent une vitesse v non nulle. Ce phénomène se traduit par une modification de l'énergie du rayonnement et conduit à un élargissement $\Delta = \sqrt{E_0 k_B T} \gg \hbar \Gamma$ des raies d'émission et d'absorption, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Cet

élargissement provoque un recouvrement mince de ces raies permettant d'observer l'absorption résonante comme le montre la figure. 2. 10 [97].

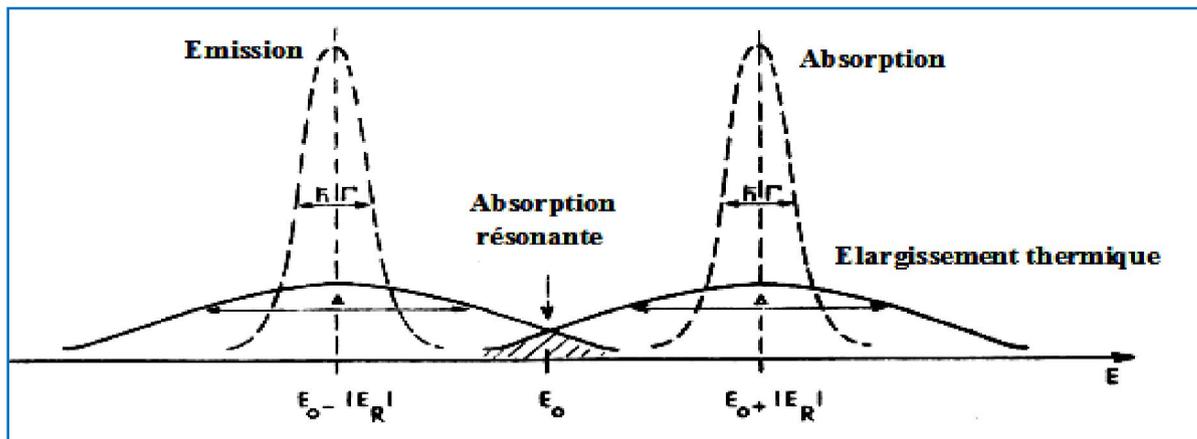


Figure 2. 10. Spectre d'émission et d'absorption des photons γ en présence simultanée de l'effet du recul et de l'effet Doppler (élargissement thermique) [18].

2.3.3.2. Principe de la spectrométrie Mössbauer

Les fondements de la spectrométrie Mössbauer reposent sur le principe de résonance nucléaire lié à l'émission puis à l'absorption de photons gamma sans effet du recul du noyau : c'est l'effet Mössbauer. Cette absence de recul ne s'observe que lorsque l'atome sonde appartient à une matrice rigide: par conséquent, cette technique ne s'applique donc qu'à la matière condensée, et ne peut pas être applicable à des liquides et des gaz. Le phénomène de résonance nucléaire s'observe lorsque les énergies de transition de l'émetteur et du récepteur sont identiques. Les sources d'excitation doivent être adaptées à l'isotope du composé étudié (ex : ^{57}Co pour ^{57}Fe).

L'investigation des niveaux d'énergie du noyau Mössbauer dans l'absorbant nécessite donc de modifier l'énergie E des photons émis par l'émetteur. La variation d'énergie est obtenue en déplaçant la source à une vitesse relative v par rapport à l'absorbant. Par effet Doppler du premier ordre, le changement d'énergie du photon est $\Delta E = -\frac{E v}{c}$ (où c est la vitesse de la lumière) [98].

2.3.3.3. Facteur de Lamb-Mössbauer

Lorsque les atomes ne sont plus libres et qu'ils appartiennent à un matériau solide, le phénomène de résonance est possible. Mössbauer a aussi montré qu'une fraction des noyaux pouvait émettre ou absorber des photons sans effet de recul. Cette fraction f , appelée facteur de Lamb-Mössbauer, s'écrit:

$$f = \left(1 - \frac{k^2 \langle x^2 \rangle}{2M} \right) \quad (2.9)$$

Où k , désigne le module du vecteur d'onde du rayonnement égal à $\frac{2\pi}{\lambda}$ et $\langle x^2 \rangle$ la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau par rapport à sa position d'équilibre. Pour cette fraction f de noyaux, appelés « noyaux Mössbauer », l'émission ou l'absorption de photons se fait sans modification des états vibratoires du réseau, le cristal reculant en bloc en absorbant tout entier l'énergie de recul associée à l'émission ou à l'absorption du photon. L'énergie du photon correspond alors à l'énergie E_0 de la transition nucléaire.

Pour observer ce phénomène de résonance, il faut donc utiliser des éléments qui présentent une fraction de noyaux Mössbauer élevée. Pour l'application à la spectrométrie, les éléments les plus utilisés sont l'isotope du Fer (^{57}Fe) et celui de l'étain (^{119}Sn). L'isotope utilisé au laboratoire est le ^{57}Fe . C'est pourquoi seules les phases contenant cet élément peuvent être caractérisées.

Pour le ^{57}Fe dans $\alpha\text{-Fe}$, f vaut 70 % à l'ambiante et 90 % à 4 K, alors que, pour le ^{119}Sn dans SnO_2 , f vaut 5 % et 71 % dans les mêmes conditions [99].

2.3.3.4. Influence de l'environnement sur les niveaux nucléaires

Dans les corps solides, Les noyaux sont soumis à l'action de champs électrique et magnétique créés par son environnement. Ces interactions vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). On compte trois types d'interactions :

- Ø interaction monopolaire électrique ;
- Ø interaction quadripolaire électrique ;
- Ø et l'interaction magnétique Zeeman.

2.3.3.4.1. Interaction monopolaire électrique (effet de taille)

Cette contribution fait intervenir la taille du noyau dû à l'interaction électrostatique entre les protons du noyau et les électrons "s" atomiques qui ont une probabilité de présence non nulle dans le volume nucléaire. Le rayon quadratique moyen du noyau est défini par la relation suivante :

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^R r^2 \rho(r) dr \quad (2.10)$$

Où :

$\rho(r)$ est la densité de charge nucléaire au point défini par le rayon vecteur r ;

Z_e : la charge du noyau.

Lors d'une transition nucléaire, il se produit un changement du rayon quadratique moyen du noyau. Ce qui va induire un échange d'énergie avec le milieu extérieur. Cette variation d'énergie se traduit par un déplacement d'ensemble des niveaux nucléaires appelé déplacement isomérique, S.I (ou CS), «Isomeric Shift en Anglais ».

$$\Delta E = -Z_e \left[\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right] \quad (2.11)$$

Avec:

Z_e : la charge nucléaire ;

$\psi(0)$: la fonction d'onde électronique au site nucléaire ;

R_0 et R : les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et l'état fondamental.

La valeur de S.I sera donnée par rapport au centre d'un spectre standard. La figure 2. 11, montre l'effet de l'interaction monopolaire sur les niveaux d'énergies ainsi que le spectre Mössbauer correspondant (intensité de la raie d'absorption en fonction de la vitesse de la source v (mm/s) [95].

Dans notre cas c'est le spectre du fer métallique alpha à température ambiante, pris comme zéro de l'échelle des vitesses. Cette grandeur fournit des renseignements chimiques tels que l'état d'oxydation, la coordinence, l'état de spin et la nature de la liaison

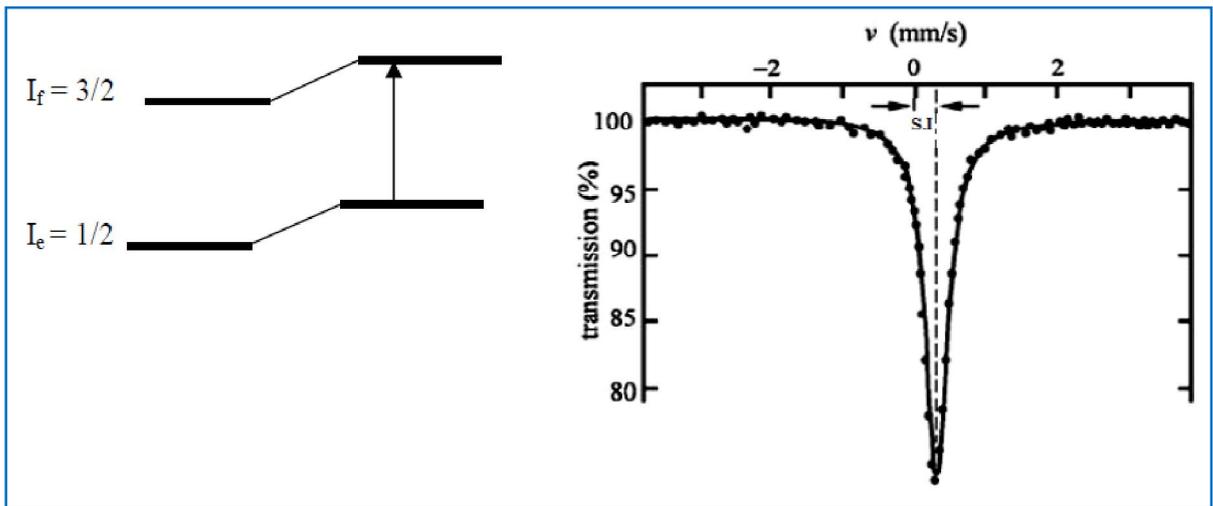


Figure 2. 11. Déplacement isomérique et spectre Mössbauer correspondant [95].

2.3.3.4.2. Effet de forme du noyau ou effet quadripolaire

Pour les états de spins nucléaires $I > 1/2$, la distribution des charges nucléaires n'est plus sphérique et ces états sont caractérisés par un moment quadripolaire Q . Si à son tour la distribution des charges électroniques entourant le noyau n'est pas de symétrie sphérique, il apparaît une interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient du champ électrique (G.C.E) dû aux charges extérieures au noyau (la distribution électronique) levant partiellement la dégénérescence des niveaux $I > 1/2$. Ce gradient du champ électrique s'écrit :

$$\text{G.C.E} = V = \text{---} \quad (2.12)$$

Avec V , le potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges et x_i, x_j sont les directions suivant X et Y .

Dans le cas du ^{57}Fe , le niveau fondamental ($I=1/2$) reste inchangé alors que la dégénérescence du niveau excité ($I=3/2$) est partiellement levée, donnant deux niveaux séparés $m_I = 1/2$ et $m_I = 3/2$ (figure 2.12). On observe alors deux transitions séparées par un écart énergétique, appelé séparation quadripolaire. Sur un spectre paramagnétique, la séparation quadripolaire se mesure par l'écart entre les deux raies, égale à :

$$E = \frac{1}{4} \frac{Q}{e^2} \frac{V_{zz}}{r^3} \left[3I_z^2 - I(I+1) \right] \quad (2.13)$$

Où:

E : la séparation quadripolaire ;

Q : le moment quadripolaire électrique ;

e : la charge de l'électron ;

V_{zz} : la composante du tenseur du gradient de champ électrique suivant l'axe principal oz .

Cette séparation montre la symétrie de l'environnement et la structure locale au voisinage de l'atome absorbant; la nature de l'état des impuretés et des défauts [96]:.

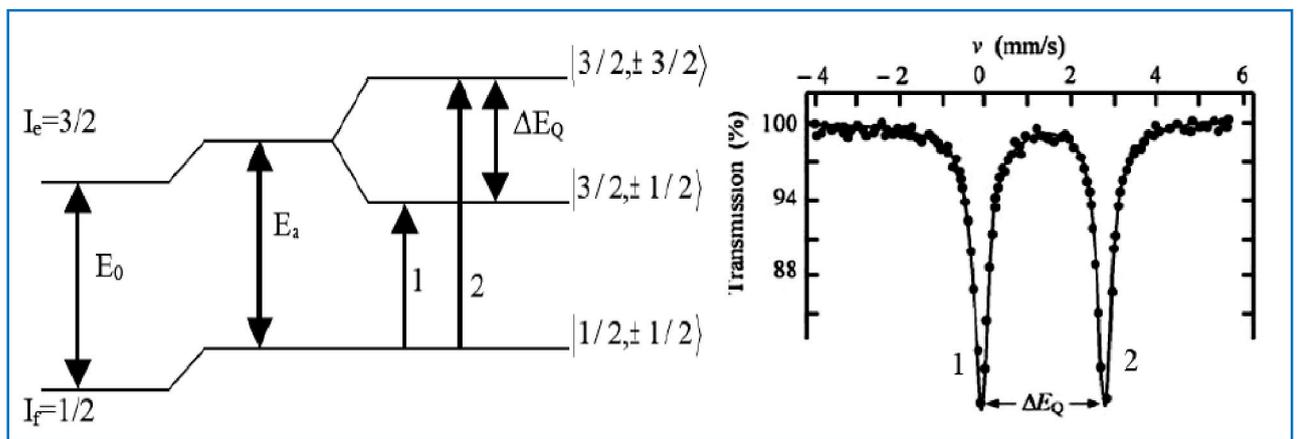


Figure 2. 12. Interaction quadripolaire pour le ^{57}Fe et le spectre Mössbauer correspondant [21].

2.3.3.4.3. Interaction magnétique hyperfine : l'effet Zeeman nucléaire

Un noyau atomique possède un moment magnétique noté m , pour un état de spin nucléaire I

on a : $m = g\mu_N I$

Avec : μ_N le magnéton nucléaire et g le rapport gyromagnétique.

En présence d'un champ magnétique extérieur ou d'origine atomique, il se crée une interaction entre le moment magnétique nucléaire et ce champ magnétique. Cette interaction lève la dégénérescence de chaque niveau nucléaire I . Chaque niveau se scinde en $2I+1$ sous niveaux équidistants de E_m , tel que :

$$E = -g \mu_B H m \quad (2.14)$$

Où :

g : le facteur de Lande nucléaire ;

μ_B : le magnétron de Bohr nucléaire;

m_l : le nombre quantique magnétique ;

H_{eff} : le champ magnétique effectif au noyau qui résulte de plusieurs contributions.

Pour le fer, la transition entre l'état fondamental (I_f) et excité (I_e) de spin nucléaire respectifs $1/2$ et $3/2$ est susceptible d'induire 6 transitions (figure 2. 13). Ces transitions sont permises par les règles de sélection de $l=\pm 1$ et $m=\pm 1,0$, ce qui va donner lieu à un sextuplet. Le champ magnétique hyperfin est proportionnel à l'écart entre les raies extrêmes. Ce paramètre donne des informations sur l'ordre magnétique et les structures des systèmes magnétiquement ordonnés, surtout elle peut aussi analyser et étudier les changements de phases [96].

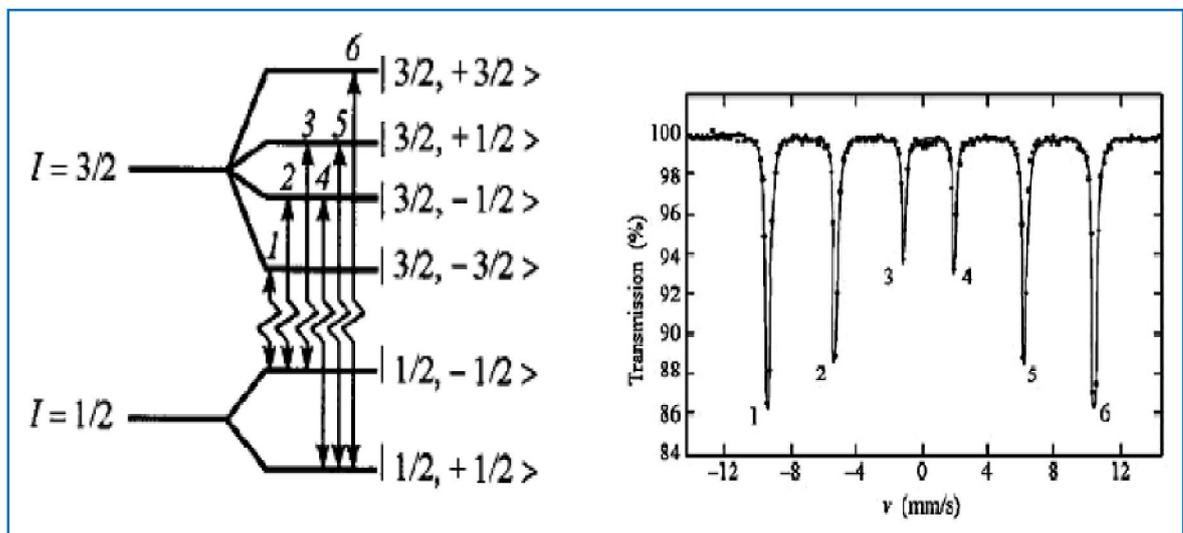


Figure 2. 13. Interaction magnétique dans le ^{57}Fe et le spectre Mössbauer correspondant [22].

2.3.3.5. Dispositif expérimental

Pour la caractérisation hyperfine de nos échantillons nous avons utilisé un spectromètre Mössbauer de type Wissel. Ce dernier existe au laboratoire de spectroscopie Mössbauer du Dr. A. Guittoum au CRNA. Ce spectromètre

fonctionne en mode transmission qui consiste à détecter le rayonnement gamma émis par l'échantillon après l'absorption résonnante.

La figure 2.14 représente le schéma descriptif du spectromètre. Il est constitué d'une source de ^{57}Co , d'un porte échantillon qui supporte un absorbeur, d'un détecteur proportionnel à gaz, d'une chaîne électronique de commande et d'un micro-ordinateur équipé d'une carte pour l'acquisition des spectres.

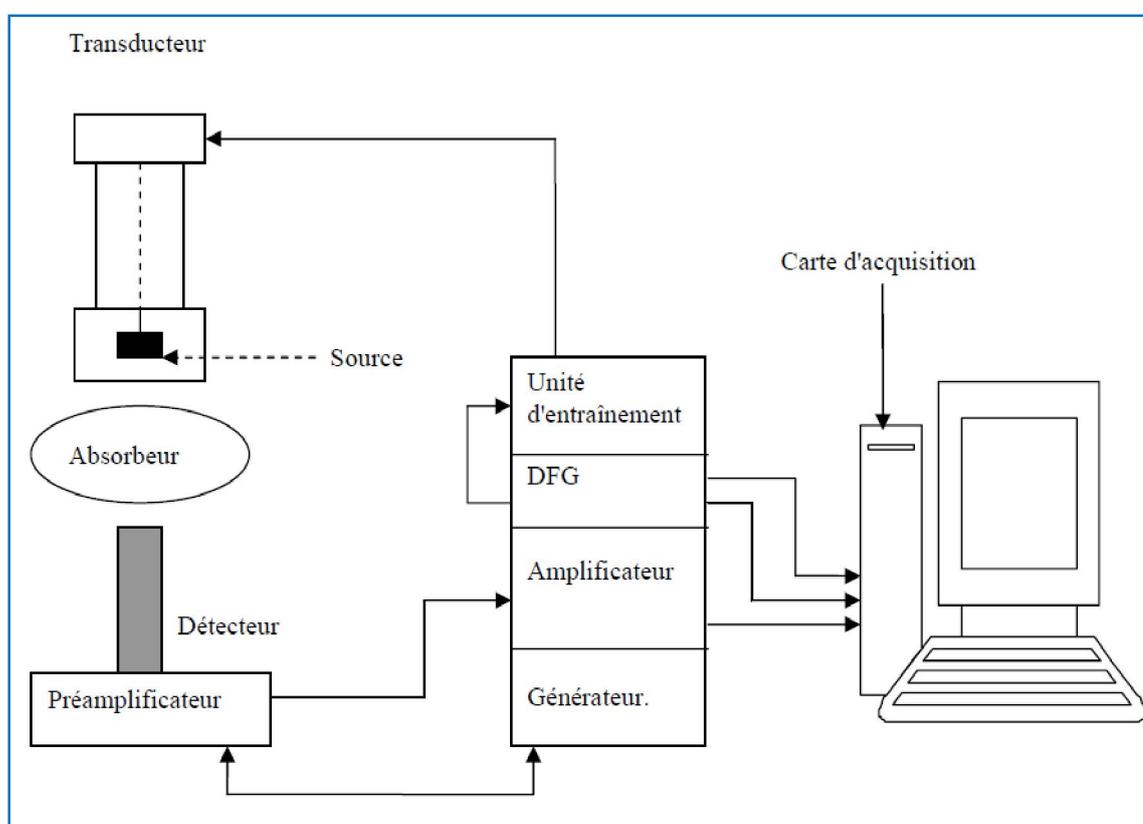


Figure 2. 14. Schéma descriptif du spectromètre Mössbauer en mode transmission.

2.3.3.5.1. Source Mössbauer

Elle est constituée d'un isotope de ^{57}Co , diffusé dans une matrice de Rhodium (Rh) d'une activité de 25 mCi. Le schéma de désintégration du ^{57}Co est représenté sur la figure 2. 15.

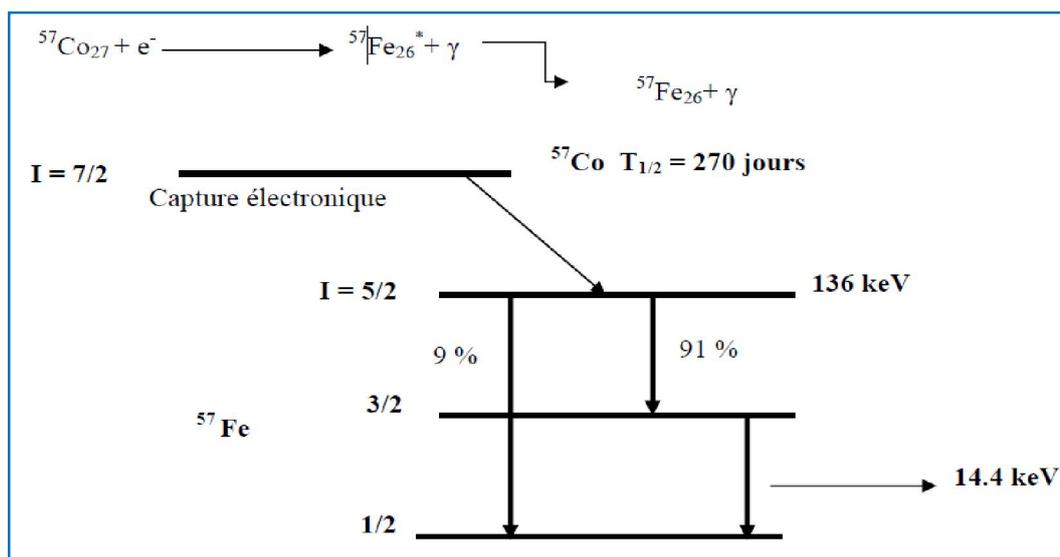


Figure 2. 15. Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope instable ^{57}Co vers ^{57}Fe délivrant la raie Mössbauer 14,4 keV.

2.3.3.5.2. Absorbant : échantillon

En géométrie de transmission, il est nécessaire d'utiliser des absorbants minces et uniformes. Dans le cas du ^{57}Fe , l'épaisseur optimale de l'échantillon à étudier est de $25\mu\text{m}$, qui pour les poudres, correspond à une masse surfacique de 30 à 40 mg/cm^2 . Pour les poudres, il est important d'éliminer toute orientation préférentielle des microcristaux et ce dans le but de prévenir tout effet de texture.

2.3.3.5.3. Porte échantillon

Le porte échantillon utilisé est de forme cylindrique. Il contient un orifice circulaire de même diamètre que la source et la fenêtre du compteur proportionnel (détecteur). Il est muni dans sa partie inférieure de deux supports réglables qui permettent, d'une part, de le fixer à une plaque coulissante pour ajuster la distance entre la source et le détecteur et d'autre part de centrer en hauteur l'échantillon avec la source et la fenêtre du détecteur (figure 2. 16 (a)).

2.3.3.5.4. Détecteur proportionnel

Nous avons utilisé en géométrie de transmission un compteur de type proportionnel scellé rempli de gaz Kr-CO_2 (figure 2. 16 (b)).

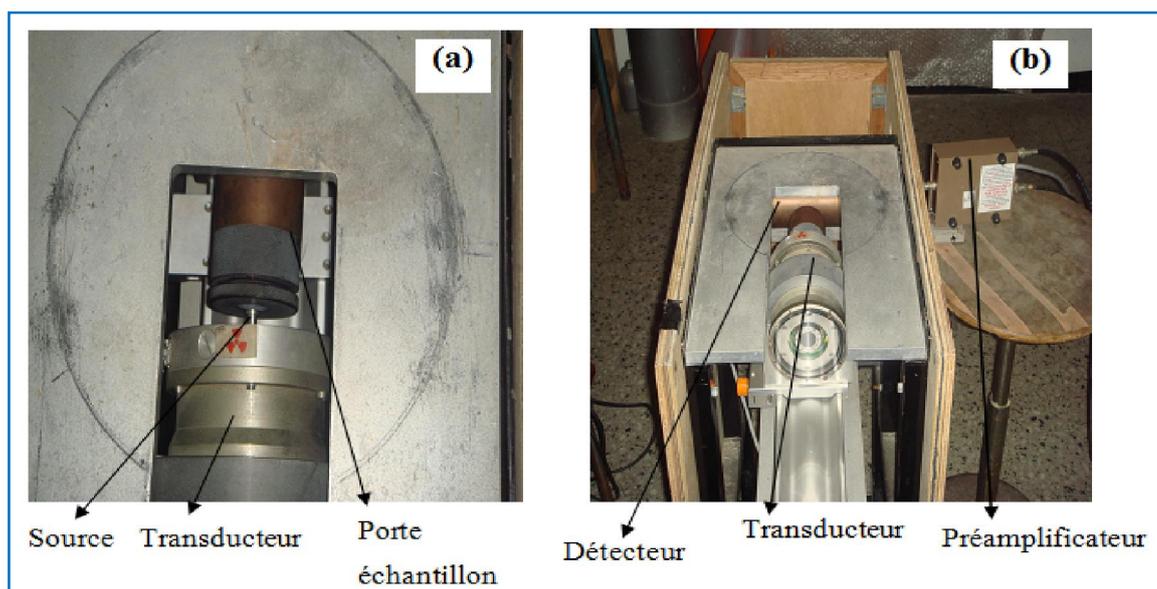


Figure 2. 16. Photographie du dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer. (a) : la source ^{57}Co supportée par le transducteur et du porte échantillon contenant l'absorbeur, (b) : détecteur polarisé par le biais du préamplificateur.

Ce type de détecteur repose sur le phénomène d'ionisation des molécules d'un gaz placées dans un champ électrique. Il est polarisé positivement à travers un préamplificateur de type Ortec 142 PC qui est alimenté à son tour par le biais d'un générateur de tension positive placé dans un rac d'alimentation. Une fois polarisé, le signal énergie du préamplificateur est directement connecté à un amplificateur de type Canberra 2021.

2.3.3.5.5. Chaîne électronique

La chaîne électronique (figure 2. 17) est constituée d'un rac d'alimentation NIM (Nuclear Instrumental Measurements) qui comprend trois modules électroniques:

- Un générateur de tension positive (entre 0 kV et 5 kV) de type Ortec, qui sert à alimenter le détecteur (à travers le préamplificateur);
- Un amplificateur de type Canberra 2021 qui amplifie le signal de sortie du détecteur et le transmet vers l'entrée de la carte d'acquisition incorporée dans le micro-ordinateur;

- Un générateur de fonction digitale de type Wissel DFG 1000. Ce dernier représente le module maître de l'équipement parce qu'il permet de choisir le type du mouvement (accélération constante, sinusoïdale, vitesse constante) qui sera imposé à la source par l'intermédiaire de l'unité d'entraînement.

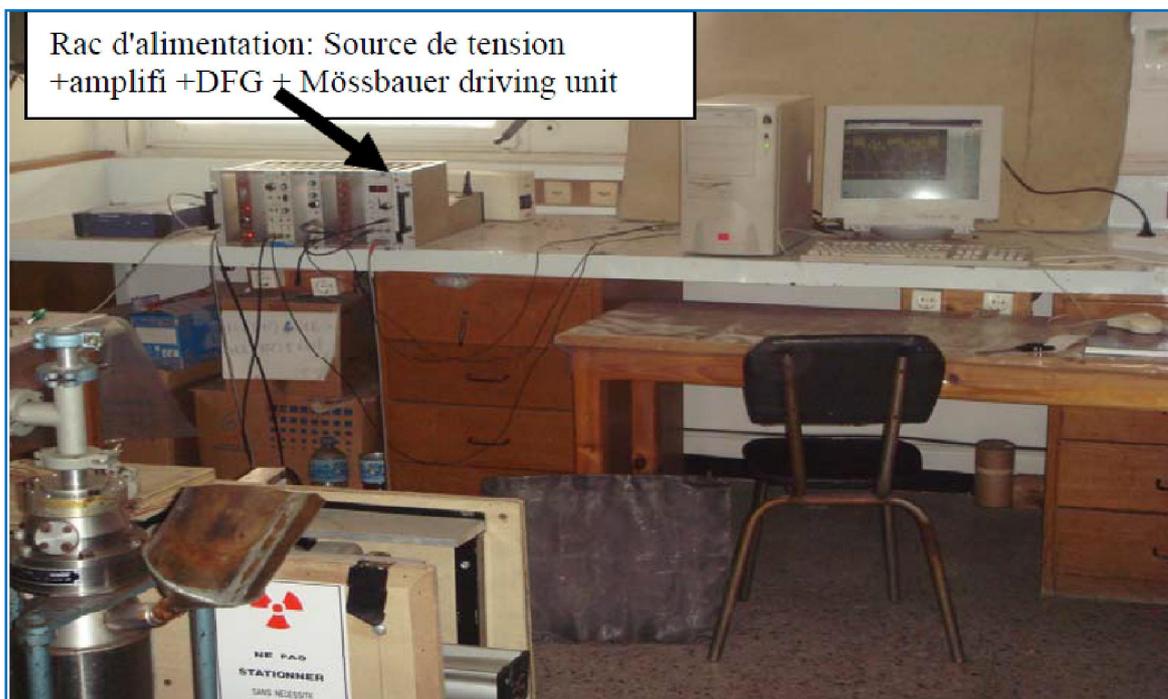


Figure 2. 17. Photo de la chaîne électronique de commande du dispositif de spectroscopie Mössbauer.

2.3.3.5.6. Mise en œuvre expérimental : spectromètre Mössbauer à accélération constante

Nous avons utilisé dans ce travail de thèse un spectromètre Mössbauer fonctionnant en mode à accélération constante (vitesse linéaire de la source). Les photons émis par la source sont modulés en énergie puis les photons transmis par l'absorbeur sont détectés et analysés. La modulation en énergie est effectuée par le transducteur qui est lui-même piloté par l'unité d'entraînement et le générateur de fonction. Le transducteur imprime à la source une variation continue de vitesse entre deux valeurs extrêmes ($+v_{max}$ et $-v_{max}$) selon une loi temporelle qui est linéaire. Chaque spectre est donc enregistré selon une période $(-v, +v, -v)$. Le transducteur est constitué de deux bobines de haut-parleur couplées et fonctionne à une fréquence comprise entre 5 et 50 Hz. L'unité d'entraînement reçoit le signal de référence du générateur de fonction DFG qui délivre une tension périodique

triangulaire. Le générateur de fonction est combiné à une horloge qui envoie un signal de départ et un signal d'avance-adresse à la carte d'acquisition. Le domaine de vitesse est découpé en tranches $v+\Delta v$ contiguës. Les canaux sont ainsi ouverts les uns après les autres en synchronisme avec le mouvement de la source et pendant le temps d'ouverture Δt , le $i^{\text{ème}}$ canal reçoit, via le sélecteur monocanal (incorporé dans la carte d'acquisition), un nombre d'impulsions proportionnel au signal fourni par le détecteur. La vitesse est considérée comme constante pendant le temps Δt , soit v_i pour le canal i . Le spectre Mössbauer ainsi enregistré est constitué par une collection de N canaux, contenant chacun $N(i)$ impulsions correspondant à la vitesse v_i .

La carte d'acquisition des spectres Mössbauer est du type CMCA 550 contrôlée par un logiciel sous Windows. Cette carte permet de faire une collection des spectres selon trois modes: mode PHA (pulse high analysis en anglais), mode MCS (multiple canal scaling en anglais) et mode MCS window. Le mode MCS window nouvellement incorporé dans le mode d'acquisition permet de se passer du sélecteur monocanal qui est généralement associé au mode MCS classique.

2.3.4. Caractérisations magnétiques

2.3.4.1. L'hystérésismètre M2100

Les propriétés magnétiques des échantillons de poudre $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ sont mesurées à l'aide d'un hystérésismètre de type M2100 en collaboration avec le Professeur N. Féminèche de l'Université de Belfort Montbéliard. Cette équipement est commercialisé, sous licence CNRS, par la société *Systèmes Informatiques Industriels et Scientifiques (S2IS)*. Il permet de connaître les propriétés magnétiques : aimantation à saturation (MS), aimantation rémanente (MR), champ coercitif (H_c) du cycle d'hystérésis.

L'échantillon à analyser est soumis à un champ magnétique alternatif (de fréquence 50 Hz) dont la valeur peut atteindre 1600 kA/m. Ce champ induit dans un bobinage de référence une force électromotrice e_1 qui sert de signal de référence. Cette f.é.m. se trouve modifiée par la présence de l'échantillon magnétique étudié, sa valeur devient alors e_2 . La f.e.m. e_1 est mesurée aux bornes de la résistance shunt (figure 2. 18). C'est le déphasage de e_2 par rapport à e_1 qui est ensuite traité par l'échantillonneur-bloqueur (e/b) puis par le

convertisseur analogique numérique (A/D). Ces données numérisées sont alors traitées par une unité de calcul (UC) : le cycle d'hystérésis est alors tracé sur le moniteur.

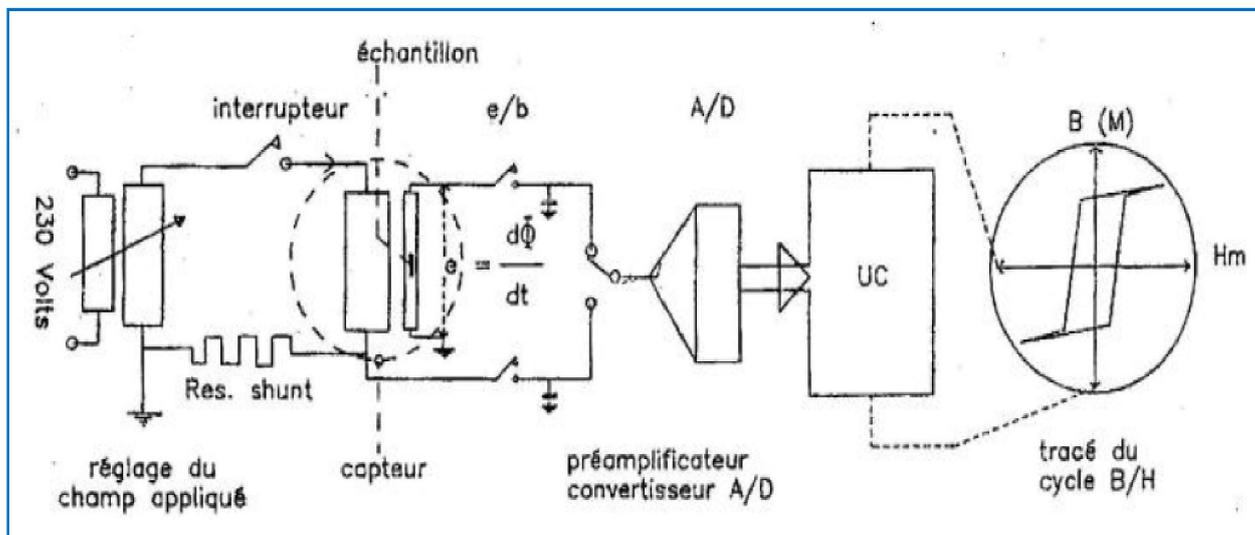


Figure 2. 18. Principe de fonctionnement de l'hystérésismètre M2100.

2.3.4.2. Magnétomètre à échantillon vibrant

La caractérisation magnétique des échantillons de poudres $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ a été faite au moyen d'un magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer (VSM)). Le VSM utilisé est du type LAKSHORE 7300 dont le schéma descriptif est représenté sur la figure 2. 19. Cet équipement qui existe au laboratoire de Physique des Matériaux LPM de Nancy fonctionne selon le principe suivant :

L'échantillon de poudre est placé dans une capsule, laquelle est portée par une tige placée entre les deux pôles d'un électroaimant. On varie progressivement le champ magnétique appliqué, ce qui permet d'aimanter l'échantillon. Ensuite, on fait vibrer l'échantillon aimanté, ceci crée un flux variable à travers les bobines. En vertu de la loi de Faraday, ce flux variable induit dans les bobines un courant i proportionnel au moment magnétique total m . On obtient ainsi une courbe m vs H . L'aimantation du corps, M , sera obtenue en divisant ce moment m par la masse de la poudre ($M = m \text{ (emu)}/m \text{ (g)}$). Via le générateur, le champ magnétique augmente très lentement, afin d'obtenir le régime stationnaire.

A partir de cette courbe, on peut déterminer des paramètres magnétiques importants qui caractérisent l'échantillon : aimantation à saturation M_s , aimantation rémanente M_r , champ coercitif H_c et champ de saturation H_s .

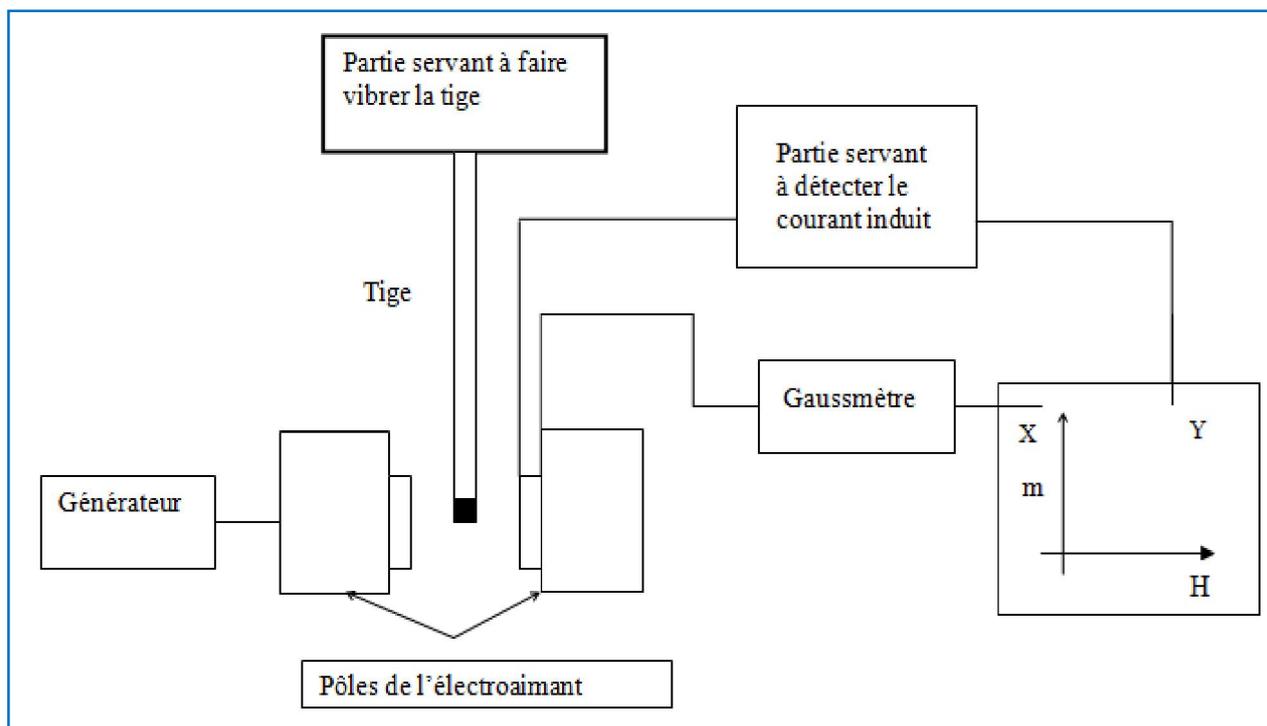


Figure 2. 19. Schéma descriptif du magnétomètre à échantillon vibrant « VSM ».

CHAPITRE 3

ETUDE DE L'ALLIAGE NANOSTRUCTURE $Fe_{70}Al_{30}$

3.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'évolution des propriétés structurale, microstructurales, hyperfines et magnétiques des poudres $Fe_{70}Al_{30}$ nanostructurées avec le temps de broyage.

Nous débuterons ce chapitre par exposer la méthode adoptée pour l'élaboration de nos échantillons de poudres. Nous présenterons ensuite les résultats de caractérisation par les différentes techniques exposées dans le chapitre 2, à savoir, la diffraction des Rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Mössbauer et les mesures magnétiques. Ces résultats seront interprétés et discutés.

3.2. Protocol d'élaboration des échantillons de poudres

Pour élaborer les échantillons de poudre $Fe_{70}Al_{30}$, nous avons utilisé des poudres élémentaires de Fe et Al ayant une pureté de 99.99 % et une granulométrie moyenne inférieure à 100 μm . Ces poudres sont commercialisées par la société «Goodfellow ».

Avant de lancer l'opération de broyage, le mélange de poudres initiales est homogénéisé dans un mortier pendant environ 10 min. Ceci va nous permettre d'obtenir une meilleure distribution des éléments de départ.

Afin de déterminer les conditions optimales de broyage, à savoir, la durée (t) et la vitesse de broyage (W), ainsi que le rapport de masse billes/ poudre (Rm) nécessaires pour atteindre l'état stationnaire, nous avons effectué plusieurs essais. Les paramètres de broyage retenus sont portés dans le tableau 2. 1.

La valeur de Rm retenu est égale à 15:1. Ainsi, nous avons mis 9.12 g de la poudre $Fe_{70}Al_{30}$ (% at.) et 5 billes en acier chromé ($\varnothing D = 20$ mm) dans une jarre en acier chromé de capacité 250 ml. Cette opération a été effectuée sous atmosphère d'argon dans une boîte a gants (figure 2. 2).

Tableau 3. 1. Paramètres de broyage de alliage $Fe_{70}Al_{30}$ au moyen du Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 ».

Vitesse de broyage, W (tr/min)	650
Capacité de la jarre (ml)	250
Masse totale de poudre (g)	9.12
Diamètre des billes (mm)	20
Nombre de billes, n	5
Rapport de masse billes/ poudre, Rm	15 :1
Durées de broyage, t (h)	0, 4, 9, 18, 27, 36 et 48
Cycle de broyage	15 min de broyage et 15 min de repos

Après cette étape de préparation, les jarres (après être soigneusement fermées à l'aide d'une serre joint) ont été transférées de la boîte à gants vers le broyeur. Nous avons lancé ensuite l'opération de broyage en faisant appel au logiciel de programmation (P4_CONTROL) et en introduisant sur la fenêtre (figure 3. 1) les conditions suivantes : la vitesse de rotation du disque = 250 tr/mn et celle des jarres = 400 tr/mn, en mode reverse, (< : mode friction).

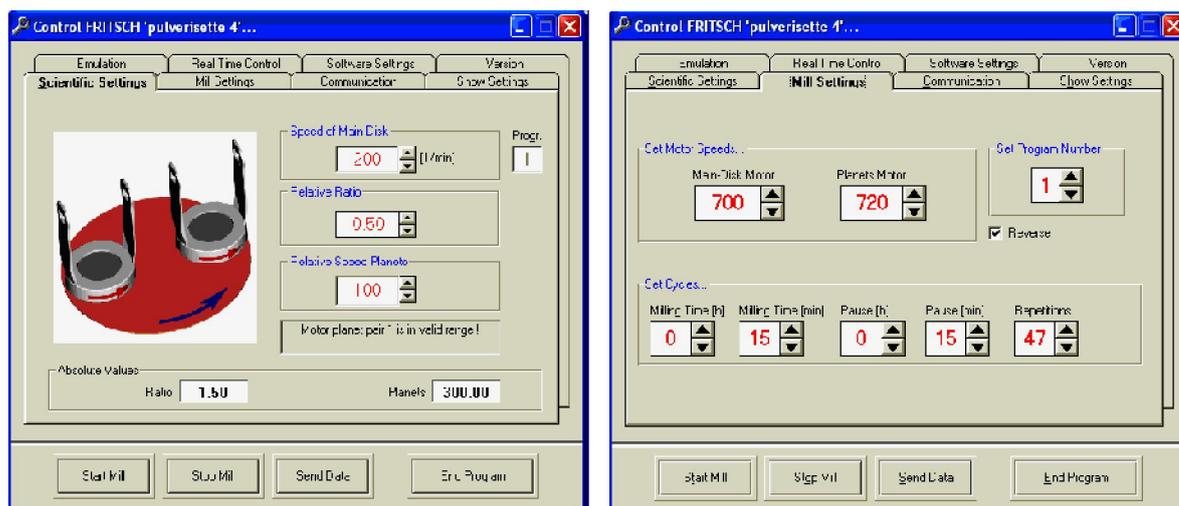


Figure 3. 1. Fenêtres de programmation des paramètres de broyage.

Pour éviter l'accumulation de la chaleur et l'élévation excessive de la température au sein des éléments de broyage et la poudre, chaque cycle de

broyage se compose d'une séquence de 15 mn de broyage suivie de 15 mn de repos.

Une série de sept échantillons de poudres $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ ont été élaboré avec ces mêmes conditions et en faisant varier la durée de broyage de 0 h à 48 h (0, 4, 9, 18, 27, 36 et 48 h).

3.3. Etude des propriétés structurales de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$

3.3.1. Evolution de phases

Nous avons étudié l'évolution structurale des poudres $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ en fonction de la durée de broyage au moyen du diffractomètre Philips X'Pert pro (chap. 2) fonctionnant en géométrie θ - 2θ avec une longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154056$ nm). Le diffractogramme est enregistré dans la gamme $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$, avec un pas angulaire de 0.02° pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part aboutir aux informations contenues dans la forme, la largeur et le profil des raies.

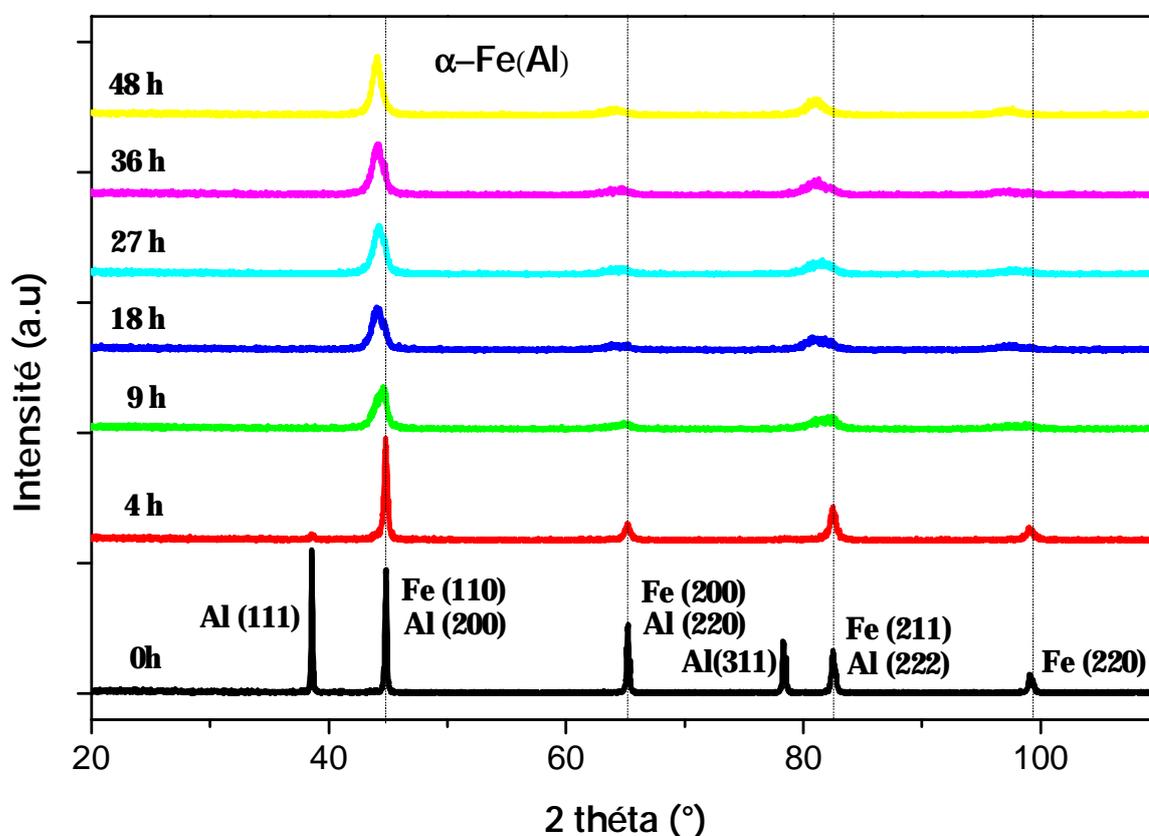


Figure 3. 2. Spectres de diffraction de rayons X des échantillons de poudre $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ relatives aux différentes durées de broyage.

Dans la figure 3. 2 nous avons reporté le diagramme de la DRX des échantillons de poudre $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ broyés et aussi le diagramme relatif à la poudre de mélange initiale (0h) afin de mieux interpréter l'évolution.

A partir de 4 h de broyage, nous avons observé que les pics relatifs à la phase $\alpha\text{-Fe}$ cc s'élargissent de manière progressive et se déplacent vers les petits angles de diffraction. L'élargissement de ces pics est attribué à la diminution continue de la taille de grains qui est accompagnée d'une introduction de microcontraintes dans la maille de Fer comme conséquence du phénomène de la mécanosynthèse. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs [58, 62, 67, 100]. Après 9 h de broyage, on enregistre la disparition complète des pics de diffraction de la phase d'Al. Cet effet révèle la migration complète des atomes d'Al dans la maille de Fer donnant lieu à la formation de la solution solide $\alpha\text{-Fe(Al)}$ [57, 101]. Pour mieux illustrer le phénomène de transition de phase $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe(Al)}$, nous avons représenté dans la figure 3. 3 l'évolution du pic $\alpha\text{-Fe}$ (110) en fonction du temps de broyage.

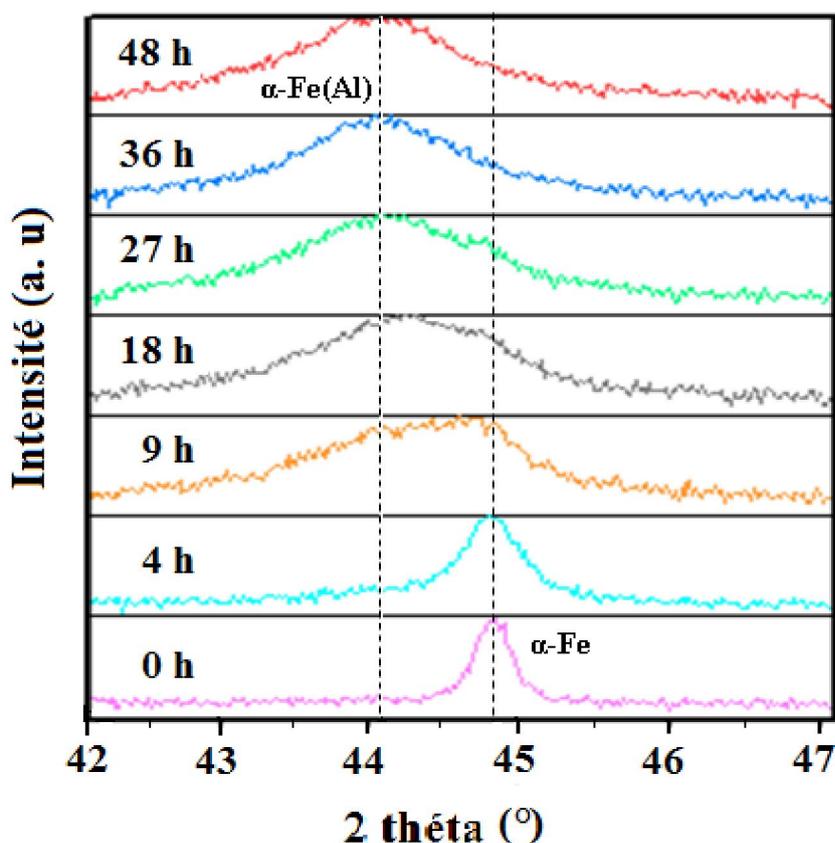


Figure 3. 3. Déconvolution du pic $\alpha\text{-Fe}$ le plus intense pour les différentes durées de broyage.

A partir de cette déconvolution obtenue au moyen du logiciel HighScore [102], on constate que la formation de la solution solide commence à 9 h de broyage. En effet, ceci est clairement visible du fait de l'asymétrie du pic γ -Fe (110). Cette asymétrie est traduite par l'apparition sur le spectre de la DRX d'un épaulement localisé du côté gauche des pics γ -Fe. Cet épaulement qui augmente en intensité avec le temps de broyage devient très dominant à 18 h. En comparant aux bases de données [103] incorporées dans le logiciel, nous avons identifié cet épaulement à la phase de la solution solide γ -Fe(Al) cubique centrée. En plus, on constate qu'avec l'élévation de la durée de broyage jusqu'à 27 h, un décalage progressive des pics de diffraction se produit vers les petits angles. Ce décalage peut être attribué à l'augmentation du paramètre de maille de la phase γ -Fe avant la formation complète de la solution solide, c'est dire 27h [104, 105].

Quand le temps de broyage est supérieur à 27 h, il est bien visible que le spectre de la DRX ne présente aucun changement. Ceci donc confirme que l'équilibre de la mécanosynthèse et la formation complète de la solution solide de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ sont effectivement obtenus à 27 h.

Il est intéressant de noter que la formation de la solution solide de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ élaboré par mécanosynthèse a été aussi observée par Jartich *et al.* [106]. Les auteurs ont mis en évidence la formation de la phase γ -Fe(Al) cc après 10 h de broyage au moyen d'un broyeur horizontal basse énergie. La formation complète de la solution solide est atteinte après 400 h.

3.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage

Au moyen du logiciel HighScore, l'analyse de chaque pic de diffraction définit par sa position angulaire 2θ permet d'aboutir à la largeur à mi hauteur et à la distance interréticulaire, d_{hkl} qui lui sont associés. Dans le cas d'une structure cubique, le paramètre de maille a (nm) est relié aux indices (h, k, l) et à la distance interréticulaire $d_{h,k,l}$ par la relation suivante:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.1)$$

Le paramètre de maille a (nm) a été calculé pour tous les échantillons de la série $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$. Ce calcul a été fait en considérant le pic γ -Fe (110) (pic le plus intense) avant la formation de la solution solide. Après la formation complète de la

solution solide, le paramètre de maille a été calculé en tenant compte du pic de diffraction correspondant à la phase γ -Fe(Al). L'évolution de, a, en fonction de t est représentée dans la figure 3. 4.

Comme on peut le constater, le paramètre de maille de la phase γ -Fe de départ (0 h) est de (0.2858 ± 0.0003) nm. Quant on augmente le temps de broyage, on enregistre que, a, augmente de manière monotone et de manière plus rapide entre 0 et 27 h. On rappelle que dans cet intervalle la cinétique de la mécanosynthèse est plus appréciée. Après 27 h, a, augmente légèrement pour atteindre une valeur maximale de (0.2907 ± 0.0003) nm après 48 h.

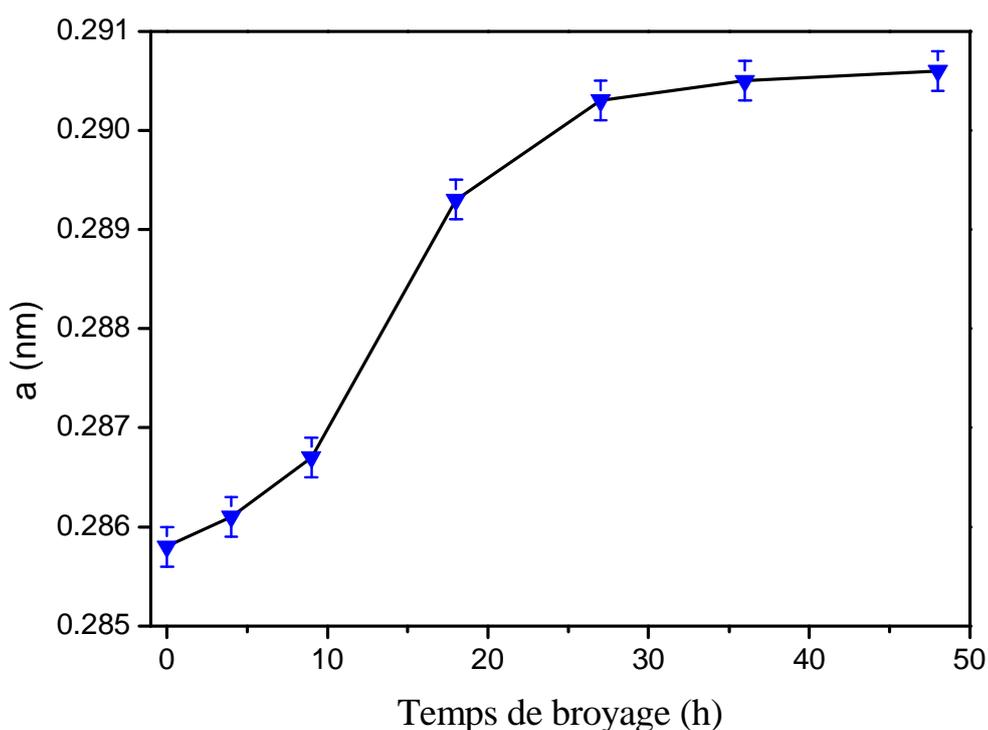


Figure 3. 4. Evolution du paramètre de maille a (nm) en fonction de la durée de broyage pour l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$.

Généralement, l'augmentation du paramètre de maille pour les alliages Fe-Al riches en Fe peut être expliqué par la dissolution observée des atomes d'aluminium dans la maille de fer, dont on peut le supposé avoir lieu par un mécanisme de substitution (du point de vue de la solution, on rappelle que le rayon de l'atome de Fe (0.124 nm) est inférieur à celui de l'atome d'Al (0.143 nm)) [107]. En outre, pour les alliages nanostructurés obtenus par broyage mécanique, l'augmentation du paramètre de maille peut aussi être en conséquence des

défauts induits par le processus de mécanosynthèse (facture-soudure) dans les interfaces. En effet, la structure moins dense des interfaces peut conduire à des pressions négatives au niveau des interfaces, et ceci peut entraîner une expansion de la maille, comme suggéré par Zeng et al. [108].

La valeur du paramètre de maille obtenue après 48 h de broyage est très comparable à celles reportées dans la littérature pour la même composition, il est intéressant de noter à titre de comparaison que Jartych *et al.* [106] ont obtenu une valeur de 0.2915 nm après 800 h de broyage. Apinaniz *et al.* [109] ont atteint une valeur de 0.2910 nm après 12 h de broyage avec un broyeur planétaire de type Retsch PM400.

3.3.3. Analyse microstructurale

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'étude de l'évolution des paramètres microstructuraux, à savoir, la valeur moyenne de la taille des grains, $\langle D \rangle$ et le taux de microdistorsions, $\langle \epsilon \rangle$, avec le temps de broyage. Avant d'aborder cette étude, on voit intéressant de présenter les principales méthodes fréquemment utilisées pour analyser la microstructure à partir du spectre expérimental de la DRX.

3.3.3.1. Méthodes d'analyses microstructurales

Dans un spectre de diffraction des RX, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de microdistorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. Dans le cas des microdistorsions, c'est la variation des distances interréticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale, h , du profil d'une raie de diffraction peut donc être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon (f) et à l'instrument (g).

$$h_{\text{expérimental}} = f_{\text{taille}} * f_{\text{microdistorsions}} * g_{\text{instrument}} \quad (3.2)$$

d'après l'équation 3. 2, la détermination de la valeur réelle de la taille des grains nécessite la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction et donc une déconvolution de la fonction expérimentale h .

La figure 3. 5, illustre les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions des rayons X [38].

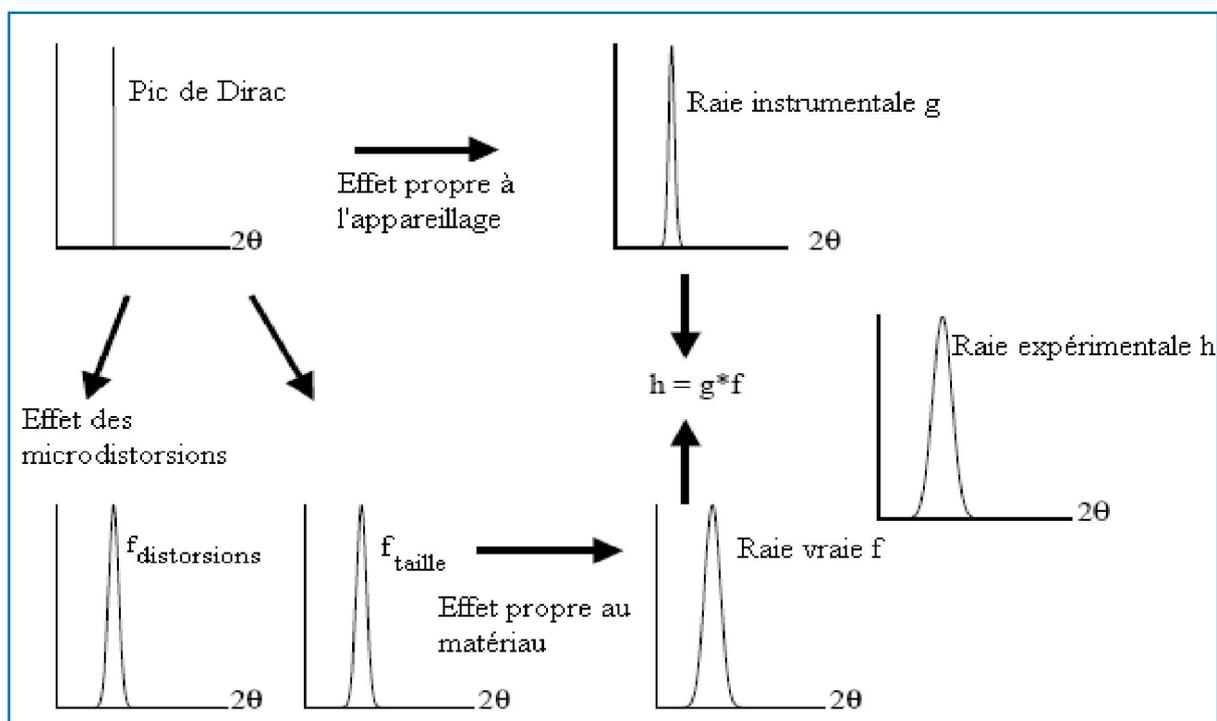


Figure 3. 5. Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction [38]

Pour déterminer la contribution instrumentale sur l'élargissement des raies expérimentales, on procède généralement par une expérience de diffraction sur un échantillon de référence. Les échantillons de références les plus utilisés pour cet effet sont la poudre de LaB_6 ou le silicium polycristallins massif. Parmi les méthodes d'analyse microstructurales, elles existent :

3.3.3.1.1. Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est parmi toutes les méthodes, la plus simple à utiliser. Connaissant la position et la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic, elle

permet de calculer sans tenir compte de $\langle \epsilon \rangle$, la valeur de $\langle D \rangle$ à l'aide de l'équation 3.3 [110, 111].

$$\langle D \rangle = \frac{K \lambda}{\Delta 2 \theta} \quad (\text{nm}) \quad (3.3)$$

Avec:

$\langle D \rangle$: valeur moyenne de la taille des grains, en (nm) ;

λ : longueur d'onde des rayons X, en (nm) ;

$\Delta 2 \theta$: largeur intégrale (vraie) du pic. $\Delta 2 \theta_{\text{obs}}$ = $(\Delta 2 \theta_{\text{obs}}) - (\Delta 2 \theta_{\text{inst}})$,
(observée) est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et $\Delta 2 \theta_{\text{inst}}$ (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée :

θ : angle de diffraction en ($^\circ$) ;

K: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des grains généralement proche de 1).

3.3.3.1.2. Méthode de Williamson-Hall

En 1953, Williamson et Hall [38, 112] ont proposé une méthode simple pour la détermination simultanée de $\langle D \rangle$ et $\langle \epsilon \rangle$. Ils ont considéré que la taille des grains avec la présence conjointe de microdistorsions cristallographique aboutit à une distribution Laurentienne de l'intensité des pics. Sur ce principe, ils ont développé la formule suivante reliant l'élargissement due à la taille des grains, $\Delta 2 \theta_D$ et celui due aux microdistorsions, $\Delta 2 \theta_{\epsilon}$ à l'angle de Bragg :

$$\Delta 2 \theta_{\text{obs}} = \Delta 2 \theta_D + \Delta 2 \theta_{\epsilon} = 2 \tan \theta \left(\frac{K \lambda}{D} + \epsilon \right) \quad (3.4)$$

Dans cette relation :

$\Delta 2 \theta_{\text{obs}}$: représente la largeur intégrale (vraie) du pic, avec:

$$\Delta 2 \theta_{\text{obs}} = (\Delta 2 \theta_{\text{obs}}) - (\Delta 2 \theta_{\text{inst}})$$

$\Delta 2 \theta_D$: élargissement due à la taille des grains :

$$\Delta 2 \theta_D = \frac{K \lambda}{D} \quad (3.5)$$

: élargissement due aux microdistorsions :

$$= 2 \tan \quad (3.6)$$

En multipliant l'équation (3. 4) par le terme —, on retrouve que:

$$= + \quad (3. 7)$$

En traçant l'évolution de — en fonction de sin , on obtient la composante correspondant au taux de microdistorsions en (%) à partir de la pente de la droite — et la taille moyenne des grain <D> à partir de l'ordonnée à l'origine —.

3.3.3.1.3. Méthode de Halder-Wagner

Halder et Wagner ont considéré que l'élargissement observé sur une raie peut être simulé par une convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss. Dans cette convolution, la composante Lorentz et la composante Gauss sont respectivement dues à la taille des gains et les microdistorsions de la même manière que la méthode de Williamson-Hall. Et pour séparer la contribution de la taille des gains et les microdistorsions, Halder et Wagner [113, 114] ont proposé le modèle suivant :

$$= \frac{1}{(\)} + - \quad (3.8)$$

Où :

: est la largeur à mi-hauteur exprimée en coordonnées réduites, tel que :

$$= - \quad (3.9)$$

Avec, et sont exprimées dans le réseau direct par les expressions suivantes:

$$= \text{---} \quad (3.10)$$

Et,

$$= \text{---} \quad (3.11)$$

Où et sont respectivement l'élargissement expérimental, c.a.d, observé sur le pic de diffraction et l'élargissement instrumental.

d : est distance inter-réticulaire exprimée en coordonnées réduites, égale à :

$$d = 2 \text{---} \quad (3.12)$$

Après calcul de et d , la représentation graphique de l'évolution de --- en fonction de $\frac{\text{---}}{(\)}$ aboutit à une droite dont la pente est l'inverse $\langle D \rangle$ et l'intersection de l'extrapolation de cette droite avec l'axe des --- est proportionnelle à $\langle \ \rangle$.

3.3.3.1.4. Méthode de Warren-Averbach

La méthode de Warren-Averbach est basée sur une analyse de Fourier du pic de diffraction. Le profile du pic mesuré, $h(s)$, est une convolution d'une fonction, $f(s)$, traduisant le profil réel du pic et d'une fonction, $g(s)$, représentative de l'élargissement instrumental.

$$h(s) = g(s) \cdot f(s) \quad (3.13)$$

Avec : $= 2 \text{---}$,

Ceci peut être aussi représenté par le produit des transformées de Fourier des fonctions $g(s)$ et $f(s)$, donné par :

$$F(h) = F(g) \cdot F(f) \quad (3.14)$$

Dans la méthode de Warren-Averbach, il s'agit en premier de déterminer $F(g)$ à partir d'une analyse de la largeur des raies d'un échantillon standard (poudre LaB_6 ou bien Si) et ce, pour extraire $F(f)$, ensuite calculer la transformée de Fourier $F(f)$ pour obtenir $f(s)$. Le résultat peut être écrit comme des séries de Fourier :

$$F(s) = \sum_{L} (A(L) \cos[2\pi (s - \frac{1}{L})L] + B(L) \sin[2\pi (s - \frac{1}{L})L]) \quad (3.15)$$

Avec : $A(L)$ et $B(L)$, les coefficients cosinus et sinus et L : la longueur d'une colonne d'une unité cellulaire perpendiculaire aux plans de diffraction. L'évolution de $A(L)$ en fonction de L est utilisée pour déterminer $\langle D \rangle$ et aussi $\langle \epsilon \rangle$ [38].

3.3.3.2. Evolution conjointe de la taille des grains et du taux de microdistorsions

Pour étudier l'évolution de $\langle D \rangle$ et celle de $\langle \epsilon \rangle$, en fonction du temps de broyage, nous avons exploité les spectres de la DRX obtenus sur l'ensemble des échantillons broyés. L'affinement des profils de raies de diffraction X a été procédé à l'aide du logiciel High Score [102]. Dans ce logiciel, il est considéré que chaque pic est représenté par une fonction pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne (L) et d'une fonction Gaussienne (G), tel que :

$$PV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta) \quad (3.16)$$

Où:

η : le paramètre de mélange, appelé aussi paramètre de forme et qui décrit la quantité du profil gaussien par rapport à la quantité du profil lorentzien [115]

Avant de procéder aux calculs, nous avons commencer par éliminer la contribution de la raie K_2 au profil de raie à l'aide de la méthode de Rachinger [116] et aussi la contribution instrumental (δ) à l'élargissement du pic observé δ_{obs} ($\delta_{obs} = \delta + \delta_{instr}$). Pour ce dernier, nous avons réalise une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence, le Si polycristallins exempt de défauts. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 3. 6.

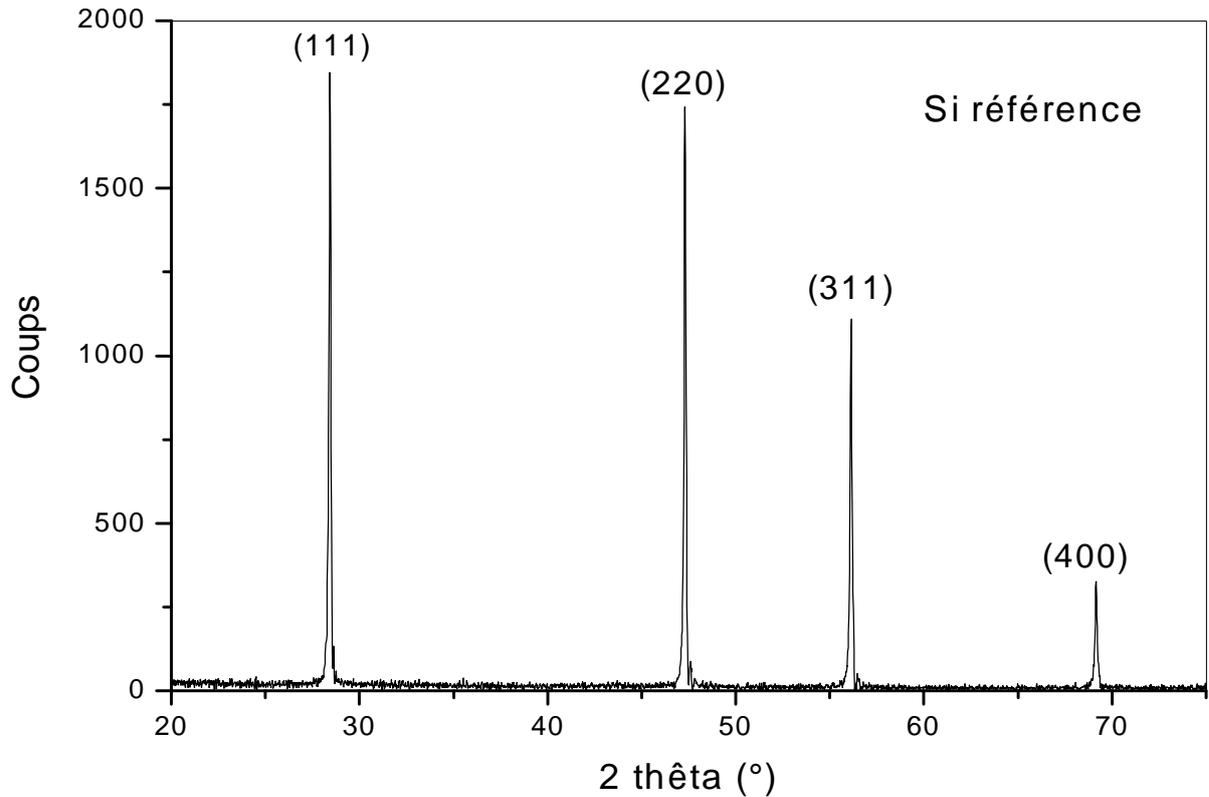


Figure 3. 6. Spectre de diffraction des rayons X obtenu sur l'échantillon de référence (Si).

A partir de ce spectre, nous avons déduit la valeur de β_G qui sera retranchée du β pour nous donner la contribution effective de l'échantillon à l'élargissement du pic.

La taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ en (nm), a été calculée à l'aide de la relation de Scherrer (Eq. 3. 3) incluse dans le Logiciel High Score.

La valeur moyenne du taux de microdistorsions, $\langle \epsilon \rangle$ en (%), a été calculé en utilisant la formule de la tangente incluse aussi dans le logiciel High Score et qui est donnée par la relation suivante [117]:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\beta_G}{\beta} \quad (3.17)$$

Dans cette relation β_G , représente la contribution Gaussienne à la largeur vraie β et qui traduit l'effet des microdistorsions.

La figure 3. 7 représente l'évolution de $\langle D \rangle$, et de $\langle \epsilon \rangle$ avec le temps de broyage.

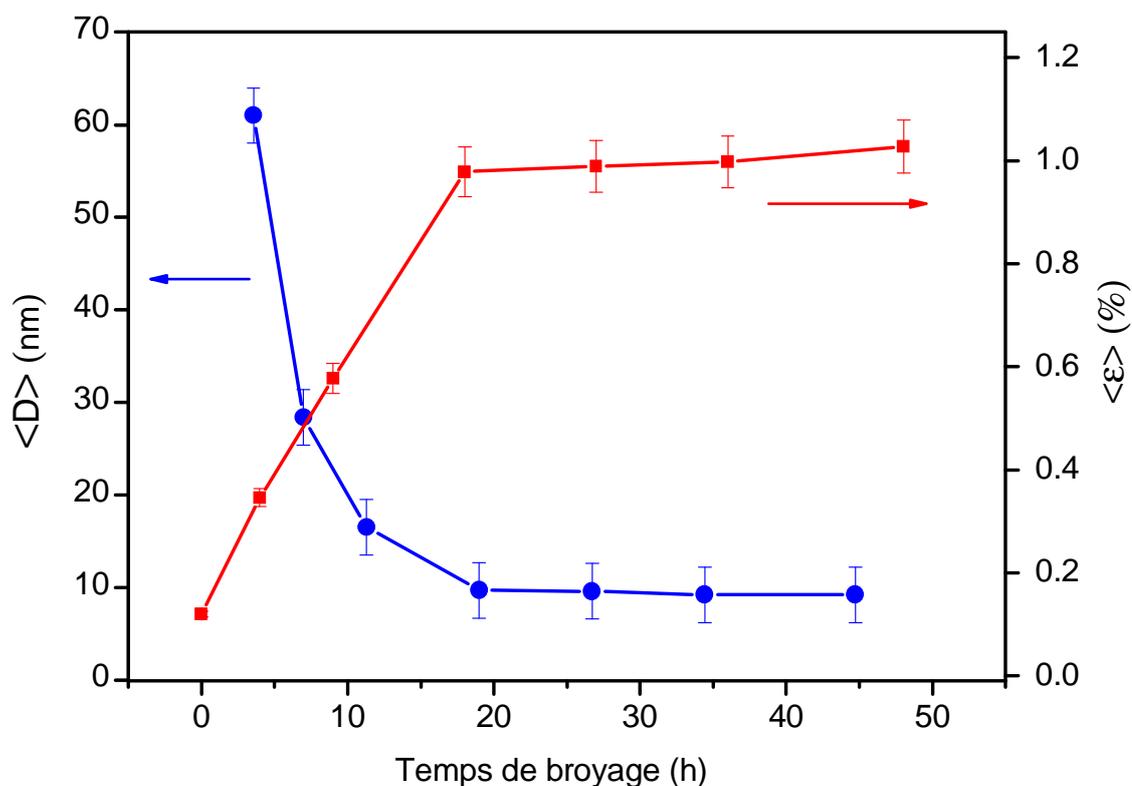


Figure 3. 7. Evolution de $\langle D \rangle$ et de $\langle \varepsilon \rangle$ (%), en fonction du temps de broyage.

A partir de la figure 3. 7 on voit clairement que $\langle D \rangle$ diminue de manière monotone avec l'augmentation du temps de broyage. Cette diminution est plus prononcée pour les temps de broyage inférieurs à 18 h. Quand le temps de broyage est supérieur à 18 h, on constate que $\langle D \rangle$ diminue presque insensiblement pour atteindre une valeur minimale de (9 ± 1) nm après 48 h de broyage. Nous tenons à souligner que la valeur de $\langle D \rangle$ pour la poudre initiale (0h) était égale à (61 ± 1) nm. La diminution de $\langle D \rangle$ est accompagnée par une augmentation de $\langle \varepsilon \rangle$. Une augmentation linéaire et plus exprimée est enregistrés avant 18 h. Et pour les durées de broyage supérieures à 18 h, $\langle \varepsilon \rangle$ augmente légèrement jusqu'à 48 h. La valeur de $\langle \varepsilon \rangle$ obtenue après 48 h de broyage est de (1.028 ± 0.051) %. La valeur de $\langle \varepsilon \rangle$ enregistrée à 0h (échantillon de poudre non broyée) est de (0.120 ± 0.06) %.

Il est intéressant de noter à titre de comparaison que la valeur finale de $\langle D \rangle$ obtenue dans ce travail est très comparable à celle relevée par Eelman *et al.* [118] (10 nm) après 36 h de broyage au moyen d'un broyeur haute énergie de type

Spex 8000 et inférieure à celle obtenue par Zamora *et al.* [73] (28 nm) après 36 h de broyage sur un broyeur de type Pulverisette 5.

3.4. Etude de la morphologie et analyse par EDX des échantillons de poudres $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$

Pour étudier l'évolution morphologique de nos échantillons, nous avons utilisé comme MEB l'équipement présenté au chapitre 2, la morphologie de nos échantillons a été observée en mode électrons secondaires.

La figure 3. 8(a) et (b) représente la morphologie du mélange de poudre initiale (0h).

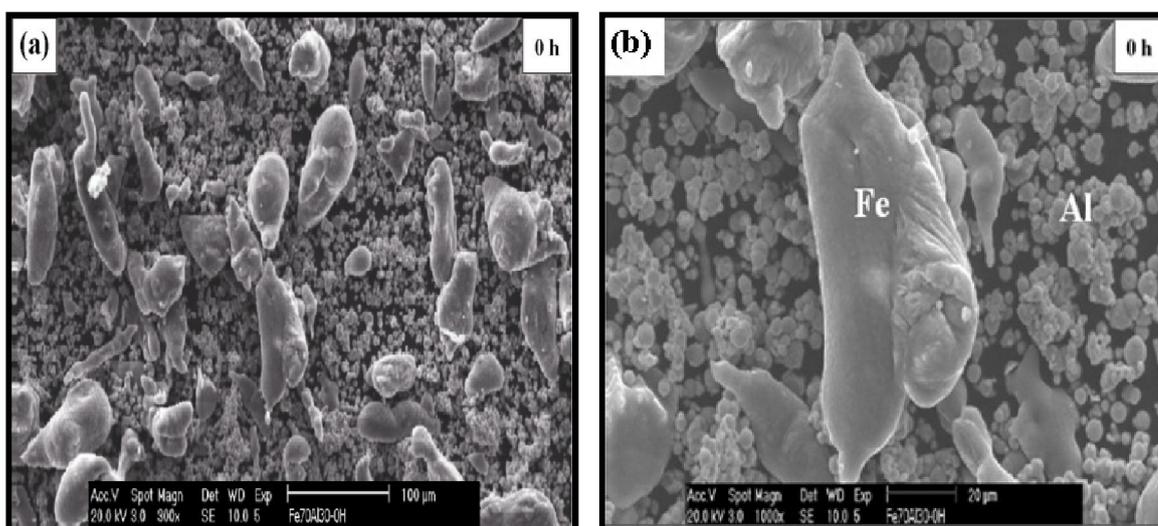


Figure 3. 8. Micrographies MEB du mélange de poudres initiales Fe et Al (0h).

On peut clairement observer sur cette figure que les particules de Fe possèdent une taille approximativement uniforme avec une morphologie spongieuse, alors que les particules d'Al sont plus fines et apparaissent approcher une forme sphérique.

Comme il est bien connu, la soudure à froid et les fractures sont les deux processus essentiels impliqués dans le procédé de mécanosynthèse [40]. Par conséquent, les changements dans la morphologie sont le résultat des étapes suivantes : micro-forgeage, fracture, agglomération et dé-agglomération [119].

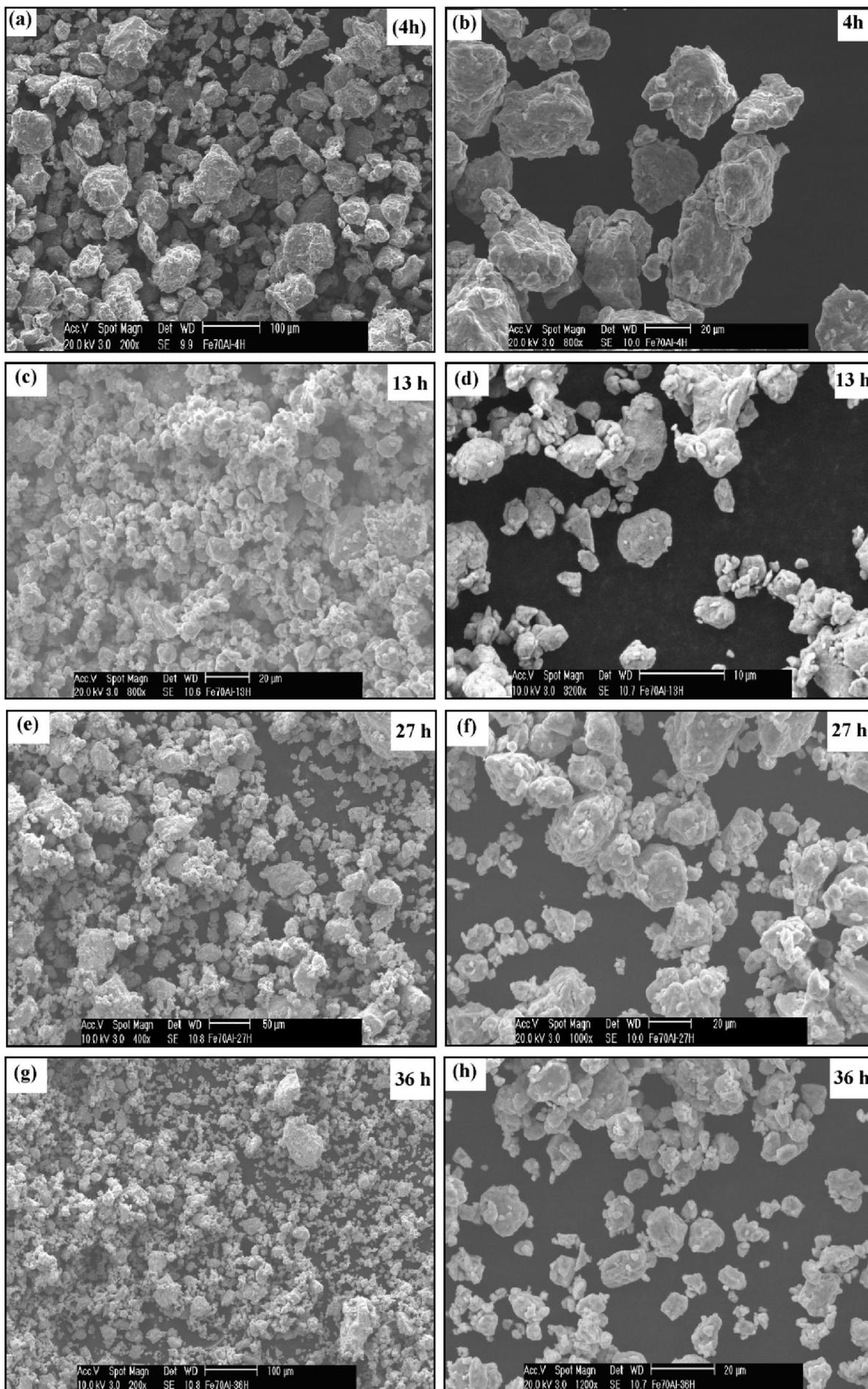
Comme le montre la figure 3. 9 (a) et (b), les particules de poudre soumises à 4 h de broyage présentent une morphologie équiaxiale, cependant, la présence d'une structure lamellaire est bien visible sur certaines particules. Ceci suppose

que, après 4 h de broyage, la première étape correspondante à la formation d'une structure lamellaire s'est achevée avant 4 h et que l'effet de fracture est plus dominant après cette durée. Nous notons que Enayati *et al.* [67] ont obtenu une morphologie similaire après 5 h de broyage de l'alliage Fe₇₅Al₂₅. On observe aussi qu'à ce stade, la taille des particules est distribuée sur une large gamme. Quelques particules sont plus larges que 30 µm, alors que d'autres sont aussi petites que 5 µm.

Après 18 h de broyage (figure 3. 9(c) et (d)), les particules de poudre deviennent plus fines et rondes en leur forme, et la gamme de taille devient étroite évidemment, inférieure à 5 µm. Ceci met en évidence la prédominance du processus de fracture par rapport au soudage à froid.

En prolongeant la durée de broyage jusqu'à 27 h (Fig. 3. 9(e) et (f)), les particules de poudre semblent avoir une taille plus large comparé à 18 h de broyage. Un grossissement plus élevé (Fig. 3. 9(f)) a révélé que les particules sont en effet une agglomération de plusieurs particules plus faibles (de quelques µm). Ces fines particules sont nommées sub-particules. Ceci signifie que le soudage est le phénomène le plus dominant à ce stade de broyage. La raison de ce fait d'agglomération est qu'une grande quantité d'énergie est transférée aux sub-particules durant les collisions bille-poudre-bille. En conséquence, l'énergie libre de surface des sub-particules augmente substantiellement. Et dans le but de diminuer cette énergie, les sub-particules s'agglomèrent pour former de larges clusters, ainsi leur surfaces et leurs énergies seront diminuées [120].

Après 36 h de broyage, les images présentées sur la figure 3. 9 (g) et (h) montrent clairement que les particules sont désagglomérées et que la microstructure devient plus fine et plus homogène. Enfin, pas de changements significatifs sont observés durant l'étape ultérieure jusqu'à 48 h de broyage (Fig. 3. 9 (i) et (j)). Ceci démontre que l'équilibre entre soudage et fracture qui caractérise l'achèvement de l'alliage est atteint.



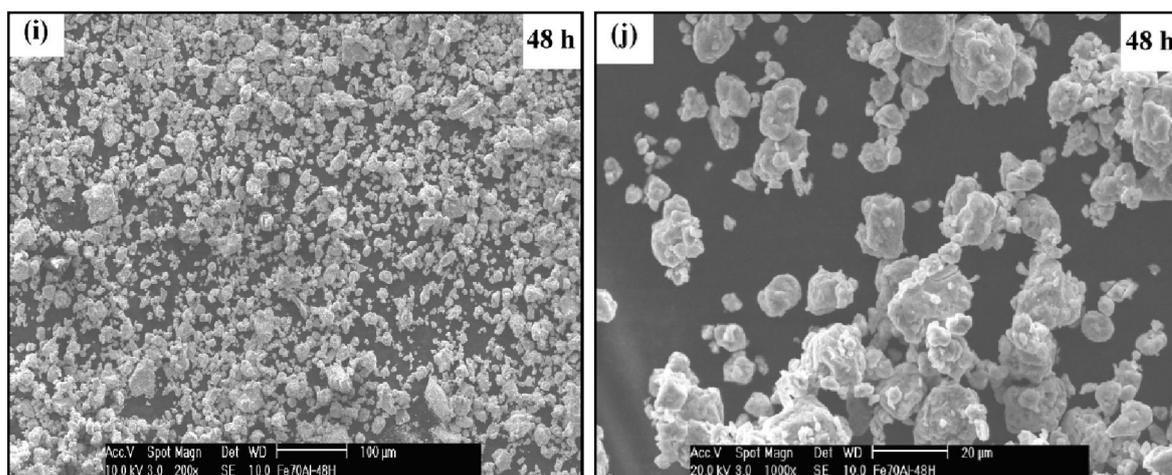
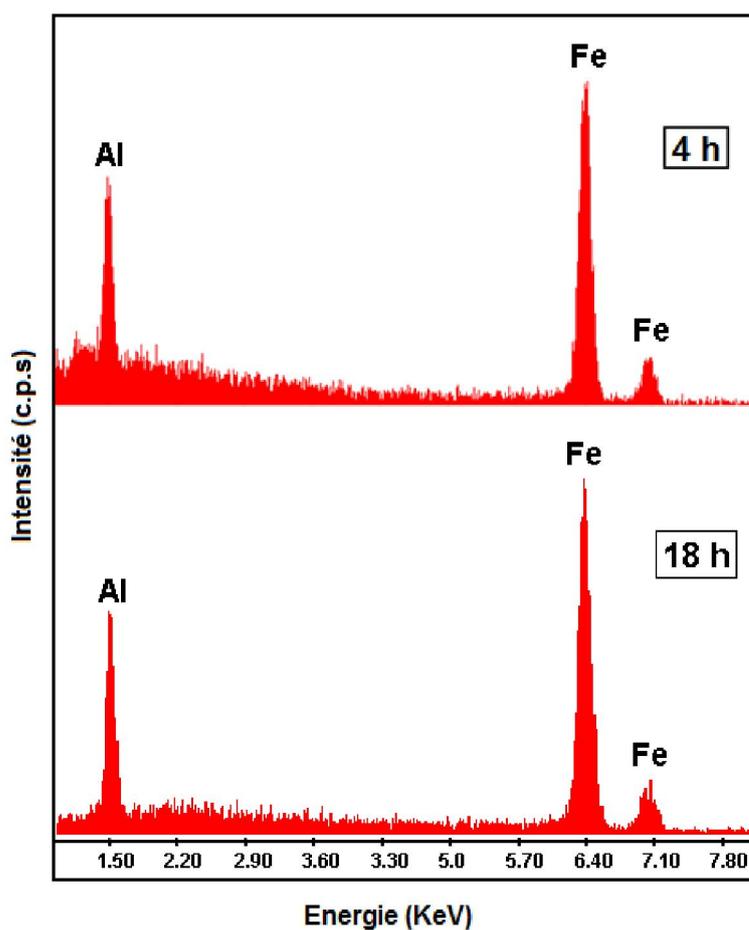


Figure 3. 9. Micrographies MEB des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$.

.Nous avons aussi suivi l'évolution de la formation de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ en réalisant des micro-analyses EDX pour les différents temps de broyage. Nous avons représenté à titre d'exemples sur la figure. 3. 10, les spectres EDX relatifs aux échantillons : 4 h, 18 h, 27 h et 48 h.



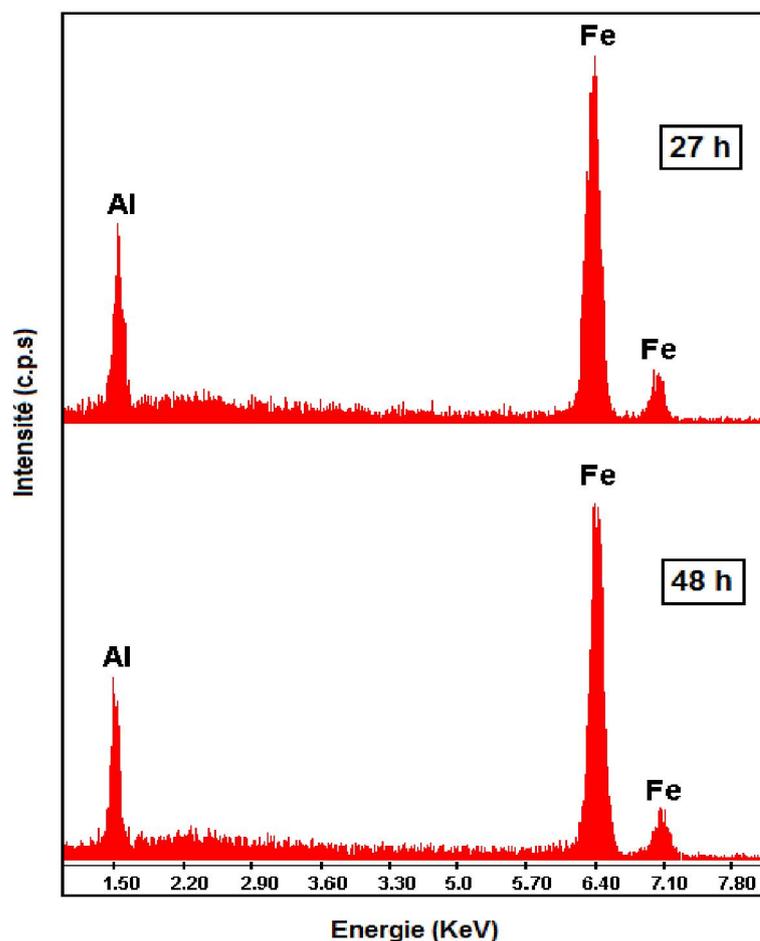


Figure 3. 10. Spectres EDX des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$

La simulation des spectres a été faite au moyen du logiciel (ZAF) incorporé dans le système de pilotage du MEB.

Les résultats de la quantification des spectres ont montré qu'après 27 h de broyage, la composition chimique des échantillons de poudre Fe-Al est très proche de la composition nominale de départ (70 % at. Fe, 30 % at. Al).

Aussi, nous n'avons pas détecté la présence de contamination au chrome (Cr) en provenance des éléments de broyage (Billes et jarres), ni d'oxygène (O_2) en provenance de l'environnement de broyage.

3.5. Etude des propriétés hyperfines de l'alliage nanostructuré $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$

Dans ce travail de thèse, nous avons aussi suivi la formation de notre alliage en réalisant des expériences de spectroscopie Mössbauer. Ces expériences ont été réalisées au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger au moyen de l'équipement décrit au chapitre II.

3.5.1. Acquisition des spectres Mössbauer

Avant l'acquisition des spectres Mössbauer il faut d'abord sélectionner la raie Mössbauer et procéder à la calibration du spectromètre.

3.5.1.1. Sélection de la raie Mössbauer

L'acquisition d'un spectre Mössbauer relatif à un échantillon donné nécessite tout d'abord la sélection de la raie Mössbauer. Donc, on commence en première étape par faire une acquisition en mode PHA (Pulse Hight Analysis) du spectre de la source ^{57}Co à vitesse du transducteur nulle (source immobile). Le spectre ainsi obtenu (figure 3. 11) comprend les raies X 6.3 KeV et 7.1 KeV, ainsi que la raie 14.4 KeV (raie Mössbauer) et la raie 123 KeV.

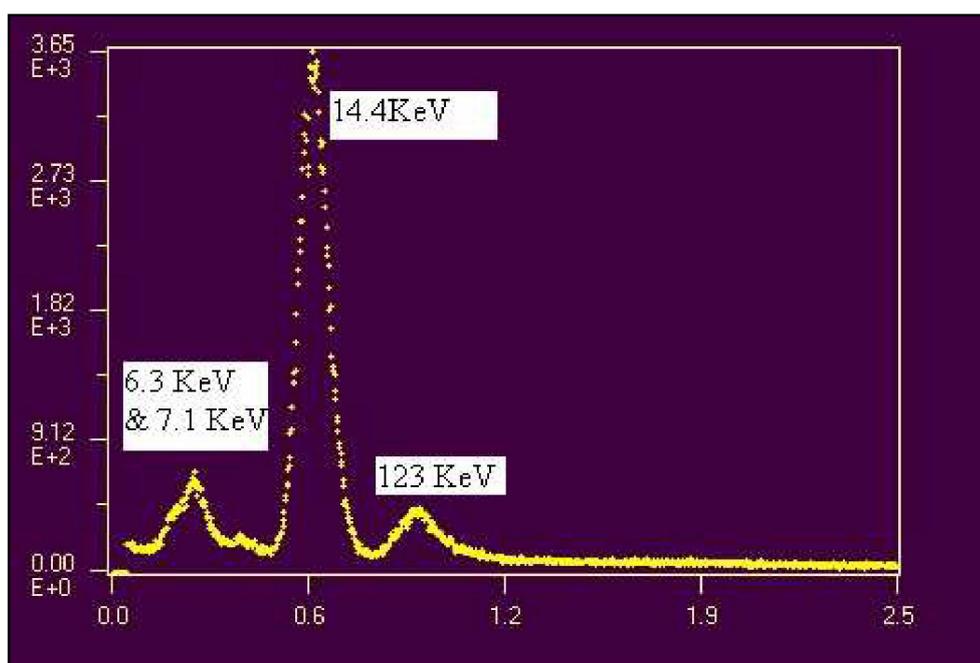


Figure. 3. 11. Spectre de la source de ^{57}Co montrant les différentes raies apparues dans le spectre de la source.

La deuxième étape consiste à délimiter la région qui contient la raie Mössbauer de 14.4 keV. Une fois cette sélection faite, nous passerons en mode MCS Window pour ensuite lancer l'acquisition du spectre expérimental de l'échantillon sur un nombre de canaux choisi et dans notre cas est de 1024.

3.5.1.2. Calibration du spectromètre Mössbauer

La calibration du spectromètre Mössbauer est une étape très importante devant se faire avant l'acquisition des spectres Mössbauer pour une série

d'échantillons donnée. Elle consiste en effet à attribuer à chaque canal une valeur de la vitesse qui lui correspond.

Dans notre cas l'étalonnage se fait en utilisant un standard de fer de haute pureté se présentant sous forme d'une feuille de 25 μm d'épaisseur. Afin de récolter le spectre Mössbauer du standard de fer, nous devons passer en mode MCS Window et faire une acquisition sur un nombre de canaux égale à 1024. Le spectre obtenu contient deux sextets correspondant chacun au mouvement de la source entre deux vitesses : $-V_{\text{max}}$ et $+V_{\text{max}}$ (signal triangulaire) (figure 3. 12)..

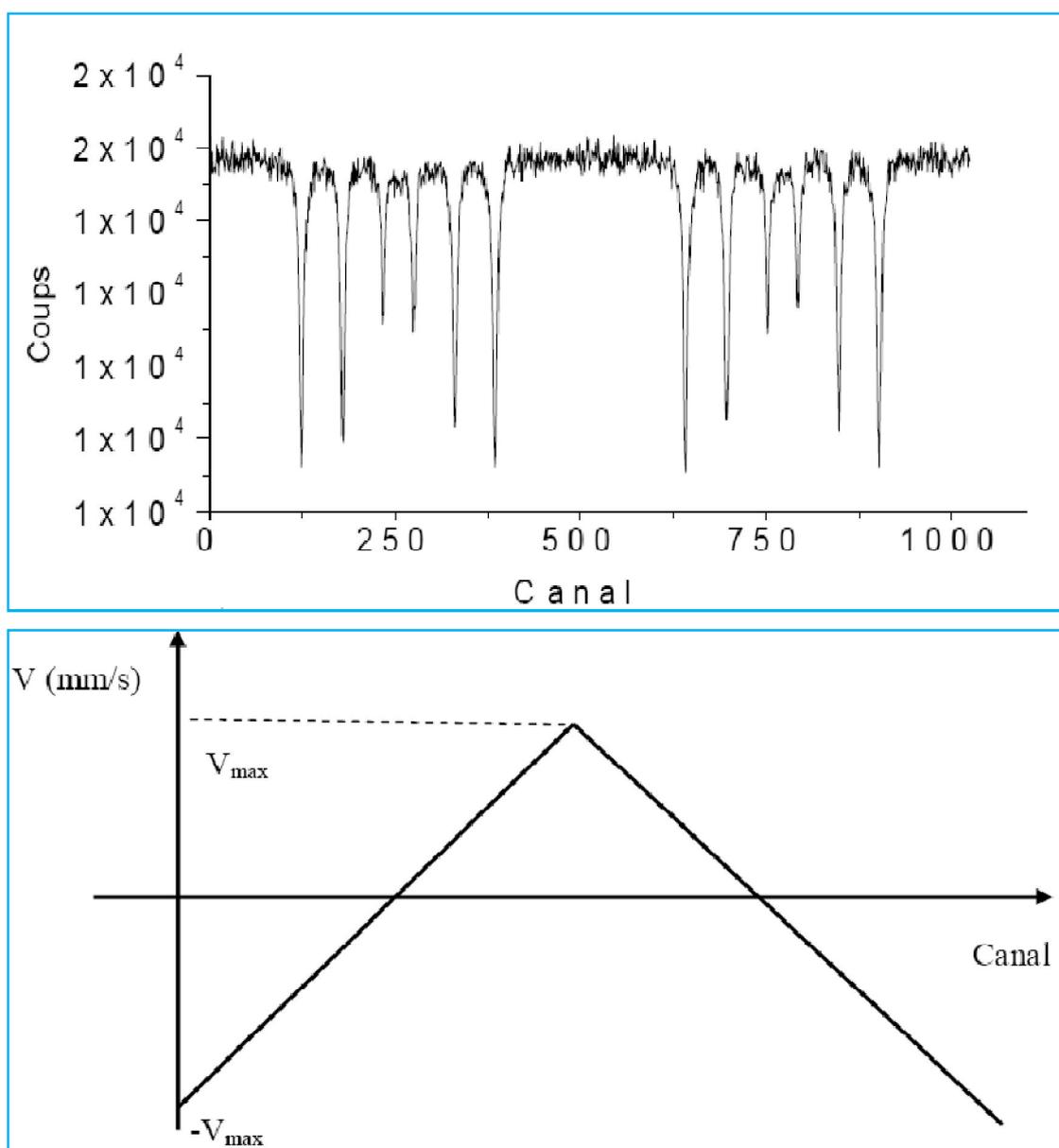


Figure 3. 12. Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante).

Pour vérifier la linéarité du mouvement de la source, nous avons utilisé un logiciel dit MOSMOD [121]. Ce dernier permet de superposer le spectre expérimental sur le théorique et de vérifier que les valeurs des deux pentes (positive et négative) du mouvement de la source sont identiques. Un bon spectre de calibration est celui qui présente des valeurs identiques pour les deux pentes. Le fer standard possède un champ hyperfin de 33 T et un déplacement isomérique nul [38, 122].

3.5.1.3. Préparation des échantillons pour les expériences Mössbauer

Pour effectuer les expériences Mössbauer sur notre alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ nous avons commencé par préparer des échantillons de poudres de 30 mg au moyen d'une microbalance à quartz. La poudre pesée est ensuite répartie de manière uniforme sur une feuille mince en Aluminium collée à un anneau circulaire en duralumin de dimension 1 cm^2 . Cette dimension est choisie égale à celle de la fenêtre du détecteur proportionnel. Pour augmenter la masse de la matière, nous avons additionné à la poudre une pincé de sucre. Ensuite, nous versons sur le mélange (poudre+sucre) une petite quantité de benzène et on remue le tous lentement et plusieurs fois jusqu'à obtenir une patte étalée sur toute la surface de l'anneau.

3.5.1.4. Méthode d'analyse des spectres Mössbauer

Le traitement des spectres Mössbauer s'est fait à l'aide du logiciel Recoil [121]. Avant d'aborder cette opération, nous commençons en premier lieu par plier le spectre expérimental par rapport au canal du milieu à fin d'obtenir un seul sextet. Dans cette action de pliage, le spectre du standard de fer- calibré (figure 3. 13) est pris comme référence.

L'opération de pliage (fold en anglais) permet d'éliminer d'une part la distorsion de la ligne de base causée par la variation de la distance source-détecteur au cours du mouvement et d'autre part d'augmenter la statistique de comptage des spectres.

Le fit d'un spectre expérimental est jugé bon lorsque le spectre théorique est bien superposé sur l'expérimental donnant ainsi une valeur de la variance réduite 2 , proche de l'unité

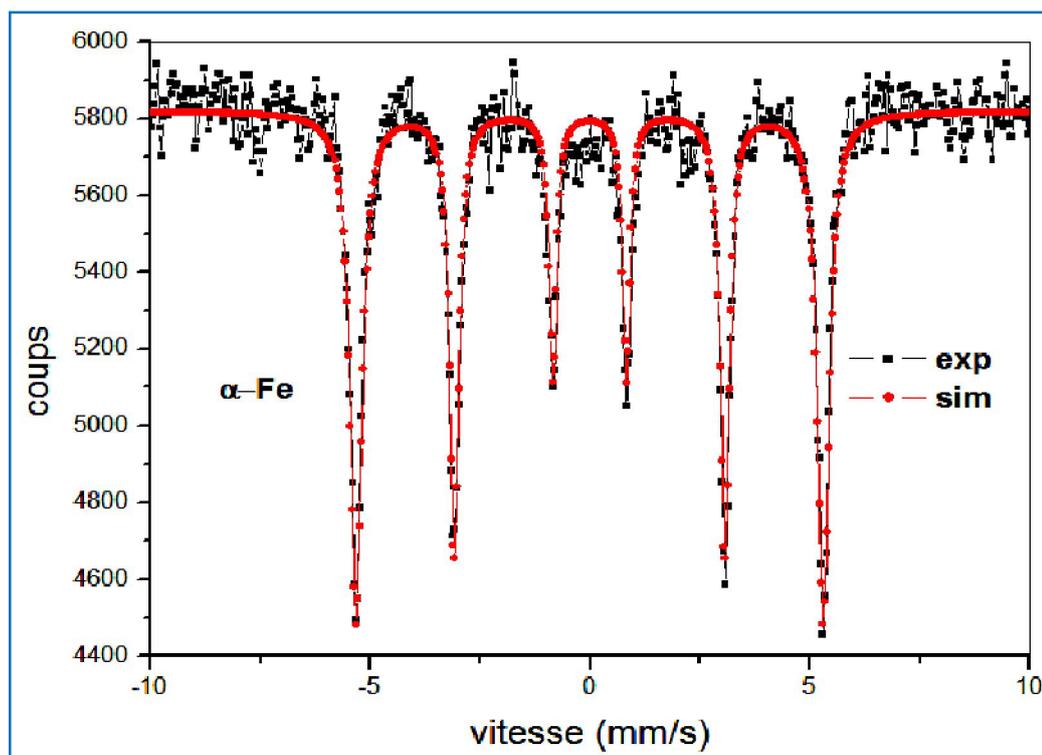


Figure 3. 13. Spectre Mössbauer du standard de Fe simulé par le logiciel Recoil.

Après analyse du spectre Mössbauer, on peut extraire les différents paramètres hyperfins, à savoir : le déplacement isomérique, CS (mm/s), l'éclatement quadripolaire, QS (mm/s), la largeur à mi-hauteur, HWHM (mm/s) de la raie, le champ magnétique hyperfin, H (T), et la population du site qui donne une valeur de la contribution en pourcent au spectre.

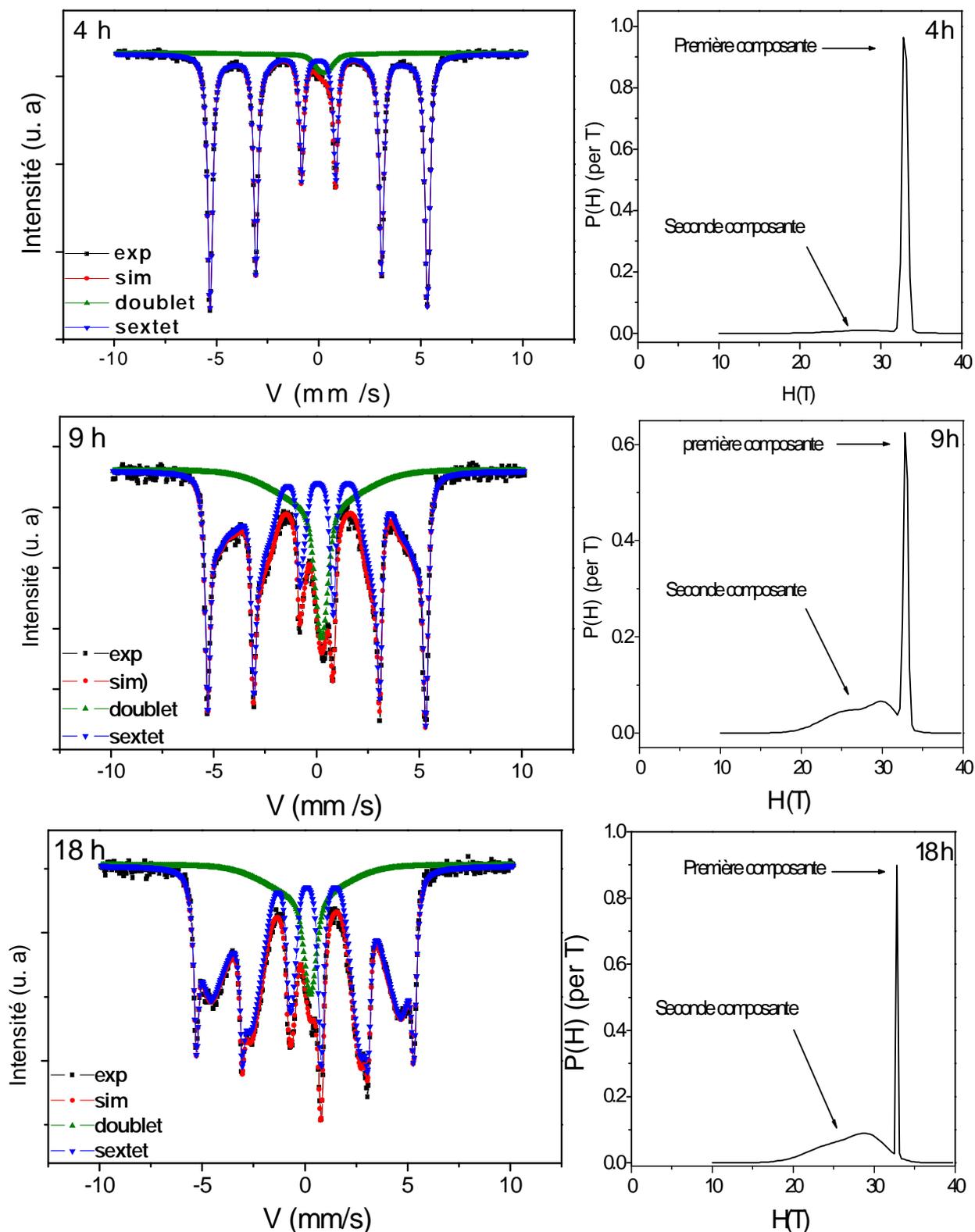
En fait, un spectre à analyser peut contenir un ou plusieurs sites. Chaque site représente un environnement particulier de l'atome de Fer.

Pour l'analyse de nos spectres, nous avons utilisé la méthode dite VBF (Voigt-based fitting). Celle-ci permet d'avoir les valeurs moyennes des paramètres hyperfins ainsi que leurs distributions. Cette méthode nous offre aussi la possibilité de choisir des sites indépendants (distribution discrète) ou un site contenant plusieurs composantes (distribution continue). La méthode VBF est la mieux adaptée pour l'analyse des spectres Mössbauer des alliages de poudres élaborés par broyage mécanique [38].

Pour le standard de fer alpha (α -Fe), les paramètres hyperfins calculés sont : $\langle CS \rangle = 0$, $\langle QS \rangle = 0$, $\langle H_{hf} \rangle = 32.98$ T, HWHM = 0.012 mm.s⁻¹.

3.5.2. Etude de la structure hyperfine des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$

Nous avons simulé nos échantillons de poudres au moyen du logiciel Recoil avec la méthode VBF. Nous avons représenté dans la figure 3.14 les spectres obtenus à température ambiante et les distributions du champ correspondantes pour les différents échantillons.



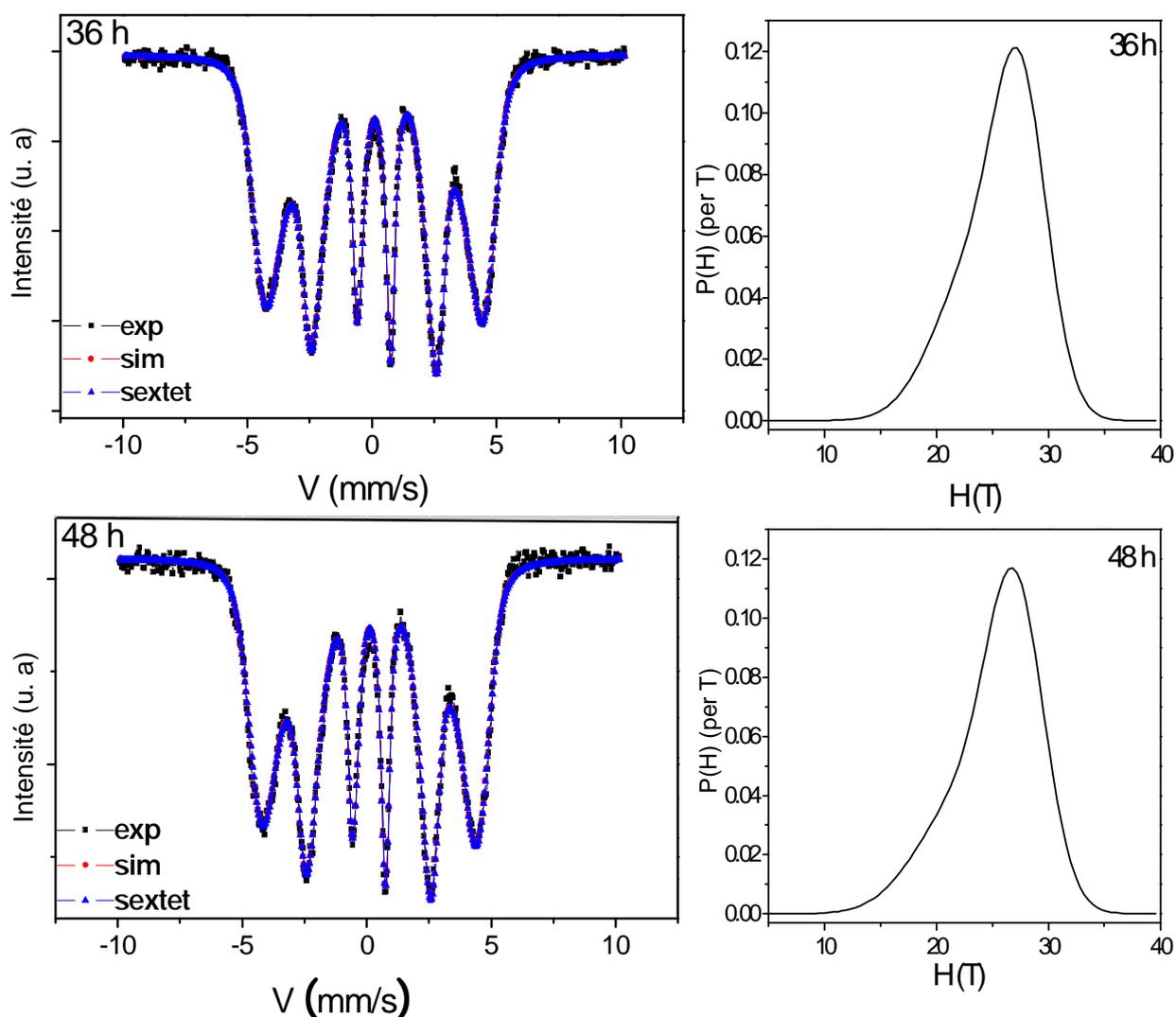


Figure 3. 14. Evolution du spectre Mössbauer et de la distribution du champ hyperfin avec le temps de broyage.

La figure 3. 14 montre que le spectre obtenu après 4 h de broyage présente un sextuplet et un doublet quadripolaire. Le doublet quadripolaire qui disparaît après 18 h de broyage est expliqué par la formation d'une phase paramagnétique riche en Al [57, 123]. Concernant le sextuplet, ce dernier comporte deux composantes avec comme valeurs de champs hyperfins $\langle H_{hf} \rangle = 32.9$ T (intensité de 96 %) et 29 T (intensité 4 %), respectivement. La première composante est typique de la phase α -Fe. La deuxième composante est attribuée à une nouvelle phase, c'est la solution solide α -Fe(Al) ferromagnétique désordonnée [106]. Il est très important de noter ici que la formation de l'alliage $Fe_{70}Al_{30}$ commence à partir de 4 h de broyage et augmente avec le temps de broyage. Ce résultat n'a

pas été mis en évidence par la diffraction des rayons X (section 3. 2) en raison de la limite de détection de cette technique.

Pour les échantillons broyés pendant 9 h et 18 h, les spectres Mössbauer ont aussi été simulés avec un sextet contenant deux composantes. Les deux premières composantes avec comme valeurs du champ hyperfin $\langle H_{hf} \rangle = 32.85$ T (intensité 44.20 %) et $\langle H_{hf} \rangle = 32.84$ T (intensité 21.49 %) sont relatives à la phase α -Fe qui n'a pas encore réagi. Les secondes composantes avec respectivement $\langle H_{hf} \rangle = 27.06$ T (intensité 55.80 %) et $\langle H_{hf} \rangle = 26.96$ T (intensité 78.51 %) sont aussi attribués à la phase $Fe_{70}Al_{30}$ cc ferromagnétique désordonnée.

Après 36 h et 48 h de broyage, aucune composante relative à la phase α -Fe n'est détectée sur le spectre Mössbauer. En effet, la simulation a été faite avec un sextet (une seule composante) ayant comme valeurs du champ hyperfin moyen 25.72 T et 25.31 T. Il est intéressant de noter que la valeur de $\langle H_{hf} \rangle$, caractéristiques de la phase $Fe_{70}Al_{30}$ cc ferromagnétique désordonnée est très comparable à celle obtenue par Hsu *et al.* [124] (26 T) pour l'alliage $Fe_{70}Al_{30}$ préparé par la technique de DC sputtering.

Les valeurs des paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $Fe_{70}Al_{30}$ sont portées dans le tableau 3. 1.

Tableau. 3. 2. Paramètres hyperfins des poudres nanostructurées Fe₇₀Al₃₀.

Temps de broyage (h)	Sites	Composante	Intensité relative (%)	Déplacement isomérique moyen <CS> (mm/s)	Eclatement quadripolaire moyen <QS>(mm/s)	Champ hyperfin moyen <H _{hf} > (T)	Largeur à mi-hauteur des raies HWHM (mm/s)
4	Singulet Sextet	-----	100	- 0.1613	32.9 29	0.1224
		{ Compos.1	96	- 0.0004			
		{ Compos.2	4				
9	Singulet Sextet	-----	100	0.1180	32.85 27.06	0.130
		{ Compos.1	44.20	0.051			
		{ Compos.2	55.80				
18	Singulet Sextet	-----	100	0.1625	32.84 26.96	0.1148
		{ Compos.1	21.49	0.0655			
		{ Compos.2	78.51				
36	Sextet	1 Compos	100	0.1042	25.72	0.1943
48	Sextet	1 Compos	100	0.1138	25.31	0.1908

3.6. Etude des propriétés magnétiques de l'alliage nanostructuré Fe₇₀Al₃₀

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par broyage à haute énergie, nous avons réalisé des mesures de cycles d'hystérésis à l'aide de l'hystérésismètre décrit au chapitre 2.

Les cycles d'hystérésis obtenus pour les différents temps de broyage ont été enregistrés pour un champ magnétique appliqué variant de -15 kOe à +15 kOe. Dans la figure 3. 15, nous avons reporté les courbes d'aimantation M (emu/g) en fonction du champ appliqué H (G) pour les temps de broyage : 0, 27, 36 et 48 h

A partir de ces courbes d'hystérésis, on observe que tous les cycles présentent une saturation pour le champ magnétique appliqué et une faible perte d'hystérésis indiquant la nature ferromagnétique de tous les échantillons. L'aimantation à saturation, Ms et le champ coercitif, Hc sont obtenus à partir de ces courbes.

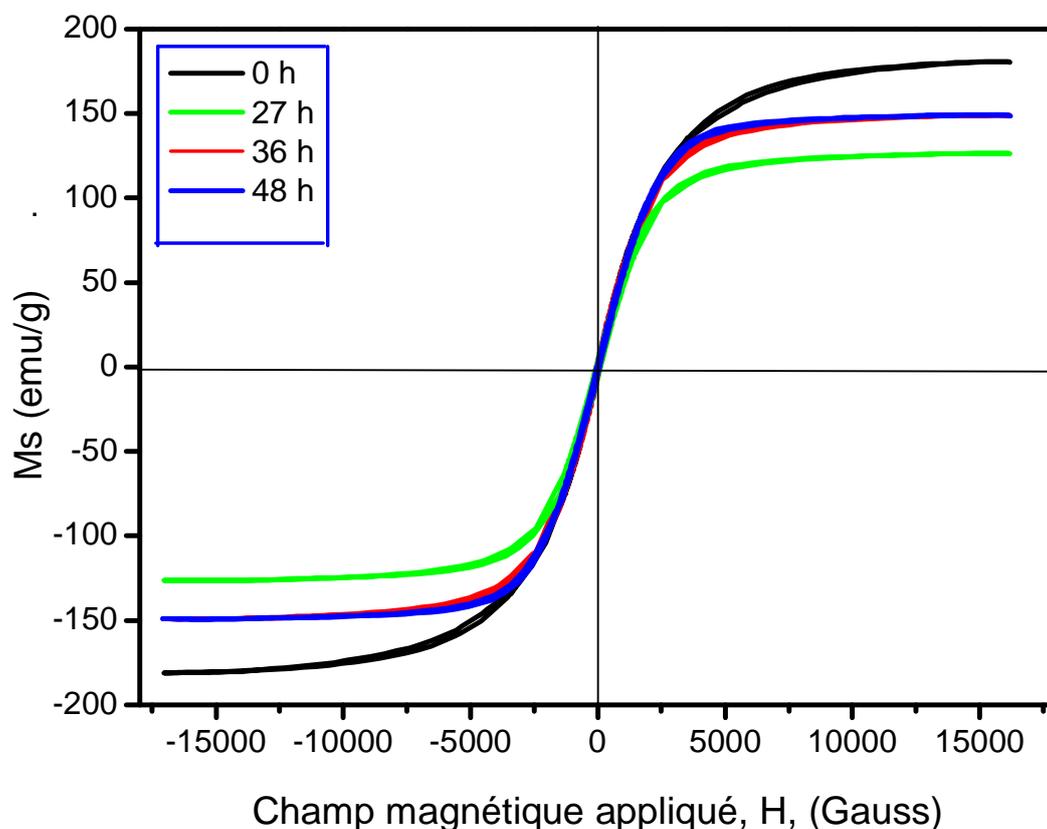


Figure 3. 15. Courbes d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué H) pour les différents temps de broyage.

La variation de H_c en fonction du temps de broyage pour les échantillons de poudres $Fe_{70}Al_{30}$ est représentée sur la figure 3. 16. Ce tracé montre que l'évolution de H_c avec le temps de broyage passe par deux étapes principales. Pour les durées de broyage comprises entre 0 et 27 h, H_c augmente de 45 à 83 Oe, ensuite décroît à 50 Oe (36 h) et reste approximativement constant quand la durée de broyage est prolongée jusqu'à 48 h.

L'augmentation de H_c durant les premiers stades de broyage a été reportée dans de nombreux travaux [61, 62, 125-128]. Ce comportement est selon ces auteurs due à l'accumulation de défauts dans le réseau cristallin de la phase α -Fe et aussi à l'introduction d'une grande quantité de microdistorsions inhibant la rotation des parois de domaines [126, 127]. Nous rappelons que les résultats de la diffraction de rayons X ont révélé que les microdistorsions augmentent de manière monotone jusqu'à 27 h de broyage. Egalement, l'augmentation de H_c avec le temps de broyage peut aussi être une conséquence d'une large anisotropie magnétocristalline [129].

La diminution de H_c à partir de 27 h de broyage peut être due à l'affinement de la taille des grains ($D < 10$ nm), en effet, pour les matériaux magnétiques soft nanocristallins, il est bien connu que lorsque la taille moyenne des grains est réduite à l'ordre de la longueur d'échange ferromagnétique (L_{ech}), l'anisotropie magnétique effective est moyennée sur un nombre de grains et la coercivité suit le modèle de l'anisotropie aléatoire de Herzer ($H \propto D^6$) et diminue donc avec la diminution de la taille des cristallites [125, 130].

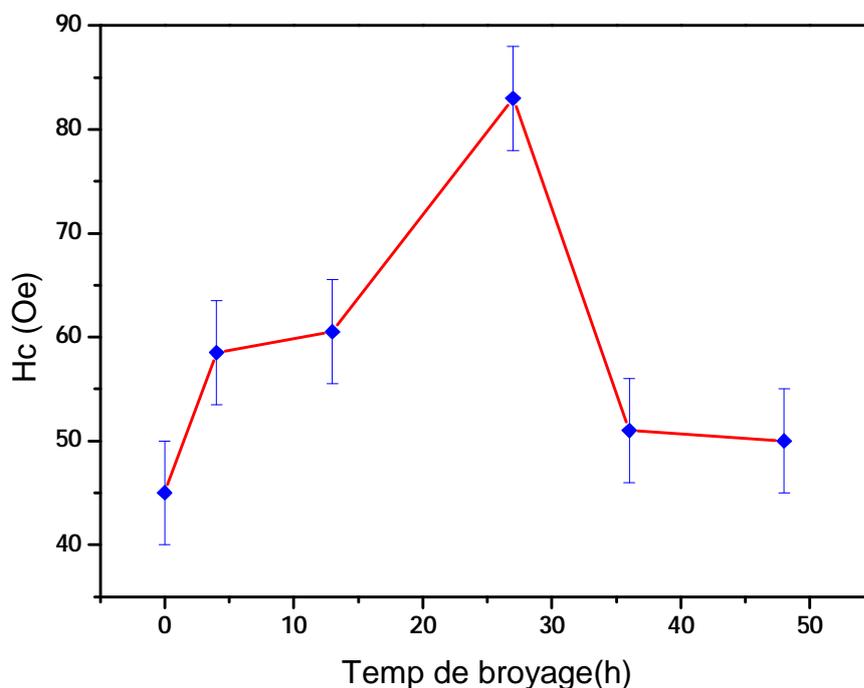


Fig. 3. 16. Evolution du champ coercitif avec le temps de broyage.

La figure 3. 17 représente la variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction du temps de broyage.

Nous pouvons constater à partir de la courbe (M_s en fonction de t), que dans la première région (entre 0 et 27 h), l'aimantation à saturation diminue de façon monotone et aboutit à une valeur minimale de 125 emu/g atteinte à 27 h. Par la suite, nous avons noté que M_s augmente pour atteindre une valeur de 151 emu/g après 36 h de broyage et reste approximativement constante jusqu'à 48 h. Par ailleurs, nous avons constaté aussi que cette valeur est inférieure à celle du mélange de poudre de départ (0 h) qui est de 178 emu / g.

La diminution de l'aimantation à saturation dans la première étape comprise entre 0 et 27 h est due à la diminution de la quantité de la phase α -Fe (comme montré par les résultats de la spectroscopie Mössbauer : section 3. 4. 2), ce qui peut entraîner une augmentation des distances inter-atomiques entre les voisins Fe. En effet, une augmentation de la distance inter-atomique entre les voisins Fe peut contribuer à la réduction de l'aimantation à saturation des poudres, comme reporté par Kalita *et al.* [131]. La diminution de l'aimantation à saturation peut aussi être due à la contribution de la quantité de la phase paramagnétique. Il est intéressant de rappeler que les résultats d'analyse des spectres Mössbauer ont révélé la formation d'une phase paramagnétique riche en Al à 4 h de broyage et qui augmente en intensité avec le temps de broyage jusqu'à 18 h puis disparaît complètement à 36 h de broyage. L'augmentation de M_s durant la deuxième étape (entre 27 et 36 h) peut être attribuée à la formation complète de l'alliage [116] et à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline due à l'affinement des grains qui conduit à une rotation plus facile du vecteur aimantation [132].

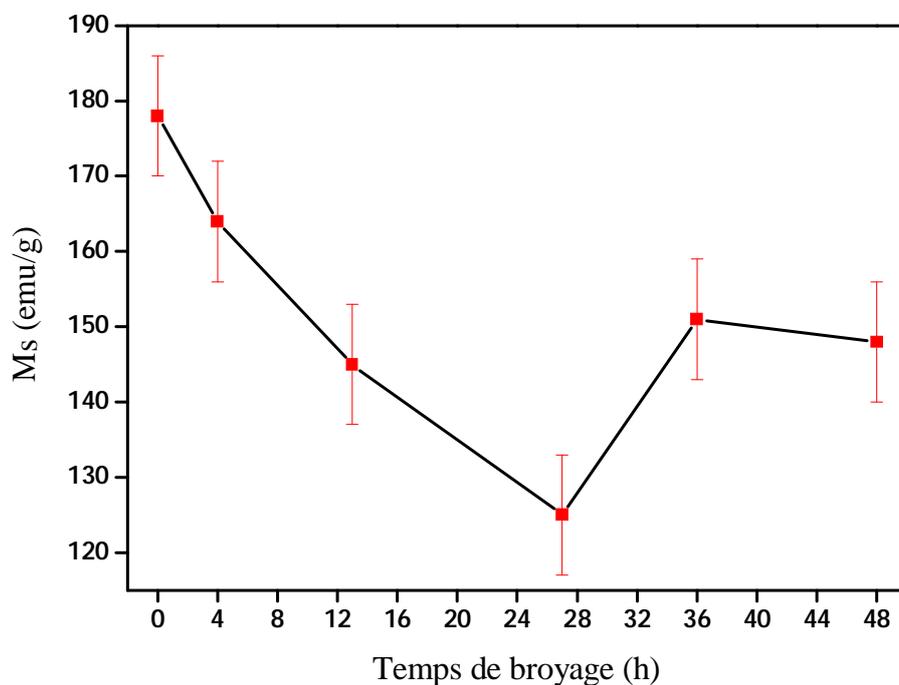


Figure 3. 17. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.

Il est intéressant de noter à titre de comparaison que Zeng *et al.* [61] ont étudié la dépendance entre les propriétés magnétiques soft et le temps de broyage pour l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ élaboré par mécanosynthèse. Les résultats obtenus

par l'auteur [61] ont montré que les propriétés magnétiques sont très influencées par le temps de broyage. L'aimantation à saturation est avérée diminuer ensuite augmente avec la durée de broyage. La coercivité au contraire, augmente d'abord, puis diminue.

3.7. Conclusion

L'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ nanostructuré a été élaboré au moyen de la technique de mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de Fe et Al et pour différentes durées de broyage allant de 4 à 48 h.

Le processus de formation de l'alliage a été suivi par plusieurs techniques expérimentales (DRX, MEB, EDX, SM et magnétométrie) en vue d'étudier l'évolution des propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques avec le temps de broyage.

A partir des résultats de la DRX, nous avons observé que la formation de la solution solide commence à partir de 9 h de broyage. Ce début pour la formation de l'alliage est accompagnée par la disparition complète du pic (111) de la phase Al cfc. Au fur et à mesure que la durée de broyage augmente, nous avons observé aussi que le pic (110) caractéristique de la phase $\gamma\text{-Fe}$ cc s'élargit et se déplace vers les petits angles de diffraction. L'analyse des spectres de la DRX nous permet de conclure que la formation complète de l'alliage est obtenue après 27 h de broyage. Durant cette phase de broyage les paramètres structuraux de l'alliage ont évolué considérablement. L'augmentation de la durée de broyage jusqu'à 48 h n'a pas influencé de manière remarquable ces paramètres. La taille des grains a diminué de 61 nm à 9 nm alors que le paramètre de maille augmente de 0.2858 nm à 0.2907 nm.

L'étude de la morphologie a montré qu'entre 0 et 18 h de broyage l'effet de fracture s'est révélé plus dominant participant ainsi à la formation de particules plus fines que initiales. En prolongeant le temps de broyage à 27 h, il a été constaté que réciproquement c'est l'effet de soudage qui l'emporte sur l'effet de fracture. A 36 h de broyage, nous avons observé que l'équilibre entre ces deux phénomènes est déjà atteint.

Nous avons aussi étudié l'évolution des propriétés hyperfines avec le temps de broyage. L'ajustement des spectres Mossbauer nous a permis de conclure que la

formation de l'alliage commence plus tôt à 4 h de broyage, alors que les résultats de DRX ont indiqué 9 h. Après 36 h de broyage, nous avons observé la présence uniquement de la phase $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$.

A partir de l'étude des cycles d'hystérésis, nous avons calculé les valeurs du champ coercitif, H_c , et de l'aimantation à saturation, M_s . Nous avons montré que H_c augmente dans la gamme de temps correspondante à la formation de l'alliage ensuite diminue pour se maintenir constant. Nous pensons que l'effet de taille et l'effet de contraintes sont deux paramètres dominants dans l'évolution de H_c . La diminution de M_s dans la première étape comprise entre 0 et 27 h peut être due à la diminution de la quantité de la phase α -Fe. Elle peut aussi être conséquence de la contribution de l'intensité de la phase paramagnétique. L'augmentation de M_s durant la deuxième étape (entre 27 et 36 h) peut être attribuée à la formation complète de l'alliage et aussi à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline due à l'affinement des grains qui conduit à une rotation plus facile de l'aimantation.

CHAPITRE 4

ETUDE DES PROPRIETES MICROSTRUCTURALE, STRUCTURALE ET MAGNETIQUE DE L'ALLIAGE $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ELABORE PAR MECHANOSYNTHESE

4.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la substitution du composé $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ par le Si sur les propriétés structurale, microstructurale, hyperfine et magnétique des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$, ($x= 0, 5, 10, 15$ et 20 % at.) élaborées par mécanosynthèse en utilisant le vario-broyeur pulverisette 4. Nous abordons ce chapitre par un bref état de l'art sur les alliages Fe-Al-Si en citons quelques travaux antérieurs. Nous présentons ensuite les conditions d'élaboration de nos échantillons et nous discuterons en fin les différents résultats obtenus après caractérisation au moyen des techniques expérimentales : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Mössbauer et mesures magnétiques.

4.2. Etat de l'art sur les alliages Fe-Al-Si

Avec la demande croissante et variée aux matériaux magnétiques par la technologie, la production de ces matériaux avec des propriétés excellentes est devenue impérative [1]. Parmi les innombrables matériaux magnétiques, les poudres de ferroalliages constituent un groupe important de matériaux ayant des applications intéressantes. De nombreuses méthodes peuvent être appliquées pour l'élaboration de ces poudres, en particulier, la mécanosynthèse qui est devenue une méthode importante pour préparer ces substances en raison de sa simplicité d'utilisation et l'effet de la haute énergie mise en jeu lors du processus de broyage [2-4]. Parmi les poudres de ferroalliages, les alliages Fe-Al-Si acquièrent de plus en plus les intentions de chercheurs en raison de leur propriétés intéressantes tels que : aimantation à saturation élevée et faible coercivité [5]. Des études récentes ont aussi montré que : la teneur en Al et Si, les conditions d'élaboration ainsi que les traitements thermiques ultérieurs peuvent modifier considérablement les propriétés magnétiques des ces composés [133]. Par

exemple le taux en Al et en Si peut influencer la dépendance avec la température des pertes magnétiques dans ces alliages [138].

Dans ce qui suit, un récapitulatif des différents travaux publiés sur le système Fe-Al-Si est présenté.

Legarra *et al.* [139] ont étudié l'influence du rapport Al/Si sur les propriétés magnétiques et structurales des alliages en poudre $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{Si}_x$, $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30-x}\text{Si}_x$ et $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40-x}\text{Si}_x$ élaborés par mécanosynthèse au moyen d'un broyeur Planétaire de type « Retsch PM 400 » avec $R_m = 10:1$. La diffraction des RX et la spectroscopie Mössbauer ont montré que la déformation mécanique produite lors du processus de broyage induit la formation d'une structure A2 désordonnée. D'autre part, l'ajout du Si aux alliages binaire Fe-Al rend le désordre plus difficile. En outre, les résultats de la DRX montrent que le paramètre de maille évolue de la même manière pour les différentes compositions. En effet, le paramètre de maille diminue de façon monotone avec l'augmentation du pourcentage de Si. L'ajustement des spectres Mössbauer indique qu'il y a une redistribution des atomes non-ferreux (Al, Si) autour des atomes de fer. En effet, H_{hf} diminue lorsque le pourcentage de Si augmente. D'autre part, les cycles d'hystérésis indiquent que l'augmentation du % en Si influe sur le comportement de M_s et H_c .

Fadeeva *et al.* [107] ont étudié l'effet de la durée de broyage haute énergie sur les propriétés structurales de l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$, ($R_m = 6:1$). Les auteurs ont conclu à partir des expériences de la DRX qu'après 1.5 h de broyage le processus aboutit à une étape intermédiaire caractérisée par la formation de la solution solide métastable du Al et du Si dans la maille γ -Fe (structure A2). Après 3.5 h, le processus conduit à la formation de deux phases ordonnées, la phase $\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ (structure B2) et la phase FeSi (structure B20). Ce résultat a été confirmé par les expériences de traitements thermiques. En effet, les auteurs ont observé à travers les courbes de DSC que la phase γ -Fe(Al, Si) désordonnée se décompose en ces deux phases ordonnées. Les auteurs ont aussi constaté que durant la première étape correspondante à la formation de la solution solide désordonnée, le paramètre de maille augmente et qu'il diminue ensuite en conséquence de la transformation désordre-ordre.

Fadeeva *et al.* [107] ont aussi suivi l'évolution des propriétés magnétiques avec temps de broyage. Ils ont relevé que M_s diminue avec le temps de broyage.

Ce comportement est due à la transition désordre-ordre qui aboutit à la formation des phases de structures B2 et B20 toutes deux paramagnétiques.

Legarra *et al.* [140] se sont servi de la SM pour étudier la structure hyperfine des alliages $\text{Fe}_3\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0, 0.3, 0.5$ et 0.7) élaborés par fusion à arc avant d'être broyés et recuits à 1023 K pendant 10 h. Cette étude a montré que les échantillons recuits présentent une structure ordonnée de type DO_3 , tandis que les échantillons broyés présentent deux phases, une phase ordonnée DO_3 et une phase désordonnée A2. Les auteurs ont aussi constaté qu'avec l'augmentation de la proportion en Si, la phase A2 diminue en intensité au profit de la DO_3 . On note aussi que la diffraction des rayons X n'a pas mis en évidence l'existence de ces phases (DO_3 et A2).

Legarra *et al.* [75] ont aussi étudié par SM et DRX l'effet de la substitution du Al par le Si (en maintenant constant le pourcentage de Fe) sur le comportement des alliages $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$, $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ et $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$. Les auteurs [75] ont trouvé que la substitution Si/Al influe sur le comportement magnétique de ces alliages. L'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ présente un comportement magnétique très intéressant mais qui change radicalement avec l'ajout du Si. En plus, les auteurs [75] ont observé que les trois alliages présentent une structure cc.

Apinaniz *et al.* [141] ont étudié par calcul ab-initio l'impact de la substitution des atomes Al par ceux du Si sur les propriétés magnétiques des alliages Fe-Al. Cette étude a montré que l'ajout du Si présente un double effet. D'une part, il contribue à la diminution du paramètre de maille qui influe sur le magnétisme et d'autre part, ayant un électron de plus que l'atome Al, l'atome de Si favorise le transfert de charge à partir des atomes de Si vers des atomes de Fe donnant lieu à une amélioration du magnétisme.

Perez Alcazar *et al.* [142] ont reporté que l'augmentation du taux de Si dans les alliages Fe-Al produit une dilution du moment magnétique et une diminution des valeurs de M_s .

Après cette étude bibliographique nous pouvons dire qu'il est bien clair que les propriétés structurales et magnétiques des alliages nanostructurés Fe-Al-Si sont étroitement liés à la composition chimique de l'alliage considéré et d'autre part à la technique adoptée pour son élaboration. Ceci, nous a motivé à étudier dans ce chapitre de notre thèse l'évolution des propriétés structurale,

microstructurale, hyperfine et magnétique des alliages nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$, élaborées par mécanosynthèse .

4.3. Conditions d'élaboration des alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$

Nous avons préparé une série de 5 échantillons $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$, respectivement pour $x= 0, 5, 10, 15$ et 20 (% at.) à partir de poudres élémentaires de Fe, Al et Si ayant une pureté de 99.99 % et une granulométrie moyenne inférieure à $100 \mu\text{m}$.

Le broyage a été effectué par cycle de 30 min de broyage et 15 min de repos en utilisant des jarres et des billes en acier au chrome (voir chapitre III). La vitesse de rotation du plateau, , est choisie égale à 250 tr/min. Les Conditions de broyage utilisés sont listés dans tableau 4. 1.

Tableau 4. 1. Conditions du broyage des alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ à l'aide du vario-broyeur pulverisette (P4).

Vitesse de broyage, W (tr/min)	650
Capacité de la jarre (ml)	250
Masse totale de poudre (g)	9.12
Diamètre des billes (mm)	20
Nombre de billes, n	5
Rapport de masses billes/ poudre, Rm	15 :1
Durée du broyage (h)	72
Cycle de broyage	30 min de broyage et 15 min de repos

4.4. Caractérisation structurale des alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$

4.4.1. Evolution de la structure cristalline.

Pour suivre l'évolution de la structure cristalline des poudres $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction de la teneur en Si, nous avons utilisé le diffractomètre Philips X'pert (voir chapitre II). Les diffractogrammes obtenus après 72 h de broyage sont montrés sur la figure 4. 1.

A partir de ces diffractogrammes, on observe que lorsque la proportion en Si augmente, les pics de diffraction sont déplacés vers les positions des grands angles. Pour mieux illustrer cette évolution, nous avons représenté sur la figure 4.

2 la superposition des pic (110) pour les différentes teneurs en Si. Le décalage des pics révèle la transformation à partir des phases élémentaires vers la phase γ -Fe(Al, Si) désordonnée de structure cc [143]. Ce décalage angulaire peut aussi être due à l'évolution du paramètre de maille [144]. On constate aussi que tous les spectres de diffraction RX présentent les pics (110), (200), (211) et (220) correspondants à la phase γ -Fe(Al, Si) désordonnée de structure cc .

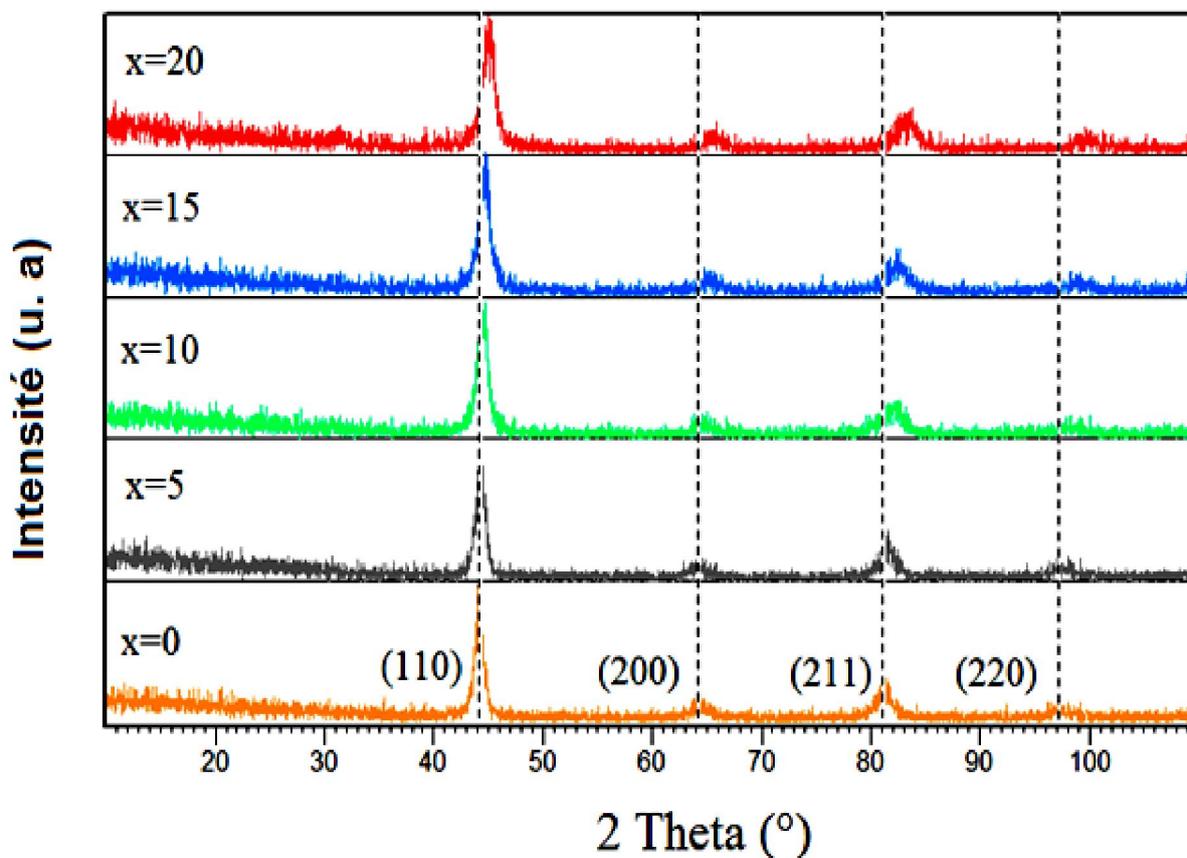


Figure 4. 1. Spectres de la DRX des poudres $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$.

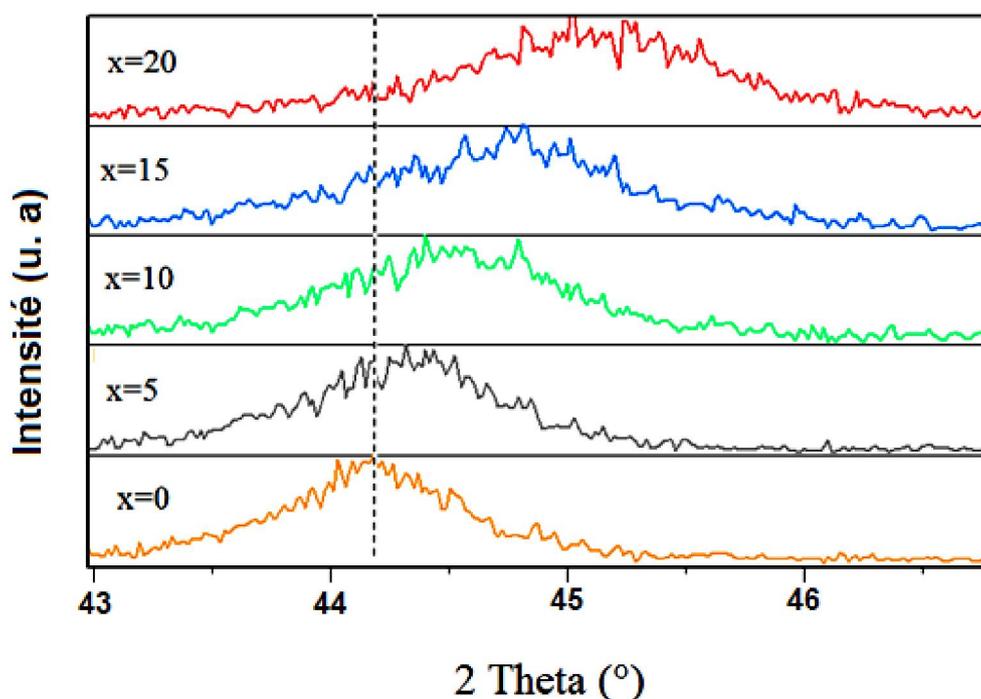


Figure 4. 2. Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction du pourcentage de silicium

4.4.2. Traitement des diffractogrammes

Le traitement des diffractogrammes a été effectué avec le logiciel High Score. Les principaux paramètres d'ajustement obtenus par ce logiciel sont les positions angulaires des pics ainsi que leur largeur à mi-hauteur. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour déterminer le paramètre de maille, la taille des grains et le taux de microdistorsions.

4.4.2.1. Evolution du paramètre de maille

Le paramètre de maille, a (nm) a été calculé en considérant tous les pics - Fe(Al, Si) des spectres de diffraction. La figure 4. 3. illustre l'évolution de, a , en fonction de la teneur en Si.

Comme on peut le constater sur cette figure, a , diminue de manière monotone avec l'augmentation de la teneur en Si. En effet, sa valeur diminue de (0.2898 ± 0.0003) nm pour le composé $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ ($x = 0$) jusqu'à (0.2842 ± 0.0003) nm pour $x = 20$.

La diminution de, a , avec la teneur en Si est liée aux contraintes résiduelles, dont l'origine est attribuée à la substitution des atomes d'Al par les atomes de

silicium dans la matrice de la solution solide Fe (Al, Si), (on rappelle que le rayon atomique du Si, égal à 0.134 nm est inférieur à celui du Al soit 0.143 nm) [107].

Il est intéressant de noter que les valeurs obtenues pour le paramètre de maille sont très analogues à celles reportées par Perez Alcasar *et al.* [142], qui ont trouvé que, a , décroît de la valeur 0.2900 nm pour $x= 5\%.at$ à 0.2842 nm pour $x= 20.at$.

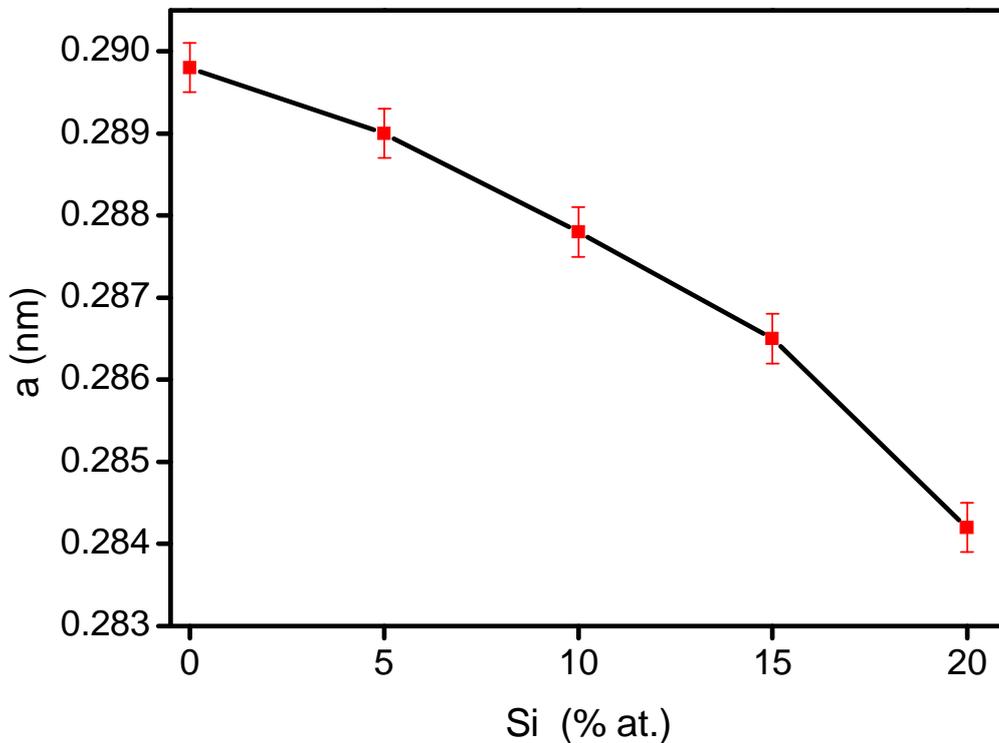


Figure 4. 3. Evolution du paramètre de maille, $a(\text{nm})$, en fonction de la teneur en Si pour les échantillons de poudres $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$.

4.4.2.2. Evolution de la taille des grains et du taux de microdistorsions en fonction du pourcentage de Si

Nous avons estimé la taille moyenne, $\langle D \rangle$ (nm), des grains par la méthode de Scherrer (voir chapitre III). La contribution instrumentale à la largeur des pics de diffraction égale à 0.015° a été retirée des pics de diffraction en faisant une simple différence pour les raies Lorentziennes d'un échantillon de Si polycristallin de référence (voir chapitre II). La taille moyenne des domaines diffractants est donnée par la relation suivante [111] :

$$\langle D \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{nm})$$

Avec :

β : largeur intégrale des raies de diffraction et qui est égale à $[(\beta(\text{observée}) - \beta(\text{instrumentale}))^{1/2}]$, $\beta(\text{observée})$ est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et $\beta(\text{instrumentale})$ représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

$\langle D \rangle$: valeur moyenne de taille des grains en nm,

λ : longueur d'onde des rayons X en nm,

θ : angle de diffraction,

K: constante de Scherrer dont la valeur est généralement proche de 1 (ici $K = 0.9$).

Le taux moyen de microdistorsions, $\langle \varepsilon \rangle$ (%), a été calculé en utilisant la formule de la tangente incluse dans le logiciel High Score et qui est donnée par la relation suivante [142]:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G}{\beta} \quad (\%)$$

Où :

β_G : contribution de la Gaussienne à la largeur vraie β et qui traduit l'effet des microdistorsions.

Nous avons représenté sur la figure 4. 4, l'évolution conjointe de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), et du taux de microdistorsions, $\langle \varepsilon \rangle$ (%) en fonction du pourcentage de Si.

Nous remarquons que la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$, diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage de silicium. En effet, $\langle D \rangle$ diminue de 11 nm pour l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ (0 % de Si) jusqu'à 7 nm pour l'alliage $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{80}\text{Si}_{20}$. La diminution de la taille moyenne des grains peut être due au comportement, plus fragile, que les poudres acquièrent avec l'augmentation du pourcentage de Si. En effet, l'ajout du silicium contribue au durcissement de l'alliage Fe-Al-Si et par conséquent facilite la fragmentation de ses particules et favorise ainsi l'affinement des cristallites lors du processus de mécanosynthèse [145]. Par ailleurs, la valeur moyenne des microdistorsions $\langle \varepsilon(\%) \rangle$ augmente de 0.86 % (pour $x = 0$) à 1.29 % pour $x = 15$ et se maintient ensuite constante jusqu'à $x = 20$. L'augmentation de $\langle \varepsilon(\%) \rangle$ résulte probablement des contraintes internes

amenées par la grande différence entre les rayons atomiques du Fe, Al et Si [107].

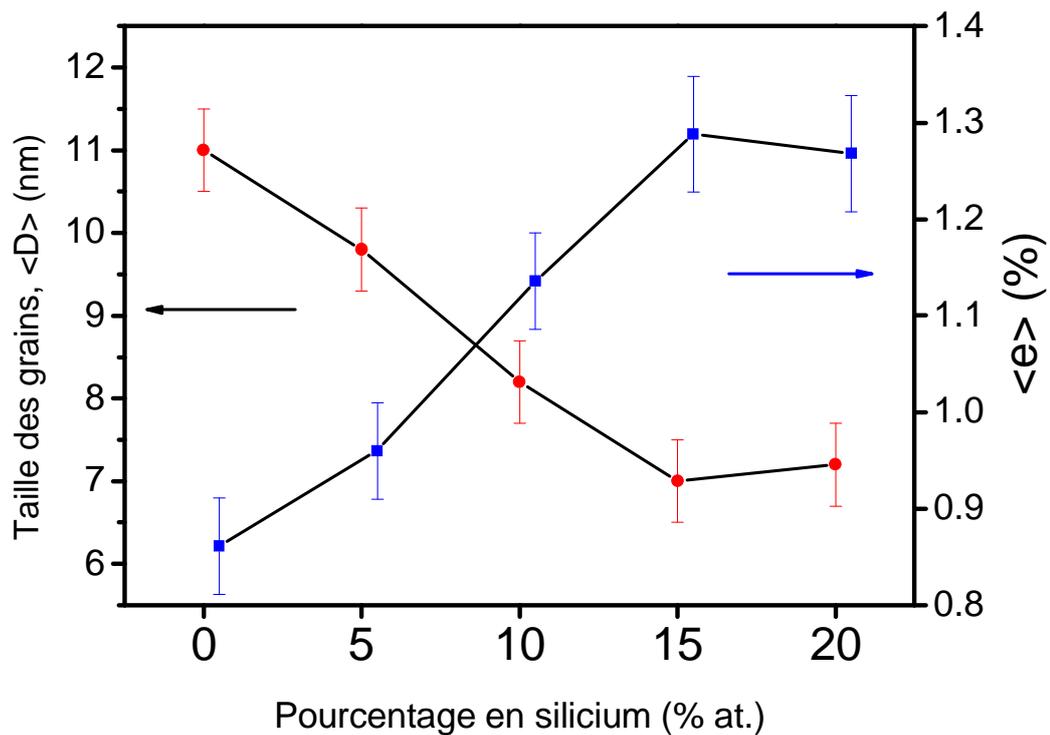


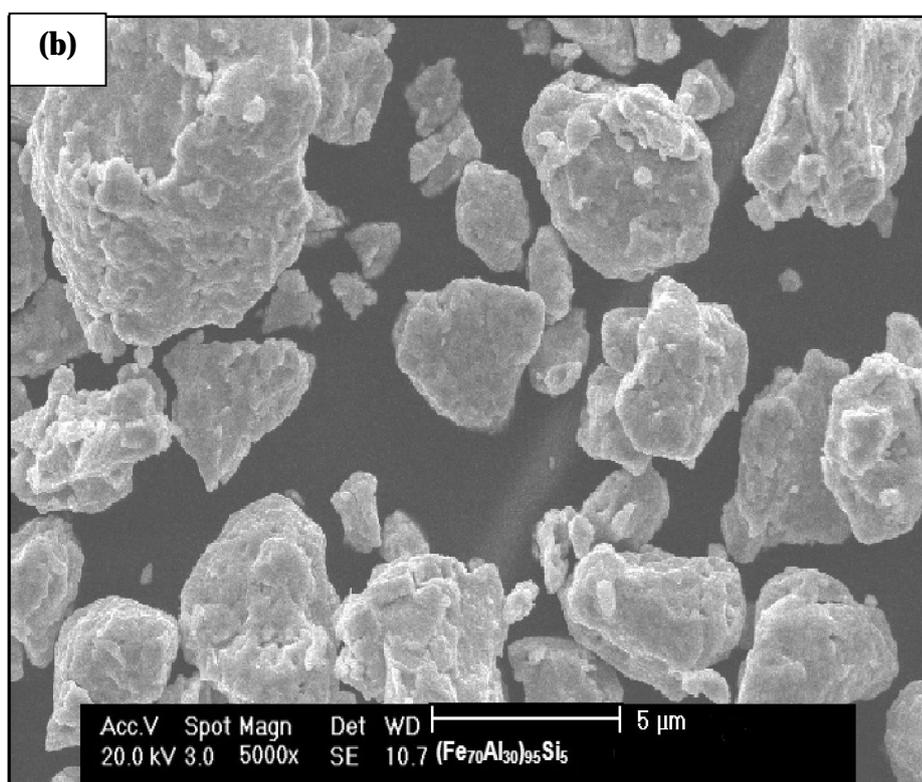
Figure 4. 4. Evolution de la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), et du taux de microdistorsions, $\langle \epsilon \rangle$, (%) en fonction du pourcentage de silicium.

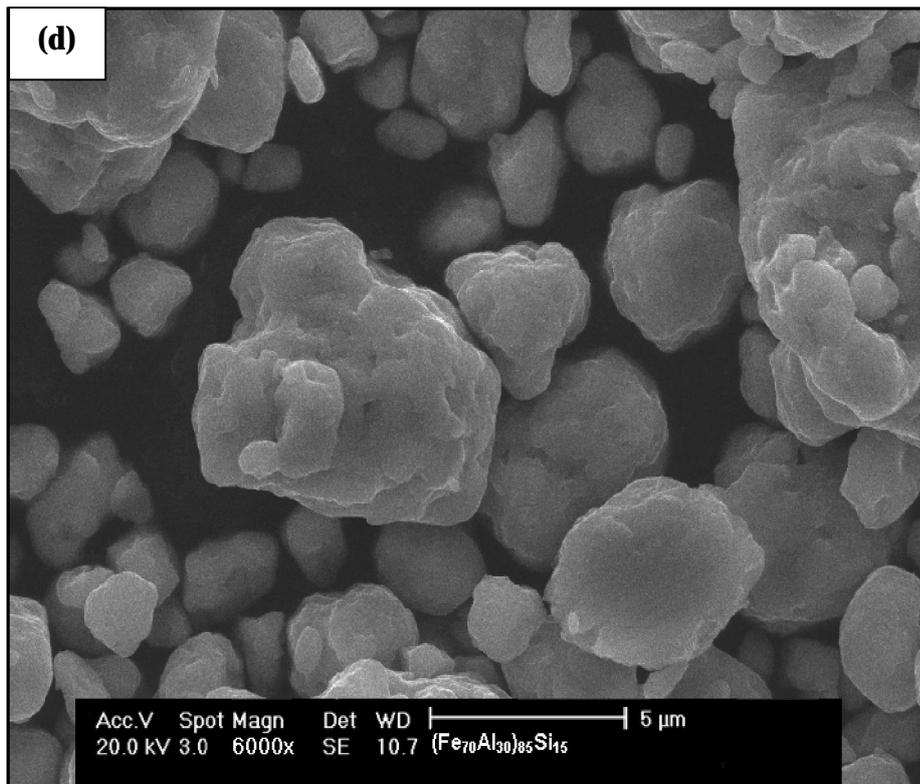
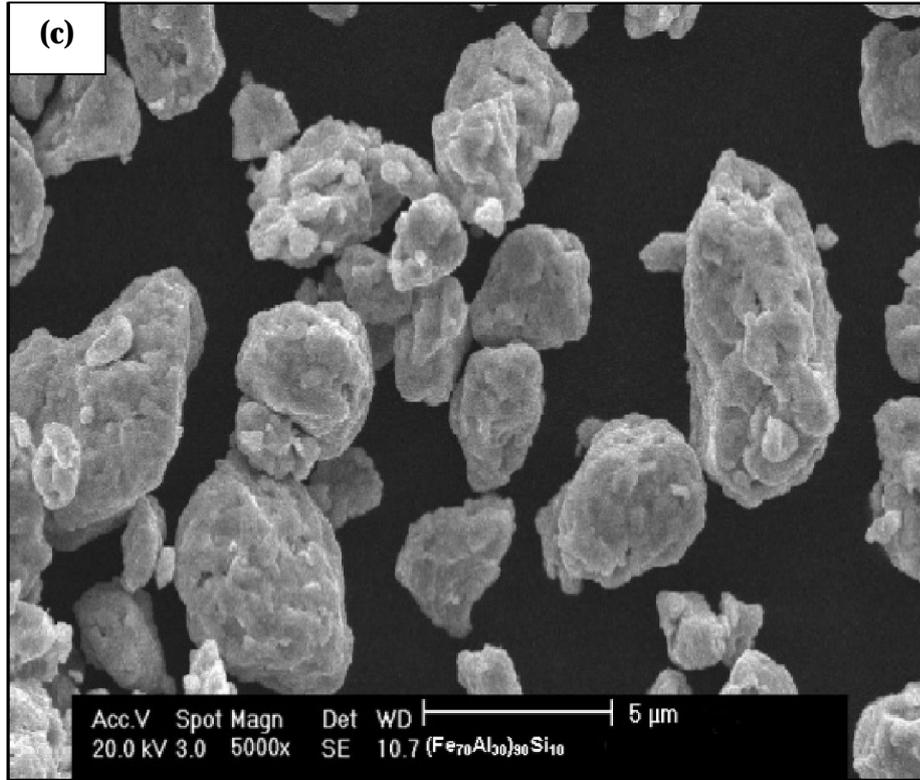
4.5. Morphologie des alliages de poudres $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$

La morphologie des particules de poudres $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ a été étudiée par MEB (voir chapitre II). Dans La figure 4. 5, nous avons représenté l'évolution de la morphologie en fonction du pourcentage de Si.

A partir de ces micrographies, nous avons constaté qu'après 72 h de broyage les distributions des tailles de particules pour toutes les compositions se rétrécissent comparant à celle du composé $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ non broyé (voir section III. 4 du chapitre III). Ceci montre qu'un équilibre est atteint entre le taux de soudage qui tend à augmenter la taille moyenne des particules, et le taux de fracturation, qui tend à la diminuer [146]. Autant, ces micrographes révèlent que, plus la concentration de Si augmente, plus les particules deviennent plus fines et ont tendance à avoir des formes rondes. Ce comportement reflète l'effet de l'ajout du Si sur l'évolution des particules de l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ lors du processus de broyage.

En effet, il est bien connu que la présence du Si contribue à la fragilité de l'alliage [43]. Ainsi, à de faibles teneurs en Si, les particules sont douces et leur tendance à se souder pour former de grosses particules (agglomération) est relativement élevée. En augmentant la teneur en Si, les particules deviennent plus dures et leur tendance à la fracture prédomine le soudage à froid, et la taille des particules diminue en conséquence.





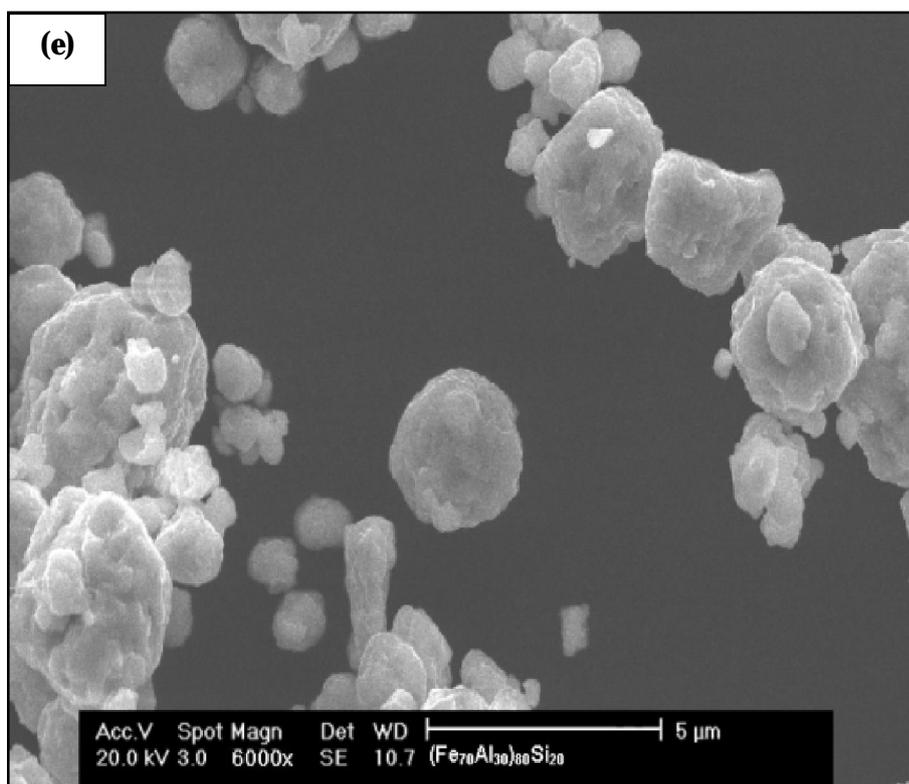
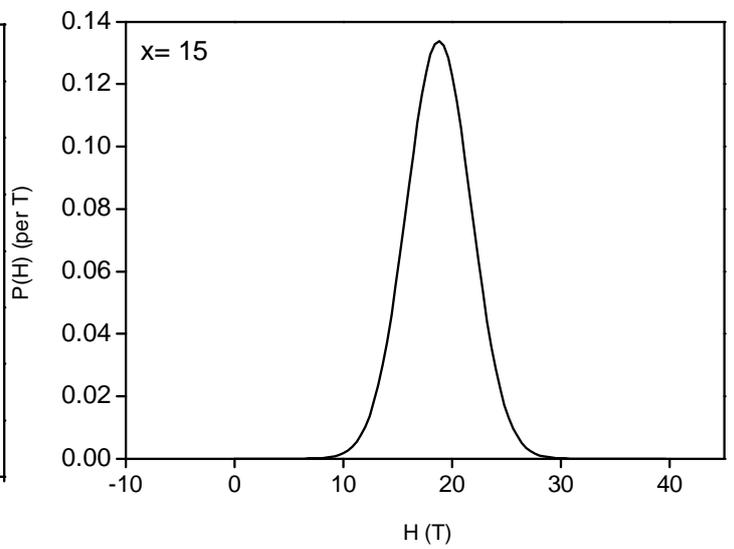
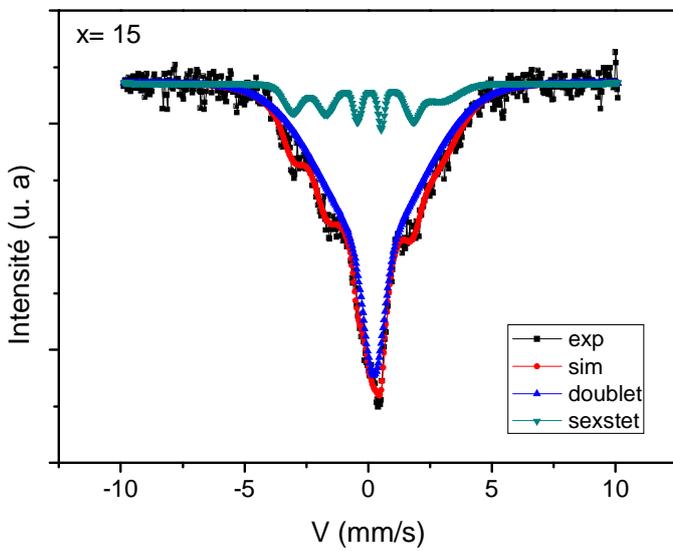
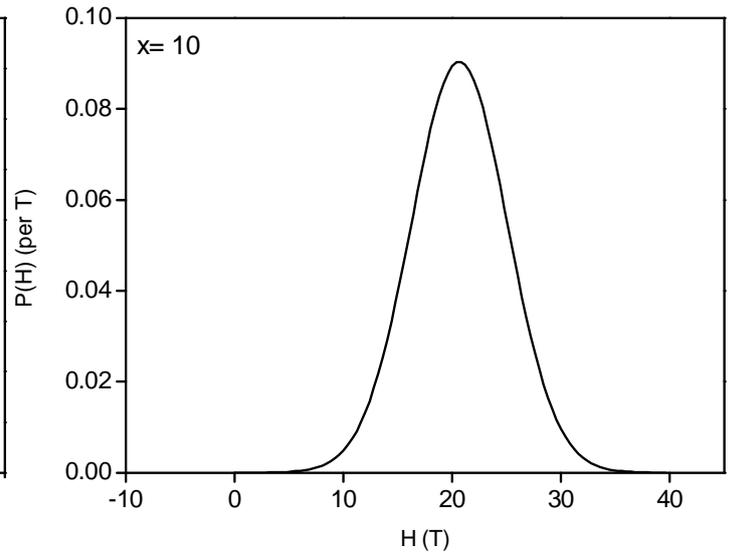
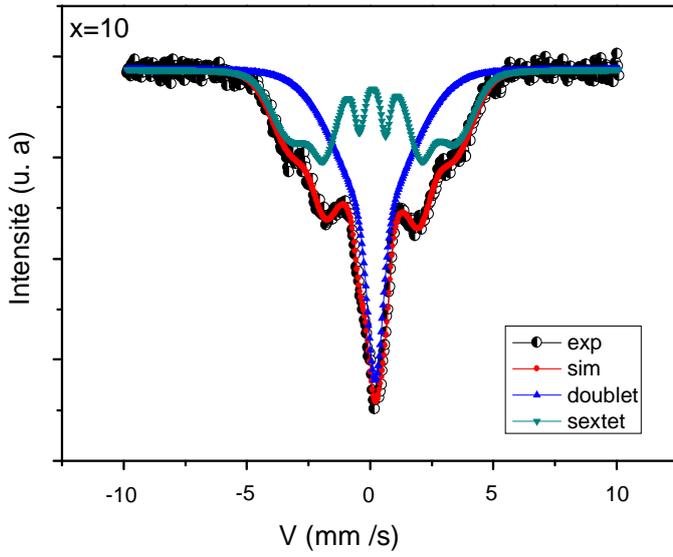
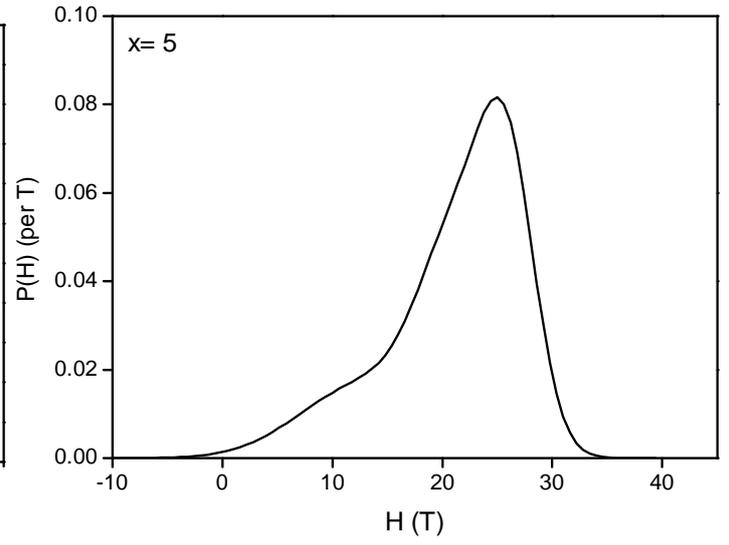
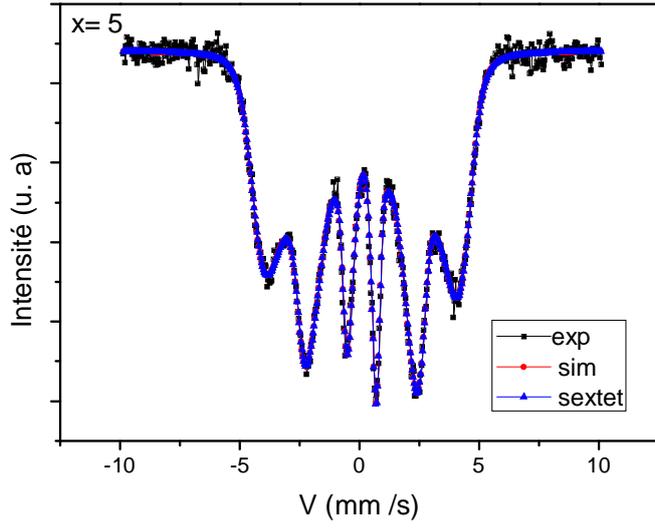


Figure 4. 5. Micrographies MEB des poudres $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$: (a) 0 % Si; (b) 5 % Si; (c) 10 % Si ; (d) 15 % Si et (e) 20 % Si.

4.6. Etude des propriétés hyperfines des alliages de poudres nanostructurés $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$

La structure magnétique hyperfine a été étudiée par spectroscopie Mössbauer (voir chapitre II). Celle-ci nous a permis, par l'intermédiaire des atomes sondés, d'avoir d'une part des informations sur le processus de formation de ces alliages et d'autre part, sur le changement local des propriétés magnétiques apportés par la substitution du composé $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ par le Si durant le procédé de broyage.

Les spectres Mössbauer à température ambiante ainsi que la distribution du champ hyperfin, $P(H)$, pour les différentes concentrations de Si sont présentés sur la figure 4. 6. La simulation des spectres a été faite avec le logiciel Recoil en utilisant la méthode (VBF- HFD). Les paramètres hyperfins ont été calculés en prenant, comme référence, le spectre du standard de fer alpha (voir chapitre III).



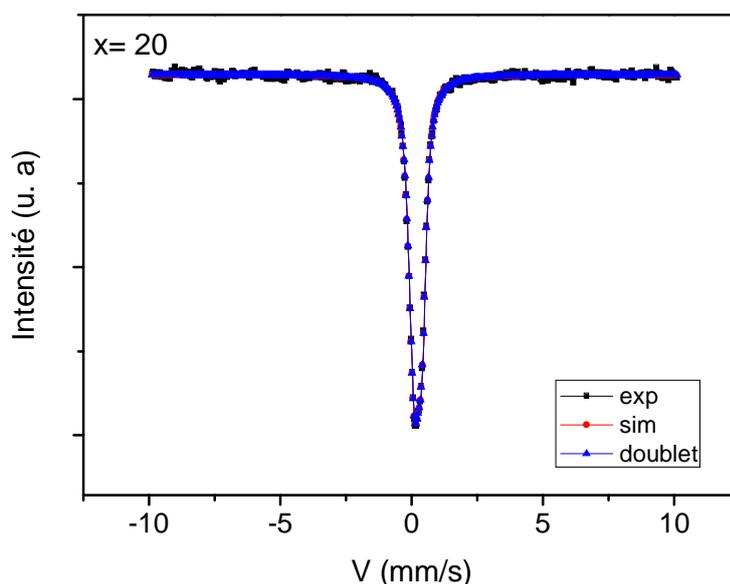


Figure 4. 6. Spectres Mössbauer et distributions du champ hyperfin des alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$

A partir des résultats de simulation des spectres Mössbauer (Fig. 4. 6 et Tab. 4. 2), nous avons noté que, pour l'échantillon, $x = 5$, le spectre présente un seul site, soit un sextet avec un champ hyperfin moyen, $\langle H_{\text{hf}} \rangle$, égal à 21.05 T et un shift isomérique moyen, $\langle \text{CS} \rangle$, de $0.136 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce sextet est attribué à la phase $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ ferromagnétique désordonnée [143]. Quand la teneur en Si augmente ($x > 5$), nous avons noté l'existence d'un doublet dont l'intensité augmente avec la teneur en Si. Ce doublet caractérise l'état paramagnétique et peut correspondre aux domaines désordonnés dans le réseau de la solution solide $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ [147]. L'ajustement des spectres Mössbauer pour les échantillons $x = 10$ et $x = 15$, montre en plus du doublet, l'existence d'un sextet avec, $\langle H_{\text{hf}} \rangle = 20.65 \text{ T}$ (intensité 45 %) et $\langle H_{\text{hf}} \rangle = 18.76 \text{ T}$ (intensité 15 %) respectivement. Ces sextets sont aussi attribués à la phase $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ désordonnée ferromagnétique avec des environnements différents [143]. Pour l'échantillon ($x = 20$), nous avons noté la disparition complète du sextet, l'ajustement du spectre a été fait par uniquement le doublet avec, $\langle \text{CS} \rangle = 0.259 \text{ mm/s}$ et $\langle \text{QS} \rangle = 0.276 \text{ mm/s}$.

A partir de l'étude des spectres Mössbauer, nous avons observé que la substitution des atomes Fe et Al par des atomes de Si dans le réseau de la solution solide $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ induit un véritable changement sur le magnétisme de l'alliage. Ce changement est traduit par l'évanescence progressive du comportement ferromagnétique (disparition du sextet) au profit de l'état

paramagnétique. Selon Perez Alcazar *et al.* [142], quand les atomes de Si sont introduits dans le réseau, les sites de Fe sont déplacés vers les faibles champs et quelques uns d'entre eux acquièrent un caractère paramagnétique.

Tableau. 4. 2. Paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$.

Si (% at.)	Composantes	Intensité relative (%)	<CS> (mm/s)	<QS> (mm/s)	<H _{hf} > (T)
5	Site : sextet	100	0.136	----	21.05
10	Site 1 : sextet	45	0.11	----	20.65
	Site 2 : doublet	55	0.193	-0.025	----
15	Site 1 : sextet	15	0.02	----	18.76
	Site 2 : doublet	85	0.21	-0.048	----
20	Site : doublet	100	0.259	0.276	----

4.7. Etude des courbes d'aimantation des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$

Pour étudier l'effet de la concentration en Si sur les paramètres magnétiques tels que l'aimantation à saturation, M_s , et le champ coercitif, H_c , des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$, nous avons effectué des mesures de cycles d'hystérésis à l'aide d'un VSM (voir chapitre II). Les cycles d'hystérésis obtenus pour les différents teneurs en Si et après 72 h de broyage ont été enregistrés pour un champ magnétique appliqué variant de -8 kOe à +8 kOe.

Nous avons montré dans la figure 4. 8 les courbes d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué) pour les différents échantillons. A partir de ces cycles, nous avons déduit, M_s et H_c .

De la figure 4. 7, on observe que l'ensemble des cycles présentent une saturation pour le champ magnétique appliqué. De plus, cette figure montre aussi un changement dans la boucle d'hystérésis indiquant l'épinglage du moment en raison de la nature hautement désordonné et non-uniforme de l'échantillon. Ce

changement de boucle peut être aussi expliqué comme provenant de phénomènes de polarisation d'échange associés à l'anisotropie d'échange créée à l'interface entre les phases AFM-FM [148].

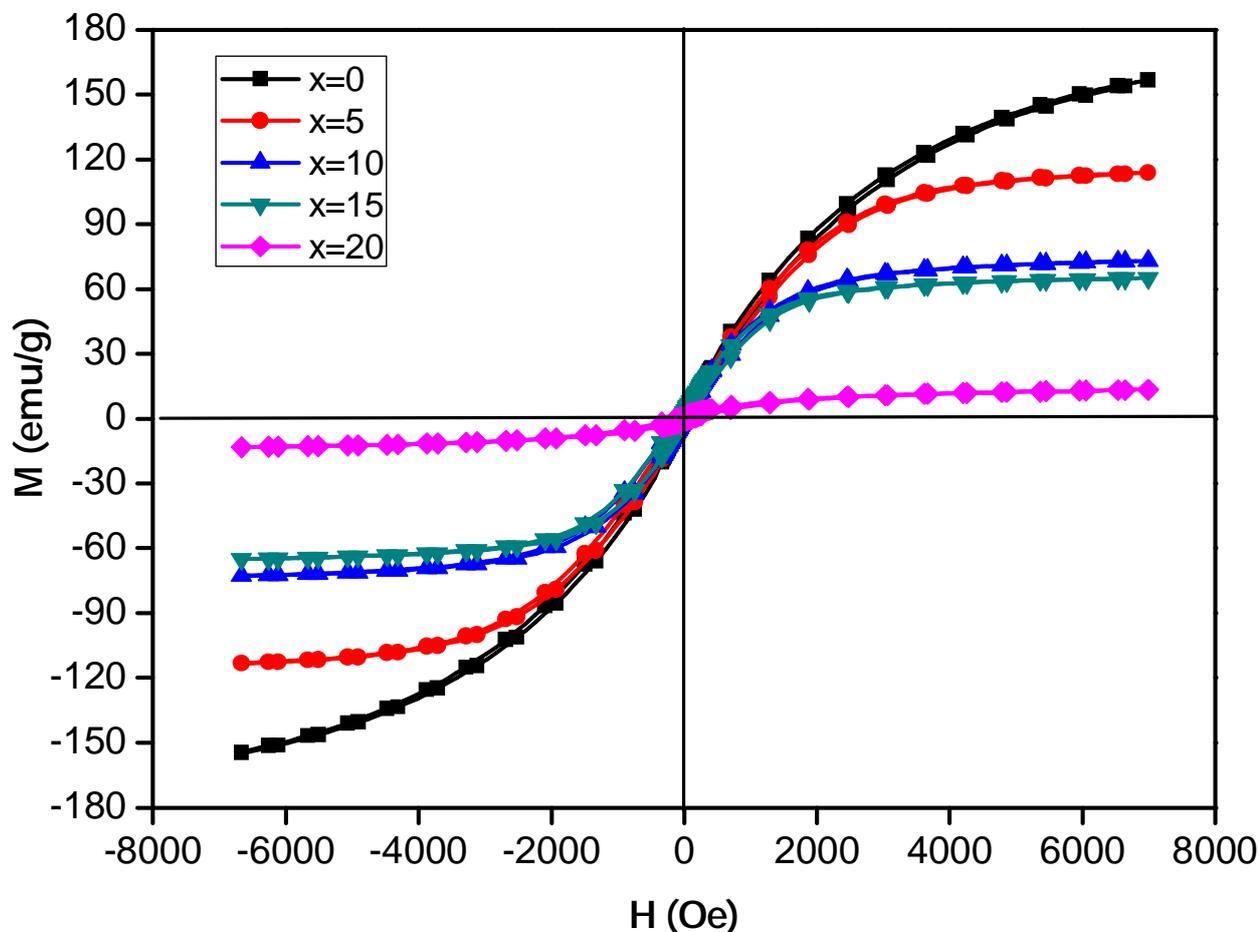


Figure 4. 7. Courbes d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué) pour les poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$.

L'évolution de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction de la concentration en Si est représentée dans la figure 4. 9. A partir de cette figure, on voit que M_s diminue monotonement avec l'augmentation de la teneur en Si. La valeur de M_s est de 135 emu/g pour $x=0$ et 64 emu /g pour $x=15$. En augmentant x à 20, l'état ferromagnétique disparaît plus rapidement, en effet la valeur calculée pour M_s a baissé à 13 emu /g. Cette diminution de M_s peut être due à la diminution de l'interaction d'échange entre les atomes Fe et le matériau est devenu non magnétique. En effet, l'étude par spectroscopie Mössbauer dans notre cas a bien montré que l'augmentation de la teneur du Si diminue les interactions

ferromagnétiques directes entre les sites Fe. Il a été aussi conclu de cette étude que $\langle H_{hf} \rangle$ diminue avec x et que pour la valeur $x=20$, un comportement purement paramagnétique a été mis en évidence.

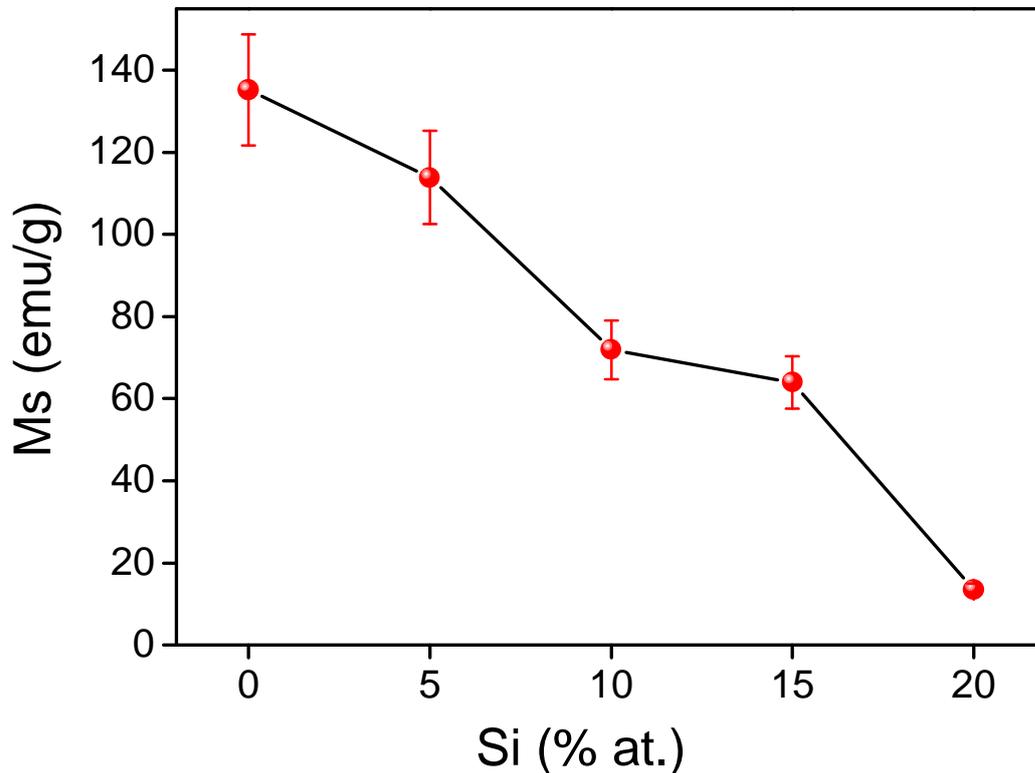


Figure 4. 8. Evolution de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction de la concentration en Si pour les poudres nanostructurées $(Fe_{70}Al_{30})_{100-x}Si_x$.

Dans la figure 4. 9, nous avons reporté la variation du champ coercitif, H_c , en fonction de la concentration en Si. A partir de cette courbe, on constate que l'évolution de H_c en fonction de la concentration en Si passe par trois étapes distinctes: pour les concentrations en Si comprises entre 0 et 5 %, H_c diminue de 40 à 26 Oe. Cette diminution de H_c s'explique par le fait que pour les concentrations inférieures à 5 %, le comportement de notre alliage est ferromagnétique, aucune phase paramagnétique n'a été mise en évidence par la spectroscopie Mössbauer (voir section 4. 6). Donc, dans ce stade, c'est uniquement l'effet de taille qui est pris en compte. Il a été noté, dans le chapitre I, que pour les matériaux magnétiques soft, quand la taille des grains est inférieure à la longueur d'échange ferromagnétique (L_{ech}), le champ coercitif diminue avec $\langle D \rangle$ selon la loi $H_c \propto D^6$. Pour le α -Fe, L_{ech} est égale à 20 nm [149]. En

comparaison, pour notre alliage, entre 0 et 5 % de Si, $\langle D \rangle$ est inférieure à 11 nm. Dans la deuxième zone, pour 5 % < Si % < 15 %, on constate que H_c se maintient approximativement constant. Ce comportement peut montrer, que dans cette zone, nous sommes en présence d'un équilibre entre l'effet de taille qui tend à diminuer H_c et l'effet de l'anisotropie magnétocristalline, induite par la présence de phases paramagnétiques, qui tend à l'augmenter. Dans la troisième zone comprise entre 15 et 20 % de Si, H_c augmente de 26 à 109 Oe en raison de l'effet d'anisotropie magnétocristalline qui devient dominant. Cette augmentation de H_c peut aussi être due aux défauts cristallins induits par le phénomène de fracture, dont il est noté, qu'il devient plus dominant quand la concentration en Si augmente [150].

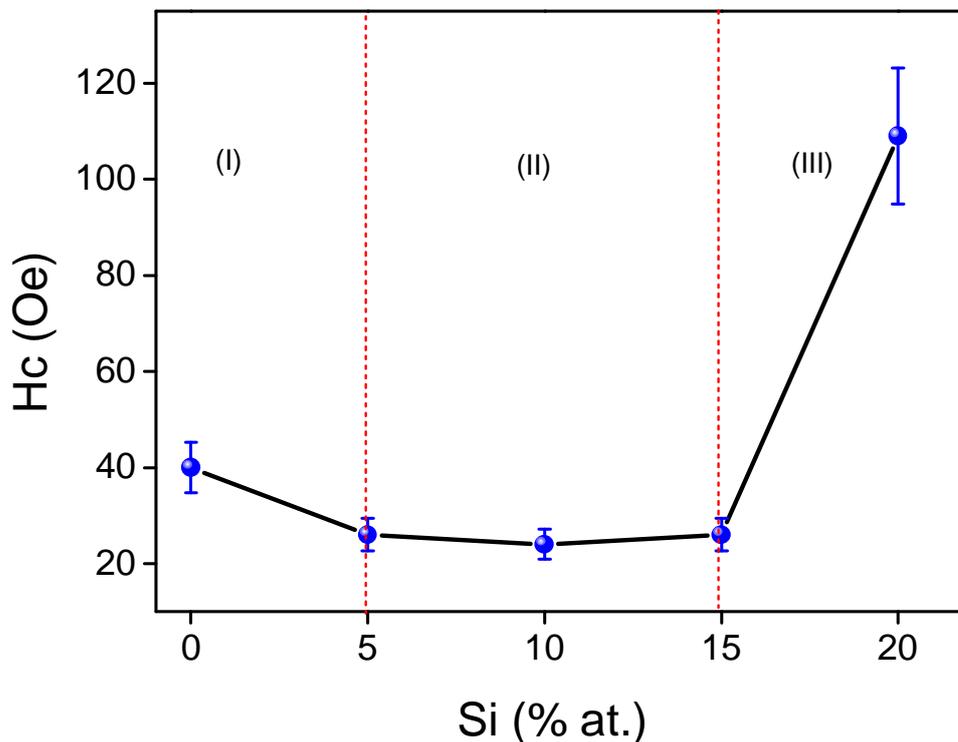


Fig. 4. 9. Variation du champ coercitif, H_c , en fonction de la concentration de Si.

4.8. Conclusion

Nous avons étudié l'effet de la substitution du composé $Fe_{70}Al_{30}$ par le Si sur le comportement des propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques de l'alliage nanostructuré $(Fe_{70}Al_{30})_{100-x}Si_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20). Les échantillons de poudres ont été préparés par mécanosynthèse pour une durée de broyage égale à 72 h.

A partir des spectres de la DRX, nous avons noté la formation de la solution solide désordonnée γ -Fe(Al, Si) pour les différentes compositions considérées. Nous avons aussi reporté qu'avec l'augmentation de la concentration en Si, le paramètre de maille ainsi que la taille des grains diminuent progressivement, alors que le taux de microdéformations augmente.

Le suivi de l'évolution de la morphologie des poudres, au moyen du MEB, a conclu que : plus la concentration en Si augmente, plus le matériau devient plus dur et donc plus fragile. Ce comportement favorise subséquemment le phénomène de fracture et nous assistons, en conséquence, à un affinement plus élevé de la taille des particules.

La simulation des spectres Mössbauer a montré que plus la concentration de Si augmente plus le matériau devient paramagnétique.

L'étude des cycles d'hystérésis confirme les résultats de la Spectroscopie Mössbauer. En effet, nous avons montré que l'aimantation à saturation diminue monotonement avec l'augmentation du pourcentage de Si et que cette diminution est plus prononcée quand cette concentration en Si est supérieure à 15 %. Ce comportement est probablement dû à la diminution de l'interaction d'échange entre les atomes Fe voisins.

CONCLUSION

Nous avons étudié l'effet de la durée de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des alliages de poudres nanostructurées $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ élaborées par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires de Fe et Al et pour des durées de broyage allant de 4 à 48 h.

Le processus de formation de l'alliage a été suivi par plusieurs techniques expérimentales (DRX, MEB, EDX, spectroscopie Mössbauer et magnétométrie) en vue d'étudier l'évolution des propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques avec le temps de broyage.

A partir des résultats de la DRX, nous avons observé que la formation de la solution solide commence à partir de 9 h de broyage. Ce début pour la formation de l'alliage est accompagné par la disparition complète du pic (111) de la phase Al cfc. Au fur et à mesure que la durée de broyage augmente, nous avons observé aussi que le pic (110) caractéristique de la phase $\gamma\text{-Fe}$ s'élargisse et se déplace vers les petits angles de diffraction. L'analyse des spectres de la DRX nous permet de conclure que la formation complète de l'alliage est obtenue après 27 h de broyage. Durant cette phase de broyage les paramètres structuraux de l'alliage ont évolué considérablement. L'augmentation de la durée de broyage de 27 h à 48 h n'a pas influencé de manière remarquable ces paramètres. La taille des grains a diminuée de 61 nm à 9 nm alors que le paramètre de maille augmente de 0.2858 nm à 0.2907 nm.

L'étude de la morphologie a montré qu'entre 0 et 18 h de broyage l'effet de fracture s'est révélé plus dominant participant ainsi à la formation de particules plus fines que initiales. En prolongeant le temps de broyage à 27 h, il a été constaté que réciproquement, c'est l'effet de soudage qui l'emporte sur l'effet de fracture. A 36 h de broyage, nous avons observé que l'équilibre entre ces deux phénomènes est déjà atteint.

Nous avons aussi étudié l'évolution des propriétés hyperfines avec le temps de broyage. A partir des résultats de SM, nous avons conclu que la formation de l'alliage commence après 4 h de broyage, alors que les résultats de DRX ont

indiqué 9 h. Après 36 h de broyage, nous avons observé uniquement la présence de la phase $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ ferromagnétique.

A partir de l'étude des cycles d'hystérésis, nous avons calculé les valeurs du champ coercitif, H_c , et de l'aimantation à saturation, M_s . Nous avons montré que H_c augmente dans la gamme de temps correspondante à la formation de l'alliage ensuite diminue pour se maintenir constant. Nous pensons que l'effet de taille et l'effet de contraintes sont les deux paramètres dominants dans l'évolution de H_c . La diminution de M_s dans la première étape comprise entre 0 et 27 h peut être due à la diminution de la quantité de la phase γ -Fe. Elle peut aussi être due à la contribution de la quantité de la phase paramagnétique. L'augmentation de M_s durant la deuxième étape (entre 27 et 36 h) peut être attribuée à la formation complète de l'alliage et aussi à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline due à l'affinement des grains qui conduit à une rotation plus facile de l'aimantation.

Dans la deuxième partie de ce travail de thèse, nous avons étudié l'effet de la substitution du composé $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ par le Si sur le comportement des propriétés structurale, microstructurale, hyperfine et magnétique de l'alliage nanostructuré $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20). Les échantillons de poudres ont été préparés par mécanosynthèse pour une durée de broyage égale à 72 h.

A partir des spectres de la DRX, nous avons noté la formation de la solution solide désordonnée γ -Fe(Al, Si) pour les différentes compositions considérées. Nous avons reporté aussi qu'avec l'augmentation de la concentration en Si, le paramètre de maille ainsi que la taille des grains diminuent progressivement alors que le taux de microdéformations lui augmente.

L'étude de la morphologie des poudres $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ au moyen du MEB nous a permis de conclure que : plus la concentration en Si augmente, plus le matériau devient plus dur et donc plus fragile. Ce comportement favorise subséquemment le phénomène de fracture et on assiste en conséquence à un affinement plus remarqué de la taille des particules et celle des grains.

La simulation des spectres Mössbauer a montré que plus on augmente la concentration en Si, plus le matériau gagne un comportement paramagnétique.

L'étude des cycles d'hystérésis élaborés à température ambiante avec un champ extérieur variant de -8 kOe à $+8$ kOe a confirmé les résultats de la SM, nous avons montré qu'en effet l'aimantation à saturation diminue monotonement avec l'augmentation du taux de Si et que cette diminution est plus prononcée

quand ce pourcentage est supérieur à 15 %. Ce comportement est rendu à la diminution de l'interaction d'échange entre les atomes Fe voisins.

APPENDICES

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

LISTE DES SYMBOLES

Lettres Latins

<CS>	Déplacement isomérique moyen
<H _{hf} >	Valeur moyenne du champ magnétique hyperfin
<QS>	Eclatement quadripolaire moyen
D	Taille des grains
H _c	Coercivité
k	Pente de Hall-Petch
K	Constante de Scherrer
K _a	Constante d'anisotropie magnétique
L _o , L _{éch}	Longueur d'échange ferromagnétique
M	Aimantation
M _s	Aimantation à saturation
n	Nombre de billes
P(B)	Distribution du champ hyperfin
R _m	Rapport de masses billes-poudre
W	Vitesse de broyage

Lettres Grecques

	Limite d'élasticité
< >	Valeur moyenne du taux de microdistorsions
	Longueur d'onde des rayons X
	Largeur intégrale vraie du pic de diffraction
	Angle de diffraction
	Vitesse de rotation du plateau
	Vitesse de rotation des jarres

ABREVIATIONS

VBF	Voigt Based Fitting
HFD	Hyperfine Field Distribution (distribution du champ hyperfin)
cc	Structure cubique centrée
cfc	Structure cubique à faces centrées
at.	% atomique
HWHM	Largeur à mi-hauteur des raies

REFERENCES

- [1]. Kjolberg, K.L., and Wickson, F., "Nano meets macro: Social perspectives on nanoscale sciences and technologies", Pan Stanford Publishing, Singapore, (2010), 52-156.
- [2]. Vollath, D., "Nanomaterials : An Introduction to Synthesis, Properties and Application", WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2008), 865-870.
- [3]. Gleiter, H., Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives, Nanostructured Materials, V. 6, n° 1, (1995), 3-14
- [4]. Suryanarayana, C., and Froes, F.H., Structure of mechanically alloyed Ti-Al-Nb powders, Metallurgical and Materials Transactions, A 23, (1992), 1071-1082.
- [5]. Gleiter, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. Acta Materialia , V. 48, n°1, (2000), 1-29.
- [6]. Koch, C.C., "Nanostructured materials: processing, properties, and applications" (2nd Edition), William Andrew Publishing, (2007), 1-35.
- [7]. Siegel, R.W., "Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultrafine microstructures". In: M. Nastasi, D.M. Parkin, H. Gleiter, editors, (1993), 15-98.
- [8]. Meyers, M.A., Mishra, A., and Benson, D.J., Mechanical properties of nanocrystalline materials, Progress in Materials Science V.51, n°4, (2006), 427-556.
- [9]. Guo-zhong, C.. "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications". London: Imperial College Press, (2004), 1-15.
- [10]. Kelsall, I., Hamley, W., and Geoghegan, M., "Nanoscale Science and Technology", John Wiley and Sons, Ltd, UK (2005), 21-67.
- [11]. Pande, C.S., Cooper, K.P., Nanomechanics of Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials, Progress in Materials Science, V.54, n°6, (2009), 687-704.
- [12]. Birringer, R., Nanocrystalline materials, Material Science and Engineering A 117, (1989), 33-43.
- [13]. Palumbo, G. , Thorpe, S.J., and Aust, K.T., Study of the hall-petch dependence in an annealed nanocrystalline, Scripta. Metallurgical. Materials. V.24 (1990), 1347.
- [14]. Hall, E.O., Proceedings of the Physical Society. Section 64, n° 9, (1951), 747-751.

- [15]. Petch, N.J., The Cleavage Strength of Polycrystals, Journal of the Iron and Steel Institute, V.174, (1953), 25- 28.
- [16]. Fu, H.H., Benson, D.J., Meyers, M.A., Analytical and computational description of effect of grain size on yield stress of materials, Acta Materialia, V.49, (2001), 2567-2571.
- [17]. Chokshi, A.H., Rosen, A., Karch, J., and Gleiter, H., Micro hardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloys, Scripta metallurgica, V.23, (1989), 1679-1683.
- [18]. Herzer, G., Nanocrystalline soft magnetic alloys. in: K.H.L. Buschow Ed., Handbook of Magnetic Materials, V.10, Elsevier, Amsterdam, (1997),1-197.
- [19]. Hoffmann, H., Static wall coercive force in ferromagnetic thin films, IEEE Transactions on Magnetics, V.9 (1973), 17-21.
- [20]. Herzer, G., Grain structure and magnetism in nanostructured ferromagnets, IEEE Transaction on Magnetics, V.25 (1989), 3327-3329.
- [21]. Herzer G., Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets, Material Science and Engineering, A 133, (1991), 1-5.
- [22]. Herzer, G., Nanocrystalline soft magnetic materials, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V.112, n°1, (1992), 258-262.
- [23]. Herzer, G., Nanocrystalline Soft Magnetic Materials, Physica Scripta, T. 49 (1993), 307-314.
- [24]. Herzer, G., Soft magnetic nanocrystalline materials, Scripta. Metallurgica et Materialia. V.33, n°10-11, (1995), 1741-1756.
- [25]. Alben, R., Becker, J.J., and Chi, M.C., Random Anisotropy in Amorphous Ferromagnets, Journal of Applied Physics, V.49, (1978),1653-1658.
- [26]. Herzer, G., Magnetic hysteresis in novel magnetic materials, ed. G. C. Hadjipanayis, Kluwer Academy Publishers (1997), 1-56.
- [27]. Löffler, J.F., Meier, J.P., Doudin, B., Ansermet, J.P., and Wagner, W., Random and exchange anisotropy in consolidated nanostructured Fe and Ni: Role of grain size and trace oxides on the magnetic properties, Physical Review B, V.57, (1998), 2915-2926.
- [28]. Löffler, J.F., Braun, H.B., and Wagner, W., Magnetic correlations in nanostructured metals and an extended random-anisotropy model, Journal of Applied Physics V.85, (1999), 5187-5193.

- [29]. Popa, F., Thèse de Doctorat , Spécialité: physique, Université Joseph Fourier, Grenoble, (2008).
- [30]. Yoshizawa, Y., Oguma, S., and Yamauchi, K., New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *Journal of Applied Physics*, V.64, (1988), 6044-6050.
- [31]. Yoshizawa, Y., and Yamauchi, K., Fe based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *IEEE Transaction on Magnetics*, V.25, (1989), 3324-3350.
- [32]. Suzuki, K., Kataoka, K., Inoue, N., Makino, A., and Masumoto, T., Magnetic microstructure of amorphous/ nanocrystalline Fe-Mo-Cu-B alloys, *Material Transaction JIM*, V.31, (1990), 743-748.
- [33]. Makino, A., Hatanai, T., Inoue, A., and Masumoto, T., Structural materials properties microstructure and processing, *Material Science and Engineering, A* 226, (1997), 594-561.
- [34]. Makino, A., Suzuki, K., Inoue, A., Hirotsu, Y., and Masumoto, T., Magnetic properties and microstructure of nanocrystalline bcc Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.133, (1994), 329-335.
- [35]. Makino, A., Bitoh, T., Inoue, A., and Masumoto, T., Nanocrystalline Fe M B Cu (M=Zr, Nb) alloys with improved soft magnetic properties, *Journal of Applied Physics*, V.79, (1996), 5472-5478.
- [36]. Willard, M.A., Huang, M.Q., Laughlin, D.E., Mchenry, M.E., Cross, J.O., Harris, V.G., and Franchetti, C., Magnetic properties of HITPERM (Fe, Co) 88 Zr 7 B 4 Cu 1 magnets, *Journal of Applied Physics*, V.85, (1999), 4421-4427.
- [37]. Ping, D.H , Wu, Y.Q. , Hono, K. , Willard, M.A. , McHenry, M.E., and Laughlin, D.E., Microstructural characterization of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys, *Scripta Materialia*, V.45, n°7, (2001), 781-786.
- [38]. Guittoum, A., "Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi", Thèse de doctorat, Université de Sétif, (2008).
- [39]. Benjamin, J.S., Dispersion strengthened superalloys by mechanical, alloying, *Metallurgical Transaction*, V.1, (1970), 2943-2951.
- [40]. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling, *Progress Material Science*, V.46, (2001), 1-100.
- [41]. El-Eskandarany, S., "Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials", Noyes publications, New-York, (2001), 1-234.

- [42]. Galdeano, S., "Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre", Thèse de doctorat, Spécialité : Sciences des Matériaux, Université PARIS 7, (2001).
- [43]. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", 1st ed., Marcel Dekker, New York, (2004),1-45.
- [44]. Suryanarayana, C., "Powder metal technologies and applications". ASM Handbook, V.7, Materials Park, OH: ASM International Materials Park, OH, (1998), 21-184.
- [45]. Calka, A., and Radlinski, A.P., Universal high performance ball milling device and its application for mechanical alloying, Material Science and Engineering, A134, (1991), 1356-1360.
- [46]. Kuhn, E., "Powder Metallurgy", ASM Handbook, V.7, ASM International: Materials Park, OH, (1984), 1-98.
- [47]. Lasonna, A., and Magini, M., Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena, Acta Materialia, V.44, (1996), 1109-1117.
- [48]. Eckert, J., Shultz, L., Helestern, E., and Urban, K., Glass-forming Range in Mechanically Alloyed Ni-Zr and the Influence of the Milling Intensity, Journal of Applied Physics, V.64, (1988), 3224-3230.
- [49]. Gaffet, E., Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram, Material Science. and Engineering., V.132, (1991), 181-193.
- [50]. Suryanarayana, C., "Bibliography on Mechanical Alloying and Milling." Cambridge International Science Publishing, Cambridge, U.K, (1995), 1-67.
- [51]. Reddy, B.V., Jenna, P., and Deevi, S.C., Electronic structure and transport properties of Fe–Al alloys, Intermetallics, V.8, (2000), 1197-1207.
- [52]. Martinez, M., Viguier, B., Maugis, P., and Lacaze, J., Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides, Intermetallics, V.14, n°10, (2006), 1214-1220.
- [53]. Morris, D.G., Requejo, L.M., and Munoz-Morris M.A., A study of precipitation in DO3 ordered Fe–Al–Nb alloy, Intermetallics, V.13, (2005), 862–871.
- [54]. Kattner, U.R., and Burton, B.P., "Phase diagrams of binary iron alloys", H. Okamoto, ASM International, Materials Park, OH, (1993), .
- [55]. Kubashewski, O., "Iron-Binary Alloy Systems", Springer, Berlin, (1982),.
- [56]. Massalski, T.B and Okamoto, H. , "Binary alloy phase diagrams", Materials Park, Ohio : ASM International, 1990.

- [57]. Krasnowski, M., Grabias, A., and Kulik, T., Phase transformations during mechanical alloying of Fe–50% Al and subsequent heating of the milling product, *Journal of Alloys Compounds*, V.424, (2006), 119-127.
- [58]. D'Angelo, L., D'onofrio, L., and Gonzalez, G., Nanophase intermetallic FeAl obtained by sintering after mechanical alloying, *Journal of Alloys Compounds*, V.483, (2009), 154-158.
- [59]. Rajath Hegde, M.M. and Surendranathan, A.O., Synthesis, characterization and annealing of mechanically alloyed nanostructured FeAl powder, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, V.50, (2009), 474-482.
- [60]. Amils, X., Nogues, J., Surinach, S., Munoz, J.S., Baro, M.D., Hernando, A., and Morniroli, J.P., Tailoring of Paramagnetic (Structurally Ordered) Nanometric Grains Separated by Ferromagnetic (Structurally Disordered) Grain Boundaries - Isolating Grain-Boundary Magnetic Effects, *Physical Review B* 63, (2001), 052402-052410.
- [61]. Zeng, Q., and Baker, I., Magnetic properties and thermal ordering of mechanically alloyed Fe–40 at% Al, *Intermetallics*, V.14, (2006), 396-401.
- [62]. Sebastian, V., Lakshmi, N., and Venugopalan, K, Structural and magnetic properties of mechanically alloyed Fe-66 at%Al, *Intermetallics*, V.15, (2007), 1006-1012.
- [63]. Bonetti, E., Scipione, G., Valdre, G., Enzo, S., Frattini, R., and Macri, P.P., A study of nanocrystalline iron and aluminum metals and Fe₃Al intermetallic by mechanical alloying, *Journal of Material Science*, V.30, (1995), 2220-2226.
- [64]. Sebastian, V., Lakshmi, N., and Venugopalan, K., Correlation between microstructure and magnetic properties in mechanically alloyed nanogranular Fe_{100-x}Al_x, *Materials Letters*, V.61, (2007), 4635-4639.
- [65]. Oleszak, D., and Shingu, P.H., Mechanical alloying in the FeAl system, *Material Science and Engineering*, V.181–182, (1994), 1217-1221.
- [66]. Jartych, E., Zurawicz, J.K., Oleszak, D., Sarzynski, J., and Budzynski, M., Magnetic and structural properties of mechanically alloyed Fe-Al, *Hyperfine Interactions*, V.99, (1996), 389-394.
- [67]. Enayati, M.H., And Salehi, M., Formation mechanism of Fe₃Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying, *Journal of Material Science*, V.40, (2005), 3933-3938.
- [68]. Wolski, K., Le Caër, G., Delcroix, P., Fillit, R., Thévenot, T., and Coze, L., Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying, *Journal of Material Science and Engineering*, A. 207, (1996), 97-102.

- [69]. Pochet, P., Tominez, E., Chaffron, L., and Martin, G., Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling, *Physical Review B*, V.52, (1995), 4006-4014.
- [70]. Taylor, A., and Jones, P.M., Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys, *international Journal of Physical and Chemistry Solids*, V.6, n°1, (1958), 16-37.
- [71]. Brajpuriya, R., Sharma, P., Jani, S., Kaimal, S., Shripathi, T., Lakshmi, N., and Venugopalan, K., Correlation between microstructure, magnetic and electronic properties of $Fe_{1-x}Al_x$ (0.2 x 0.6) alloys produced by arc melting, *Applied Surface Science*, V.257, (2010), 10-16.
- [72]. Apinaniz, E., Plazaola, F., Garitaonandia, J.S., Martin, D., and Jimenez, J.A., Evolution of the magnetic properties of ordered $Fe_{70}Al_{30}$ alloy with mechanical milling time, *Journal Applied Physics*, V.93, (2003), 7649-7655.
- [73]. Zamora, L.E., Pérez Alcázar, G.A., Vélez, G.Y., Betancur, J.D., Marco, J.F., Romero, J.J., Martínez, A., Palomares, F.J., and González, J.M., *Physical Review B*, V.79, (2009) 094418-094428.
- [74]. Bernal-Correa, R., Rosales-Riveraa, A., Pineda-Gomez, P., and Salazar, N.A., *Journal of Alloys and Compounds*, V.495, (2010), 491-495.
- [75]. Legarra, E., Apinaniz, E., and Plazaola, F., *Intermetallics*, V.18, (2010), 1288-1294.
- [76]. Motoya, K., Shapiro, S.M., and Muraoka, Y., *Physical Review B*, V.28, (1983), 6183-6190.
- [77]. Apinaniz, E., Plazaola, F., Garitaonandia, J.S., Martin, D.; and Jimenez, J.A., *Journal of Applied Physics*, V.93, (2003), 7649-7654.
- [78]. Cable, J.W., David, L., and Parra, R., *Physical Review B*, V.16, (1977), 1132-1138.
- [79]. Rodriguez, D.M., Plazaola, F., Garitaonandia, J.S., and Cuello, G.J., Structural study of the re-entrant spin-glass behaviour of Fe-Al alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* V.316, (2007), 488-491.
- [80]. Shull, R.D., Okamoto, H., and Beck, P.A., *Solid State Commun* V.20, (1976), 863-869.
- [81]. Oatley, C.W. , "The Scanning Electron Microscope"., Cambridge University Press, Londres, (1972), 1-23,
- [82]. Krauss, C., "Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique", Thèse de Doctorat, Université de Caen/Basse-Normandie, (2009).

- [83]. Goldstein, J., Newbury, D.E., Echlin, P., Lyman, C.E., Joy, D.C., Lifshin, E., Sawyer, L.C., and Michael, J.R., "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Springer Verlag, (1992), 1-122
- [84]. M.T. Postek, "The Scanning Electron Microscope", Handbook of charged particle optics, CRC Press, Université du Maryland, (1997), 12-47.
- [85]. Gressus, C.L., "Microscopie Electronique à Balayage", Techniques de l'Ingénieur, in Analyse et caractérisation. (1995).
- [86]. Colliex, C., "La Microscopie Électronique", Presses universitaires de France, (1998).
- [87]. Dahmane, Y., Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble1, (2007).
- [88]. Paqueton, H., and Ruste, J., "Microscopie Electronique à Balayage: principe et équipement", Techniques de l'ingénieur, (2006), 866-883.
- [89]. Joy, D.C., "Scanning Electron Microscopy in Materials Science and Technology" - A Comprehensive Treatment, Ed. by Cahn, R.W, Haasen, P, Kramer, E.J, volume 2A, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH, (1992).
- [90]. Barrett. C.S., "Structure des métaux ", Dunod, Paris, (1957), 397-421.
- [91]. Rousseau, J.J., "Cristallographie géométrique et radiocristallographie", Masson, (1995).
- [92]. Bragg, W.L., The Crystalline State, V.1, Macmillan company, New York, (1934),.
- [93]. Grandcolas, M., Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, (2009).
- [94]. Janot, C., "L'effet Mössbauer et ses applications: à la physique du solide et à la métallurgie physique", Ed. Masson, (1970).
- [95]. Eymer, J.P., and Teillet, J., "Spectrométrie Mössbauer", Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2006).
- [96]. Ovchinnokov, V.V., "Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys", Cambridge International Science, (2004).
- [97]. Dickson, D.P.E., and Berry, F.J., "Mössbauer Spectroscopy", Cambridge University Press, (1986).
- [98]. Wertheim, G. K., "Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, (1964).

- [99]. Janot, C., "L'effet Mössbauer et ses Applications, collection de Monographies de Physique", Masson et Cie ed. , Paris, (1972).
- [100]. Haixia, S., Yunxin, W., Chuan'an, T., Shuai, Y., Qianming, G., and Ji, L., Microstructure and Mechanical Properties of FeAl Intermetallics Prepared by Mechanical Alloying and Hot-Pressing, Tsinghua Science and Technology, V.14, n°3, (2009), 300-306.
- [101]. Mhadhbi, M., Khitouni, M., Escoda, L., Suñol, J.J., Characterization of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Fe(Al): Crystallite Size and Dislocation Density, Material Letters, V.64, (2010), 1802-1808.
- [102]. HighScore Plus Software, PANalytical, (2004).
- [103]. JCPDS card N° 00-001-1176.
- [104]. Fan, R., Sun, J., Gong, H., Sun, K., Wang, W., Structural evolution of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-28Al powders, powder technology, V.149, (2005) 121-126.
- [105]. Wang, J., Xing, J., Qiu, Z., Zhi, X., Cao, L., Effect of fabrication methods on microstructure and mechanical properties of Fe₃Al-based alloys Journal of Alloys and Compound, V.488, (2009), 117-123.
- [106]. Jartych, E., Zurawicz, J.K., Oleszak, D., Pekala, M., Hyperfine interactions in nanocrystalline Fe–Al alloys, Journal of Physics Condensed Materials, V.10, (1998), 4929-4936.
- [107]. Fadeeva, V.I., Sviridov, I.A., Nikitin, S.A., and Ovtsenkova Y.A., Structure and magnetic properties of powders prepared by mechanically alloying 50Fe+25Al+25Si mixtures, Inorganic Materials, V.37, (2001), 790-796.
- [108]. Zeng, Q., Baker, I., McCreary, V., Yan, Z., Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials V.318, (2007), 28-35.
- [109]. Apiñaniz, E., Garitaonandia, J.S., Plazaola, F., Martin, D., Jiménez, J.A., Evolution of the magnetic properties of ordered Fe₇₀Al₃₀ alloy with mechanical milling time Sensors Actuators A, V.106, (2003), 76-83.
- [110]. Vives, S., Gaffet, E., Meunier, C., X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders, Material Science and Engineering, A. 366, (2004,) 229–238.
- [111]. Scherrer, P., Nachr. Ges,Wiss. Göttingen 2, (1918), 98-102.
- [112]. Williamson, G. K., and Hall, W. H., X-ray line broadening from field aluminum and wolfram Acta Metallurgica, V. 1, (1953), 22-31.

- [113]. Halder, N.C., Wagner, C.N.J., Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Crystallographica*, V.20, (1966), 312-321.
- [114]. Lei, R.S., Wang, M.P., Guo, M.X., Li, Z. and Dong, Q.Y., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 (2007) 603-607.
- [115]. Guittoum, A., Layadi, A., Tafat, H., and Souami, N., Structural, microstructural and hyperfine properties of nanocrystalline iron particles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, N°5, (2010) 566-571.
- [116]. Guittoum, A., Layadi, A., Bourzami, A., Tafat, H., Souami N., Boutarfaia, S. and Lacour, D., X-ray diffraction, microstructure, Mössbauer and magnetization studies of nanostructured Fe₅₀Ni₅₀ alloy prepared by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.320, n°7, (2008), 1385-1392.
- [117]. Kezrane, M., Guittoum, A., Boukherroub, N., Lamrani, S., and Sahraoui, T., Mössbauer and X-ray diffraction studies of nanostructured Fe₇₀Al₃₀ powders elaborated by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, V.536S, (2012) S304–S307
- [118]. Eelman, D.A., Dahn, J.R., Mackay, G.R., and Dunlap, R.A., An investigation of mechanically alloyed Fe–Al, *Journal of Alloys and Compounds*, V.266, n°1-2, (1998), 234-240.
- [119]. Lü, L., Lai, M.O., "Mechanical Alloying", Kluwer Academic Publishers, New York, (1998).
- [120]. Huang, L.W., Elkedim, O., Jarzebski, M., Hamzaoui, R., and Jurczyk, M., Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni_{1-x}Mn_x (x= 0, 0.125, 0.25, 0.375) alloys prepared by mechanical alloying, *International Journal of Hydrogen Energy*, V.35, n°13, (2010), 6794-6803.
- [121]. Lagarek, K., and Rancourt, D., "Recoil Software", Physics Department, University of Ottawa, (1998).
- [122]. Lamrani, S., "Propriétés structurales et spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux Fe₈₀Ni₂₀ élaborés par mécanosynthèse", mémoire de magister, Université M'hamed Bougera, (2011).
- [123]. Schmool, D.S., Araujo, E., Amado, M.M. Feioa, M.A., D.M. Rodriguez, J.S., Garitaonandia Plazaola, F., Magnetic properties of the Fe-rich Fe_xAl_{1-x} alloy system, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.272–276, n°2, (2004), 13421344-
- [124]. Hsu, J.H., and Chien, C.L., Structural and Mössbauer Studies of Fe_{1-x}Al_x Alloys over the Entire Composition, *RangeHyperfine Interactions*, V.69, (1991), 451-454.

- [125]. Shen, Y., Hng, H.H., and Tien, J., Synthesis and characterization of high-energy ball milled Ni–15 %Fe–5%Mo, *Journal of Alloys and Compounds*, V.379, n°1-2,(2004), 266-.271.
- [126]. Bahrami, A., Madaah, H.R., Hosseini, Abachi, P., and Miraghaei, S., Structural and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe₈₅Si₁₀Ni₅ powders prepared by mechanical alloying, *Materiel Letters*, V.60, n°8, (2006), 1068-.1070.
- [127]. Shokrollahi, H., The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying, *Materials and Design*, V.30, (2009), 3374-.3387.
- [128]. Amini, R., Shokrollahi H., Salahinejad, E., Hadianfard, M.J., Marasi., M., and T. Sritharan, Microstructural, thermal and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline fecnmn alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment *Journal of Alloys and Compounds*, V.480, (2009), 617–624.
- [129]. Bhoi B., Srinivas, V., and Singh, V., Evolution of microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe_{70-x}Cu_xCo₃₀ alloy prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, V.496, (2010), 423-428.
- [130]. Herzer, G., Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, V.26, (1990), 1397-1402.
- [131]. Kalita, M.P.C., Perumal, A., and Srinivasan, A., Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe₇₅Si₂₅ powders prepared by mechanical alloying *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.320, (2008), 2780.
- [132]. Jang, Y.I., Kim, J., Shin, D.H., Microstructures and magnetic properties of amorphous Fe-Si-B-Ni alloy ribbons, *Journal of Materials Science and Engineering*, V.78, (2000), 113-118.
- [133]. Duan, Y., Gu, S., Zhang, Z., and Wen, M., Characterization of structures and novel magnetic response of Fe_{87.5}Si₇Al_{5.5} alloy processed by ball milling, *Journal of Alloys and Compounds*, V.542, (2012), 90-96.
- [134]. Seung, D.C., and Choong, J.Y., Rapidly solidified Fe 6.5%Si alloy powders for high frequency use, *Journal of Applied Physics*, V.79, (1996), 5489-5495.
- [135]. Zhou, T.D., Zhou, P.H., Liang, D.F., and Deng, L.J., Structure and electromagnetic characteristics of flaky FeSiAl powders made by melt-quenching *Journal of Alloys and Compounds*, V.484, n°1-2, (2009), 545-549.
- [136]. Zuo, B., Saraswati, N., Sritharam, T., and Hng, H.H., *Materials Science and Engineering A*, V.71, (2004), 210-216.

- [137]. Hirota, K., Takano, Y., Yoshinaka, M., and Yamaguchi, O., A New Composite Material with High Saturation Magnetization Density and High Electrical Resistivity, *Materials Research Bulletin*, V.35, (2000), 1137-1141.
- [138]. Yanagimoto, K., Majima, K., Sunada, S., Aikawa, Y., Effect of Si and Al content on core loss in Fe-Si-Al powder cores, *IEEE Transactions on Magnetics*, V.40, (2004), 1691-1694.
- [139]. Legarra, E., Apinaniz, E., and Plazaola, F., Structural and magnetic study of mechanically deformed Fe rich FeAlSi ternary alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, (2012), S 282- S 286.
- [140]. Legarra, E., Plazaola, F., Garitaonandia, J.S., Martín Rodríguez, D., and Jimenez, J.A., Systematic study of mechanical deformation on $\text{Fe}_3\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}$ powders by Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, V.169, n°1-3, (2006), 1217-1222.
- [141]. E. Apinaniz, E. Legarra, F. Plazaola and J.S. Garitaonandia, Influence of addition of Si in FeAl alloys: Theory, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.320, n°20, (2008), 692-695.
- [142]. Pérez Alcázar, G.A., Zamora, L.E., Betancur-Rios, J.D., Tabares, J.A., Greneche, J.M., and Gonzalez, J.M., Effect of Si on the magnetic properties of the $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ alloy, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, V.384, n°1-2, (2006), 313-315.
- [143]. Vélez, G.Y., Pérez Alcázar, G.A., Zamora, L.E., Romero, J.J., Martínez, A. and González, J.M., Efecto de Alear Si En El Sistema $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, *Revista Colombiana de Física*, V.40, (2008), 2-8.
- [144]. Chicinas, I., Pop, V., Isnard, O., Le Breton, J. M., Juraszek, J., Synthesis and magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, V.352, (2003), 34-40.
- [145]. Chitsazan, B., Shokrollahi, H., Behvandi, A., Mirzaee, O., Characterization and magnetic coercivity of nanostructured $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{100-x}\text{V}_x$ $x=0,2,4$ powders containing a small amount of Co_3V intermetallic obtained by mechanical alloying, *Powder technology*, V.214, (2011), 105-111.
- [146]. Fogagnolo, J.B., Velasco, F., Robert, M.H., and Torralb, J.M., *Materials Science and Engineering A*, V.342, (2003), 131-137.
- [147]. Kubalova, L. M., Sviridov, I. A., Vasilyeva, Y. O., and Fadeeva, V.I., Structural transformation in mechanosynthesized bcc Fe–Al–Si(Ge) solid solutions during heating, *Journal of Alloys Compounds*, V.434–435, (2007), 467-471.
- [148]. Berkowitz, A.E., and Takano, K., Exchange anisotropy-a review, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.200, n°1-3, (1999), 552-570.

- [149]. Delshad Chermahini, M., Sharafi, S., Shokrollahi, H and Zandrahimi, M., Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and Fe₅₀Co₅₀ powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, V.474, (2009), 18–22.
- [150]. Bahrami, A.H. , Sharafi, S and Ahmadian, H. Baghbaderani, The effect of Si addition on the microstructure and magnetic properties of Permalloy prepared by mechanical alloying method, *Advanced Powder Technology*, V.24, (2013), 235-241.