

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE MAGISTERE

Spécialité : Science Des Matériaux

**DETERMINATION DES PARAMETRES
NANOSTRUCTURAUX A BASE DE $Fe_x Co_y Ni_z$ ET
ALLIAGES PAR DES METHODES DE CONTROLES NON
DESTRUCTIF (CND).**

Par

YOUNES ABDERRAHMANE

Devant le jury composé de :

Y.BENKEEDDA	Professeur, U. de Blida	Président
N. BACHA	Professeur, U. de Blida	Examineur
M.BOUABDALLAH	Professeur, ENP Alger	Examineur
A.BRAHIMI	Charger de cour, U. de Blida	Examineur
M. ZERGOUG	Maître de Recherche CSC Alger	Rapporteur

RESUME

L'élaboration des nanomatériaux a connue une évolution ces dernières années, Les nanomatériaux présentent le plus souvent des comportements originaux et des propriétés qui diffèrent considérablement de celles des matériaux massifs de même composition chimique.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux, la mécanosynthèse (broyage mécanique) a été découverte à la fin des années 80, elle est révéle être une technique intéressante pour provoquer une variété de réactions à l'état solide comme:

l'amorphisation, les transformations allotropiques, la formation de solutions solides, les réactions chimiques .

L'objet de notre travail consiste dans l'analyse des nano poudres obtenus après des transformations par mecano synthèse et d'étudier leur comportement physiques.

Nous avons choisi dans notre travail le système Fe-Co, Il est lié au fait que ce dernier constitue la base d'aimant permanent d'une part et son utilisation dans diverses applications d'autre part.

L'élaboration de l'alliage Fe₈₀Co₂₀ par broyage mécanique d'un mélange de poudres de fer et de cobalt a été la première étape, la deuxième étape consiste à caractériser les éléments obtenus par le Control non destructif (CND). L'utilisation du diffraction des rayon X (DRX) et Microscope électronique a balayage (MEB) permet de vérifier les résultat obtenue par CND.

Entre autre il a été confirmé que l'étude par diffraction de rayons X met en évidence la formation de l'alliage Fe-Co après seulement 15 heures de broyage et une taille moyenne des cristallites de 15 nm après 40 heures de broyage.

Le traitement des courbes d'aimantation des alliages Fe-Co obtenus, montrent des propriétés magnétiques originales : comportement super paramagnétique, et surtout une aimantation à saturation et une coercitivité importante.

ABSTRACT

The elaboration of nanomaterials has known an evolution this last years, the nanomaterials present more often some originals compartment, which differ considerably from those massifs materials of same chemical composition.

It exist many methods of development of elaboration of nanomaterials, the mechanical alloying (mechanical milling) has been discovered in late eighties , it is revealed to be very interesting technical to cause a variety of reactions to their solid state, such, Amorphisation, the allotropic transformations .

The object of our work consists in analysing the nanopowders, obtained after the transformations by mechanical Alloying and studied their physical behaviour.

We have chose in our work the Fe-Co system, It's linked to the fact, this last form a magnetic permanent base from one part and it's used in various applications on the other hand.

The elaboration of $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ alloy by mechanical milling of one powder mixing of iron and the cobalt was the first step, the second step consists to characterise the elements obtained by the No destructive Control (NDT).The use of diffraction of x-ray (*DRX*) and Electronic microscope (*MEB*) allow verifying the results obtained by NDT.

Amongst other, it was confirmed the studies by diffraction of x-rays put in evidence the making of Fe-Co after only 15 hours of milling and one medium sized crystallites of 15 nm after 40 hours of milling.

The treatment of curves of magnetization of Fe-Co obtained, show original magnetic properties, super paramagnetic compartment and especially a saturation magnetization and important coercivity.

REMERCIEMENT

Ce travail a été effectué au centre de soudage et control (CSC) de Cheraga Alger sous la direction de professeur Zergoug Mourad de centre de soudage et control et le professeur Bacha Nacer de l'université de Blida, je tiens à les remercier tout particulièrement pour l'intérêt qu'ils ont toujours témoigné à l'égard de mon travail, et les précieux conseils et encouragements qu'ils m'ont prodigués.

J'adresse mes remerciements au Professeur Benkeedda de l'université de Blida qui a bien voulu me faire l'honneur de présider les jurys.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance au professeur Bouabdallah de polytechnique Alger et le professeur Brahim de l'université de Blida, qui ont bien voulu examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements au professeur Abaidia de laboratoire des matériaux de la faculté de Génie mécanique de l'université de Boumèrdese pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour la réalisation des échantillons par le broyage mécanique et je remercie Mlle au laboratoire de matériaux de l'institut de chimie de l'USTHB pour la réalisation des pastilles de, M Laroussi de CDTA qui permet de faire des photographies par microscope électronique, et Mr Gattouma de centre nucléaire de Ain Ouassara qui permet de faire une analyse par diffraction X,

Je tiens aussi à remercier l'ensemble de personnel de CSC (laboratoire du magnétisme et électrique) en particulier A. Mabtouch, H. Oubouchou, A. Haddad, O. Bourajem, N. Boucharou, A. Ziouache, Amirouche, Nabil...etc

Mes remerciements vont enfin à tous mes amis de l'institut de Génie Mécanique de Blida, Mourad, Sidali, Ali, Ahmed Yahia,... et les autres qui m'ont soutenu pendant ces deux ans.

TABLE DE MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENT.....	
TABLES DES MATIERE.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION	11
1. GENERALITE SUR LA MECANOSYNTHESE.....	13
1.1 Introduction.....	13
1.2 Définition	14
1.3 Historique des nanomatériaux ...	14
1.4. Types de matériaux nano structurés... ..	15
1.4.1 Amas d'atomes ou nano particules de dimensionnalité nulle.	16
1.4.2 Les couches multiples et les couches simples nano structurées de une ou deux dimensions.....	16
1.4.3 Les matériaux nano structurés tridimensionnels.....	17
1.5 Classification des nanomatériaux.....	19
1.6 Différents défauts structuraux	19
1.7 Voies de synthèse des nano particules	20
1.8 Elaboration des nanomatériaux.....	21
1.8.1 Les méthodes mécaniques	22
1.9 Elaboration par mécano synthèse	23
1.9.1 Introduction ...	23
1.9.2 Historique de la mécano synthèse	23
1.9.3 Principe de la mécanosynthèse.....	24
1.9.4 Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse	27
1.9.5 Différent type de broyeurs	29
1.10 Paramètre de broyage.....	35
1.11 Changement de la structure.....	36
1.11.1 Les mélanges ductiles.ductiles.....	36
1.11.2 Les mélanges ductiles.fragiles.....	36
1.11.3 Les mélanges fragiles.fragiles.....	36
1.12 Mécanosynthèse des alliages Fe.Co ...	36
2. Le MAGNETISME	
2.1 Nano particules magnétiques.....	41
2.2. Origine démagnétisme	41
2.2.1 Moments magnétiques d'un électron	41

2.2.2	Moment magnétique d'un atome à plusieurs électrons	42
2.2.3	Moment magnétique d'un atome	42
2.3.	Origine des domaines.....	43
2.3.1	Energie d'échange	43
2.3.2	Energie d'anisotropie magnéto cristalline (E_k).....	44
2.3.3	Energie d'anisotropie magnéto élastique.....	44
2.3.4	Energie magnétostatique.....	45
2.4	Région de transition entre domaine.....	45
2.5	Domaines magnétique	48
2.6	Classification des matériaux magnétique	50
2.6.1	Magnétisme macroscopique	50
2.7	Facteur influençant la parois se BLOCH.....	56
2.7.1	Tension internes.....	56
2.7.2	Dislocation.....	56
2.7.3	Joint de grains.....	57
2.8	Influence de la taille de grain sur les paramètres magnétiques ...	58
2.8.1	Influence de la taille de grains fins sur le champ coercitive ...	58
3.	Les Méthodes expérimentales	
3.1	Introduction.....	60
3.2	Métallurgie de l'alliage.....	60
3.2.2.	Caractéristiques générales des poudres Fe.Co	61
3.3	Technique d'élaboration	63
3.3.1	Condition d'élaboration	63
3.3.2	Principe de fonctionnement	64
3.4	Détail de l'opération	65
3.5	Presse hydraulique	66
3.6	Technique de caractérisation	67
3.6.1	Microscope électronique à balayage (MEB)	67
3.6.2	Interaction du faisceau d'électronique avec l'échantillon	67
3.6.3	Les électrons secondaires.....	70
3.6.4	Les électrons rétro diffusés	70
3.6.5	Les rayons X (on photons X).....	70
3.6.6	Les électrons Auger	71
3.7	Diffraction des rayons X.....	71
3.8	Mesure magnétique	72
3.9	Contrôle par courant de Foucault	73
3.9.1	Principes des courants de Foucault	75
3.9.2	Répartition des courants de Foucault	76
3.9.3	La profondeur de pénétration	77
4.	Résultats et interprétations	
4.1	Introduction	78
4.2.	Synthèse et étude microstructurale de l'alliage $Fe_{80}Co_{20}$	78
4.2.1	Le Stade Initial	79
4.2.2	Le stade intermédiaire	80

4.2.3	Le stade final.....	81
4.3	Caractérisation des alliages Fe.Co	83
4.3.1	Diffraction de Rayons X	83
4.3.2	Evolution structurale de la poudre Fe ₈₀ Co ₂₀	84
4.4	Mesure magnétique	89
4.4.1	Effet du temps de broyage sur les propriété magnétique de l'alliage Fe.Co pour différentes compositions de l'alliage.....	90
4.5	Mesure par courant de Foucault	93
4.5.1	Effet du temps de broyage sur l'impédance a différent fréquence de l'alliage Fe.Co	95
	CONCLUSION.....	97
	RECOMMANDATION	
	REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Représentation des quatre types de matériaux a nanostructure	16
Figure 1.2	Représentation schématique d'une nano structure 3D	18
Figure1.3	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné	20
Figure 1.4	Mécanismes de soudure et fracture conduisant à une distribution Nanométrique	27
Figure 1.5	Exemple de broyeur vibrant	30
Figure 1.6	Broyeur à tambour tournant	32
Figure 1.7	Dessin d'un Attriteur	28
Figure 1.8	Schématisation d'un broyeur planétaire	29
Figure 2.1.a	Rotation de l'aimantation à l'intérieure d'une paroi de Bloch	46
Figure 2.1.b	Structure de la paroi de Bloch séparant deux domaines	46
Figure2.2.a	Structure idéale de domaine de Weiss	47
Figure 2.2.b	Structure des domaines magnétiques à la surface d'une Plaque	47
Figure 2.3	Origine des domaines	48
Figure 2.4	Structure magnétique d'un monocristal cubique	48
Figure 2.5	Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué et avec la Température pour un matériau diamagnétique	51
Figure 2.6.a	Réseau de spins	51
Figure 2.6.b	Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué et c variation Thermique de $1/\chi$ pour un matériau paramagnétique	51
Figure 2.7.a	Réseau de spins	52
Figure 2.7.b	Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué	52
Figure 2.8 a	Réseau de spins	52

Figure 2.8.b	Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué	52
Figure 2.8.c	Variation thermique de $1/\chi$ pour un matériau antiferromagnétique	52
Figure 2.9.a	Réseau de spins	53
Figure 2.9.b	Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué	53
Figure 2.9.c	Variation thermique de $1/\chi$	53
Figure 2.10	Courbe d'aimantation pour un matériau ferromagnétique	54
Figure 2.11	Courbe de première aimantation	55
Figure 2.12.a	Dislocation vis avec le vecteur de Burgers parallèle à l'aimantation	57
Figure 2.12.b	Dislocation coin avec le vecteur de Burgers parallèle au plan de la paroi de Bloch	57
Figure. 2.13	Structure magnétique possibles, situées au voisinage d'un joint de grain pour une densité de pôles magnétiques croissante	58
Figure. 2.14	Influence de la taille des particules sur la coercitivité intrinsèque	59
Figure 3.1	Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Co	62
Figure 3.2	Broyeur planétaire « compact de table ».	63
Figure 3.3	Les jarres et les billes	63
Figure 3.4	Les forces exercées sur le jarre	64
Figure 3.5	Mise en forme des poudres broyées par compaction	67
Figure 3.6	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	68
Figure 3.7	Poire de diffusion	69
Figure3.8	Représentation schématique de l'énergie de distribution des électrons émis par un échantillon	71
Figure 3.9	Schéma du dispositif de mesure des caractéristiques magnétiques	73
Figure 3.10	Système de courante par courants de Foucault	74
Figure 3.11	Système de contrôle par courant de Foucault	75
Figure 3.12	Principe des courants de Foucault	76

Figure 3.13	Répartition des courants de Foucault	77
Figure 4.1	Morphologie de la poudre de Fe non broyée	79
Figure 4.2	Stade initial de la mécanosynthèse (Fe pure après 4 heures)	79
Figure 4.3.a	Stade intermédiaire de la mécanosynthèse poudre Fe-Co après 5 heures de broyage	80
Figure 4.3.b	Stade intermédiaire de la mécanosynthèse poudre Fe après 8 heures de broyage	81
Figure 4.4.a	Stade final de la mécanosynthèse Fe-Co poudre 15h de broyage	82
Figure 4.4.b	Stade final de la mécanosynthèse Fe-Co poudre 40h de broyage	82
Figure 4.5.a	Evolution des diffractogrammes de rayon X de la poudre Fe pure	84
Figure 4.5.b	Evolution des diffractogrammes de rayon X de la poudre Fe en fonction de temps de broyage	84
Figure 4.5.c	Evolution des diffractogrammes de rayon X de la poudre Fe-Co en fonction de temps de broyage	85
Figure 4.6.a	Calcul de la taille de cristallite de l'alliage Fe-Co	86
Figure 4.6.b	Calcul de la taille de cristallite Fe	86
Figure 4.7	Evolution de la taille de grain en fonction de temps de broyage.	88
Figure 4.8	Evolution du paramètre de maille en fonction de temps de broyage	89
Figure 4.9.a	Représentation du cycle d'hystérésis à vide	90
Figure 4.9.b	Représentation du cycle d'hystérésis de l'échantillon de Fe-Co à 5 heures de broyage	90
Figure 4.10	Evolution du champ coercitif H_c en fonction du temps de broyage	91
Figure 4.11	Evolution de l'induction rémanente B_r en fonction du temps de broyage	92
Figure 4.12	Evolution de l'induction à saturation B_s durant le broyage.	93
Figure 4.13	Mesure par courant de Foucault de Fe à 4 heures de broyage	94
Figure 4.14	Variation de l'impédance Z durant le broyage de Fe-Co	95
Figure 4.15	Variation de l'impédance Z en fonction de temps de broyage	96

INTRODUCTION

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

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

Nous avons choisi la technique d'élaboration par mécano synthèse, elle permet la formation des alliages de taille de grain nanométrique, Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous formes de poudre, faciles à industrialiser. C'est une technique d'élaboration hors équilibre, par des moyens mécaniques .Elle forme les alliages par déformation plastique répétée.

Le choix du système Fe-Co est lié au fait qu'il constitue la base des aimants permanents et, il est technologiquement important car il est possible d'obtenir de grandes gammes de moments à saturation en variant la concentration en cobalt des alliages. Ce qui donne à ces matériaux la possibilité d'être utilisés dans diverses applications (blindage magnétique, têtes d'enregistrement et de lecture, amplificateurs magnétiques, etc...)

Le travail que nous allons développer dans ce mémoire est l'utilisation du mécano synthèse dans l'élaboration de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$, il permettrait d'obtenir des structures nanométriques. Dans notre étude, nous avons étudié le mécanisme de

formation de cet alliage, une comparaison avec le fer sera effectuée. Cette étude permet de traiter en particulier l'évolution des propriétés physique et magnétique en fonction du temps de broyage.

Notre travail sera présenté de la manière suivante :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur l'élaboration des nanomatériaux, ainsi que les différents paramètres influents sur les domaines d'applications du mécano synthèse.

Le deuxième chapitre sera consacré au nano magnétisme et leurs relations avec les nanomatériaux ; L'approche théorique sur la caractérisation des nanomatériaux sera effectuée dans le chapitre III

Le quatrième chapitre décrit la procédure expérimentale, les résultats et l'interprétation.

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

CHAPITRE 1 GENERALITE SUR LA MECANOSYNTHESE

1.1. Introduction

Les nanomatériaux sont des solides dans lesquels un paramètre au moins, tel que l'orientation du réseau cristallin ou la densité atomique varie sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres. Ces matériaux peuvent ainsi se présenter sous diverses formes, selon la dimensionnalité du caractère nanostructuré. On peut distinguer : nano particules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe), clusters dispersés dans une matrice..., de par l'effet de confinement, ces matériaux recèlent une proportion atomique importante comprise dans les surfaces (nanoparticules), les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées) ; ils possèdent des propriétés physiques par conséquent très différentes de celles des matériaux microcristallins ou « massifs » et revêtent un aspect fondamental important. Leur étude a été très ouverte dans les années 90 et leur application constitue un des défis technologiques du début du ce millénaire.

Les procédés actuels permettant l'élaboration des nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories :

- Procédés chimiques : réaction en milieu liquide, Sol-gel, CVD (chemical vapor deposition).
- Procédés physiques : évaporation/condensation, l'ablation laser, décharge plasma.

- Procédés mécaniques : mécanosynthèse, consolidation et densification.

1.2. Définition des nanomatériaux :

Les nanomatériaux sont des matériaux constitués d'un ou plus quelques dizaines de milliers d'atomes et dont les dimensions ne dépassent pas 100 nanomètres. La notion de nanomatériaux a réellement émergé lorsque les céramistes et métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux modifiait leurs propriétés [13].

Ce type de matériaux à structure nanométrique, selon la taille des grains, 30 à 50 % du volume est occupé par les joints de grains ou interfaces [14]. Ce qui conduit à des propriétés spécifiques, ou à des propriétés différentes de celles du matériau classique à grains micrométriques. Ces changements concernent aussi bien propriétés mécaniques, optique, magnétiques et électrique [14].

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

- Le premier est l'effet de confinement, lié à la faible taille des « briques » élémentaire.
- Le second est la multiplication des surfaces et interfaces et des propriétés qui leur sont liées.
- Le troisième est l'intensification des interactions entre composants lorsque l'échelle du mélange devient plus faible ; mono-domaine [15].

1.3. Historique des nanomatériaux

Les applications des nanomatériaux ne sont pas nouvelles : la synthèse et l'utilisation de nano particules métalliques remontent aux techniques antiques. Lors des fouilles de la tombe de Thomas panel, R. H. Brill et D. Whitehouse à El-Falyum (à 100 km au sud ouest du Caire) découvrirent à partir de mosaïques, que les Romains ajoutaient de fines particules d'or dans le verre afin de le colorer. Au moyen âge, les constructeurs de vitres dans les églises procédaient de la même

manière pour l'obtention de couleurs diverse [11]. Au XXe siècle, les progrès de la physique permirent peu à peu d'étudier la matière à l'échelle atomique. Ces avancées conduisirent le physicien américain Richard Feynman à encourager dès 1959 [12], les recherches sur des agrégats dont les dimensions sont inférieures au micromètre. Feynman était en effet certain que des matériaux formés à partir de tels grains présenteraient des propriétés remarquables.

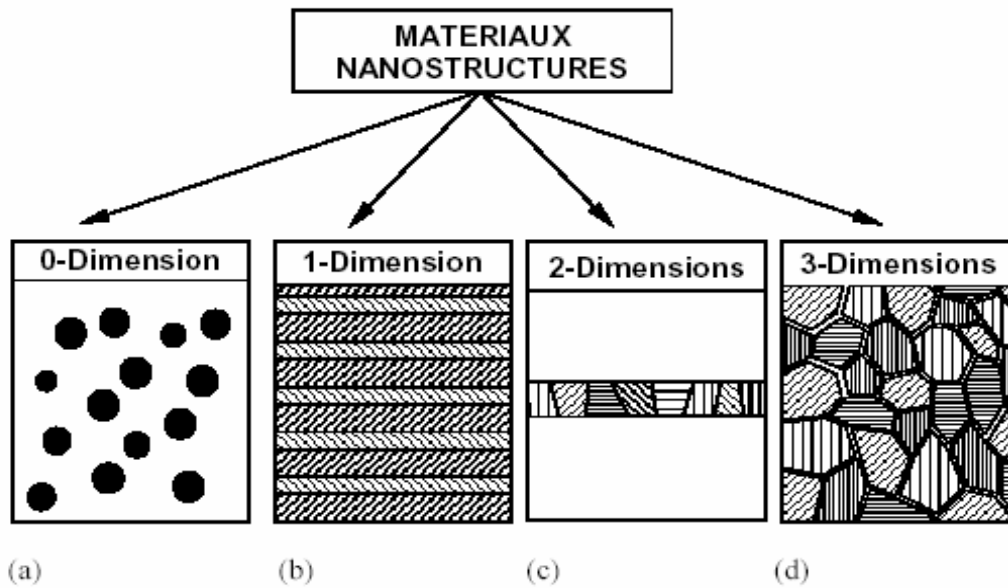
Ainsi fut lancé le développement des nanomatériaux, appelés encore matériaux nano phases. Les recherches furent d'abord menées de manière discrète en URSS et au Japon, puis à la fin des années 80, on commença à fabriquer et à utiliser les matériaux nano phases dans l'industrie. Bien qu'a priori seuls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

1.4. Types de matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés peuvent être classifiés selon différents critères:

La dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Ainsi, nous avons représenté sur la figure (1.1) une classification des nanomatériaux [1] proposée par Siegel [2] :

- Des amas d'atomes (\approx milliers) jusqu'à la nano particule ($\approx 10^6$ atomes).
- Les couches simples et multiples modulées selon une ou deux dimensions.
- Les matériaux nanophasés ou nanocristallins tridimensionnels.



(a) nanoparticules ou amas d'atomes. (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique. (c) couches simples nanostructurées. (d) matériaux nano structurés à 3D.

Figure 1.1 : Représentation de quatre types de matériaux nanostructurés, d'après R.W. Siegel [2]

1.4.1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (Ferro fluides). Par ailleurs, les nanoparticules sont des systèmes plus importants, composés d'environ 10^6 atomes. Comme pour les amas, les nanoparticules sont généralement synthétisées à partir de la phase vapeur par un nombre important de techniques physiques (méthode de condensation de gaz inerte). Les procédés sol-gel et de précipitation entre autres permettent de synthétiser plus particulièrement les nanoparticules, qui peuvent être ensuite insérées dans une matrice polymère ou céramique ou exposées à des atmosphères réactives (exemple l'oxygène). [3]

1.4.2. Les couches multiples et les couches simples nano structurées de une ou deux dimensions

Un matériau nano structuré à 1 D est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nano structure à 2 D est constituée d'une monocouche poly

crystalline d'épaisseur nanométrique. Il est important de noter qu'une couche nanométrique aura un comportement quasi bidimensionnel et ses propriétés seront étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface (phénomène de mismatch).

- Pour des matériaux multicouches [4] composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives. En raison de leurs propriétés spécifiques, telle que la magnétorésistance géante, les Multicouches revêtent un intérêt fondamental, notamment pour l'étude des mécanismes Quantiques élémentaires. En plus, elles trouvent de nombreuses autres applications pratiques dans divers domaines, par exemple l'optique ou la mécanique (capteurs, microprocesseurs pour conduire à des réalisations dites "intelligentes"...))

1.4.3. Les matériaux nano structurés ou nanocristallins tridimensionnels

Les matériaux nano structurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné communément appelé joint de grain [5-6]. A cause de la taille des grains une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique d'atome influençable est de l'ordre de $V_g = 3e/\langle d \rangle$, où e est l'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain et $\langle d \rangle$ est la taille moyenne des grains. Pour une épaisseur $e \sim 1$ nm et une taille de 10nm, V_g est ainsi d'environ 30%. On distingue généralement une épaisseur de zone inter granulaire variable. Le matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif. L'élaboration de ces matériaux à nano grains repose sur des voies d'élaboration Extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe, la mécano synthèse utilisée sur des alliages intermétalliques. Par exemple Gleiter et al [7- 8] ont synthétisé des poudres nano structurées de fer par compaction de nano particules obtenues à l'aide de la

méthode de condensation dans un gaz inerte. La densité mesurée sur des disques est d'environ 75% de la densité du matériau poly cristallin. L'étude par spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la présence des joints de grains présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins ayant pour structure la phase cubique centrée (CC). Les propriétés et la structure des nano grains ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains. Elles dépendent également du mode d'élaboration [9-10]. Par exemple, l'utilisation de la mécano synthèse (broyage) ou irradiation à très haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nano grains cristallins séparés par des joints de grains.

La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. Il devient nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain: nombre de proches voisins et densité. Par ailleurs l'orientation cristallographique varie d'un grain à un autre. Sur la figure (1.2) ci-dessous nous avons schématisé un modèle de nano structure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains.

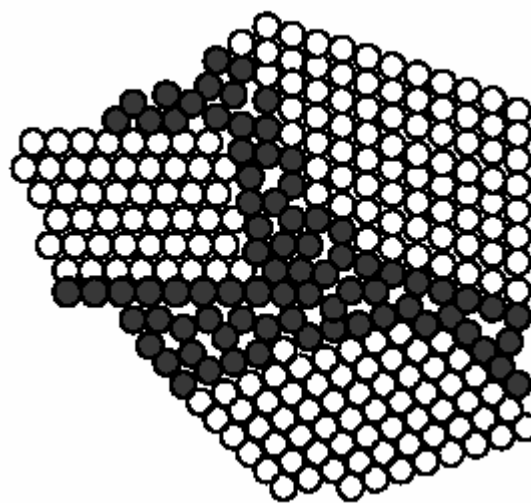


Figure 1.2 : Représentation schématisée d'une nano structure 3D, où les grains cristallins (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent.

1.5. Classification des nanomatériaux

les matériaux nanocristalline peuvent contenir des phases cristallines, des phases quasi cristallines ou encore des phases amorphes, dont la taille est de l'ordre du nanomètre dans au moins une direction . On peut distinguer [16,17] :

1.5.1. Les cristallites (3 dimensions) : dont la structure est celle des nano cristaux dans trois directions.

1.5.2. Les filamenteuses (2 dimensions) : c'est un matériau nano structuré dans deux des trois directions.

1.5.3. Les lamellaires (1dimension) : ce type de cristaux possèdent une structure nanocristalline par couche et donc une seule direction.

1.6. Différents défauts structuraux

Les propriétés mécanique des métaux, alliages et composés intermétalliques sont influencées à des degrés divers par des défaut qui sont à l'origine de certaines propriétés intéressantes de la matière, telles que la déformation plastique, la résistance à la rupture, la conductivité électrique et notamment électronique, On distingue quatre types de défauts :

- les défauts ponctuels, de dimension 0 : ils concernent un nœud unique, et ne perturbent que les quelques nœuds voisins; voir par exemple les atomes interstitiels figure (1.3);
- dislocations, défauts linéaires de dimension 1 : il ne concernent que les nœuds situés sur une courbe, et ne perturbent que quelques nœuds voisins ;
- les interfaces, de dimension 2 : surface, joint de grain, Joint de macles , Défaut d'empilement, Surface libre ;
- les défauts volumiques, de dimension 3 : pores, précipités, macles.

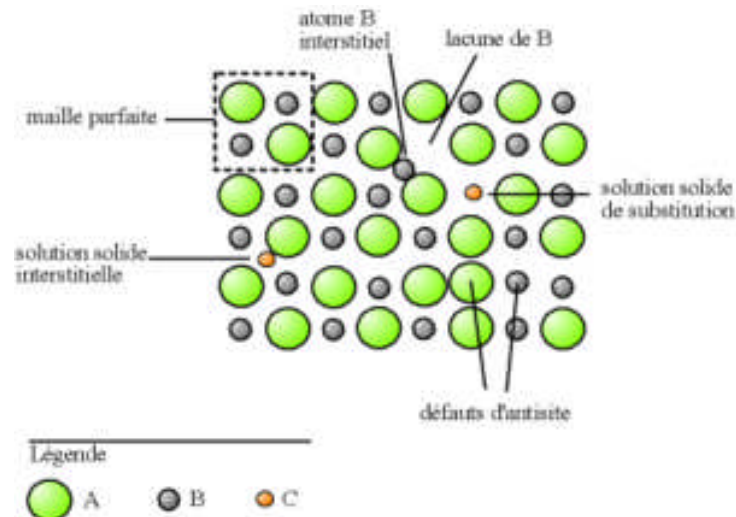


Figure1.3 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB

Le type et l'importance relative des défauts changent par rapport à ceux des matériaux polycristallins classiques quand la taille des grains devient nanométrique. A côté des changements d'orientation cristallographique entre grains voisins, les grains des nanomatériaux peuvent différer, les uns des autres, par leur structure atomiques et leur composition chimiques. Les joint de grain et les joint triples (colonnes de rencontre de trois grains) sont les défaut prédominants du fait de la forte fraction des atomes, qui leurs est associée [18]

1.7. Voies de synthèse des nano particules

Il existe deux approches dans l'élaboration de nanomatériaux. Dans l'approche "bottom-up" typique, la matière est assemblée atome par atome pour former des particules ou des molécules intégrables dans des systèmes plus importants. Dans l'approche "top-down", à l'inverse, on part d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique.

Diverses techniques chimiques et physiques sont donc disponibles pour élaborer des nanoparticules. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules libres ou enrobées dans une matrice. Dans ce dernier cas, elles sont protégées de l'atmosphère extérieure (de l'oxydation dans le cas des métaux), et on évite leur agglomération en particules plus grosses.

1.8. Elaboration des nanomatériaux

L'élaboration des matériaux nano structurés est devenue une partie importante de la recherche sur les matériaux ces dernières années, Pour préparer des matériaux nanocristallins, il existe plusieurs techniques qui par leur nature peuvent produire des matériaux ayant de petites dimensions. Pour produire des nanoparticules en grande quantité, pour le moment seulement la recristallisation des rubans amorphes et le broyage mécanique semblent utilisables [19]. Parmi les techniques utilisées dans la production des matériaux nanocristallins nous rappelons :

Dépôt physique en phases vapeurs

Les vapeurs sont générées par diverses méthodes (évaporation, pulvérisation, ablation laser ou par faisceau d'ions), vapeurs qui sont après condensées sous un substrat. Cette méthode demande un vide très élevé (UHV) [20].

Dépôt chimique en phases vapeurs

Dans cette technique, les espèces gazeuses réagissent chimiquement sur une surface chaude, dans le but de former un nouveau composé [20].

Spray conversion processing

La méthode implique l'atomisation des précurseurs dans des aérosols et leur dispersion par un milieu gazeux vers un réacteur chauffé où cette solution est évaporée et forme des particules ultrafines ou des couches minces [20,21].

Pulvérisation

C'est une méthode de vaporisation des atomes et clusters (neutres et chargés) par l'action des ions accélérés à grandes énergies [22].

Ablation laser

Utilise des lasers de haute énergie en impulsion pour vaporiser des clusters d'ions de la surface des solides [22].

Condensation des gaz inertes

Cela consiste en la volatilisation des monomères, le refroidissement de ces monomères par un gaz inerte froid et la croissance des clusters par l'addition des monomères aux clusters ou par l'agrégation des clusters [22].

Processus sol-gel

Cette méthode consiste dans la génération d'une suspension liquide (sol) qui est après transformée en un gel visqueux et ensuite en un solide [20].

Synthèse mécano chimique

Dans ce processus, les matériaux sont activés mécaniquement par broyage mécanique dans le but d'induire des réactions chimiques entre eux pendant ou après broyage [20].

Cristallisation des rubans amorphes

Un ruban amorphe est préparé par refroidissement rapide par exemple et ensuite il est recuit pour réaliser la recristallisation du solide amorphe [23].

Broyage mécanique

Dans cette technique, des poudres élémentaires ou préallées sont déformées plastiquement, mélangées et déformées plastiquement de nouveau [20,21].

1.8.1. Les méthodes mécaniques

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite mécano synthèse qui consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nano précipités ou nano objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques

de forte déformation (torsion, extrusion.....) Sont également développée pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures.

1.9. Elaboration par mécano synthèse

1.9.1. Introduction

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie de poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grains du matériau, et réaliser un mélange à l'échelle du grain ou produire un véritable alliage [13]. Il procède par succession de fractures et soudures provoquées lors de choc mécanique. De façon générale, le produit final se présente sous la forme de grains de poudres nanométriques (c'est-à-dire la taille des grains est de l'ordre de 10nm,) [24]. Le broyage mécanique a une grande importance dans l'industrie des poudres. C'est en fait la principale technique pour la fabrication de poudre de métaux. Le broyage de compacts obtenus à partir de poudre produite par réduction, atomisation ou électrolyse est également une opération très classique.

Le broyage permet également de réaliser le mélange simple de deux ou plusieurs matériaux, le mélange à une échelle très fine ou même la constitution d'alliage à l'état solide (mécano synthèse). Il peut permettre la fabrication de phases hors équilibre telles que des alliages amorphe, des solutions solides étendue et des structures nanocristallines.

Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage.

1.9.2. Historique de la mécanosynthèse

Le mélange de poudres métalliques pour faire des alliages est ancien, mais c'est seulement depuis J. S. Benjamin que l'on s'est rendu compte que le broyage à haute énergie pouvait directement synthétiser des alliages.

La mécanosynthèse a été développée en premier par Benjamin et al, à la fin des années 1960 [24]. Le but était de produire des alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées (ODS = Oxide Dispersion strengthening). L'application commerciale était centrée sur le développement des superalliages et alliages ODS à base de nickel, de fer, ou d'aluminium. Au début des années 1970, la mécano synthèse a permis à partir de chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs, de type attriteur ou broyeur de type horizontal, d'obtenir des poudres constitutives du matériau composite métallique souhaité [25].

La mécanosynthèse sert aussi à synthétiser des phases hors équilibre (pour les alliages difficiles à synthétiser), modifier des microstructures, mélanger des composés immiscibles et pour créer des alliages amorphes. La mécanosynthèse est aussi une manière de produire des nanomatériaux.

1.9.3. Principe du mécano synthèse

D'après Abdellaoui (1994) [16] quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par mécanosynthèse:

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

La mécanosynthèse est une technique de broyage qui permet d'élaborer toute sorte de matériaux (de métalliques à ioniques, cristallins ou non), notamment des matériaux difficiles à synthétiser tels que des solutions solides étendues, des alliages d'éléments immiscibles, des composés métastables [13]. Les particules sont aplaties, fracturées puis soudées (collage-décollage), le collage- décollage sont les événements de base dans l'élaboration des alliages nanostructurés par mécanosynthèse (figure 1.6). L'évolution de la mixture des poudres passe par quatre stades [26].

1.9.3.1. Stade initial

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

1.9.3.2. Stade intermédiaire

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade (orientation aléatoire des lamelles). Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade.

1.9.3.3. Stade final

Un affinement considérable et une diminution de la taille des grains sont évidents à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celle de stade initial et stade intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier à une composition

identique à celle du mélange initial et dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaisons des particules de poudre sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules.

Ce cas peut être bien décrit par la relation de HALL-Petch [27].

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

Où σ : contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau ;

σ_0 : contrainte initiale ;

K : constantes dépendant du matériau ;

d : taille moyenne des grains.

En basant sur ces différents éléments nécessaires pour réaliser une mécanosynthèse, différents types de broyeurs ont été développés.

Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre billes-billes où billes-parois des jarres puis s'allongent sous l'effet de la pression, figure (1.4). L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température locale. Cette élévation peut être significative et favorise certaines transformations. Il a été montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs billes-billes ou billes-parois. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le deuxième comme étant un maximum au-delà duquel le système se recristallise partiellement (fracture et soudure).

Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial [28].

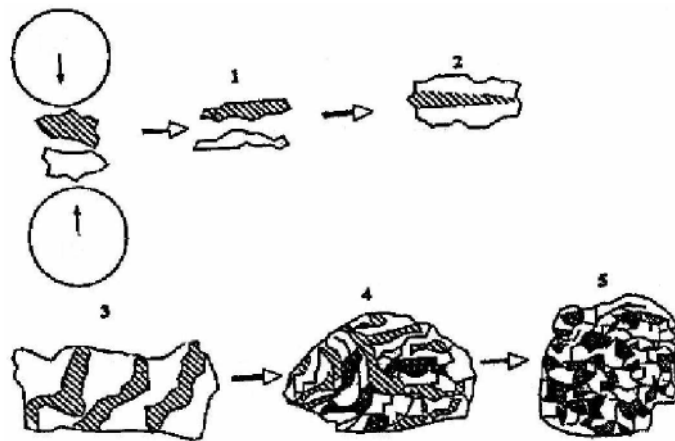


Figure 1.4 : Mécanismes de soudure et fracture conduisant à une distribution Nanométrique [29].

1.9.4. Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

L'énergie du broyeur

Dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [30]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [31,32].

La nature des billes et des jarres

Considère le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont des influences sur l'efficacité du broyage [31, 32,33]

Le rapport masse bille/masse poudre

Influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [31,32, 33].

Le degré de remplissage

De la jarre avec les billes sont un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume de la jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [31, 32,33].

L'atmosphère

Dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes est utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. [31, 32]. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [34].. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composées organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [33].

Broyage continu ou séquentiel

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [35].

L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [31,32].

La température

De broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [31,32]. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [36].

La contamination

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

- les billes et les jarres
- contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [31,32].
- les poudres broyées, la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile) [37].
- l'atmosphère de broyage, réaction avec la poudre broyée et obtention des produits in désirés.
- agents de contrôle du processus, généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 – 5 % massique aux poudres broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final [31,32].
- température de broyage.
- temps de broyage.

Une méthode de réduction de la contamination sans trop diminuer le rendement des broyeurs est proposée dans la référence [38].

1.9.5. Différent type de broyeurs

Un broyeur peut être décrit simplement comme une enceinte fermée contenant des éléments broyant (généralement des billes d'acier ou des galets)

animés d'un mouvement de rotation ou de vibration. Le mouvement des éléments broyant et de la charge de poudre diffère d'un broyeur à un autre, en fonction de la cinématique des billes prises individuellement, des mouvements de masses et de l'importance relative de l'impact, du cisaillement: de l'attrition et de la compression appliqués sur les particules de poudres.

1.9.5.1. Broyeurs vibratoires

Le principe de ce broyeur est basé sur un mouvement vibratoire à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre et les billes. (39). Ce dernier peut traiter une certaine quantité de poudre dans un temps relativement court.

Figure (1.5)

Ils se présentent le plus souvent sous la forme d'un cylindre à axe horizontal animé d'un mouvement vibratoire. Les mouvements des billes et des particules de poudre dépendent de nombreux facteurs, dont la fréquence et l'amplitude de vibration, la courbure des parois de l'enceinte, etc.- Les forces d'impact dépendent également de la masse des éléments broyant. Un broyage très énergétique peut être obtenu en utilisant des fréquences élevées et des amplitudes faibles. Les billes utilisées sont généralement plus petites que dans un broyeur à tambour. Ces broyeurs très énergétiques sont très efficaces pour produire des alliages à l'état solide et des métaux renforcés par dispersion d'oxydes.

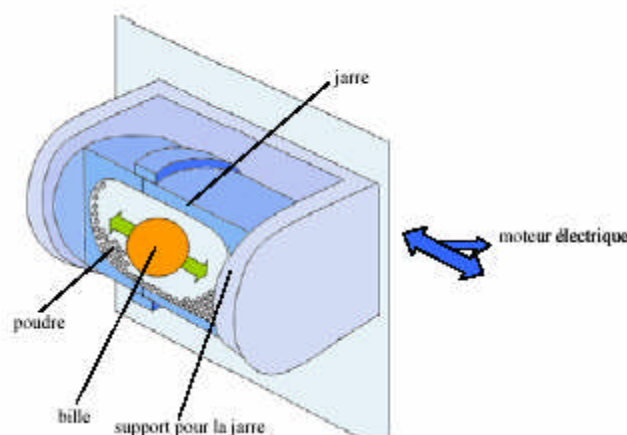


Figure (1.5) : Exemple de broyeur vibrant [40]

1.9.5.2. Broyeur Horizontal

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

1.9.5.3. Broyeur à tambour tournant ou broyeur a boulets

Ces broyeurs sont des tambours tournants cylindriques a axe horizontal figure (1.6). Le mouvement des billes a l'intérieur de l'enceinte dépend de la vitesse de rotation {généralement quelques dizaines de tr/min) elle peuvent soit rouler en rangées parallèles le long de la paroi en écrasant la poudre contre celle-ci, soit tomber en chute libre sur les autres billes et les particules au fond du tambour. Des arêtes peuvent être placées à l'intérieur de la cuve pour favoriser l'entraînement des billes et de la poudre. Les billes ont généralement un diamètre de 6 a 25 mm pour un diamètre de broyeur compris entre 1,2 et 1,8 m. Les durées de broyage sont plus longues que dans un Attriteur ou un broyeur vibrant, mais la productivité est nettement supérieure. Ces broyeurs sont habituellement utilisés pour broyer des métaux, en utilisant un adjuvant destiné a empêcher l'agglomération par soudage et limiter l'oxydation.

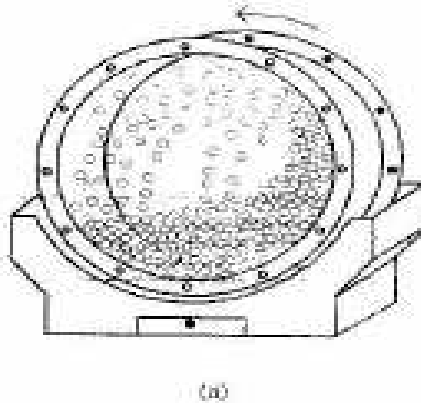


Figure 1.6. *Broyeur à tambour tournant,*

1.9.5.4. Broyeurs attriteurs

Les broyeurs de ce type sont constitués d'une cuve cylindrique munie d'un arbre tournant vertical sur lequel sont fixés des bras horizontaux entraînant les billes dans leur mouvement (figure 1.7). Le broyage s'effectue par impact et par cisaillement. Les attriteurs utilisent des billes plus petites (quelques millimètres) et des vitesses de rotation (de l'arbre) nettement plus grandes (60 à 400 tr/min) que les broyeurs tambour.

Pour les matériaux durs (céramiques, carbures ou métaux durs), les attriteurs sont plus efficaces que les broyeurs tournants ou vibrants. Dans des mélanges de carbure de tungstène et de cobalt utilisés pour la fabrication d'outils coupants, ils permettent d'obtenir rapidement une poudre très fine ($< 1\mu\text{m}$) avec une excellente répartition du cobalt. Ces broyeurs peuvent aussi être utilisés pour broyer des poudres métalliques sous atmosphère inerte, par exemple pour réaliser le mécano synthèse, mais ils sont dans ce cas nettement moins intéressants du point de vue économique que les gros broyeurs tournants ou vibrants.

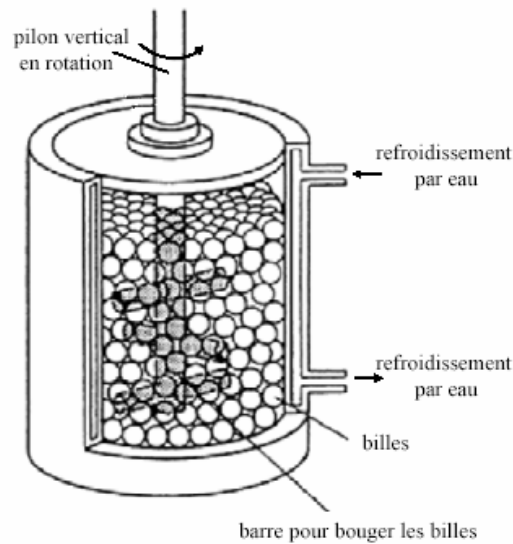


Figure 1.7 Dessin d'un Attriteur [31].

1.9.5.5. Autres techniques basées sur le choc

1.9.5.5.1. Procédé Coldstream

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

Procédé opère à une température nettement inférieure à celle ambiante.

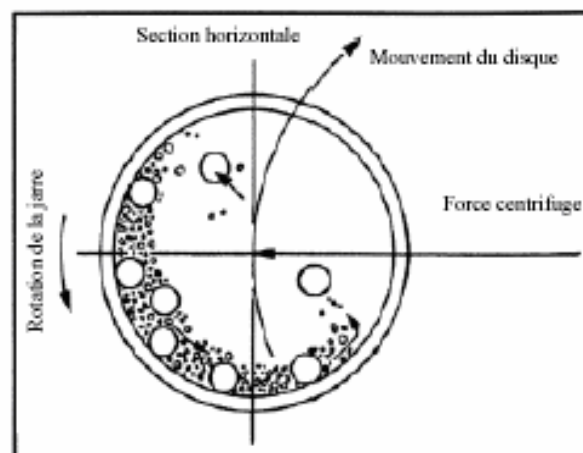
Ce procédé est utilisé pour pulvériser des matériaux durs, abrasifs et coûteux comme le carbure de tungstène, les alliages de tungstène, le molybdène, les aciers à outils, le béryllium... il permet de transformer rapidement une poudre grossière en une poudre inférieure à un micron. Les avantages de ce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

1.9.5.5.2. Broyeurs à marteau et à barreaux

Ces broyeurs sont utilisés dans l'industrie de la métallurgie des poudres pour broyer de grosses quantités de frittés qui sont des produits intermédiaire dans la production de poudre métalliques par réduction de leurs oxydes. Les broyeurs à marteau et à barreaux permettent de broyer é une taille d'environ 150-200 μm tout en limitant l'écrouissage et la densification, ce qui est favorable pour conserver une bonne compressibilité et une tenue à cru élevée.

1.9.5.6. Broyeur planétaire

Les broyeurs planétaires sont des broyeurs ayant connu au cours des onze dernières années les développements les plus importants. Dans de tels type de broyeurs connu comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on met les billes sont fixées sur des satellites tournants, qui sont montés sur un plateau tournant lui aussi. Les jarres tournent avec une vitesse angulaire ω , le plateau tourne avec une vitesse angulaire Ω . Dans ce type de broyeur la vitesse angulaire du plateau Ω est opposée à celle des satellites . L'échantillon utilisé dans un broyeur planétaire est mis dans les jarres sous forme de poudres puis on rajoute les billes et on ferme les jarres. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type fritch pulvérisette P5 et P7 (41) (figure 1.8). Les deux broyeurs fonctionnent selon le même principe. Dans ces deux machines les vitesses de rotation des satellites (sur lesquels sont fixés les jarres) et plateau Ω sont mécaniquement couplées. La seule différence entre les deux broyeurs (P5 et P7) réside dans leurs capacités et leurs vitesses de rotation.



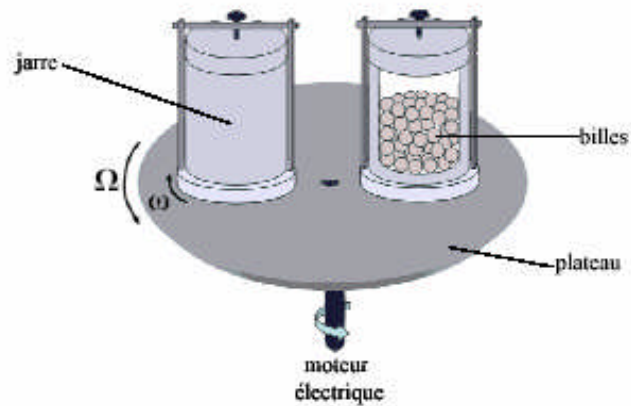


Figure 1.8 : schématisation d'un broyeur planétaire [42] et de l'action des billes pendant le processus [31]

1.10. Paramètre de broyage

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

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

- Le rapport masse des billes sur celle de poudres, est un paramètre important en mécano synthèse. En effet, plus le rapport est grand, plus il s'avère néfaste pour le processus de broyage. Le rapport le plus utilisé est compris entre 10/1 et 20/1.

1.11. Changement de la structure

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

1.11.1. Les mélanges ductiles-ductiles

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

1.11.2. : Les mélanges ductiles-fragiles

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

1.11.3. Les mélanges fragiles-fragiles

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

1.12. Mécanosynthèse des alliages Fe-Co

Du fait de leurs nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont, à l'échelle mondiale une importance économique comparable à celle des semiconducteurs. Les matériaux magnétiques doux à base de fer

nanostructurés pourraient présenter un certain avantage technologique en raison de leur faible coercitivité et leur grande aimantation à saturation. Afin d'obtenir de tels matériaux, il est nécessaire de produire ces alliages avec une taille moyenne de cristallites bien en dessous de 20 nm et plus probablement de l'ordre de 10 nm. La mécanosynthèse est l'une des techniques qui peut produire de tels matériaux [41-42]. Elle permet l'élaboration de matériaux sous forme de poudres monophasées ou polyphasées, sous l'effet de la succession de chocs mécaniques (collage – décollage) sur des particules à l'intérieur d'une jarre, produisant ainsi la réduction de la taille des cristallites et le changement des formes des particules.

De nombreuses techniques d'élaboration des poudres fer-cobalt ont été mises au point. Cependant la plus simple et la plus économique est le mélange mécanique (mécanosynthèse) des poudres de fer et de cobalt [45]. De nombreuses équipes, lors de leurs travaux se sont penchées sur différents paramètres : nature du milieu, conditions de broyage, cinétique de formation, processus de broyage, etc....

HAMZAOUI et al [46] ont élaboré des poudres nanocomposites à partir de poudres élémentaires. La mécanosynthèse a été assurée par un broyeur planétaire de type RETSCH PM 400. Deux conditions de broyage ont été adoptées : la vitesse du plateau différente de celle des jarres (= 400 tr/min et = 800 tr/min) et le rapport poudre-billes égal à 10 :1.

La structure et les propriétés magnétiques des échantillons synthétisés ont été étudiées après différentes durées de broyage (8h, 16h, 24h, 36h, 72h et 96 h). Les auteurs montrent [46] qu'après, un broyage de 24 heures d'une part, les pics caractéristiques du cobalt diminuent graduellement pour enfin disparaître, d'autre part, ils remarquent la formation d'une solution solide de Co dans la maille cubique centrée du fer. Ces changements ont été calculés à partir des analyses des pics de diffraction à rayons X.

Après une durée de broyage de 96 heures, les auteurs remarquent une augmentation du paramètre de maille de 0,16 % avec $\pm 0,00005$ nm. De même, ils constatent que la diminution de la taille des cristallites D est accompagnée d'une augmentation des microdistorsions lorsque la durée du broyage augmente. Ils estiment qu'après 96 heures de broyage, les cristallites diminuent d'une valeur de

23 % avec $\pm 1,5$ nm et que dans le même temps les micro-distorsions augmentent de 0,17 % avec $\pm 0,05\%$. Par contre.

PEKALA et al [47] ont constaté que la taille des cristallites et les micro-distorsions atteignent respectivement 9 nm et 0,47 % après 400 h de broyage tout en utilisant un broyeur horizontal. Il a été montré que l'augmentation de l'aimantation à saturation peut être liée à la réduction de la taille du grain jusqu'à environ 10 nm. A ce stade, chaque grain peut se comporter comme un domaine magnétique (grain monodomaine) éliminant ainsi l'influence des parois de BLOCH [48]. Se fondant sur cette idée, les auteurs [46] ont remarqué dans leurs travaux qu'effectivement l'aimantation à saturation M_s augmente et le champ coercitif H_c diminue lorsque la durée de broyage augmente.

EIKALKOULI et al [49] ont utilisé un broyeur type SPEEX 8000 fonctionnant à température ambiante pour étudier l'effet des conditions de broyage sur le produit final du composé intermétallique Fe-Co.

Dans les travaux [49], 10 g d'alliage, sont introduits dans un conteneur en acier trempé de 65 cm³ de volume. Cette procédure est réalisée dans une enceinte remplie d'argon purifié. Chaque conteneur est chargé avec 5 billes d'acier de 1 cm de diamètre et de 0,8 grammes de masse. Les conteneurs sont scellés dans une enceinte par des joints en téflon et la mécanosynthèse est réalisée dans une atmosphère stationnaire d'argon. Le rapport masse/ poudre est égal à 5.

Dans un premier temps, les auteurs [49] étudient l'évolution de la forme des poudres de Fer, ils remarquent qu'après un temps de broyage de 20 heures, les particules deviennent plus homogènes que les poudres initiales, les dimensions des cristallites avoisinent les 10 nm. Néanmoins, pour un temps t_b intermédiaire les particules sont plates.

Les auteurs [49], prévoient qu'un plus long temps de broyage ne produit pas de cristallite inférieure à 7 nm. Cette valeur semble être la plus petite réalisable par cette technique et pourrait correspondre à l'état d'équilibre. L'énergie requise pour créer davantage de déformations et de nouveaux joints de grain semble être trop grande que cette valeur critique. Les structures des poudres obtenues par mécanosynthèse sont caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). L'analyse des spectres de DRX montre qu'après 10 heures de broyage, la disparition

complète des pics de cobalt et la formation possible d'une solution solide homogène Fe-Co. Néanmoins, les auteurs [49] affirment que les spectres de DRX, bien qu'ils mettent en évidence la disparition des pics de Co élémentaires, ne confirment pas la formation de l'alliage Fe-Co.

KALKOULI et al [49] ont étudié par spectrométrie Mössbauer, les propriétés magnétiques du composé $Fe_{50}Co_{50}$. Le spectre correspondant au mélange initial est un spectre ferromagnétique classique avec un champ hyperfin $H = 330$ kOe. Le spectre Mössbauer de l'alliage $Fe_{50}Co_{50}$ après 20 heures de broyage est un spectre ferromagnétique à six lignes avec un champ hyperfin $H=348$ kOe. Cette variation est due à la formation de l'alliage. Ils remarquent, que la largeur des lignes du spectre de l'échantillon broyé est environ deux fois celle du spectre initial. Ces auteurs ont montré que du point de vue mécanique, après une compression uniaxiale égale à 400 MPa, la densité des poudres broyées ne peut excéder 55 % de la densité du volume à la différence de celle des poudres non broyées qui atteignent les 70 %. Ce comportement est lié à l'état très dur obtenu par le broyage.

Il est indéniable que la mécanosynthèse est un moyen fiable de fabrication des nanomatériaux et en même temps le plus simple, mais faudrait-il minimiser le processus de broyage. Dans cet esprit, la recherche réalisée par YOUNG DO KIM et al [50] a porté sur l'influence de la mécanosynthèse dite cyclique sur l'affinement des grains et les caractéristiques magnétiques des alliages Fe-Co en comparaison avec les résultats obtenus par la méthode conventionnelle. Dans les deux cas de figure, le processus de mécanosynthèse s'est déroulé dans un broyeur horizontal type Simoloyer.

L'EQUIPE COREENNE [50] a fixé la vitesse à 1300 tr/min pour la méthode conventionnelle et un protocole expérimental caractérisé par un intervalle de temps de 4min à 1300 tr/min suivi de 1 min à 90 tr/min pour la méthode cyclique. Le temps de broyage est compris entre 1 et 100 heures. L'alliage étudié est le Fe-20% Co. L'analyse des résultats obtenus [50] est :

- Le diamètre moyen des grains est obtenu après 30 heures pour le cas classique et après 15 heures pour le cas cyclique. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait, que les changements périodiques de la vitesse de broyage dans l'opération cyclique cassent l'équilibre déformation-soudure dans le processus et maximise l'effet de la rupture.

- L'étude des diagrammes de diffraction des Rayons X en fonction du temps de broyage de l'alliage Fe-20% Co montre dans les deux cas : qu'après 20 heures de broyage, une disparition totale des pics de cobalt. Ce résultat, indique la formation de l'alliage sus indiqué. Dans une deuxième phase, les auteurs se sont intéressés à étudier les propriétés magnétiques de différentes compositions de l'alliage $Fe_{100-x}Co_x$ obtenues par l'opération cyclique. Ils constatent que, les valeurs maximales de la magnétisation à saturation M_s et le minimum de la coercitivité H_c sont obtenues pour l'alliage Fe-30% Co.

L'étude de la granulométrie de l'alliage $Fe_{70}Co_{30}$ obtenu après 30 heures de broyage cyclique par microscopie électronique à transmission leur a permis d'estimer à ± 10 nm la taille moyenne des grains. Par cette dernière étude, les auteurs montrent la bonne concordance avec leurs précédents résultats obtenus par la méthode de Hall-Williamson [51].

L'étude des changements de la coercitivité H_c de l'alliage Fe-30 % Co après un traitement thermique (T.T) montre une diminution considérable de la coercitivité H_c comparé à l'état initial, par contre la croissance des grains se développe à mesure que la température du (T.T) augmente. Après un (T.T) à 400 °C pendant 60 minutes, la coercitivité diminue et la taille des grains mesurée par diffractométrie à Rayons X augmente jusqu'à 40 nm. Ces résultats sont dus en majorité à la suppression des contraintes Internes présentes lors du broyage.

CHAPITRE 2 LE MAGNETISME

2.1. Nano particules magnétiques

D'une manière générale, les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable grâce à leur grande richesse de comportement. Ils trouvent leurs applications essentiellement dans trois grands domaines: l'énergie, l'information et les télécommunications. L'intérêt des nano objets magnétiques réside dans leur potentialité à être utilisés dans le domaine de l'enregistrement magnétique haute densité. Si l'information pouvait être stockée sur des nano particules isolées, la capacité de stockage pourrait être 1000 fois supérieure aux systèmes actuels [52]. Pour cela, les précipités doivent donc être magnétiquement isolés, se présenter sous forme de nano particules ferromagnétiques mono domaines (avec un diamètre supérieur au diamètre critique super paramagnétique), et avoir un champ coercitif, une taille et une orientation facilement contrôlables.

2.2. Origine de magnétisme

2.2.1. Moments magnétiques d'un électron

Le moment magnétique orbital m_1 d'un électron est proportionnel à son moment cinétique I et égal à $m_1 = \mu_B I$, où μ_B est le magnéton de Bohr tel que:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9,274.10^{-24} A.m^2 \quad 2.1$$

(Avec e et m_e , la charge et la masse de l'électron, respectivement). Son moment magnétique de spin m_s , proportionnel à son moment cinétique intrinsèque de spin S , est égal à $m_s = -2\mu_B S$.

2.2.2. Moment magnétique d'un atome à plusieurs électrons

Le moment cinétique résultant d'un atome à plusieurs électrons s'obtient en combinant les moments cinétiques orbitaux L des électrons individuels en une composante L , et les moments cinétiques de spin en une composante S .

Du fait du couplage spin-orbite, les moments résultants L et S se combinent à leur tour pour donner le moment cinétique total J de l'atome. Le moment magnétique atomique m est donc la résultante du moment magnétique orbital $-g_L L \mu_B$, et du moment cinétique de spin $-g_S S \mu_B$, que l'on exprime en fonction du moment cinétique résultant J sous la forme:

$$\vec{m} = -g_L \vec{J} \mu_B, \quad 2.2$$

Où g_L est le facteur de Landé tel que:

$$g_L = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad 2.3$$

Le moment effectif de l'atome considéré s'exprime alors:

$$m_{eff} = g_L \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad 2.4$$

Dans une sous-couche électronique complètement remplie, L et S sont nuls; le moment magnétique résultant est donc nul. Des valeurs non nulles de L et S proviennent de sous-couches incomplètes; ainsi, le magnétisme des atomes est lié à l'existence de ces sous-couches incomplètes.

Le moment magnétique total n'a comme seule origine le spin des électrons et peut alors s'exprimer par:

$$m_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad 2.5$$

2.2.3. Moment magnétique d'un atome

Les matériaux magnétiques sont constitués d'un réseau d'atomes porteurs de moment magnétique. Le moment magnétique atomique est d'origine électronique (de l'ordre de 10^{-23} A.m²), la contribution nucléaire, 1830 fois plus faible, étant négligeable. Il est la résultante de deux contributions: une contribution *orbitale*, associée au mouvement de l'électron sur son orbite, et une contribution du *spin*, associée au moment cinétique intrinsèque de spin de l'électron.

2.3. Origines des domaines

Au niveau d'un échantillon ferromagnétique, le parallélisme de tous les moments magnétiques élémentaires engendrait une énergie magnétostatique très importante liée à la présence de pôles magnétiques situés sur ses faces. Afin de minimiser son énergie interne E (globale), l'échantillon ferromagnétique se subdivise spontanément en petits domaines élémentaires. Cette énergie E_i peut être représentée sous la forme [54]

$$E_i = E_K + E_m + E_l + E_{ech} \quad 2.6$$

Avec : E_K : énergie d'anisotropie magnéto cristalline

E_m : énergie magnétostatique

E_l : énergie magnétostriction

E_{ech} : énergie d'échange

2.3.1. Energie d'échange

C'est l'énergie résultant de l'interaction de deux moments magnétiques μ_{st} , et cette énergie dépend de la distance séparant ces moments ainsi que de leurs orientations relatives. D'après la théorie quantique:

$$E_{ij} = -2J_{ij} S_i S_j \cos(\theta) \quad 2.7$$

Ou S : représente le nombre quantique de spin.

θ : représente l'angle entre les vecteurs

J_{ij} : représente l'intégrale d'échange qui est reliée aux chevauchements des distributions des charges d'atomes i, j et qui a la dimension d'une énergie, son signe détermine le type de couplage. Lorsque les spins des deux atomes i et j ont la même valeur on aura:

$$E_e = E_{ij} \cdot 2JS^2 \cos(\theta) \quad 2.8$$

2.3.2. Energie d'anisotropie magnéto cristalline (E_K)

Dans un matériau cristallin les moments magnétiques sont orientés selon certaines directions cristallographiques appelées direction de facile aimantation pour les quelles E_K est minimale, Pour un cristal hexagonal on a:

$$E_K = K_1 \sin(\theta)^2 + K_2 \sin(\theta)^4 + \dots = \sum_1^{\infty} K_n [\sin(\theta)]^{2n} \quad 2.9$$

Avec K_n : la constante d'anisotropie

θ : l'angle entre la direction de facile aimantation et le vecteur aimantation.

En pratique seul les deux premiers termes K_1 et K_2 sont significatifs, pour le cobalt : $K_1 = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}^3$ et $K_2 = 10^{-6} \text{ erg/cm}^3$ à température ambiante [55] pour un cristal cubique l'expression de l'énergie magnéto cristalline s'écrit :

$$E_K = K_1 (\theta_1^2 \theta_2^2 + \theta_2^2 \theta_3^2 + \theta_1^2 \theta_3^2) \dots \quad 2.10$$

(On ne tient compte que de K_1 car K_2 est négligeable)

où θ_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation spontanée par rapport aux axes cubique,

- Pour le fer $K_1 = 4,8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ à 20°C
- pour le nickel $K_1 = -4,5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ à 20°C

2.3.3. Energie d'anisotropie magnéto élastique

Le changement d'aimantation dans un cristal ferromagnétique est accompagné par un changement de dimension, c'est le phénomène de magnétostriction, le coefficient de magnétostriction λ définit l'allongement relatif du matériau lorsqu'on l'aimante depuis l'état désaimanté jusque la saturation dans les directions cristallographiques du cristal [54]. Cette modification s'explique par le fait que la création de l'aimantation spontanée s'accompagne d'une déformation du réseau cristallin qui dépend de la direction de l'aimantation \vec{M}_s [56]. La magnétostriction est dite positive Lorsque l'échantillon s'allonge dans le sens du champ magnétique appliqué \vec{H} et négative s'il se contracte dans le sens de \vec{H}

2.3.4. Energie magnétostatique

A la surface libre d'un matériau aimanté placé dans le vide il existe une densité de «masse magnétique » (charges magnétiques) S_m exprimée en wb/m² et donnée par:

$$S_m = \vec{n}\vec{I} \quad 2.11$$

\vec{n} : Le vecteur unité normal à la surface dirigé vers l'extérieur
 \vec{I} : la polarisation du matériau au point considéré.

- Ces charges magnétiques produisent un champ magnétique \vec{H}_d dans le matériau, appelé champ démagnétisant dont l'orientation est opposée à celle de \vec{I} , d'où la création de l'énergie magnétostatique E_m qui est donnée par :

$$E_m = -\frac{1}{2} \int \vec{I}\vec{H}_d dv \quad 2.12$$

L'intégral portant sur tout le volume.

2.4. Région de transition entre domaines

On appelle une paroi de Bloch dans un cristal ferromagnétique la couche de transition qui sépare des domaines adjacents aimantés dans des directions différentes. La variation complète de la direction de spin entre les domaines n'a pas lieu en un seul bond discontinu au niveau d'un plan atomique, elle se produit au contraire de façon progressive sur un grand nombre de plans atomiques

(figure.2.1.a). L'énergie d'échange est plus faible quand la variation se répartie sur grand nombre de spin. En effet l'énergie d'échange entre deux spins i et j formant entre eux un angle θ d'après la mécanique quantique:

$$W_{ech} = -2J_{ij}S_i S_j \cos(\theta) = -2JS^2 \cos(\theta) \quad 2.13$$

Pour des angles θ faibles nous remplaçons $\cos(\theta)$ par $(1 - \frac{\theta^2}{2})$ On aura [55]:

$$W_{ech} = JS^2 \theta^2 \quad 2.14$$

Si une variation totale de π (cas de paroi à 180°) (figure 2.1.b) a lieu en N étapes égales (N plans atomiques), l'angle entre deux spins voisins est (π / N) et l'énergie d'échange par paire d'atomes voisins est :

$$W_{ech} = JS^2 (\pi / N)^2 \quad 2.15$$

Pour une ligne de $(N+1)$ atomes, l'énergie totale d'échange sera [54]

$$W_{ech} = NW_{ech} = \left(\frac{\pi^2 JS^2}{N} \right) \quad 2.16$$

L'énergie d'échange est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la paroi.

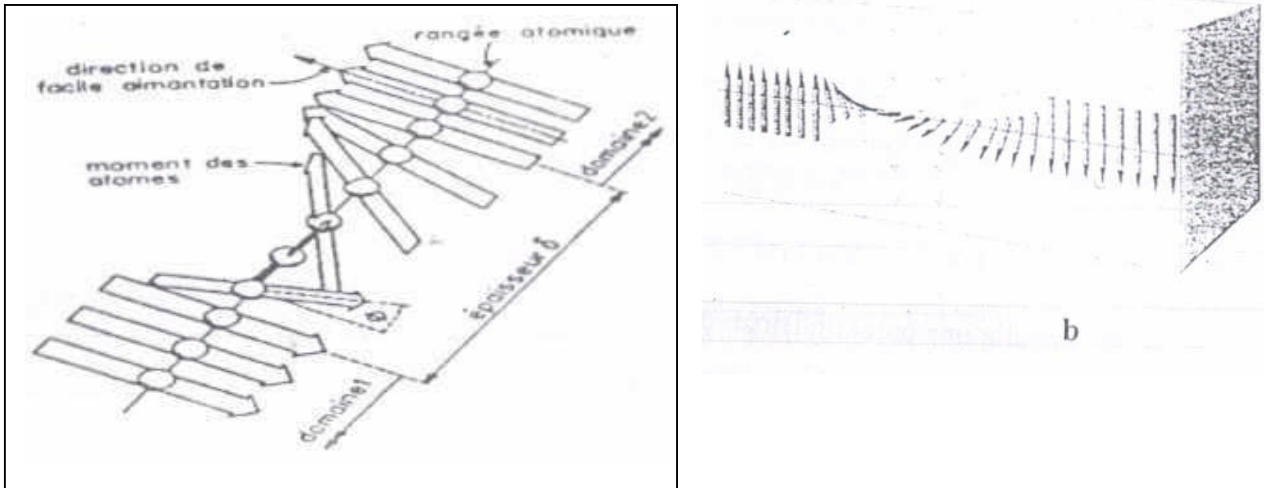
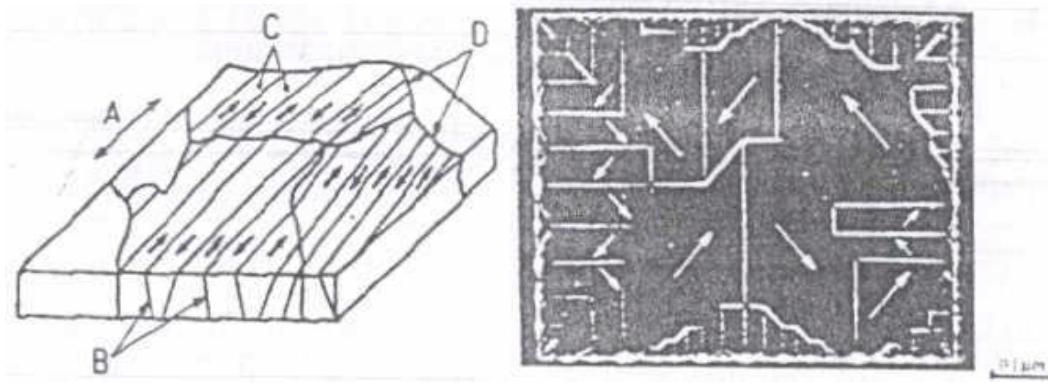


Figure 2.1 : (a) Rotation de l'aimantation à l'intérieur d'une paroi de Bloch à 180° d'épaisseur δ [59].
 (b) Structure de la paroi de Bloch séparant deux domaines.
 Dans le fer, l'épaisseur de la zone de transition correspond à environ 300 mailles [55].

Pour expliquer les propriétés physiques des corps ferromagnétiques, en 1907 Weiss proposa une théorie qui introduisait le concept des domaines magnétiques [57].

Il supposa en effet que le cristal ferromagnétique réel est composé d'un grand nombre de petites régions aimantées spontanément à saturation appelée «domaines magnétiques de Weiss (figure 2.2.a). Cette hypothèse théorique fut confirmée par l'expérience et par diverses observations directes des domaines effectués par microscope optique, électronique ou par rayons X (figure 2.2.b). Ces observations révèlent des domaines magnétiques dont les dimensions sont de l'ordre de 0.01 à 10 μm selon les matériaux. Chaque domaine magnétique est aimanté à saturation dans une direction de facile aimantation qui diffère de celle des domaines voisins, bien que l'aimantation résultante peut être nulle. Par suite de l'existence d'anisotropie, les deux domaines adjacents sont séparés par une couche de transition appelée paroi de Bloch.



A direction de facile aimantation
B parois de Bloch

C domaine de Weiss
D joints de grains

Figure 2.2: (a) Structure idéale de domaine de Weiss [58].
 (b) Structure des domaines magnétiques à la surface d'une nanocristalline de Nickel [55].

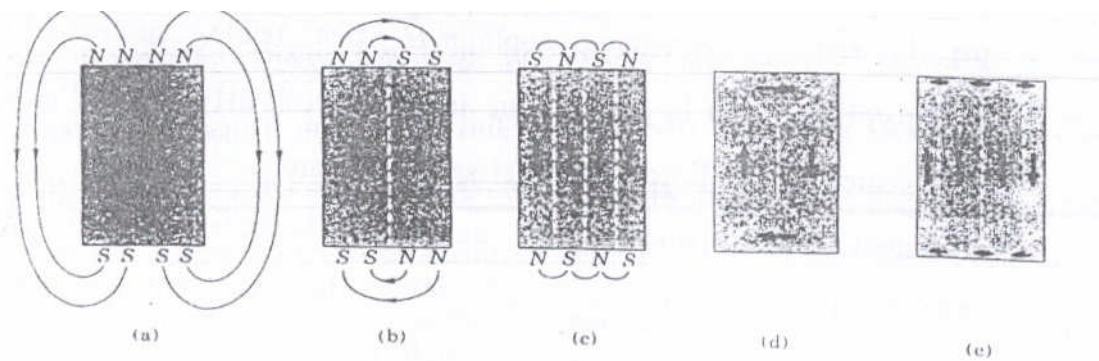


Figure 2.3 : origine des domaine [55]

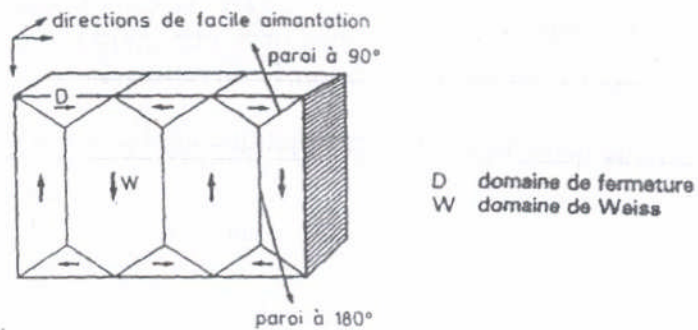


Figure 2.4 : Structure magnétique d'un monocristal cubique [58]

2.5. Domaines magnétique

La décomposition des matériaux magnétiques en domaines aimantés se *fait* dans le but de diminuer l'énergie interne (globale), et c'est pour cette raison que l'arrangement des domaines aimantés est tel que l'énergie magnétostatique qui est d'un ordre de grandeur plus grand que les autres formes d'énergie qui peuvent intervenir soit minimisée. Néel et Lifshitz [61] proposent un système de domaines dont le rôle est de fermer le flux magnétique à l'intérieur de la matière. De tels domaines ont été appelés par Néel domaines de fermetures. Nous pouvons comprendre les domaines de fermeture en considérant les structures sur la figure (2.3), chacune de ces structures représente la coupe d'un monocristal ferromagnétique.

En (a) nous avons un seul domaine (mono domaine) qui avait une haute valeur d'énergie magnétique.

En (b) l'énergie magnétique peut être réduite de moitié (domaines aimantés en sens opposés).

En (c) avec N domaines magnétiques, les faibles étendues du champ dans l'espace réduisent l'énergie magnétique à $\frac{1}{N}$ de sa valeur en (a).

Pour les arrangements (d) et (e) l'énergie magnétique est nulle, les limites entre les domaines au voisinages des extrémités du cristal forment des angles égaux. Donc les domaines sont constitués de telle sorte que les lignes de flux au lieu de déboucher à l'extérieur se referment à l'intérieur de la matière supprimant ainsi le champ extérieur, d'où l'appellation de «domaines de fermetures ». Dans le cas idéal d'un monocristal ferromagnétique taillé avec ses direction de facile aimantation parallèle à sa surface on obtient des structures simples (figure 2.4) constituées de domaines principaux séparés par des parois de Bloch à 180° et de domaines secondaires ou de fermeture qui mettent en jeu généralement des parois à 90° plus complexes [58].

Le caractère magnétique vient des atomes qui possèdent une couche électronique incomplète (couche 3d des métaux de transition (*MT*) et couche 4*f* des métaux de terre rare (*TR*)). Ces moments magnétiques sont la superposition de différentes Contributions [56]:

- 1) La contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau.
- 2) La contribution de spin du moment magnétique due à la rotation d'un électron autour de lui-même.

2.6 Classification des matériaux magnétique :

2.6.1 Magnétisme macroscopique

Comme nous l'avons vu précédemment, un matériau est constitué d'un ensemble de moments magnétiques. D'un point de vue macroscopique, il est donc possible de définir l'aimantation M d'un système comme étant le moment magnétique par unité de volume. Si ce système est soumis à un champ magnétique extérieur H , on peut définir la susceptibilité magnétique χ par:

$$\chi = \frac{dM}{dH}$$

Les matériaux peuvent alors être classifiés suivant leur susceptibilité et ses variations en fonction de différents facteurs physiques. Lorsqu'on place une substance (solides ou liquides) quelle que soit sa nature et sa structure dans un champ magnétique, on constate une variation de ce champ en tout point de l'espace d'une quantité minime avec presque la totalité des substances. Cependant, il existe un très petit nombre de substances exceptionnelles dites magnétiques, pour lesquelles l'effet du champ magnétique est énorme: le champ magnétique au voisinage de l'échantillon peut être multiplié par un facteur cent ou mille [53]. Selon leurs comportements, ces matériaux peuvent être classés en différentes catégories:

2.6.1.1. Matériaux diamagnétiques

En présence d'un champ magnétique les matériaux diamagnétiques voient les moments magnétiques de leurs atomes légèrement modifiés et ils s'aimantent très faiblement en sens inverse du champ. Leur susceptibilité magnétique relative $\chi_r = \frac{(B-H)}{H}$ est négative, faible de l'ordre 10^{-6} à 10^{-4} indépendante du champ et de la température [54] (Figure 2.5), C'est le groupe de matériaux le plus important: matériaux organiques, métalloïdes ou cuivre, silicium.

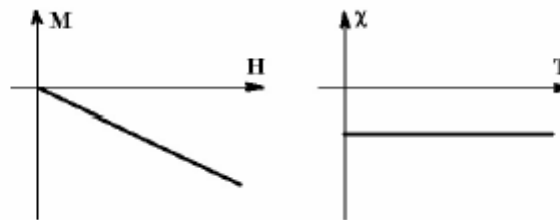


Figure 2.5 : variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué et avec la température pour un matériau diamagnétique

2.6.1.2. Matériaux paramagnétiques

Placés dans un champ magnétique, les matériaux paramagnétiques s'aimantent faiblement dans le sens du champ, leur susceptibilité relative est positive, indépendante du champ et vaut de 10^{-5} à 10^{-3} [55]. Les moments s'orientent, et l'aimantation résultante est proportionnelle au champ appliqué (Figure 2.6).

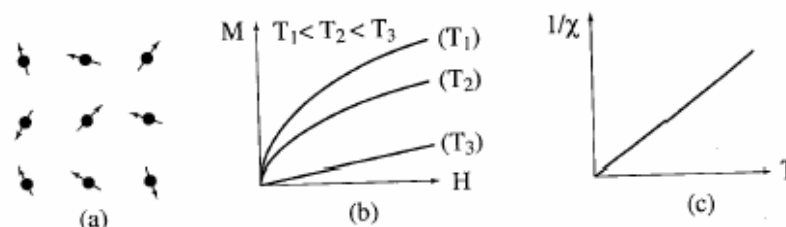


Figure 2.6 : (a) Réseau de spins,
 (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué
 (c) variation thermique de $\frac{1}{\chi}$ pour un matériau paramagnétique.

2.6.1.3. Matériaux Ferri magnétiques

Les matériaux Ferri magnétiques possèdent un moment magnétique spontané même en l'absence d'un champ magnétique appliqué, le système présente une résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur. [54] (Figure2.7):

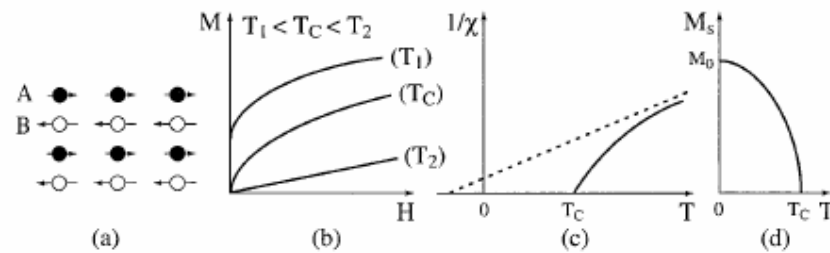


Figure 2.7: (a) Réseau de spins,
 (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué et
 (c) variation thermique de $\frac{1}{\chi}$, et
 (d) variation thermique de l'aimantation spontanée pour un matériau ferromagnétique.

2.6.1.4. Matériaux antiferromagnétiques

Dans un matériau antiferromagnétique les spins sont ordonnés en arrangement antiparallèle de moment résultant nul aux températures inférieures à la température de Néel. Les moments s'orientent Anntiparallèlement entre eux, et forment deux sous réseaux de même valeur absolue donc le moment résultant est nul. Le matériau antiferromagnétique est un cas particulier de matériaux Ferrimagnétiques [55] (Figure 2.8). La susceptibilité d'un matériau antiferromagnétique présente un maximum à la température de Néel, notée T_N ,

et suit une loi:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

Où θ est une température fictive, négative et dépendante de la force du champ moléculaire:

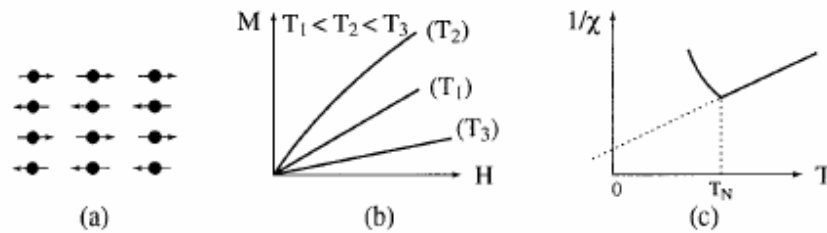


Figure 2.8: (a) Réseau de spins,
 (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué,
 (c) variation thermique de $\frac{1}{\chi}$ pour un matériau antiferromagnétique.

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

- L'antiferromagnétisme non colinéaire (les moments des deux sous-réseaux ne sont pas rigoureusement antiparallèles),
- L'HELIMAGNETISME (substance uniaxe pour laquelle, durant certains intervalles de température, les moments situés dans les plans de base tournent régulièrement d'un certain angle, en passant au plan suivant),
- Le METAMAGNETISME (il s'agit d'une transition de l'état antiferromagnétique vers l'état ferromagnétique induit par le champ magnétique).

2.6.1.5. Matériaux ferromagnétiques

Les moments s'orientent parallèlement entre eux (Figure 2.9); ces corps sont caractérisés par une susceptibilité dépendant du champ, de la température et de l'histoire magnétique, thermique et mécanique de l'échantillon. Ils deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température d'ordre T_c (température de Curie):

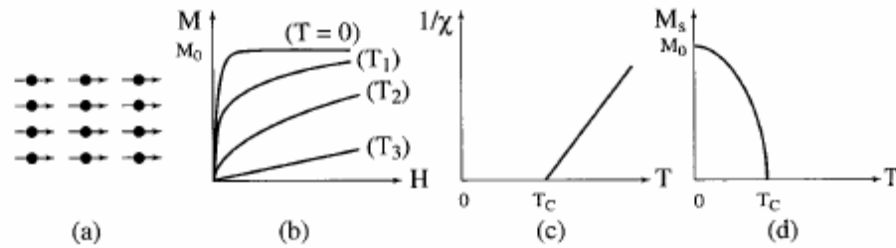


Figure 2.9 : (a) Réseau de spins,
 (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué
 (c) variation thermique de $1/\chi$,
 (d) variation thermique de l'aimantation spontanée pour un matériau ferromagnétique.

On distingue différentes catégories de matériaux ferromagnétiques: les matériaux doux, les matériaux durs et les supports pour l'enregistrement magnétique.

Matériaux doux (Figure 2.10.a) a capacité à réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité; ils se caractérisent par une aimantation rémanente (B_R) et un champ coercitif (H_c) faible. Les matériaux doux servent de guide au flux magnétique (transformateurs ou moteurs); dans D'autres applications, ils sont capables de détecter la présence d'un champ de très faible intensité (têtes de lecture, capteurs).

Les matériaux durs (Figure 2.10. b), tel que l'acier, présentent un champ coercitif important, et ils seront utilisés pour réaliser des aimants permanents.

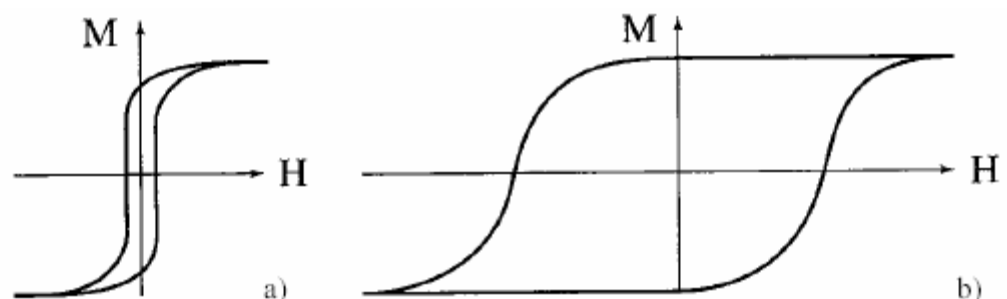


Figure 2.10 : Courbe d'aimantation pour un matériau ferromagnétique a) doux et b) dur.

2.6.1.5.1. Processus d'aimantation

2.6.1.5.1.1. Courbe de première aimantation

Dans les matériaux magnétiques, les processus d'aimantations sont liés à la structure en domaines magnétiques, et aux déplacements des parois de Bloch. Considérons, un matériau magnétique soumis à l'action d'un champ magnétique H croissant de zéro à des valeurs correspondantes à la saturation magnétique et pour un état de référence correspondant à une aimantation nulle. La variation de l'aimantation (induction) en fonction du champ magnétique à la forme indiquée par la figure (2.11) et on distingue trois régions [56]:

- La région 1 : Avec l'aimantation globale \vec{M} (induction $\vec{B} = \mu_0(M + H)$) la première région correspond aux déplacements réversibles des parois de Bloch caractérisés par le champ magnétique appliqué \vec{H} très faible, susceptibilité initiale $\chi = \frac{d\mu_0}{dH_{H_0}}$

(ou la perméabilité initiale $\mu_i = \left(\frac{dB}{dH_{H_0}}\right)$ et l'amplitude des déplacements est de

l'ordre de l'épaisseur de la paroi.

- La région 2: Correspond à la partie de plus grande pente où les parois opèrent des déplacements irréversibles et caractérisés par la perméabilité qui passe à valeur maximale $\mu_{\max} = \frac{B}{H_{\max}}$ et de grande amplitudes par des sauts discontinus nommés sauts de Barkhausen.

- La région 3: Pour laquelle l'aimantation tend vers une valeur à saturation proche de l'aimantation spontanée \vec{M}_s , les déplacements des parois sont en grande partie terminés et le matériau tend à devenir mono domaine, les moments magnétiques sont orientés alors selon la direction de facile aimantation qui est la plus proche de celle du champ magnétique appliqué \vec{H} puis dans la direction de ce champ.

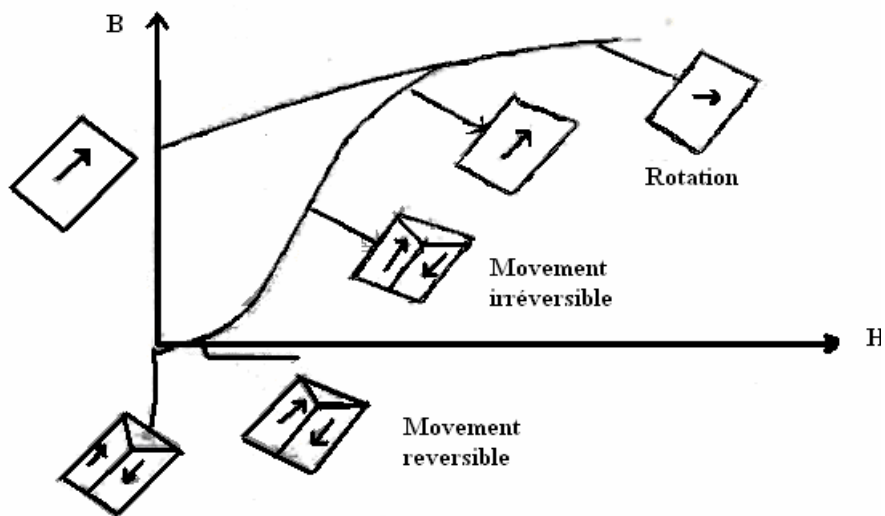


Figure 2.11 : courbe de première aimantation [54]

2.7. Facteur influençant la mobilité des parois de Bloch :

Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur les parois des domaines effectuent un léger déplacement par rapport à leurs positions initiales (mouvement réversible) et par la suite des déplacements de fortes amplitudes jusqu'à la rencontre d'obstacles majeurs (déplacement irréversible). Cependant, ils existent des obstacles au mouvement des parois. Parmi ces obstacles on peut citer [54]:

2.7.1. Tension internes

La cause principale du blocage des parois par les tensions internes pour des matériaux ayant une forte anisotropie est la magnétostriction. En effet, si on considère un cristal comme le cobalt, présentant une anisotropie uniaxiale assez forte pour qu'elle impose à elle seule la direction de l'aimantation, on observe que ce cristal est soumis à des tensions internes variables d'un point à un autre, qui

produiront un effet d'orientation supplémentaire analogue à une anisotropie. Cette dernière viendra moduler l'anisotropie magnéto cristalline.

2.7.2. Dislocation

Les champs des contraintes des dislocations interagissent aussi avec les parois de Bloch au moyen d'un couplage magnétostrictif. Viecena [54] a été le premier à considérer l'interaction d'une dislocation isolée. Dans le cas d'une dislocation rectiligne, parallèle au plan d'une paroi à 180° (figure 2.12), l'énergie d'interaction dépend du type de dislocation et de l'orientation de son vecteur de Burgers mais elle est toujours très faible. Dans le cas des dislocations isolées ou de groupe de dislocations, l'interaction est plus forte lorsque les dislocations forment une structure hétérogène composée d'amas et de murs de dislocations [62].

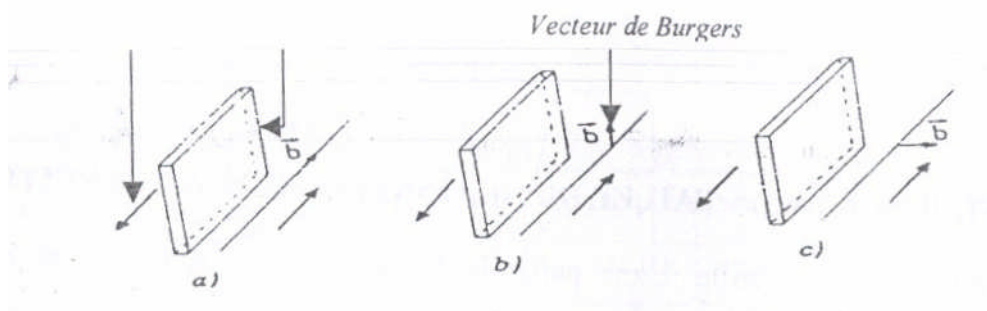


Figure 2.12: a) Dislocation vis avec le vecteur de Burgers parallèle à l'aimantation.
 b) Dislocation coin avec le vecteur de Burgers parallèle au plan de la paroi de Bloch.
 c) Dislocation coin avec le vecteur de Burgers perpendiculaire au plan de la paroi. [61]

2.7.3. Joints de grains

Les joints de grains peuvent gêner le déplacement des parois selon deux mécanismes [61] : un effet extrinsèque dû à la ségrégation préférentielle d'impuretés et d'inclusions dans les joints, et un effet intrinsèque lié à la désorientation entre grains adjacents. Ce dernier mécanisme prédomine dans le cas de joint de grain relativement propre. La différence d'orientation cristallographique entre deux grains adjacents conduit à une discontinuité de la composante normale de l'aimantation à travers le joint et à la formation de pôles magnétiques à l'intérieur du joint. Ces pôles induisent des champs

démagnétisants et une augmentation de nucléation de petits domaines avec une aimantation inverse située aux joints de grains (figure 2.13)

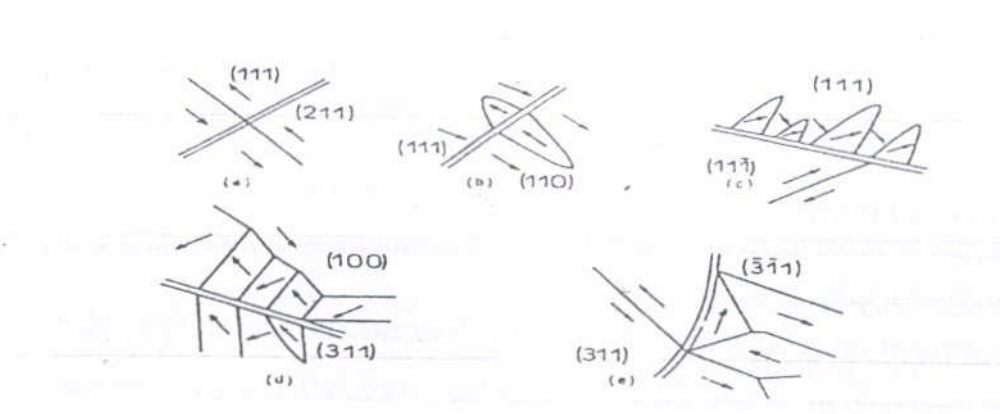


Figure. 2.13 : Structure, magnétique possibles, situées au voisinage d'un joint de grain. Pour une densité de pôles magnétiques croissante:

- (a) pas d'interaction;
- (b) paire de domaines inverse à 180° ;
- (c) simples domaines délimités par des parois à 90° ;
- (d) structure en échelon formé de parois à 180° et 90° ;
- (e) domaines de fermeture [54].

2.8 Influence de la taille de grain sur les paramètres magnétiques

2.8.1 Influence de la taille de grains fins sur le champ coercitive

Si on diminue la taille d'une particule ferromagnétique sphérique et bi domaine (figure 2.14), on passe obligatoirement par un diamètre critique d_c au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch (proportionnelle à d^2) devient supérieure à l'énergie dipolaire [59]. La paroi ne peut plus se former: la particule est mono domaine. Le diamètre critique d_c vaut environ 4 nm, 30 nm et 280 nm respectivement pour une particule isolée de fer, cobalt, nickel et ferrite de baryum [60]. Dans un matériau formé d'un assemblage de grains mono domaines, on réduit ainsi fortement la possibilité de nucléation et de translation des parois, le matériau ne pouvant plus être aimanté ou désaimanté que par rotation des

moments magnétiques. Tous les mécanismes qui peuvent stabiliser la direction des moments magnétiques des grains mono domaines deviennent ainsi source de coercitivité [59] Citons en particulier Les anisotropies suivantes ([56]. Dans les particules poly domaines correspond une coercitivité assez faible- très faible ($<80 \text{ Am}^{-1}$) dans le cas des magnétiques doux, une grande part de la perte de l'aimantation et de son inversion- se faisant par déplacement de paroi. Enfin si on diminue la taille des particules au-dessous de 10 nm environ, les forces d'échanges ne sont plus suffisantes face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément. Les particules qui ne présentent plus de coercitivité sont dites super paramagnétiques.

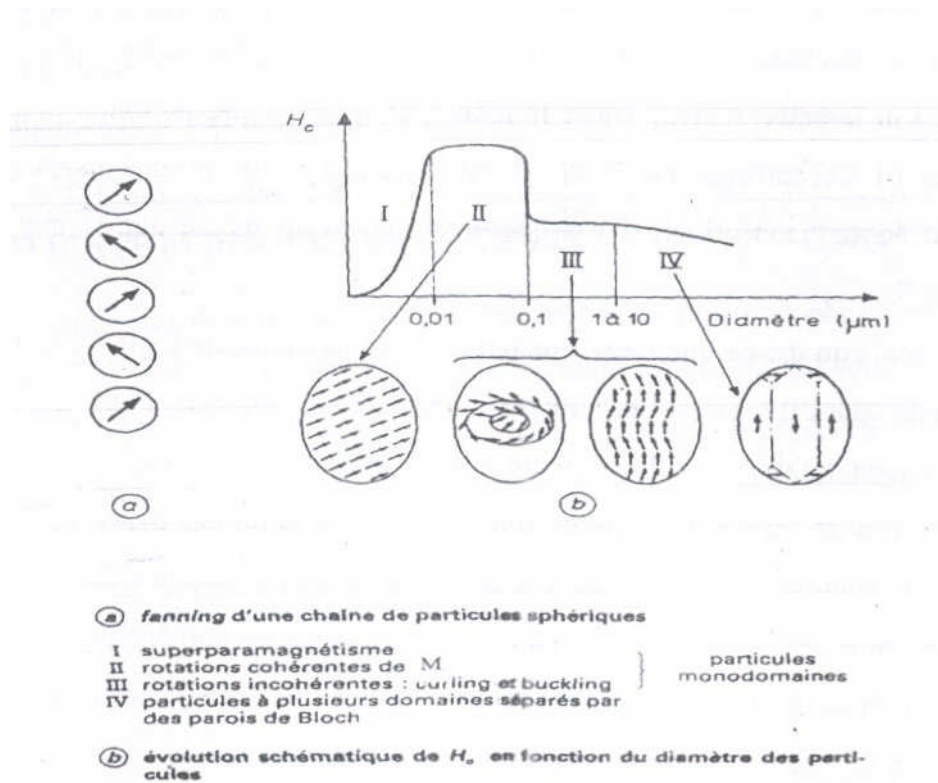


Figure 2.14 : Influence de la taille des particules sur la coercitivité intrinsèque [59].

CHAPITRE 3

METHODE EXPERIMENTALES

3.1. Introduction

Ce chapitre illustre les méthodes expérimentales utilisées, il comporte deux parties :

La première partie est consacré aux techniques d'élaboration qui englobent les définitions du broyeur planétaire (le broyeur que nous avons utilisé), et la machine de compaction.

La seconde partie traite les techniques de caractérisation des propriétés magnétiques, mécaniques et électriques. La mécanosynthèse de l'alliage $Fe_{80}Co_{20}$ a été réalisé pour des différent temps de broyage. La cinétique de formation de alliage considérée et l'évolution des paramètres de maille au cours du broyage ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X. La morphologie des échantillons dans leur état final et celle obtenue au cours du broyage ont été observées par microscopie électronique à balayage.

Finalement, nous avons réalisé une analyse magnétique et une analyse par courant de Foucault.

3.2. Métallurgie de l'alliage

Le fer et le cobalt utilisés ont une pureté de 99,999 %. Ils se présentent sous forme de poudres d'environ 60 μm de diamètre. Les billes et les matériaux en quantité stœchiométrique sont chargés dans les jarres.

Nous avons utilisé un rapport R.B.P, sachant que :

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

3.2.2. Caractéristiques générales des poudres Fe-Co

3.2.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

3.2.2.1.1. Poudres de Fer

Fer (du latin ferrum), élément métallique blanc argenté, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Il appartient au groupe V3 (colonne 8) des éléments de transition, il est situé dans le quatrième période du tableau périodique.

Le fer pur a une dureté comprise entre 4 et 5 ; il est mou malléable et ductile. Il est facilement magnétisable aux températures ordinaires, mais difficilement lorsqu'il est chauffé ; vers 790°C, ses propriétés magnétiques disparaissent. Le fer pur fond vers 1540 °C, bout vers 2750 °C, a une densité de 7,86 et une masse atomique de 55,845 g.

Le métal existe sous trois différentes formes allotropiques : le fer ordinaire, ou fer α de structure cubique (c.c) et de paramètre cristallin $a = 0.28664$ nm, le fer γ de structure cubique à faces centrées (c.f.c) et le fer δ cubique centrée (cc) à haute température. L'arrangement des atomes dans le réseau cristallin est modifié par la transition d'une forme à une autre.

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

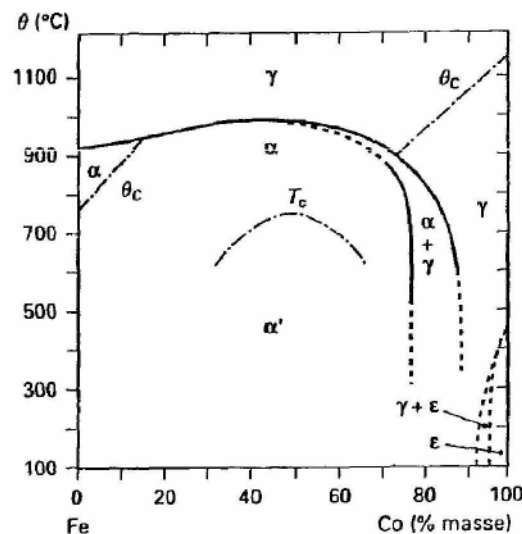
3.2.2.1.2. Poudres de Co

Élément métallique blanc-argenté de symbole Co et de numéro atomique 27. Le cobalt appartient au groupe V3 (colonne 9) des éléments de transition, il est situé dans la quatrième période du tableau périodique. Il est magnétique et on l'utilise principalement dans les alliages, le cobalt est découvert en 1735 par le chimiste suédois George Brandt. A température ambiante, il a une faible ductilité et une résistance assez faible ; il est cependant ductile aux températures élevées, fond vers 1495 °C, à une densité de 8,9 et sa masse atomique est de 58,933, Le cobalt est le 30^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre. On le trouve sous forme d'arséniure CoAs_2 , sous forme d'arséniure de soufre (CoAsS) et sous forme d'arséniate de cobalt hydraté.

Le cobalt présente deux transformations allotropiques. A la température ambiante, le cobalt a une structure hexagonale compacte (h.c) qui se transforme vers 703 K en une structure cubique à face centrée (c.f.c). Cette dernière est ferromagnétique et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie (1394 K).

3.2.2.2. Diagramme binaire Fe-Co

Le Fe et le Co forment une solution solide de substitution étendue, ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) Dans le domaine de concentration ($0 \sim x \sim 75$) % de Co à la température 730 °C, le diagramme (figure 1.5) présente une transformation ordre désordre ou la phase α de structure cubique centrée est formée sur une grande plage de concentration avec un paramètre cristallin $a = 0.285$ 1 nm, proche de celui de la phase équiatomique désordonnée ($a = 0.2849$ nm). La transformation ordre-désordre dans le voisinage de la composition Fe50Co50 rend le métal fragile et ses alliages très difficiles à transformer à froid. Pour une température comprise entre 900 et 1000 °C, les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ dont la concentration en Co \sim 80% subissent une transformation de type α vers γ .



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

Figure 3.1 : Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Co [63-64]

3.3. Technique d'élaboration

3.3.1. Condition d'élaboration

La mécanosynthèse a été réalisée dans un broyeur planétaire (Broyeur compact de table) Mini Mill (figure 3.1), équipé de deux jarres en Zircon d'une capacité de 45 ml chacune. Nous avons utilisé 12 billes également en Zircon de 10 mm de diamètre chacune.

La synthèse a été effectuée par cycle de 30min de broyage à 400 tr/min suivi de 10 min de pause afin d'éviter une élévation trop importante de la température à l'intérieur de jarres La synthèse de l'alliage $Fe_{80}Co_{20}$ a été réalisée à partir d'un mélange de poudres d'élément purs Fe, Co après quelques heures



Figure 3.2 : Broyeur planétaire « compact de table « MiniMill » »



Figure 3.3 : les jarres et les billes

3.3.2. Principe de fonctionnement

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

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

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

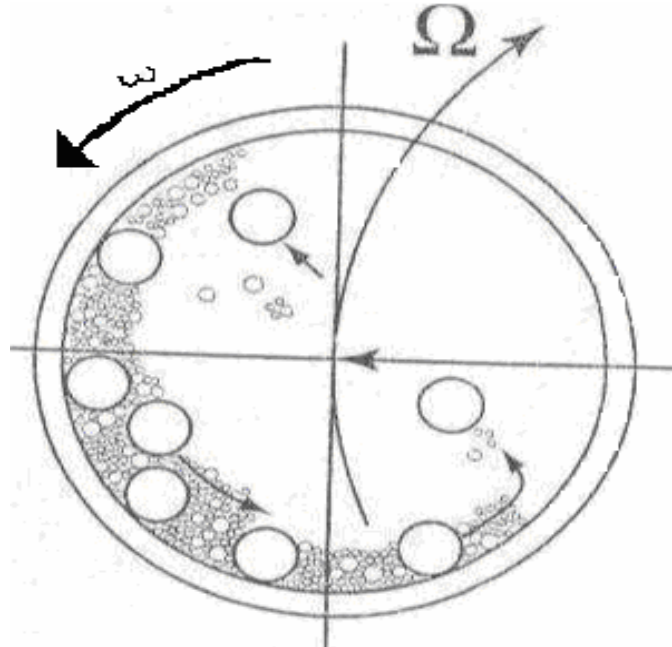
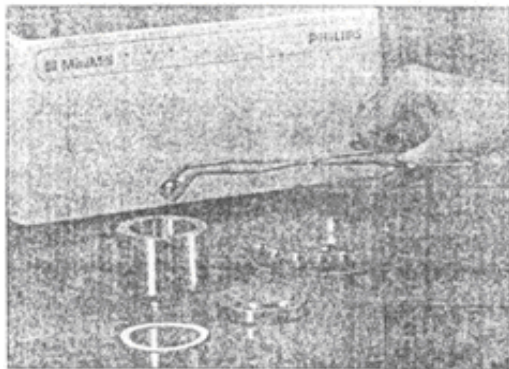


Figure 3.4 : les forces exercé sur le jarre

3.4. Détail de l'opération

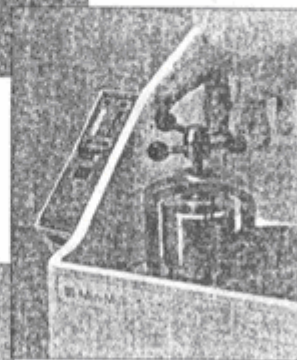


In sérer les billes de broyage et la poudre dans le récipient de broyage. La quantité d'échantillon doit, de préférence, représenter un tiers du volume du récipient de broyage.



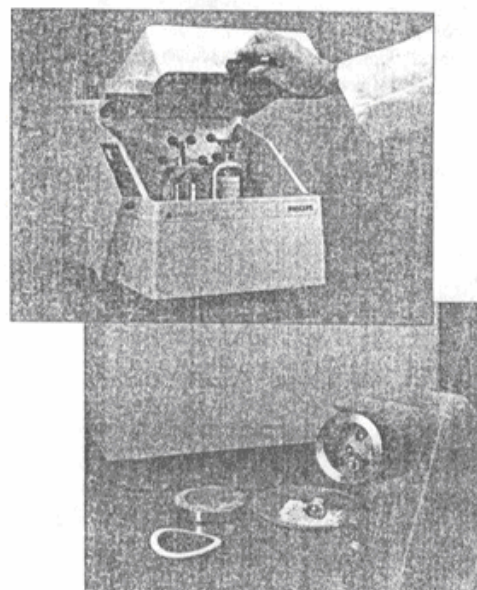
poser le couvercle et le joint en Téflon sur le récipient une fois rempli

poser le récipient dans le Mini Mill et serre à l'aide de manette.



Sélectionner la Vitesse de rotation et le temps de broyage

une fois que temps de broyage est achevé, ouvrir le couvercle (attendre quelques secondes avant que le système de sécurité soit désactivé), et retirer les récipients du broyeur, après avoir dévissé la manette.

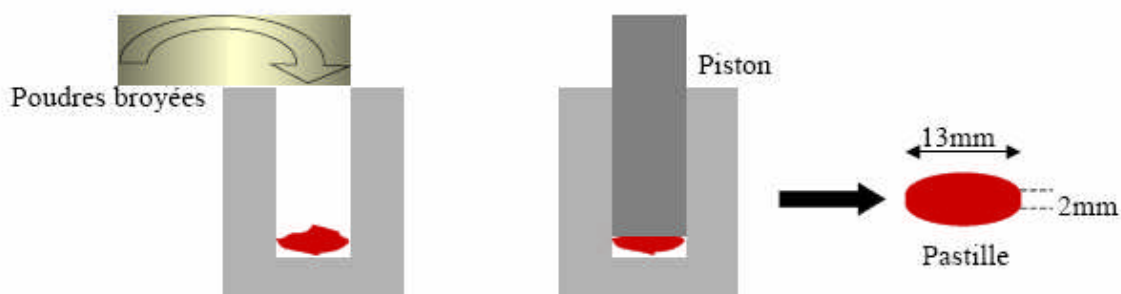


Verser le contenu du récipient sur une coupelle et séparer la poudre des Bille

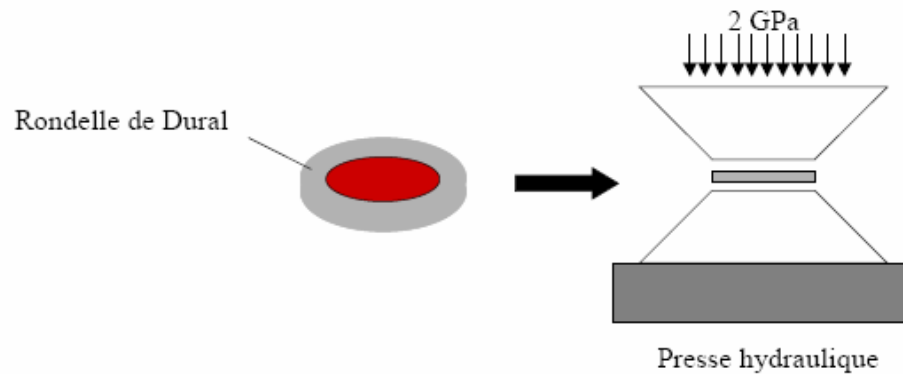
3.5. Presse hydraulique

Après avoir broyé nos échantillons pour différents temps de broyage, nous avons utilisé une presse hydraulique. Pour faire compacter la poudre élaborée sous forme de pastilles de 1g et 13mm de diamètre. Un pompage primaire permet un bon réarrangement des grains pendant le compactage.

La pression de compaction utilisée est 2GPa et la durée de compaction est de 60 minutes. Le choix de la pression et la durée de compaction est optimal et approuvé par des travaux effectués antérieurement. Figure (3.4)



1er étape : Élaboration de pastilles à l'aide d'une pastilleuse



2ème étape : Pressage de la pastille sertie dans une rondelle de Dural

Figure 3.5 : Mise en forme des poudres broyées par compaction

3.6. Technique de caractérisation

3.6.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres étudiées a été effectuée à l'aide d'un microscope Electronique à balayage de marque (JEOL 5XL 630) doté d'un analyseur à rayon X.

3.6.1.1 Principe

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une Cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon, l'interaction d'émission des ces électron dépend de la topographie de la Surface et de numéro atomique. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui Balaie, point par point, la surface d'échantillon

3.6.2. Interaction du faisceau d'électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure3.5) sont recueillis sélectivement par des détecteur qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

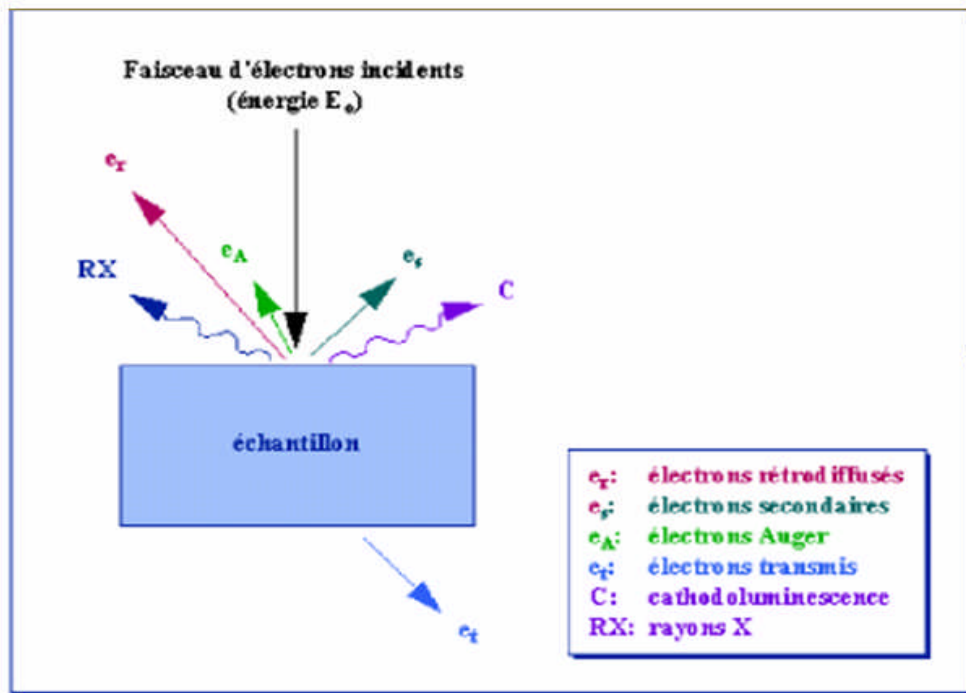


Figure 3.6 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction poire de diffusion figure (3.6) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques Produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements

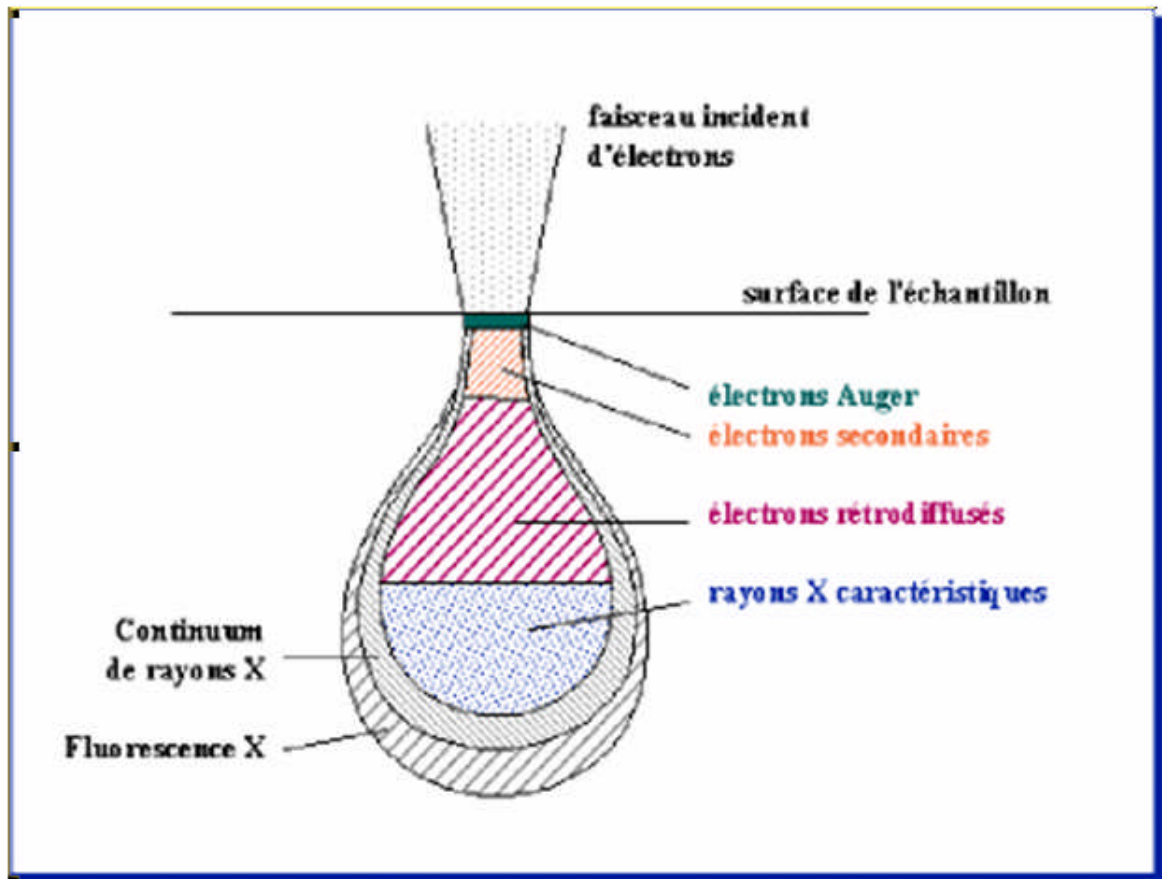


Figure 3.7 : poire de diffusion

Le MEB possède trois types de détecteurs : un détecteur d'électron secondaire, un détecteur d'électrons rétro diffusés et un détecteur de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre, de l'échantillon ou sont mises à la terre. Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue possède deux pics :

- Un pic de faible énergie ($<50\text{eV}$) : c'est le pic des électrons secondaires.
- Un pic de forte énergie ($>50\text{eV}$) : c'est le pic des électrons rétro diffusés.

3.6.3. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. L'énergie cinétique de cet électron ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leur faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés,

3.6.4. Les électrons rétro diffusés

Les électrons rétro diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui réagissent de façon élastique avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro diffusés croît avec le numéro Atomique des atomes constitutifs de la cible.

3.6.5. Les rayons X : (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact d'un faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie ou leur longueur d'onde pour donner les informations sur

la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

3.6.6. Les électrons Auger

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique. La figure (3.7) montre un spectre de distribution d'énergie selon le type d'électron émis.

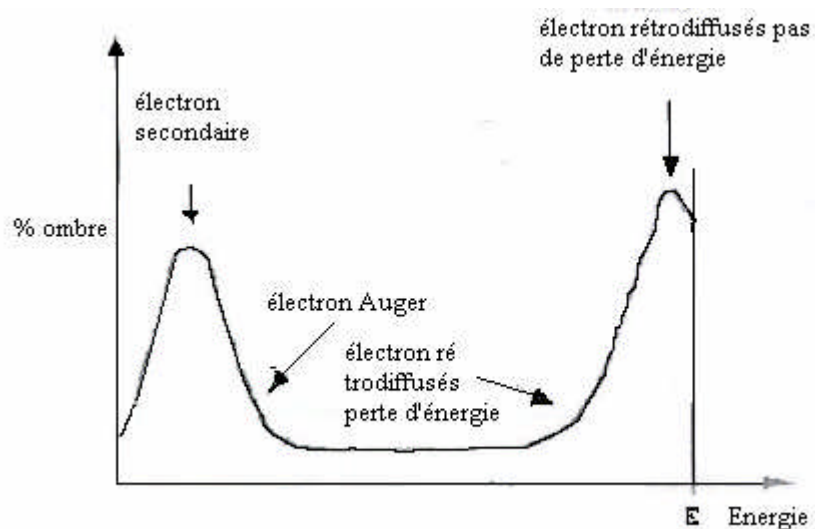


Figure 3.8 : Représentation schématique de l'énergie de distribution des électrons émis par un échantillon

3.7. Diffraction des rayons X

On étudie la structure cristalline de nos échantillons par la caractérisation de diffraction de rayons X, qui nous permet de suivre le phénomène d'inter diffusion de Cobalt dans la matrice Fer, évolution de la taille moyenne des grains et du paramètre cristallin ainsi que le mécanisme de formation de l'alliages $Fe_{80}Co_{20}$ et contrôler l'état d'avancement du processus de mécanosynthèse.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un montage goniométrique Siemens à axe vertical avec le rayonnement K_{α} du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$

nm. A partir des pics de diffraction, il est possible de déterminer les paramètres de mailles du matériau. La position des pics est en effet reliée aux distances inter réticulaires par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Où θ est le demi angle de diffraction des rayons X, et d_{hkl} , la distance inter réticulaire entre les plans diffractants (hkl) dits en position de Bragg.

La taille moyenne des grains de poudre a été calculée à partir de la position de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, pour les différents temps du broyage par la formule de Scherer [65].

$$d = 0.91\lambda / \beta_l \cos \theta$$

Où β_l la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses; d la taille moyenne des grains et θ la position angulaire du pic de diffraction,

3.8. Mesure magnétique

Pour mesurer les caractéristique magnétique (H_c , B_r , M_s) de nos échantillons, nous avons mis en place un dispositif au centre de soudage de Cheraga C.S.C qui nous permet de tracer le cycle d'hystérésis.

Ce dispositif est constitué d'un générateur de courant qui peut nous délivrer un courant de 5A, puis ce dernier sera relié à un électroaimant (bobine) excitateur formé de plusieurs spires. D'autre part nous avons un tesla mètre de marque PHYWE relié à une sonde à effet de Hall qui permet de mesurer l'inductance magnétique (figure 3.9). Le signal acquis par la sonde sera relié à un oscilloscope numérique de marque TECTRON1X TDS 3054.

Après avoir tracé les différents cycles d'hystérésis pour nos différents échantillons, nous avons déduit les valeurs. Du champ coercitif H_c et champ rémanent B_r et M_s .

En ce qui concerne les outils utilisés, nous fabriquons notre bobine avec la ferrite et ce la pour minimiser les pertes magnétiques. La ferrite étant un matériau magnétiquement doux.

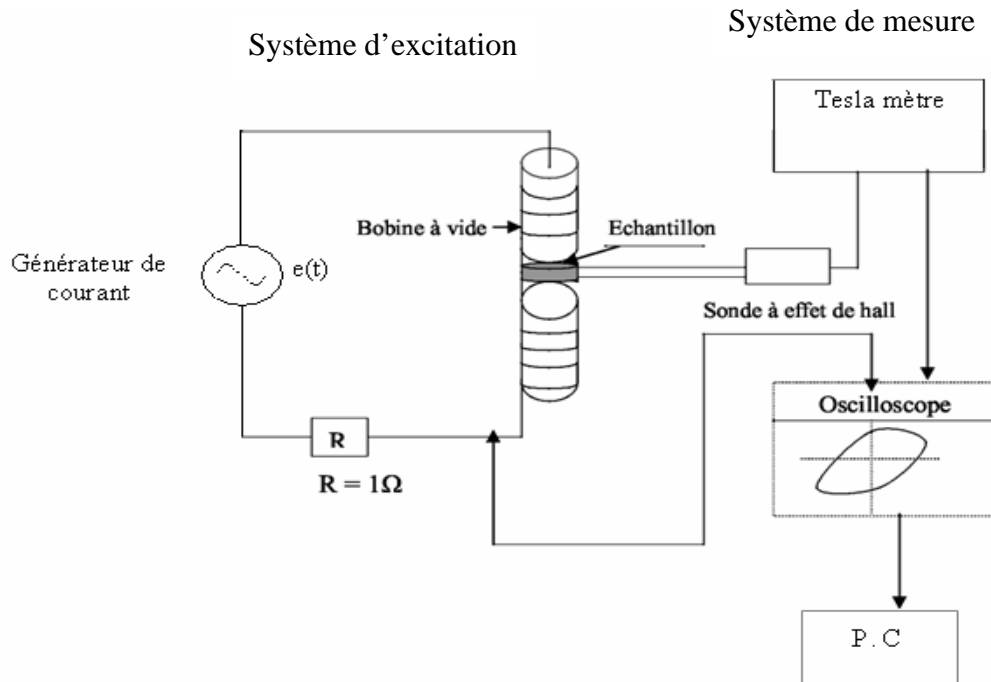


Figure 3.9 : schéma du dispositif de mesure des caractéristiques magnétiques des poudre broyées.

3.9. Contrôle par courant de Foucault

Le contrôle par courants de Foucault est une méthode de contrôle non destructif qui utilise les phénomènes de propagation d'ondes électromagnétiques. Pour les mesures des courants de Foucault, on a utilisé le montage présenté dans la figure (3.10). Au niveau de laboratoire de C.S.C, les échantillons sont déposés sur la sonde et nous avons mesuré r (résistance), L (inductance), et Z (impédance).

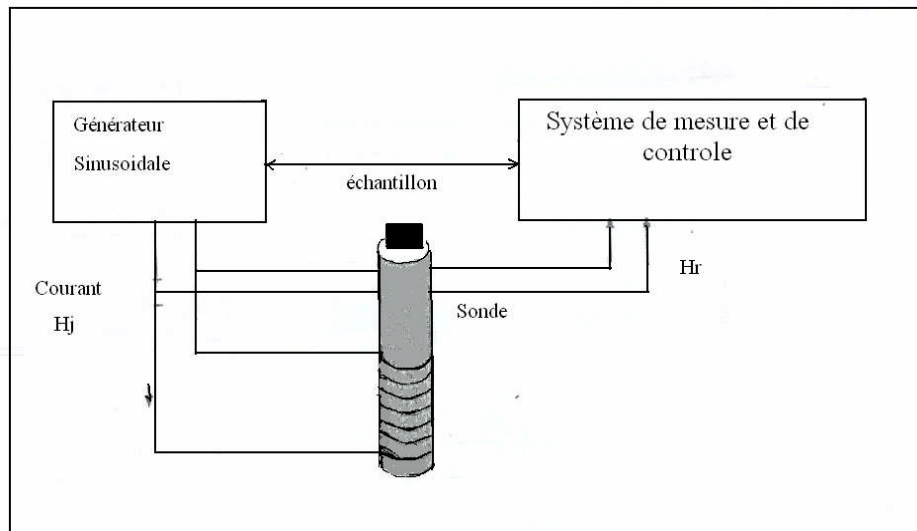


Figure 3.10 : système de courante par courants de Foucault.

Le passage d'un courant variable à travers une bobine génère un champ magnétique, la propagation de ce dernier dans une pièce conductrice électromagnétique induit des courants de Foucault, qui à leurs tour créent un champ magnétique opposé au champ d'excitation entraînant une variation de l'impédance de la bobine, la mesure de celle-ci est à la base du contrôles par courant de Foucault.

Ce procédé de contrôle permet de déterminer les caractéristiques de la pièce à contrôler (conductivité électrique, perméabilité magnétique, dimension, revêtement, ...), et de déceler certaines anomalies éventuelles dans la structure métallique.

L'appareillage expérimental que nous avons utilisé est constitué essentiellement des éléments suivants (figure 3.11) :

- Un analyseur d'impédance de marque hp fonctionnant sur une gamme de fréquence allant de 20Hz à 2KHz.
- une sonde caractérisée au niveau du laboratoire de C.S.C (constitué de 2000 spires).
- Un générateur sinusoïdal pour exciter l'échantillon à contrôle.



Figure 3.11 système de contrôle par courant de Foucault

3.9.1. Principes des courants de Foucault

Le contrôle par courants de Foucault est basé sur la création de courants électriques dans le matériau à contrôler et sur l'observation de leur comportement (figure 3.12). Les courants de Foucault sont des courants induits dans un matériau conducteur électrique par une variation temporelle du flux d'induction magnétique [66]. Ces courants créent un flux magnétique de manière à s'opposer à et réduire l'induction d'excitation.

Par application d'un champ magnétique variable situé près d'un matériau conducteur, les courants de Foucault sont créés. Ce sont des boucles fermées de courants induits circulant dans des plans perpendiculaires au flux magnétique. Ils circulent parallèlement aux spires de la bobine et au plan de la surface.

Les courants de Foucault produisent à leur tour un champ magnétique qui s'oppose au champ d'excitation. Le champ d'équilibre est affaibli (non ferromagnétique), ce qui provoque un changement d'impédance de la bobine d'excitation.

En observant l'impédance de la bobine d'excitation, les caractéristiques électriques, magnétiques et géométriques de l'échantillon peuvent être extraites par calcul. Leur intensité et leur répartition dépendent de certains paramètres tels que :

- La conductivité électrique,
- La perméabilité magnétique,

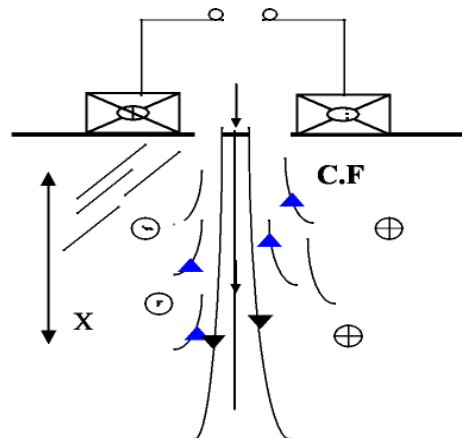


Figure 3.13 : Répartition des courants de Foucault

3.9.3. La profondeur de pénétration

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu f}}$$

f : La fréquence de contrôle (Hz);

μ : La perméabilité magnétique

ρ : La résistivité électrique en $\mu\Omega, \text{cm}$,

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

CHAPITRE 4 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons étudiés les différents mécanismes mis en jeu au cours de la formation des solutions solides, en tenant compte des diverses études mentionnées dans la littérature.

Un broyage mécanique en fonction de temps de broyage a été effectué pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$, La cinétique de formation de notre alliage et l'évolution des paramètres de maille au cours du broyage a été étudiée à l'aide de la diffraction des rayons X.

La morphologie des échantillons dans leurs états finals et celle obtenue au cours du broyage ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Finalement, nous avons fait une analyse magnétique et une analyse par courant de Foucault.

4.2 Synthèse et étude microstructurale de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$

Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des échantillons de poudre broyée à différents temps. Des photographies ont été réalisées avec des agrandissements compris entre 500 et plus de 20000.

La figure (4.1) présente une vue globale des poudres utilisées avant le broyage. (On peut tout de même noter une forme dominante sphérique. Quelques facettes sur les particules sont néanmoins observables.)

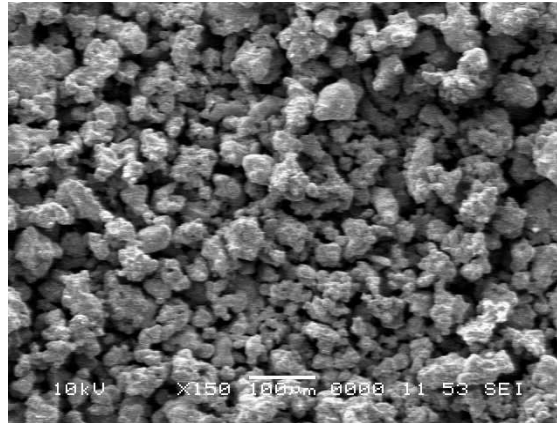


Figure 4.1: Morphologie de la poudre de Fe non broyée.

4.2.1 Le Stade Initial

Durant ce stade les particules des poudres sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes puisque le matériau est généralement doux à ce stade. Le micro forgeage entraîne un changement de la forme des particules individuelles, des clusters ou agglomérats des particules. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec une séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage voir figure (4.2).

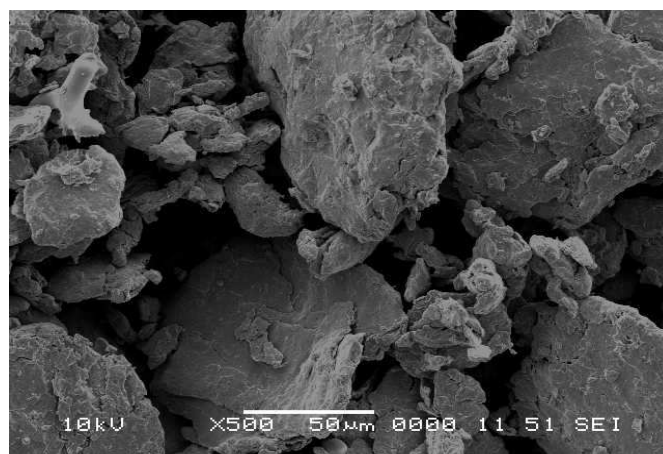


Figure 4.2 : stade initial de la mécanosynthèse (Fe pure après 4 heures de broyage).

4.2.2 Le stade intermédiaire

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade. Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. À ce stade La composition chimique de la poudre est toujours non homogène voir figure (4.3.a, 4.3.b)

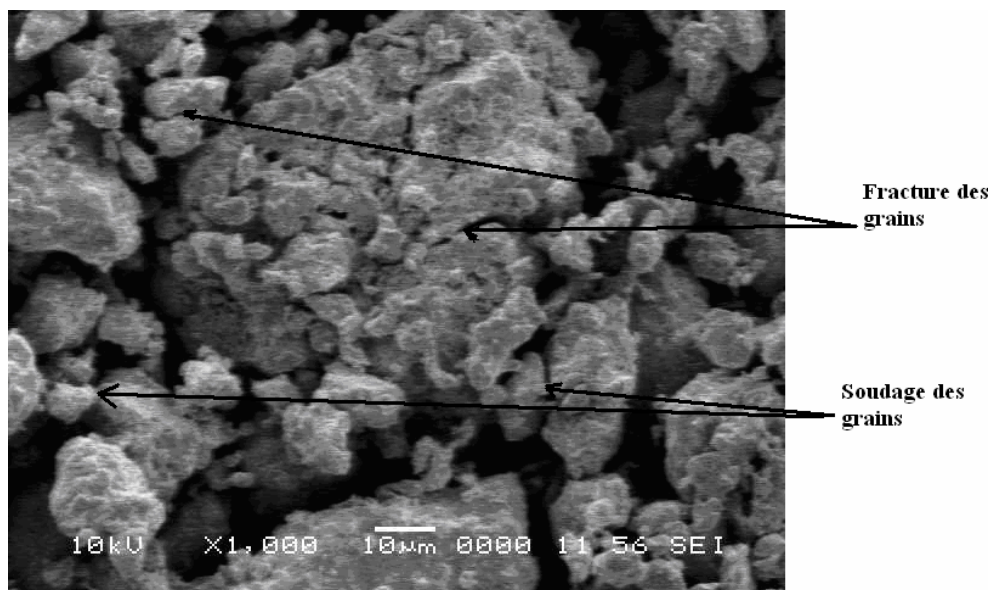


Figure 4.3.a : stade intermédiaire de la mécanosynthèse (Alliage Fe-Co après 5 heures de broyage)

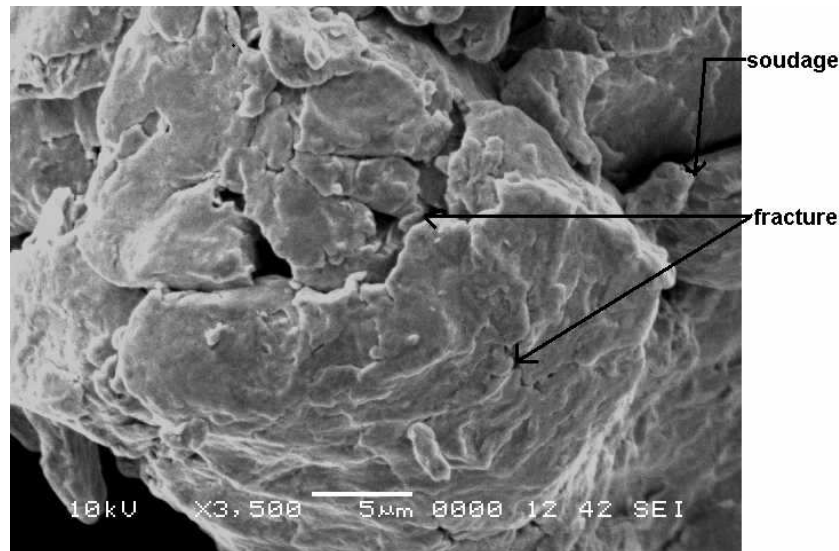


Figure 4.3.b : stade intermédiaire de la mécanosynthèse (Fe pure après 8heures de broyage)

4.2.3 Le stade final

Un affinement considérable et une diminution de la taille des grains sont évidents à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celles des stades initial et intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier à une composition identique à celle du mélange initial est dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les deux processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaison des particules de poudres sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules voir figure (4.4.a, 4.4.b).

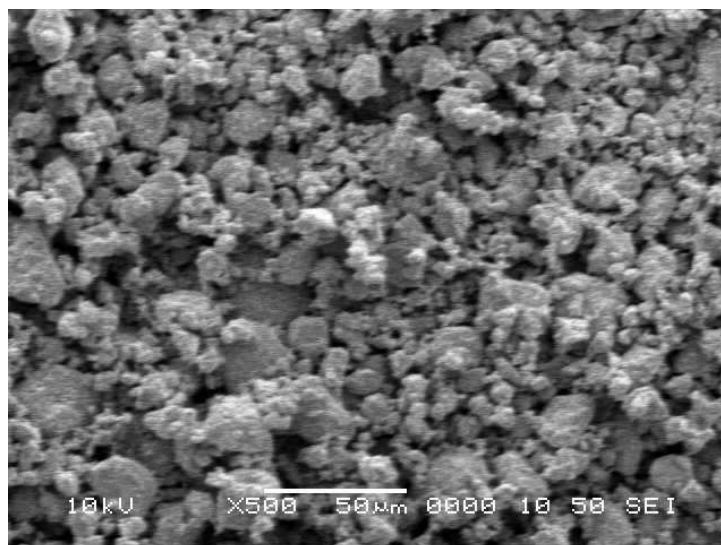


Figure 4.4.a: stade final de la mécanosynthèse (Alliage Fe-Co après 15h de broyage)

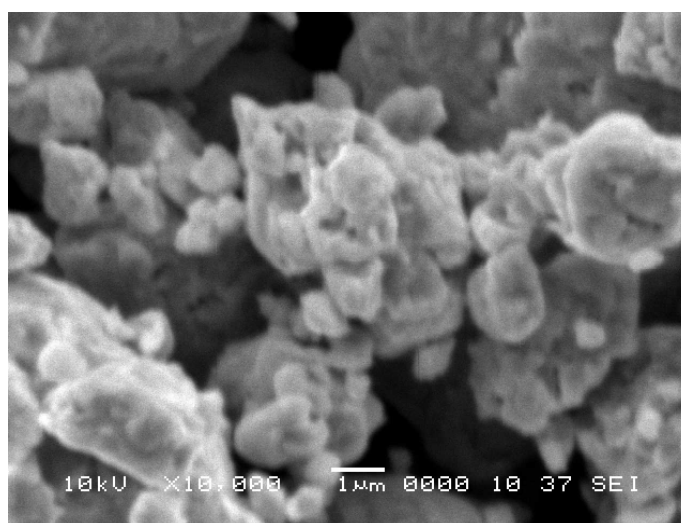


Figure 4.4.b : stade final de la mécanosynthèse (Alliage Fe-Co après 40heure de broyage)

D'après les figures ci-dessus, on remarque que la taille des grains diminue avec le temps de broyage, cette diminution est due au mécanisme fracture - soudage a cause de choc de Bille - poudre et surface de jarre - poudre.

4.3 Caractérisation des alliages Fe-Co

4.3.1 Diffraction de Rayons X

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un montage goniométrique Siemens à axe vertical avec le rayonnement K α du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm. Cette technique a été employée en vue de contrôler l'état d'avancement du processus de mécanosynthèse et d'établir les cinétiques de formation des composés en plus elle permet de calculer les paramètres de maille des solutions solides élaborées.

Les poudres prélevées sont étalées sur une graisse de type "High Vacuum Grease", ceci pour s'assurer de l'inexistence d'interférence avec le matériau analysé.

4.3.1.1 Cinétique de formation

Les figures (4.5) montre la cinétique de formation de l'alliage Fe₈₀ Co₂₀ considéré lors du co-broyage du fer et du cobalt. Nous remarquons qu'une évolution se produit au fur à mesure que le temps de broyage augmente : les pics correspondants au cobalt diminuent en intensité jusqu'au moment où ils disparaissent complètement, parallèlement les pics de fer se déplacent jusqu'à une nouvelle position d'angles de Bragg.

Ce déplacement des pics du fer est dû au phénomène d'alliage. Au fur et à mesure que les atomes de cobalt remplacent ceux du fer dans la maille du fer pur, celle ci se déforme et donne lieu aux pics de diffraction du nouveau matériau. Une fois que la solution solide est obtenue, les pics correspondant au cobalt pur ont disparu. De même, nous remarquons que les raies du diffractogramme du matériau broyé sont beaucoup plus larges que les raies de départ. Ceci est dû vraisemblablement à la présence de nombreux défauts obtenus lors du processus et à l'amorphisation. Des temps de broyage plus longs n'amènent plus de changement aux positions des pics du diffractogramme. Le temps de broyage au bout duquel la solution solide est formée est de 12 heures [67,68]. Les résultats de diffraction X peuvent montrer les résultats de MEB,

4.3.2 Evolution structurale de la poudre $Fe_{80}Co_{20}$

Les diffractogrammes de Fer pure est représenté sur la figure (4.5).

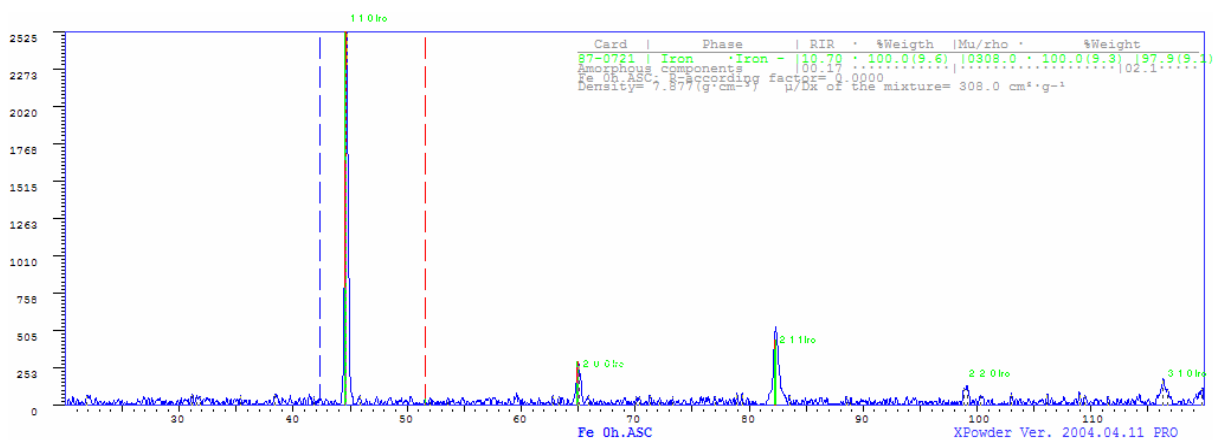


Figure 4.5.a : évolution des diffractogrammes de rayon X de Fe pure .

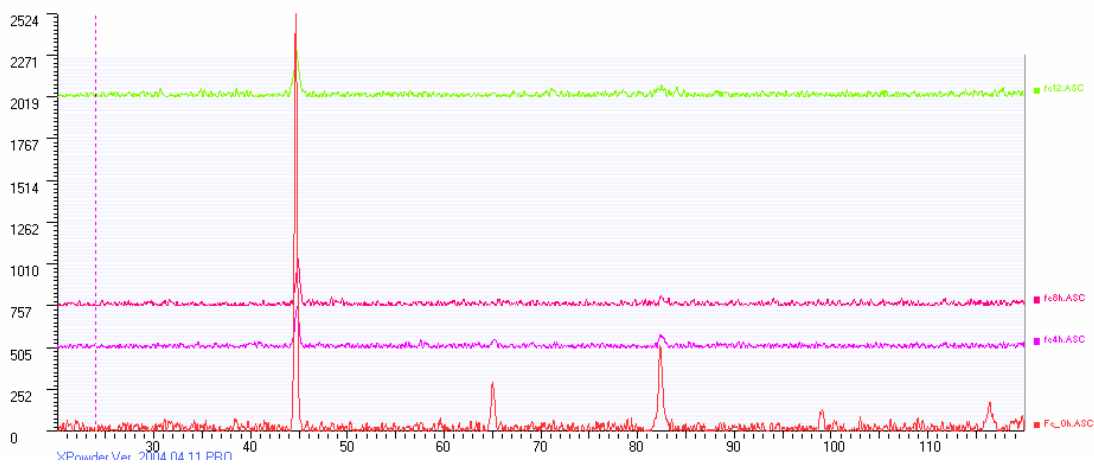


Figure 4.5.b : évolution des diffractogrammes de rayon X de Fe pure en fonction de temps de broyage.

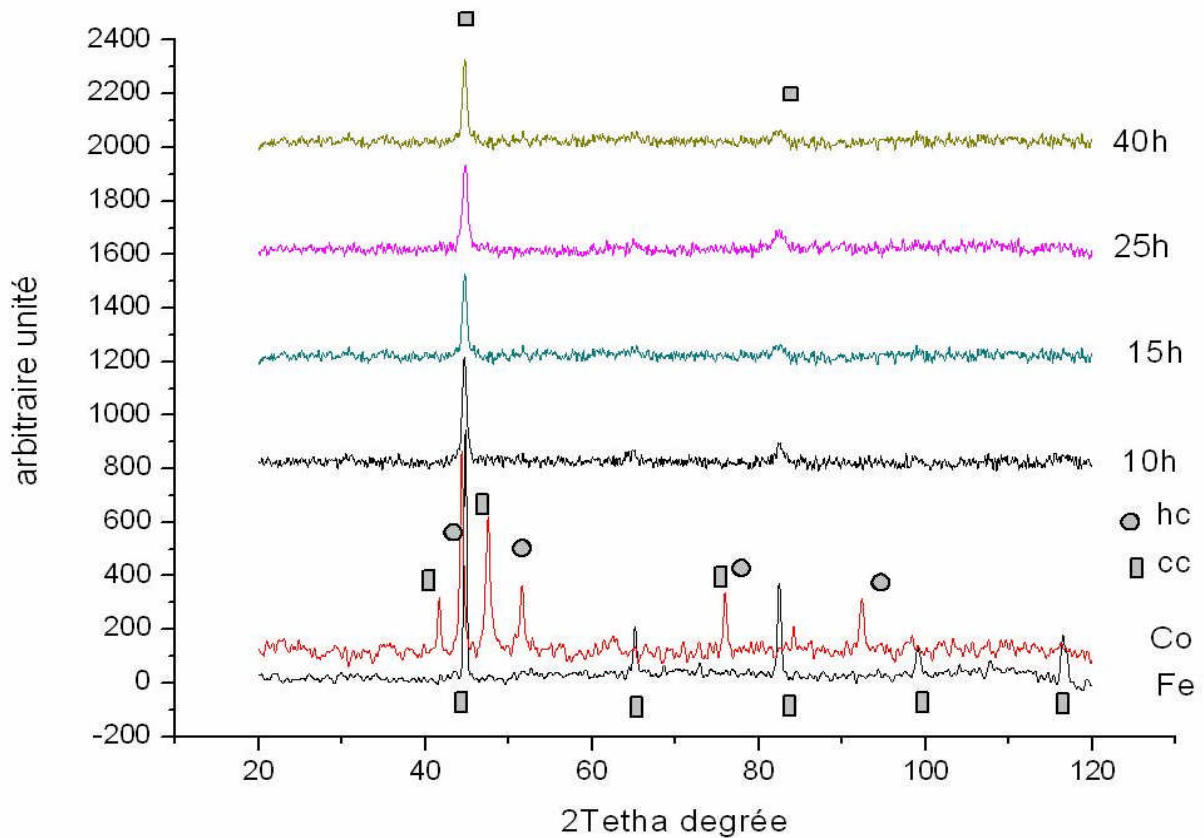


Figure 4.5.c : évolution des diffractogrammes de rayon X de l'alliage Fe-Co en Fonction de temps de broyage

4.3.2.1 : Taille des cristallites

Nous avons employé la méthode de SCHERRER [69] pour évaluer la taille moyenne des cristallites par la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Cette méthode n'est applicable que pour des cristallites de taille comprise entre 10 et 150 nm et se fait avec une grande précision. Plus la taille des cristallites est petite, plus la largeur à mi-hauteur des raies est grande. Nous

avons :
$$d = K\lambda 360 / 2\pi \cdot FWHM \cdot \cos \theta$$

Où d : taille moyenne des cristallites ;

λ : Longueur d'ondes des rayons X ;

θ : Angle de diffraction à ce même pic ;

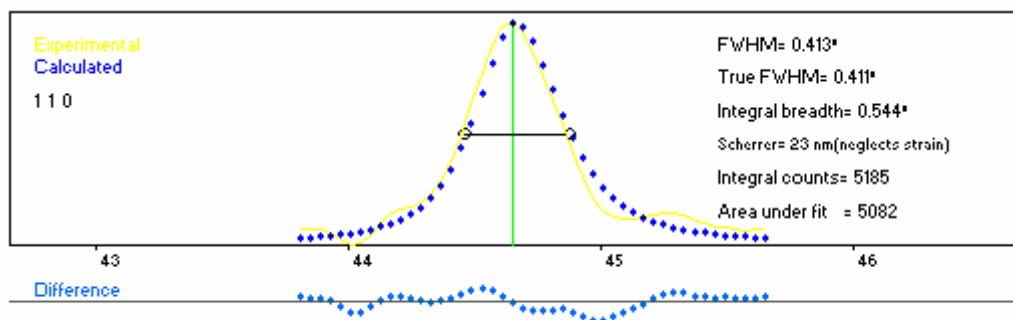
$FWHM$: Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction corrigée.

Soit B la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considérée. Cette valeur B doit être corrigée par la largeur instrumentale b aux angles considérés suivant la relation :

$$b = (B-b).B^2-b^2$$

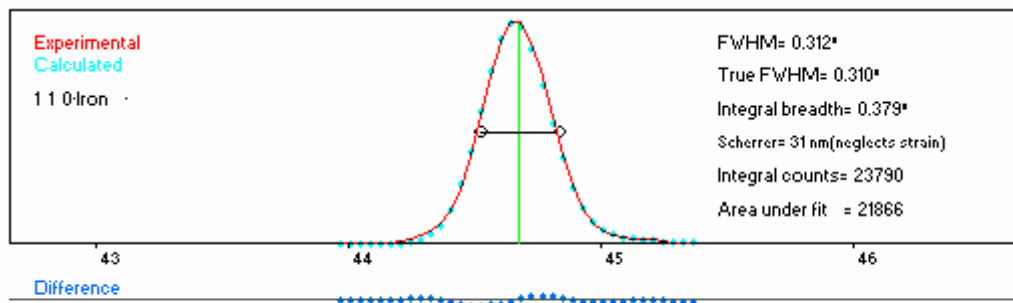
Où b : largeur à mi-hauteur instrumentale détectée avec un échantillon de quartz. Cette méthode permet un classement rapide sur la taille moyenne des cristallites mais ne permet pas d'avoir des informations sur la distribution granulométrique des particules.

On a utilisé un logiciel « X powder » pour calculer la taille de cristallite, les résultats sont représentés dans les figures 4.6 suivantes :



Poudre Fe-Co à 5 heure de broyage

Figure 4.6.a : calcul de la taille des cristallites de l'alliage Fe-Co.



poudre de Fer à 0 heure de broyage

Figure 4.6.b : calcul de la taille des cristallites de Fe pure.

Les résultats sont représentés dans les tableaux (4.1, 4.2) suivants :

Temps (heure)	FWHM (°)	Taille de grain (nm)
5	0.411	23
10	0.530	18
15	0.538	18
25	0.520	18
40	0.652	15

Tableau 4.1 : taille des cristallites de l'alliage Fe-Co.

Temps (heure)	FWHM (°)	Taille des grains (nm)
0	0.310	31
4	0.462	21
8	0.466	20
12	0.577	17

Tableau 4.2 : Calcule de la taille des cristallites de Fe pure.

Les figures 4.7 montre l'évolution de la taille des cristallites « d » en fonction de la durée de broyage. Les dimensions moyennes de la taille des cristallites diminuent de 23 nm à 15 et de 31 à 17 pour le fer pure, cette diminution de taille a cause de force exerce par le choc des billes avec la poudre (phénomène de fracture des grains).

D'après la littérature on constate que la taille moyenne des poudres obtenue par la mécanosynthèse dépend des conditions de broyage, à savoir le type de broyeur, le nombre, le diamètre et la nature des billes, le rapport massique poudres/billes, la vitesse ou l'intensité du broyage ainsi que la composition du mélange de départ.

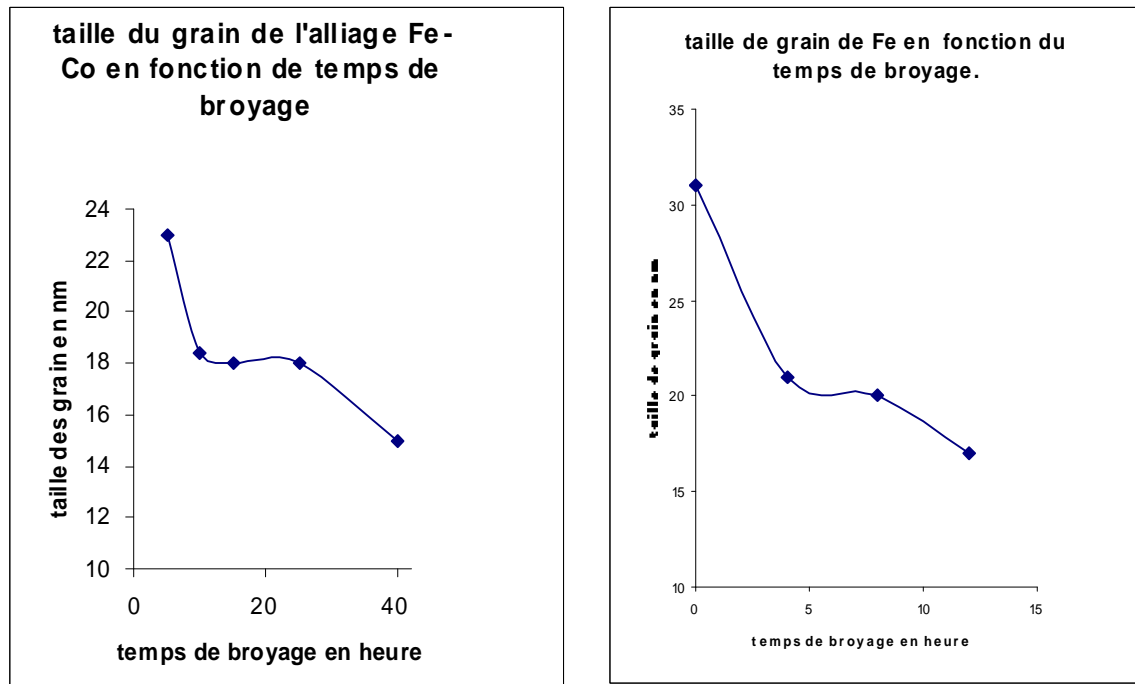


Figure 4.7 : évolution de la taille des cristallites en fonction de temp de broyage

4.3.2.2 Paramètre de maille

Le processus de broyage produit une grande compression ou dilatation de la maille, ce qui fait que les atomes sont placés en dehors de leur position d'équilibre, témoignant de la grande quantité d'énergie emmagasinée par la poudre au cours du broyage. Par conséquent, il est intéressant de calculer la variation du paramètre de maille au cours du broyage. Elle nous donne des indices sur la manière dont s'est développée la formation des alliages.

La figure 4.8 montre l'évolution du paramètre cristallin de l'alliage $Fe_{80}Co_{20}$ en fonction du temps de broyage. Nous remarquons une augmentation rapide du paramètre de maille jusqu'à 12 heures de broyage puis n'évolue plus de façon notable jusqu'à 40 heures. Ce comportement s'explique dans la première étape, par la diffusion du cobalt dans la matrice du fer et/ou aux déformations induites au cours du broyage. Le fléchissement dans la deuxième étape, s'explique par un équilibre dynamique entre les effets du broyage (défauts, distorsion du réseau cristallin, réduction de taille des cristallites, etc...) et la restauration du matériau (élimination des défauts). Il y a alors compétition entre l'obtention de défauts

résultants du broyage et la restauration due à l'élévation locale de température lors des chocs.

Le paramètre de maille « a » calculé en fonction du temps de broyage par la méthode de Nelson-killey [70-71] augmente de 0.1549 nm à 0.1551 nm pour le Fe-Co après une durée de broyage de 40 heures [72.] et de 0.1543 à 0.1546 pour le fer pure. Il est généralement admis qu'au cours de la mécanosynthèse, l'augmentation des paramètres de maille peut aboutir à la formation d'une solution solide ou à la formation d'une phase amorphe [73].

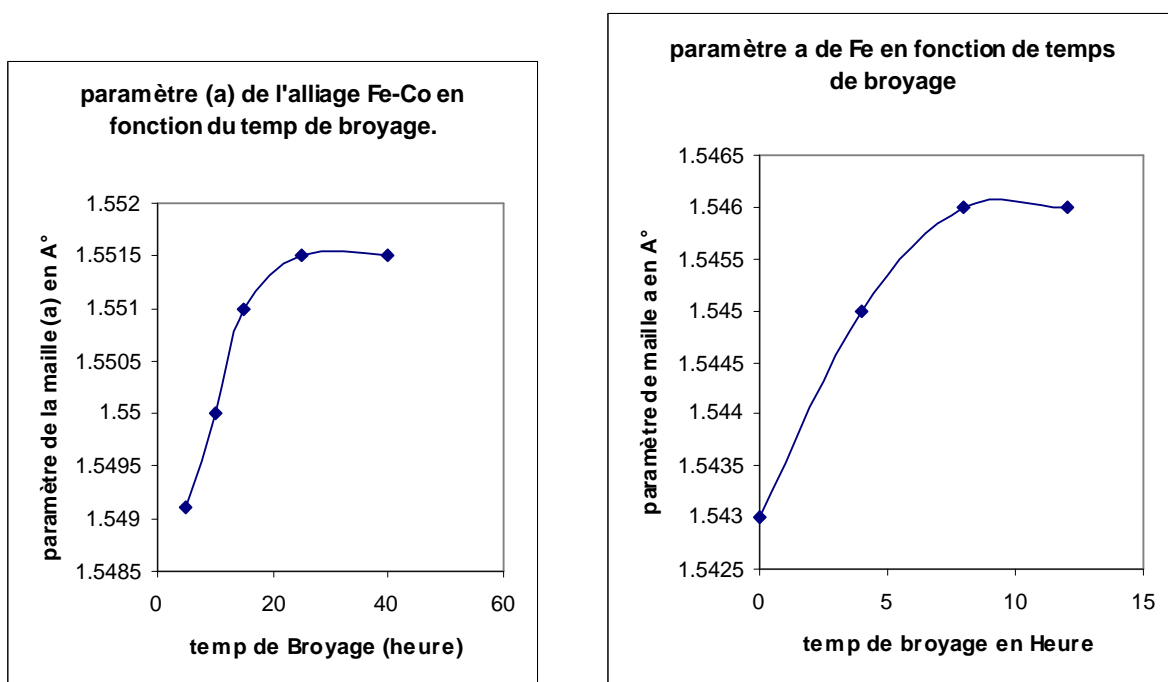


Figure 4.8 : évolution du paramètre de maille en fonction de temps de broyage

4.4 Mesure magnétique

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. On a procédé à des mesures magnétiques par cycle d'hystérésis pour déterminer les caractéristiques magnétiques de notre alliage.

Le cycle d'hystérésis peut s'expliquer par des considérations de déplacement et d'ancrage des parois de Bloch dans le cas d'un système multi-domaine.

Pour expliquer bien notre cycle d'hystérésis, on a déterminé trois grandeurs physiques importantes :

Le champ rémanent B_r , le champ coercitif H_c et le champ de saturation B_s .
On a tracé le cycle d'hystérésis de chaque échantillon, voir les figures (4.9) ci-dessous :

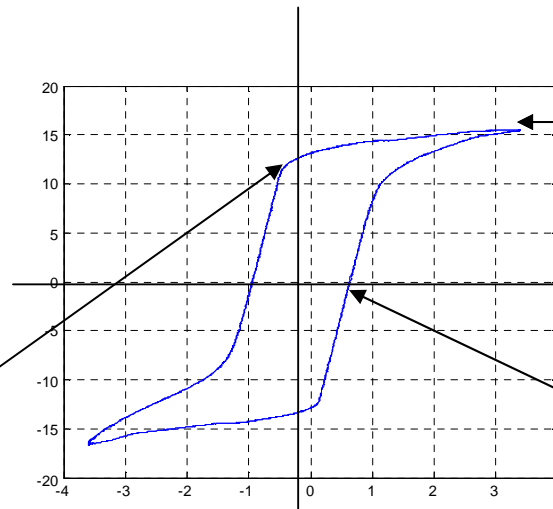


Figure 4.9.a : représentation du cycle d'hystérésis à vide

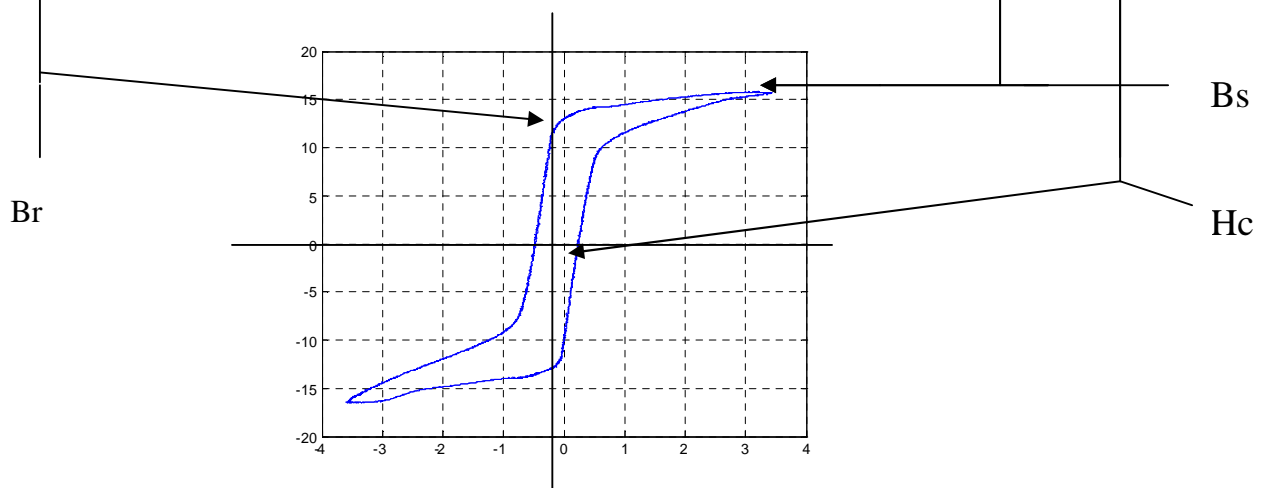


Figure 4.9.b : représentation du cycle d'hystérésis de l'échantillon de Fe-Co à 5 heures de broyage

4.4.1 Effet du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage Fe-Co Pour différentes compositions de l'alliage

Les caractéristiques d'une propriété (magnétique ou autres) dépendent de la dimension du grain [74]. On parle d'effet dimensionnel ou d'effet de confinement. L'évolution de ces caractéristiques en fonction des dimensions est assez souvent non monotone et présente un extremum. J Kova et al [75] ont étudié l'influence du temps de broyage, sur le comportement magnétique des

poudres de fer et de l'alliage fer-cobalt. Ils affirment que le champ coercitif augmente au fur et à mesure que le temps de broyage augmente.

Dans cette première étude, l'influence de la durée de broyage pour les alliages Fe-20%Co nanocristallins a été étudiée. Les figures (4.10, 4.11) montrent les courbes du champ coercitif H_c et l'induction rémanente B_r en fonction de la durée de broyage pour les alliages Fe-20%Co nanocristallins.

4.4.1.1 : Influence de temps de Broyage sur le champ coercitif H_c

Le champ coercitif représente la caractéristique métallurgique du point de vue magnétique, en effet il nous informe outre la dureté magnétique du matériau, sur la présence des défauts (joint de grain, lacune...) au sein de la structure contrôlée. Nous remarquons à partir du graphe 4.10, le temps de broyage influe sur la structure obtenue.

Le maximum est obtenu pour des temps de broyages de 20 heures, de la figure 4.7 cela correspond au palier de la dimension de taille des grains est relativement constante et donc la stabilité du matériau est imprévisible cela s'explique par le nombre des défauts (lacune, joint de grain...) qui est plus important. Les contraintes sont maximales dans ce palier et cela avant de revenir vers un état stable. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, le champ coercitif H_c diminue ; le matériau tend à devenir plus stable.

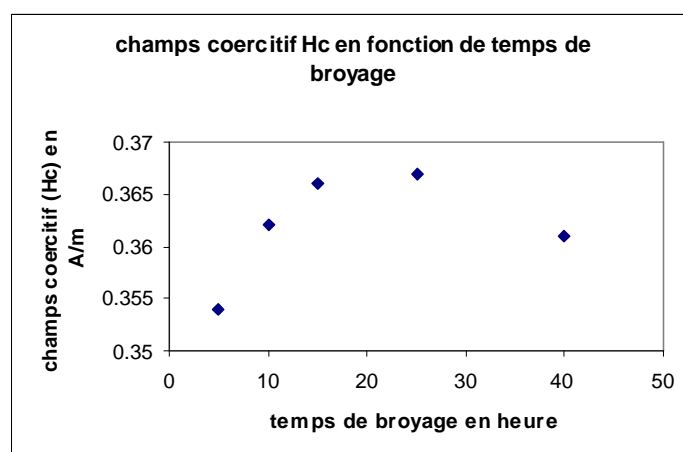


Figure 4.10 : Evolution du champ coercitif H_c en fonction du temps de broyage de l'alliage $Fe_{80}Co_{20}$.

4.4.1.2 : Influence de temps de Broyage sur le l'induction rémanente Br

L'information ramenée à partir de B_r permet de déterminer sa puissance magnétique du matériaux, cette information est importante car elle représente aussi la qualité magnétique de la puissance contrôlée.

La courbe de la figure 4.11, montre que plus le temps de broyage augmente plus le matériaux perd ses aptitudes magnétiques et donc sa polarisation devient plus difficile.

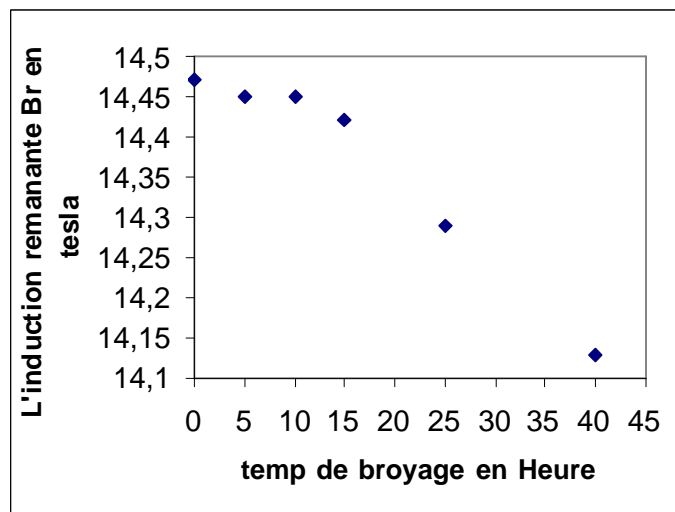


Figure 4.11 : Evolution de l'induction rémanente B_r en fonction du temps de broyage de l'alliage $Fe_{80}Co_{20}$.

4.4.1.3 Influence de temps de Broyage sur l'induction à saturation B_s

Le champ de saturation B_s , nous informe que la facilité de polarisation de matériaux contrôlée. Cette information peut être importante dans le sens où elle pourrait être reliée à la distance entre atome de Fe et Co.

La courbe de la figure 4.12 montre que pour le temps de broyage auquel plus B_s augmente, Par comparaison la figure 4.8 montre que plus temps augmente, le paramètre de maille « a » augmente et donc insertion d'atome de Co dans la maille de Fe et donc le temps de magnétisation devient plus court et le B_s augmente.

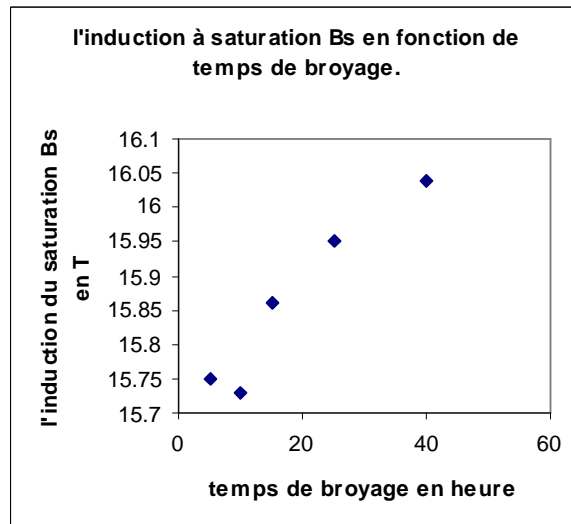


Figure 4.12 : Evolution du champ de saturation Bs en fonction du temps de broyage de l'alliage Fe₈₀ Co₂₀.

4.5 Mesure par courant de Foucault

Les analyses récentes par courant de Foucault montre qu'il ait possible de déterminer l'état microstructurale « nano structure » par analyse des impédances, inductance...

En effet on remarque par la figure 4.13 que les trajectoires des Courant de Foucault obtenue sont différentes cela correspond à une variation microstructurale différente pour chaque temps de broyage :

- 1- le Fer correspond à une $\bar{\beta}$ importante par rapport au Fe-Co.
- 2- Pour le Fe-Co, le temps de broyage influent sur les diagrammes d'impédance, nous remarquons que lorsque la fréquence augmente, un étranglement des trajectoires est obtenu

Une analyse plus approfondie montre que des mesures de l'impédance Z a été effectuées en variant la fréquence, le phénomène de peau régit cette variation.

En effet les CF ont tendance a circuler de plus en plus en surface, pour notre cas il est difficile sinon impossible de pouvoir mesurer la profondeur standart, la mesure de σ et μ est très difficile néanmoins nous savons que les CF permettent d'analyser des dimensions micrométrique (μm , nm). Pour les basses fréquence, inférieur à 1000Hz, et donc une pénétration importante. La figure 4.14.

Les figures 4.15 montre le palier pour de temps de broyage entre 15-25heures, cela explique par la dimension de la taille des grain qu'est relativement constante et donc la stabilité de matériaux est imprévisible cela s'explique par le nombre des défauts (lacune, joint des grain...) est plus important d'atome plus de contrainte.

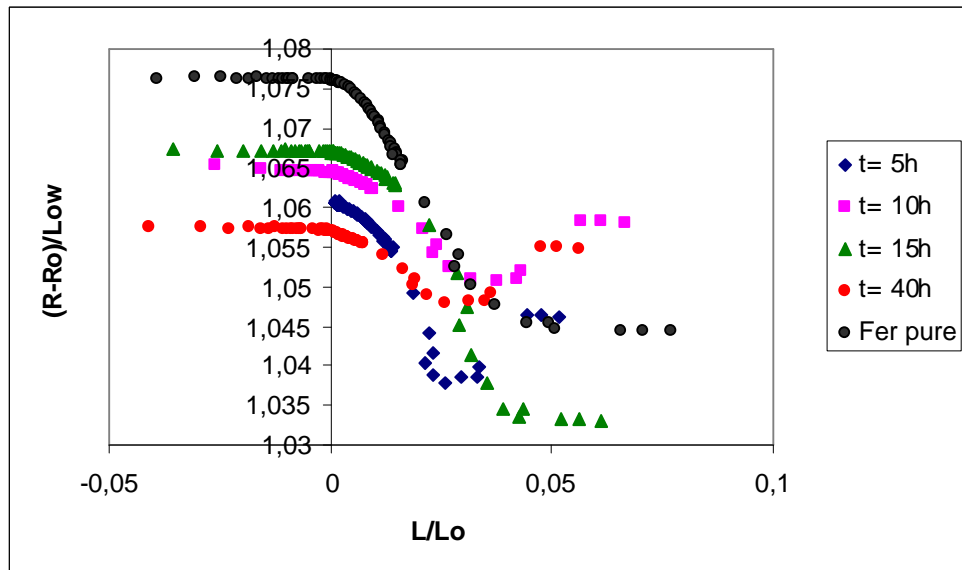


Figure 4.13 : Mesure par courant de Foucault de l'alliage Fe-20%Co pendant le broyage

4.5.1 Effet du temps de broyage sur l'impédance a différent fréquence de l'alliage Fe-Co

4.5.1.1 : Pour les fréquences inférieure à 1000Hz

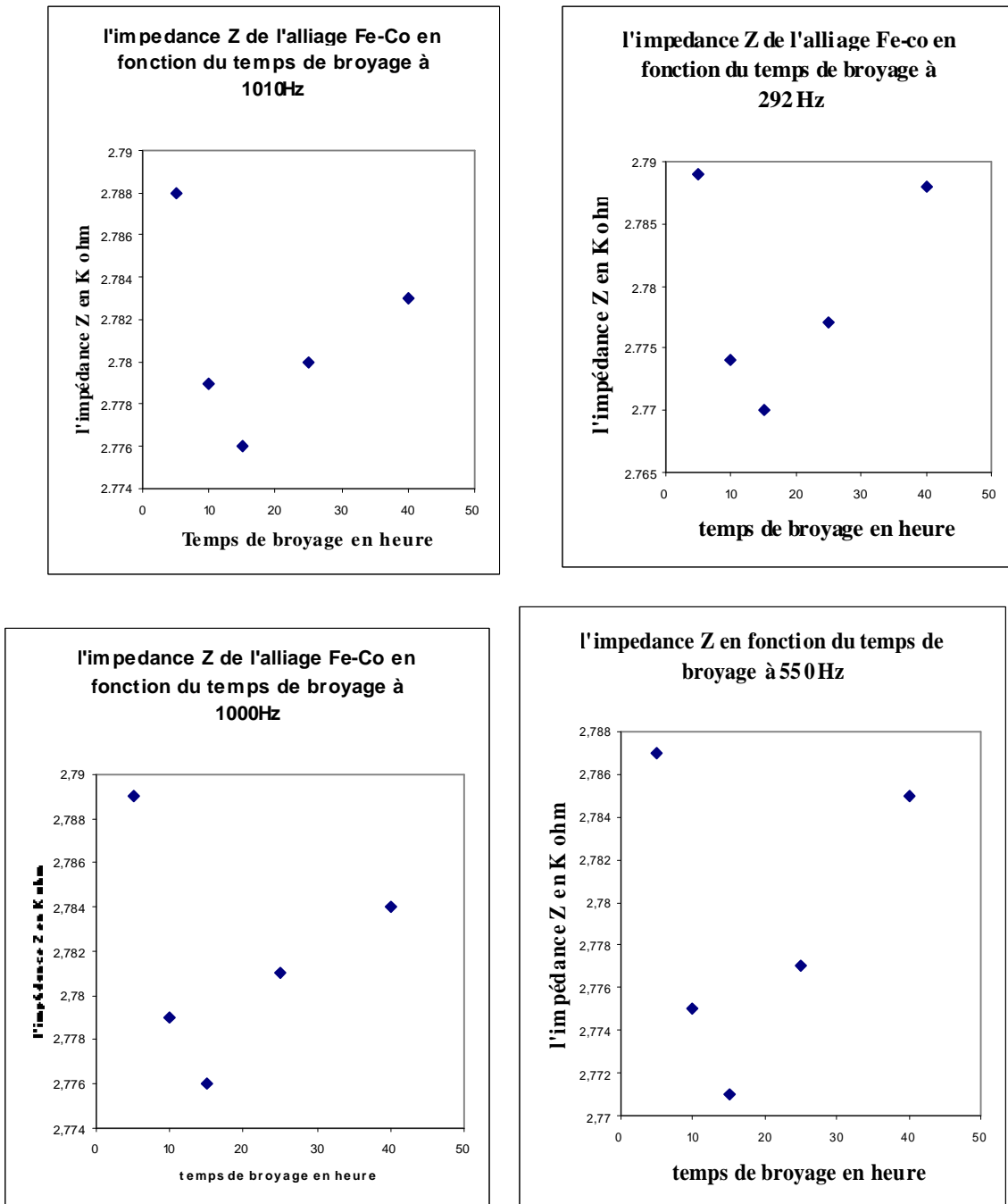


Figure 4.14 : variation du l'impédance en fonction de temps de broyage de Fe-Co .

4.5.1.2 Pour les fréquences supérieur à 1000Hz

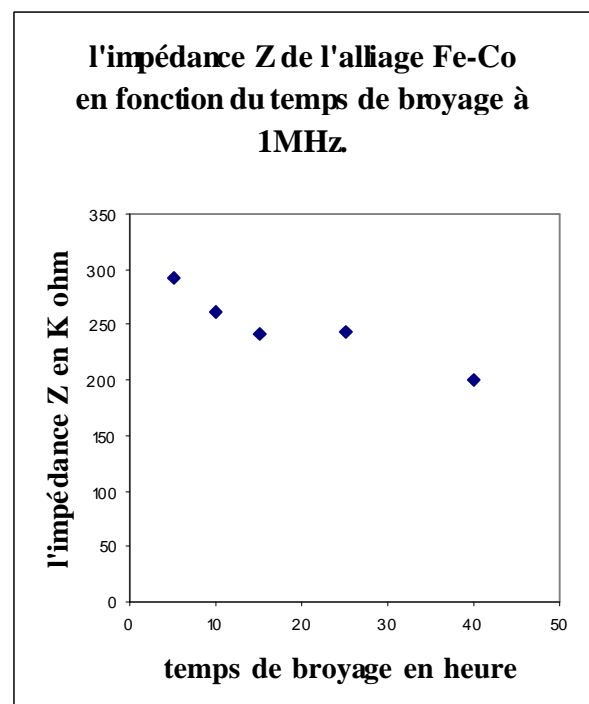
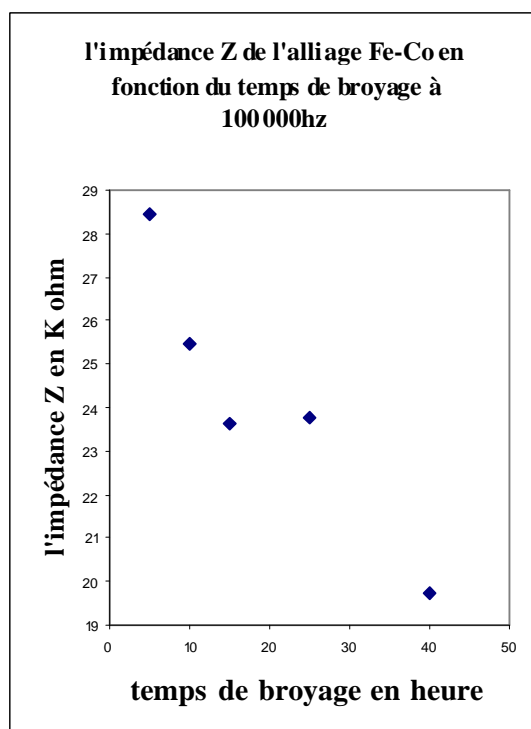
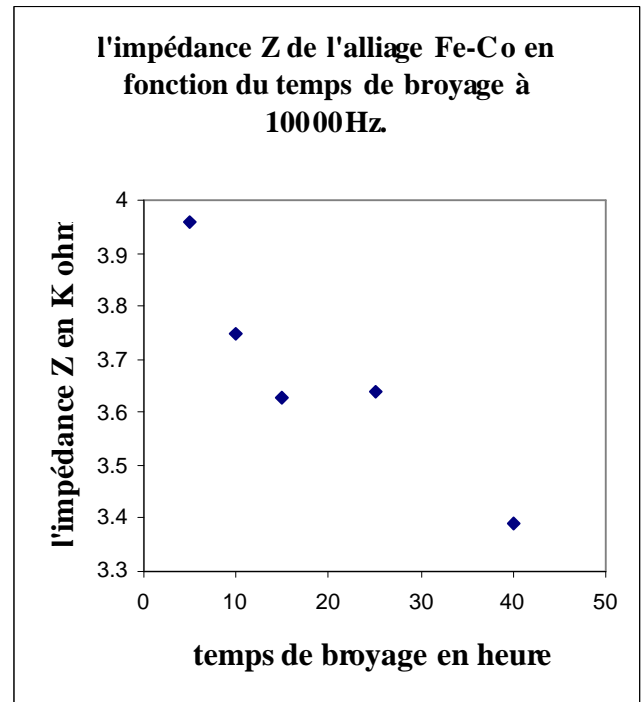
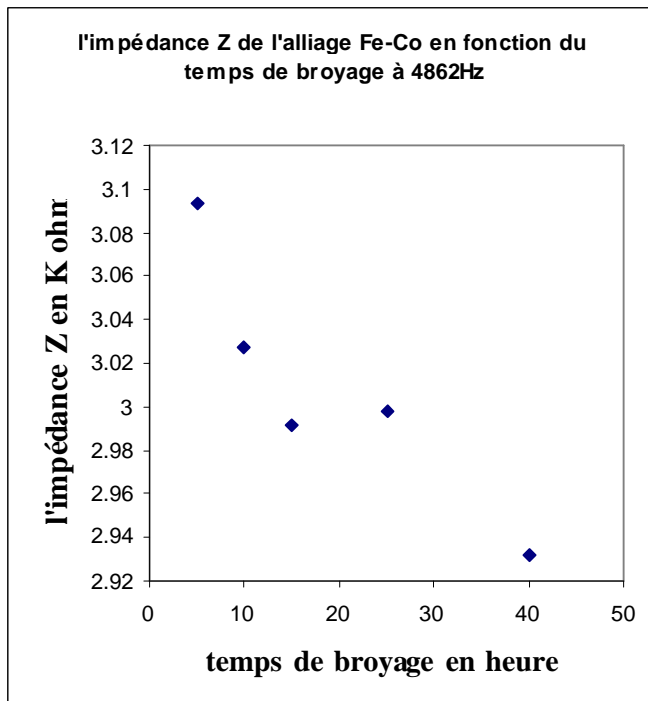


Figure4.15 : variation du l'impédance Z en fonction de temps de broyage.

CONCLUSION

L'élaboration des matériaux ferromagnétiques par mécanosynthèse est une alternative intéressante par rapport aux méthodes classiques de par son moindre coût et de part sa rapidité de mise en oeuvre. C'est une technique de broyage à haute énergie utilisée pour obtenir des poudres alliées à travers des réactions à l'état solide. Elle consiste fondamentalement en des chocs répétés qui produisent des fractures et des soudures à froid des particules de poudre capturées entre les billes de broyage. Bien que le procédé soit effectué à température ambiante, la chaleur générée localement par les collisions des billes avec les matériaux à allier peut élever la température de ceux-ci plusieurs centaines de degrés. Cette montée de la température n'est pas suffisamment grande, dans la majorité des cas, pour causer la fusion du matériau, mais doit déclencher l'interdiffusion des composants à travers des surfaces de fracture. L'effet de confinement de la taille des cristallites permet d'améliorer les propriétés magnétiques, physiques des matériaux.

Afin de vérifier ce confinement, la caractérisation de ces poudres est importante dans le sens où elle permet de tirer les informations sur les matériaux obtenus. Pour cela nous avons axé notre travail sur le contrôle non destructif.

Cet axe est important, il nous a permis de déterminer certains paramètres qui pourraient nous fournir des informations sur l'état structural des échantillons contrôlés sans les modifier. La confirmation des résultats obtenus par Contrôle Non destructif a été effectuée par des méthodes classiques à savoir le Microscope électronique (MEB) et surtout la diffraction X.

Le cycle d'hystérésis, à partir de l'analyse de H_c , B_r , et B_s , nous renseigne sur l'aspect magnétique des structures obtenues après broyage. Le Microscope électronique nous a montré l'évolution de la taille des cristallites, à partir de cette constatation, nous confirmons que H_c , B_r , B_s sont liés à cette dernière. L'extension

du temps de broyages influe sur le cycle d'hystérésis. Le phénomène de saturation est obtenu pour des temps supérieur à 40 heures.

L'originalité de ce travail apparaît dans la caractérisation par courant de Foucault, où nous obtenons des trajectoires différentes dans les diagrammes d'impédance en fonction du temps de broyage. En effet nous avons constaté que le comportement électrique et magnétique par l'analyse de l'impédance se rapproche aux conclusions obtenues par le cycle d'hystérésis

Les résultats de l'impédance à basse fréquence et haute fréquence donnent des informations complémentaires sur le même échantillon traité, Les basses fréquences nous donnent une information sur la formation de l'alliage binaire de la même manière que le cycle d'hystérésis, cela est dû au comportement magnétique des poudres. Les hautes fréquences permettent d'analyser l'aspect contraint sur le matériau.

La diminution de l'impédance correspond à une chute des contraintes avec un palier autour 15-25 heures cela est expliqué par la recristallisation du matériau. Les paramètres électriques et magnétiques circulent plus facilement par l'absence de lacune cela rend le matériaux plus stable. Cette conclusion est confirmée par les différentes analyses par diffraction X.

Le broyage des poudres a permis de mettre en évidence, les différentes étapes du mécanisme de formation des alliages Fe-Co. Premièrement, une substitution de cobalt dans la maille du fer. Dans une deuxième étape, la structure s'affine par un phénomène de fractures et soudures alors que la diffusion des éléments est favorisée Jusqu'à obtention des alliages. La répartition des inclusions de cobalt est homogène.

En perspectives, nous espérons développer la mécanosynthèse du système Fe-Co en jouant sur le temps du broyage, et en faisant varier ses conditions (la vitesse et le rapport massique bille/poudre, la composition de l'alliages, ...) et approfondir l'étude concernant l'aspect contrainte dans la formation de la structure.

On espérons aussi d'autres techniques pour mieux comprendre le mécanisme de formation de l'alliages Fe-Co telle que le MET (Microscopie Electronique a Transmission), appareil de cycle d'hystérésis a haute performance, étude par Mössbauer.

APPENDICE

LISTE DES SYMBOLES ET DES A BRE VIA TIONS

σ :	Contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau
σ_0 :	Contrainte initiale ;
K:	Constantes dépendant du matériau
d:	Taille moyenne des grains
Ω :	Vitesse du plateau et des jarres [tr/min]
TT:	Traitement thermique.
CC:	Cubique centrée
CFC:	Cubique a face centrée
hc:	Hexagonal compacte
D.R.X:	Diffraction des rayons X
M.E.B:	Microscope électronique à balayage
Vg:	fraction volumique d'atom.
CVD:	chemical vapor deposition.
a:	Paramètre de la maille [nm]
c:	Paramètre de la maille [nm]
M.A:	Mécanosynthèse, Mechanical alloying
M:	L'aimantation magnétique
H:	Le champ d'excitation magnétique
χ :	La susceptibilité magnétique
B:	L'induction magnétique
μ_0 :	La perméabilité à vide
μ_r :	La perméabilité relative
N:	Nombre d'atome
I :	L'intensité des courants de Foucault
δ :	Le profondeur de pénétration standard
j_0 :	Densité du courant de surface
j_x :	Densité du courant a profondeur x
ω :	La pulsation
β :	Le Déphasage des courants de Foucault
Z:	L'impédance
R:	La partie active de l'impédance
L:	La partie réactive de l'impédance
B_r :	L'induction rémanente
H_s :	Le champ coercitif
B_s :	L'induction à coude de saturation
ρ :	La résistivité
H_m :	Fini valeur du champ correspondant au maximum du pic;

A_m :	Amplitude du pic
FWHM :	Largeur à mi-hauteur
λ_s :	Coefficient de magnétostriction à saturation
H_σ :	Le champ fictif
λ_x :	La longueur d'onde des rayons X
d_{hkl} :	La distance interréticulaire d'une famille de plan (Mcl)
θ :	L'angle d'incidence
d_0 :	La distance interréticulaire
$\Delta 2\theta$:	La variation de position du pic
$\Delta 2\theta_0$:	La variation de position du pic de référence
ε_x :	La déformation de la maille
A_x :	L'allongement rémanent
B:	Flux du champ magnétique [T]
B_r :	Induction rémanente [T]
E:	Champ électrique [V /m]
H_r :	Champ magnétique [A/m]
H_c :	Champ coercitif [A/m]
H_d :	Champ démagnétisant [A /m]
M_r :	Aimantation rémanente [T]
M_s :	Moment de saturation [T]
R.P.B :	Rapport masse billes sur masses poudres
T_c :	Température de Curie [° K]
Z :	Impédance [\square]
f :	Fréquence [hz]
i :	Courant [A]
v :	Tension [V]
ε :	Permittivité du milieu [F /m]
ε_r :	Permittivité relative [F/ m]
β :	Constante de phase [rd/m]
φ :	Phase [r d]
λ_0 :	Longueur d'onde dans l'air [m]
μ_0 :	Perméabilité magnétique du vide
μ :	Perméabilité [c /m]
μ_r :	Perméabilité relative [c/m]
ω :	Pulsation [Hz]

REFERENCES

1. Siegel R.W. (1994), Encyl. Appl. Phys., 11, Trigg G.L. (ed.), 173
2. R W Siegel, Nanostructured. Materials, **3**, 1 (1993)
3. Mandich M.L., Reents W.D. (1990), « Atomic and Molecular Clusters », ed. Bernstein E.D. (Amsterdam Elsevier), p 69
4. Chang L.L., Giessen B.C. ed. (1985), « Synthetic Modulated Structures » (Orlando,FL: Academic)
5. D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D.Orazio, L. Spinu, M.
6. S. Morup, F. Bodker, P. V. Hendriksen and S. Linderoth, Phys. Rev. B **52**, 287 (1995).
7. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **32**, 223 (1989)
8. S. J. Campbell and H. Gleiter, Mössbauer Spectrometry Applied to Magnetism and Materials Science, Vol **1**, 241-303. Ed G. Long Année
9. E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandres et D. Haskel, Phys. Rev. Lett.,**75**, 3874 (1995)
10. H. J. Flecht, Nanostructured. Materials, **6**, 33 (1995)
11. Joydeep Dutta Heinrich, école polytechnique 2003, <http://poly.rama.epfl.ch/art/P106.bienvenue.html>.
12. Discours du 29 décembre, devant l'american chemical society 1959.
13. Marc Depuis, serie augo, "nanomatériaux" paris 2001
14. E, gaffet and L.yousfi, "crystal to no-equilibrium phase transition induced by all milling", Mat.Sci.For.88-90(1992), 51-58.
15. Galerne "matériaux nano structuré " université Blaise pascal Chambon (8-13) Septembre 2002.
16. Abdellaoui.M, thèse de doctorat Paris VI 1994.

17. Nanomatériaux un potentiel énorme pour les produit industriels, revue du salon international dans microtechnique N°103 Octobre 2005.
18. Marc Depuis, serie augo, « nanomatériaux » paris 2001
19. Baviera,P, Harel.S, Garem.H et Grosbras.M, laboratoire de Métallurgie Physique UMR6630(1999).
20. S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Mater. Sci Eng. R 45 (2004) 1-88
21. C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol. 40 (1995) 41-64
22. H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Progress Mater. Sci. Vol. 33 (1989) 223-315
23. K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallizationstructure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-221
24. Begin Colin.S, Wolf.F, G.Legoer, physique VI, France (1997), 473-482.
25. E, Gaffet, Andieu Kohter; “activation mécanique et mécanosynthèse développement D’un broyeur planétaire”, matériaux 2002.
26. Ch.Djebara, thèse de magister, université de Annaba 2002.
27. Friedman.H, Chrzon.D.C, physical review lett, volume 81 N°13(2001)
28. Bruning R. and Samwer K., “The Mixing of Iron and Cobalt During Mechanical Alloying”, Journal of Applied Physics, V. 72, n° 7, (1992), pp 2978-2983.
29. Mechakou K. et Mahdi Amel, “ Etude de Nanocomposites Fe-Co, Elaboration Et Etude Magnétique”, Thèse d’Ingéniorat en Aéronautique,Chapitre 1 ,(2005), pp 12-14
30. C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying ofintermetallics Intermetallics 4 (1996) 339-355
31. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184
32. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, 2004

33. E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol.X, 2004, p. 1-39
34. Z. Sparchez, I. Chicinas, Proc. World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004, 17-21 oct. 2004, Vienna, Austria, vol. 1, 213-218
35. Z. Sparchez, I. Chicinas, Proceedings of European Congress on Powder Metallurgy, EuroPM2005, 2-5 Oct. 2005, Prague, vol. 2, 99-104
36. Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon, Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, J. All. Comp. 346 (2002) 276-281
37. Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, F. Abe, Gas contamination to Milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength, Mater. Transactions, Vol. 46, No. 3 (2005) 681-686
38. E. Gaffet, Planetary ball – milling: an experimental parameter phase diagram, Mater Sci Eng. A 132 (1991) 181-193
39. Xong Goo Yoo, Seang Cho Yu, Won Taekim, materials science and engineering, A304- 306(2001), 928-931.
40. <http://archiv.fritsch.de/> (consulté le 03.12.2007).
41. Fritsch (2002), [http:// www.fritsch.com](http://www.fritsch.com).
42. <http://www.retsch.com/fr/produits/broyer/broyeurs-a-billes/mm-200/> (consulté le 14.11.2007)
43. EL - Eskandarany M.S, “ Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials”, Noyes Publications, N.Y. U.S.A, V. 1, (2001).
44. Zhu J. and Mujahid M., “Development of Nanocrystalline Fe-Co alloys using Mechanical Alloying”, Materials Science and Technology, V. 21, n°8, (2005), pp.925-933.
45. Bégin-Colin S., LeCaër G. and Girot T., “ Les Nanomatériaux : Une caractérisation Difficile”, Journal of Physics, V. 12, (2002), pp 441-453.
46. Hamzaoui R., Elkedim O., Fenineche N and Gaffet E., “ Elaboration et Influence de la Durée du Broyage sur les Propriétés Magnétiques des alliages Fe-Co”, Euromat V.1, (2001), pp 349-352.

47. Pekala M., Oleszak D., Jartych E. and Zurawicz J.K, " Structural and Magnetic Study of Mechanical Alloyed Fe-Ni", *Nanostructured Materials*, V. 11, n° 6, (1999), p. 789-796.
48. Jartych E., Zurawicz J.K, Oleszak D. and Pekala M., " Magnetic properties and Structures of nanocrystalline Fe-Al and Fe-Ni alloys", *Nanostructured Materials*, V.12, N°5, (1999), pp 927-930.
49. Elkalkouli R., Grosbras M. and Dinhut J.F, "Mechanical and Magnetic Properties Of Nanocrystalline FeCo Alloys Produced by Mechanical Alloying", *Nanostructured Materials*, V. 5, n° 6, (1995), pp 733-743.
50. Do Kim. Y., Jin Youl C., Jongryoul K. and Hyeongtag J., "Formation of Nanocrystalline Fe-Co Powders Produced by Mechanical Alloying", *Materials Science And Engineering*, V. A291, (2000), pp 17-21.
51. Cullity B.D, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, 2nd edition, (1978), pp 356- 360.
52. D.N. Lambeth, E.M.T. Velu, G.H. Bellesis, L.L. Lee, D.E. Caughin, *J. Appl. Phys.* 79, 4496, **1996**.
53. Guinier.A, R.jullien la matière à l'état solide, Hachett, Paris(1987).
54. Fenineche.N, these de doctorat, Belfort France(1990).
55. Kittel.C, Introduction à l'état solide, Paris(1972).
56. Abdellaoui.M, these doctorat paris 1994.
57. Lopez.J.M, these de doctorat ingenieur Toulouse, France(1986)
58. Couderchou.G, technique de l'ingenieur MAGNII, M350, 1-24(1995).
59. Degauque.J, Technique de l'ingenieur MAGII, M340, 1-9 (1995).
60. Degauque.J, journal de physique IV, Colloque C3 Sup de physique III vol 2 1-13(1992).
61. Degauque.J, Mémoires et étude scientifiques Rev de Metlll 1,5-23, (1985).
62. Astie.B, J.Degeuque, J.L.Portesll et R.Vergne, IEEE.Trans.Magn, MAG-17 6.5929 (1981).
63. Carter G.C, Bennett L.H and Kahan D.J, "Metallic Shifts in NMR", Pergamon Press,V. 2, (1989), pp 965-967.

64. Hultgren R., Desai P.D, Hawkins D.T, Gleiser M. and Kelley K.K, "The Thermodynamic Properties of Binary Alloys", American Society for Metals, V.6 (1971), pp 656-662.
65. Gerasimov K.B, Gusev A.A, Ivanov E.Y and Boldyrev V.V, "The Mechanism of new Phase formation during Mechanical Alloying", International Journal Mechanochemistry and Mechanical Alloying, V° 1, n° 4, (1994), pp 45-53.
66. Haringa J.L, Cook B.A and Beaudry B.J, "Effects of Vial Shape on the Rate of Mechanical Alloying in Si₈₀Ge₂₀, Journal of Materials Science, V. 27, n° 3, (1992), pp 801-804.
67. Sorescu M. and Grabias A., "Structural and Magnetic Properties of Fe₅₀Co₅₀ System", Intermetallics, V. 10, n° 4, (2002), pp 317-321.
68. Bergheul S., Taffat A. and Azzaz M., "Ball-Milling of Fe-Co Compound", EUROMAT 2005 - FEMS (Prague), 5-8 September 2005, pp 74-75.
69. Arago 27, "Nanomatériaux", OFATA (Paris), (2002), pp 149-158.
70. Hall W.H., "X-ray line broadening in metals", Physics society (London), V. 62, (1949), pp 741-743.
71. Eberhart J.P, "Analyse Structurale et Chimique des Matériaux", Dunod, 1^{er} édition, pp 191-253.
72. Bergheul S., Taffat A. and Azzaz M., "Formation and Magnetic Properties of nanocrystalline Fe₆₀Co₄₀ Alloys Produced by Mechanical Alloying", Journal of Materials Engineering and Performance, 2006.
73. Pochet P., Bellon P., Chaffron L., Martin. G., "Order-disorder transition under Application to ball milling", Materials Research Society Symposium, V. 400, (1996), Pp 13-18.
74. Degauque J, Journal de Physique IV, Colloque C3, supplément au journal de Physique III, V.2, (1992), pp 1-13.
75. Kova J., Petrovi P., Fechova E., Füzér J. and Kollar P., " Magnetic Properties of the FINEMET Type Powder Prepared by Long Time Milling", Physica Status Solidi (a), V. 189, n° 3, (2002), pp 859-863.