

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Aéronautique

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Aéronautique

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE FER ELABORATION ET CARACTERISATION

Par

BERGHEUL Said

Devant le jury composé de :

S. BOUKRAA	Professeur, U. de Blida	Président
M. HADJI	Professeur, U. de Blida	Examineur
S. LEBAILI	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Examineur
D. BRADAI	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Invité
S. SALHI	Professeur, E.N.P, Alger	Examineur
T. SAHRAOUI	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur
M. AZZAZ	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Rapporteur

Blida, 2006

RESUME

Depuis le début des années 90, les recherches sur les nanomatériaux ont connu un essor considérable. Les nanomatériaux présentent le plus souvent des comportements originaux et des propriétés qui diffèrent considérablement de celles des matériaux massifs de même composition chimique.

De nombreuses méthodes d'élaboration des nanomatériaux, se sont développées, parmi celles-ci la mécanosynthèse ou le broyage mécanique.

La mécanosynthèse, découverte à la fin des années 80, s'est révélé être une technique intéressante pour provoquer une variété de réactions à l'état solide telles que : l'amorphisation, les transformations allotropiques, la formation de solutions solides, les réactions chimiques et les synthèses d'alliages.

L'intérêt porté au système Fe-Co 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.

Ce travail a été réalisé en deux étapes: d'abord, l'élaboration des alliages Fe_xCo_{100-x} , par broyage à haute énergie d'un mélange de poudres de fer et de cobalt ; puis, étude des propriétés structurales, magnétiques et électromagnétiques.

L'étude par diffraction de rayons X met en évidence la formation de l'alliage Fe-Co après seulement 12 heures de broyage et une taille moyenne des cristallites de 13 nm après 54 heures de broyage. Le traitement des courbes d'aimantation des alliages Fe-Co obtenus, montrent des propriétés magnétiques originales : comportement superparamagnétique, et surtout une aimantation à saturation et une coercitivité importante. Enfin, l'étude des hyperfréquences a montré que nos alliages à haute fréquence devenaient absorbants des ondes électromagnétiques, caractéristique importante dans le domaine des radars et des avions militaires.

Mots clés : Mécanosynthèse, Broyage Haute Energie, Microscope Electronique à Balayage, Diffraction de Rayons X, Mesures Magnétiques, Mesures d'hyperfréquences.

ABSTRACT

Since the beginning the nineties, research on the nanocrystalline materials has shown a considerable development. Nanocrystalline materials often have behaviors and characteristics that differ considerably from those of original materials of a similar chemical composition.

Numerous methods to elaborate nanocrystalline materials have developed, among which the mechanical alloying technique.

This method which was discovered in the late eighties, proved to be an interesting technique to cause a variety of reactions to the solid state structure like: amorphous transformations, allotropic transformations, the formation of solid solutions, the chemical reactions and the synthesis of alloys.

The importance of Fe-Co systems is due to the fact that the latter constitutes the basics of permanent magnets and are used in different applications.

This work has been realized in two steps. First, the elaboration of alloys $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ and then a study of the structural, magnetic and electromagnetic characteristics of these alloys.

FeCo systems obtained by mechanical alloying are obviously nanocrystallised solid solutions as made evident by X-ray diffraction patterns. After 12 hours milling, the solid solution has been largely formed.

The size of crystals vary according to the duration of milling, the average size of crystals can reach 13 nm after 54 hours of milling.

Analysis of the magnetization graphs of the FeCo alloys obtained, shows very specific magnetic characteristics: superparamagnetic behaviour, saturation magnetization and an important coercivity.

On the other hand, the analysis of the ultra high frequency spectrum shows that our alloys at high frequency become absorbing of electromagnetic waves, which is an important feature for numerous applications in the fields of radars and military aircrafts.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (L.S.G.M) à l'université Houari Boumediene d'Alger.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur le Professeur M. Azzaz qui m'a accueillie et qui a dirigé l'exécution de cette étude. Je suis particulièrement sensible à l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée.

C'est un grand honneur que me fait Monsieur le Professeur S. Boukraa, de l'université Saad Dahleb de Blida, pour avoir accepté d'être président du jury et rapporteur de ce mémoire. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour le sujet.

Mes remerciements vont également à Messieurs les Professeurs S. LEBAILI et D. BRADAI, de l'université Houari Boumediene d'Alger, qui ont accepté de consacrer de leur temps à l'examen de ce travail et à la rédaction des rapports de thèse.

Que Monsieur le Professeur S. SALHI, de l'école Nationale Polytechnique d'Alger, trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir été mon enseignant durant ma graduation, et pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur M. Hadji de l'université Saad Dahlab de Blida, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je tiens aussi à exprimer ma sincère admiration pour ses qualités humaines et ses compétences scientifiques.

J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur le Docteur T. Sahraoui, Vice-Doyen chargé de la post-graduation de la faculté des sciences de l'ingénieur pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

Ce travail doit beaucoup à la collaboration entreprise avec le Centre de Soudage de Cheraga en particulier avec Messieurs M. Zergoug et A. Haddad, qui a permis de réaliser des mesures de magnétisme.

Je tiens à remercier le Docteur K. Taibi, de l'université Houari Boumediene pour toutes les innombrables micrographies qu'il a réalisées pour moi et surtout pour la sympathie qu'il m'a toujours témoignée, Mademoiselle F. Othmane, du Département d'Aéronautique de l'Université de Blida pour sa gentillesse et son assistance dans les analyses d'hyperfréquences.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur M. Driouch, enseignant au Département d'Aéronautique de l'Université Saad Dahlab de Blida, pour la précieuse aide qu'il m'a apporté dans la rédaction de ce mémoire.

Mes remerciements vont enfin au personnel du département d'aéronautique qui sans son aide et sympathie, ce travail n'aurait pas été possible.

TABLES DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	7
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	10
INTRODUCTION	13
1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1 Nanotechnologie	15
1.2 Nanocomposites	17
1.3 Leviers	18
1.4 Différentes classes de nanomatériaux	18
1.5 Propriétés	19
1.6 Méthodes d'élaboration	21
1.7 Principe et emploi de la mécanosynthèse	24
1.8 Paramètre de broyage	27
1.9 Différents systèmes explorés	32
1.10 Principe de broyage	33
1.11 Changement de structure	35
1.12 Caractéristiques générales des poudres Fe-Co	36
1.13 Mécanosynthèse des alliages Fe-Co	38
2. ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES Fe-Co	
2.1 Introductions	50
2.2 Conditions d'élaboration des alliages Fe-Co	50
2.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage	57
2.4 Morphologie des poudres	63
2.5 Granulométrie	66
2.6 Mécanisme de formation	70

2.7 Mise en forme	76
2.8 Caractérisation du matériau massif	77
2.9 Analyse par microsonde électronique	79
2.10 Contamination des poudres	80
2.11 Microdureté Vickers	80

3. MAGNETISME

3.1 Historique	83
3.2 Les origines électroniques du magnétisme	83
3.3 Les différentes classes de matériaux	84
3.4 Température de Curie	85
3.5 Caractéristiques d'un composé ferromagnétique	86
3.6 Domaines magnétiques	88
3.7 Energie d'anisotropie magnétique	90
3.8 Nanomagnétisme	95
3.9 Propriétés magnétiques des particules monodomaine.	97
3.10 Mesure magnétique	98
3.11 Effet du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage F ₆₀ Co ₄₀	99
3.12 Influence de la teneur en Cobalt sur les propriétés magnétiques de l'alliage Fe-Co.	101
3.13 Principe des courants de Foucault	104

4. CARACTERISATION AUX HYPERFREQUENCES

4.1 Introduction	109
4.2 Définition et classification des hyperfréquences	110
4.3 Supports de transmission	111
4.4 Ondes électromagnétiques en espace libre	114
4.5 Propagation dans un guide d'ondes	118
4.6 Propagation dans un guide d'ondes rectangulaire	126
4.7 Problème de Réflexion	129
4.8 Mesure de réflexion	132

4.9 Résultats expérimentaux	135
CONCLUSION	138
APPENDICES	
A. Liste des symboles et des abréviations.	141
B. Aspect thermique du processus de mécanosynthèse.	143
C. Propriétés chimiques du fer et cobalt.	150
D. Principaux types de comportements magnétiques des matériaux.	151
E. Principaux types de diélectriques.	155
F. Description des composants du banc hyperfréquence PM 7000X.	156
REFERENCES	158

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Les trois catégories microstructurales de nanocomposites.	18
Figure 1.2	Fragmentation et coalescence pendant un processus de mécanosynthèse.	27
Figure 1.3	Broyeurs à billes utilisés pour la mécanosynthèse : a) Attriteur, b) Planétaire, c) Vibratoire.	29
Figure 1.4	Mécanismes de soudure et fracture conduisant à une distribution Nanométrique.	34
Figure 1.5	Diagramme d'équilibre.	38
Figure 1.6	Diffractogrammes à rayons X de l'alliage Fe-Co obtenus par : a) M.A , b) M.C.M.	45
Figure 2.1a	Broyeur planétaire de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette 7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages Fe-Co.	51
Figure 2.1 b	Boîte à gants.	51
Figure 2.2	Cinétique de co-broyage du fer et du cobalt en vue d'obtenir l'alliage $Fe_{60}Co_{40}$.	54
Figure 2.3	Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage.	55
Figure 2.4	Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.	57
Figure 2.5	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.	58
Figure 2.6	Poire de diffusion.	59
Figure 2.7	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon.	59
Figure 2.8	Schéma du détecteur des électrons secondaires.	62
Figure 2.9	Disposition des différents détecteurs au sein du M.E.B.	62
Figure 2.10	Forme du spectre de rayons X donné par analyse E.D.S.	62
Figure 2.11	Morphologie de la poudre non-broyée.	63
Figure 2.12	Structure composite des poudres broyées après 4 h.	64
Figure 2.13	Morphologie des poudres après 12 heures de broyage.	64
Figure 2.14	Morphologie des poudres après 36 heures de broyages.	65
Figure 2.15	Morphologie d'une poudre monodomaine.	65
Figure 2.16	Histogramme obtenu pour des poudres broyées 2 h.	67

Figure 2.17	Histogramme obtenu pour des poudres broyées 4 h.	68
Figure 2.18	Histogramme obtenu pour des poudres broyées 12 h.	68
Figure 2.19	Histogramme obtenu pour des poudres broyées 36 h.	69
Figure 2.20	Histogramme obtenu pour des poudres broyées 54 h.	69
Figure 2.21	Diamètre moyen des amas de particules en fonction du temps de broyage.	70
Figure 2.22	Vue d'ensemble de particules après 10 heures de broyage.	73
Figure 2.23	Particule fracturée de taille importante.	73
Figure 2.24	Structure «composite» d'un grain broyé 10 h, x 5.000.	74
Figure 2.25	Structure « composite » d'un grain broyé 10 h, x 20.000.	74
Figure 2.26	Structure cristalline, x 100.000.	75
Figure 2.27	Image en radioscopie de quelques pastilles.	77
Figure 2.28	Défauts détectés sur certaines pastilles.	77
Figure 2.29	Microstructure d'une surface parallèle à la direction de compactage.	78
Figure 2.30	Microstructure : a) structure lamellaire due au comportement ductile du fer, b) incrustation du cobalt.	79
Figure 2.31	Cartographie chimique M.E.B, E.D.X sur Co (apparaissant en clair).	79
Figure 2.32	Composition atomique moyenne des échantillons $Fe_{60}Co_{40}$ analysés par microsonde électronique.	80
Figure 2.33	Variation de la microdureté Hv en fonction de la taille des cristallites des alliages $Fe_{60}Co_{40}$.	81
Figure 2.34	Variation de la microdureté Hv en de la concentration pondérale du cobalt.	82
Figure 3.1	Représentation schématique des deux moments magnétiques engendrés par un électron.	84
Figure 3.2	Comportement des matériaux en fonction de la température.	86
Figure 3.3	Principales grandeurs physiques déterminées à partir d'un cycle d'hystérésis.	86
Figure 3.4	Différents types des cycles d'hystérésis.	88
Figure 3.5	Aspect de la répartition des domaines dans un cristal.	89
Figure 3.6	Répartition des spins dans le cas d'une paroi de BLOCH.	89
Figure 3.7	Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour un échantillon monocristallin de cobalt.	92
Figure 3.8	Schéma du dispositif de mesure des caractéristiques magnétiques des poudres broyées.	98

Figure 3.9	Evolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage Fe- 40% Co.	100
Figure 3.10	Variation de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.	100
Figure 3.11	Particules monodomaines allongées ayant un comportement Superparamagnétique.	100
Figure 3.12	Variation de l'induction rémanente B_r en fonction du pourcentage de Cobalt.	102
Figure 3.13	Variation du champ coercitif H_c en fonction du pourcentage de cobalt.	103
Figure 3.14	Variation des contraintes internes ϵ en fonction du temps de broyage	103
Figure 3.15	Variation du moment de saturation M_s en fonction du pourcentage de cobalt.	105
Figure 3.16	Principe des courants de Foucault.	106
Figure 3.17	Répartition des courants de Foucault.	106
Figure 3.18	Variation de l'impédance Z en fonction du pourcentage de cobalt.	108
Figure 4.1	Spectre des ondes électromagnétiques.	111
Figure 4.2	Ligne bifilaire.	112
Figure 4.3	Ligne coaxiale.	112
Figure 4.4	Guide d'onde : a) circulaire , b) rectangulaire.	113
Figure 4.5	Onde électromagnétique plane.	116
Figure 4.6	Guide d'onde cylindrique de section aléatoire.	118
Figure 4.7	Guide d'ondes rectangulaire.	126
Figure 4.8	Coupleur directif à puissance réfléchie	133
Figure 4.9	Chaîne de mesure du module du coefficient de réflexion.	134
Figure 4.10	Evolution du module de coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage.	135
Figure 4.11	Evolution du coefficient de réflexion en fonction du pourcentage de cobalt.	137
Tableau 1.1	Données relatives aux différents types de broyeurs existants.	30
Tableau 1.2	Références de publications sur différentes poudres obtenues par Broyage.	33

INTRODUCTION

Depuis une quarantaine d'années, on s'est rendu compte que les propriétés de certains matériaux pouvaient être modifiées, améliorées, adaptées, si, au cours du procédé d'élaboration du matériau, on s'arrangeait pour que les grains qui le constituent soient très petits, de quelques nanomètres à la centaine de nanomètres. Les premiers «nanomatériaux» étaient nés. On les retrouve aujourd'hui dans des domaines très variés allant du magnétisme à l'optique, en passant par la chimie, l'électronique et la mécanique, etc..

Depuis environ une dizaine d'années, ce terme de nanomatériau est aussi, utilisé pour désigner de la matière dans laquelle les atomes constituent des assemblages dont les dimensions sont de l'ordre de quelques nanomètres. Ces assemblages, n'ont a priori quasiment rien de commun avec les nanomatériaux précédemment définis. Ces nouveaux matériaux, au contraire des précédents, ne sont concevables, par nature, qu'à l'échelle nanométrique.

L'avènement des nanomatériaux constitue un bras de levier majeur en matière d'innovation technologique. En aéronautique par exemple, les équipements de génie électrique et magnétique à base de nanomatériaux, en plus de leurs grandes performances, possèdent un volume et un poids très réduit. C'est un facteur déterminant dans le choix des équipements embarqués.

De nombreuses méthodes d'élaboration de ces matériaux se sont développées et parmi celles-ci la mécanosynthèse, elle permet d'envisager une production à l'échelle industrielle en raison de son faible coût de mise en œuvre et la facilité avec laquelle on peut élaborer de grandes quantités de matériaux. Cette technique 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.

Notre étude se propose d'élaborer par mécanosynthèse des alliages Fe-Co à structure nanométriques et à suivre le mécanisme de formations de ces alliages ainsi que l'étude de l'évolution des propriétés magnétiques et électromagnétiques. Le choix du système Fe-Co est lié au fait que ce dernier constitue la base d'aimants permanents et 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...) et aéronautique (voyant magnétique, compas magnétique, conjoncteur-disjoncteur différentiel, appareillage de commande).

Le chapitre 1 présente une revue bibliographique des connaissances actuelles sur les nanomatériaux et des différents travaux portant sur les domaines d'applications de la mécanosynthèse. La seconde partie du chapitre 1 porte sur les intérêts des alliages Fe-Co, suivie d'une analyse des différents travaux sur les cinétiques et mécanismes de formation des composés Fe-Co. Cependant, la complexité des systèmes et l'influence des paramètres de broyage sur le produit final empêchent la généralisation des conclusions.

Le chapitre 2 est consacré à l'élaboration des alliages Fe-Co en tenant compte, en particulier du rapport masse de billes sur masse de poudre, taille des billes et vitesse de broyage. Les poudres élaborées sont caractérisées, par diffraction des rayons-X (analyse structurale), microscopie électronique à balayage (morphologie), granulométrie (taille des grains), ..etc.

Dans le 3^{ème} chapitre, nous étudions les propriétés magnétiques d'une série d'échantillons Fe_xCo_{100-x} ($x = 5, 15, 35, 40, 50, 65, 75, 85$). A partir des courbes d'aimantation obtenues, nous déterminons les grandeurs magnétiques : champ coercitif H_c , induction rémanente Br , moment de saturation Ms . Ces caractéristiques permettent d'évaluer le comportement magnétique des particules nanométriques.

Le chapitre 4 traite des résultats expérimentaux des propriétés électromagnétiques des alliages $Fe_x Co_{100-x}$ à différentes teneurs en cobalt.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Nanotechnologie

Le terme nanotechnologie fut utilisé pour la première fois en 1974 par Norio Tanigushi. Il fut toutefois popularisé par K. Eric Drexler dans les années 1980 ; lorsque celui-ci introduisit le terme de «manufacture moléculaire». Richard Feynman a été le premier scientifique à avancer l'idée qu'il serait bientôt possible pour l'homme de transformer la matière au niveau atomique. Dans un discours visionnaire devenu depuis célèbre, prononcé en décembre 1959 devant l'American Physical Society, il envisageait la possibilité de faire tenir le contenu de l'encyclopédie Britannica sur la tête d'une épingle et organisé la matière atome par atome [1].

1.1.1 De quoi s'agit-il ?

Un diamant ou un monocristal de fer, de silicium, de quartz ou de sucre sont-ils des nanomatériaux ? A première vue, oui. Ils sont constitués par assemblage d'objets nanoscopiques par excellence: des atomes ou des molécules. Qui plus est, cet assemblage est toujours un auto-assemblage : il suffit le plus souvent de laisser refroidir un bain fondu ou évaporer un solvant pour voir les atomes et les molécules s'organiser spontanément. Pourtant, il est évident que la logique de ce que nous entendons par nanosciences, nanotechnologies, nanomatériaux ou matériaux nanostructurés est absente dans ces cristaux. Que leur manque-t-il ? Pour le savoir, tournons-nous vers le monde vivant. Posons-nous la question : " L'émail d'une dent est-il un matériau ?". A cette question sans détours, nous répondrions probablement tous par l'affirmative, sans trop d'hésitation. A la question, " L'os est-il un matériau ?", nous répondrions probablement aussi « Oui », mais avec quelque hésitation. En dehors de ses propriétés mécaniques remarquables, l'os possède en effet quelques attributs peu communs dans le monde de nos matériaux habituels: il se régénère en permanence et se répare spontanément après fracture. Notre hésitation à utiliser le mot matériau augmentera d'un cran lorsqu'il s'agira de réfléchir à nos muscles. Cette chair est-elle un matériau ou une micromachine ? Si c'est un matériau,

c'est à tout le moins un matériau très particulier, qui répond par une action mécanique au stimulus électrique de nos nerfs. Déchiré, il se répare spontanément, comme l'os. Mais encore, soumis à une sollicitation particulièrement forte, il se développe. Son utilisation intensive (dans certaines limites), loin de l'user, le renforce. Lorsque l'on en vient à considérer les tissus neuronaux de notre cerveau, la question devient réellement troublante. Ce gel grisâtre n'est-il qu'un matériau ? La complexité des tâches qu'il est capable d'effectuer est telle qu'il est presque indécent de poser la question. A ce stade, il devient impossible de distinguer la notion de matériau de celle de machine, de système ou de dispositif. Le matériau est le dispositif, dans ce cas précis, il devient impossible de distinguer la matière de ce qu'elle engendre : la pensée.

Si l'on réfléchit à ce qui est fondamentalement sous-jacent au développement actuel de ce que l'on regroupe sous le vocable général de nanotechnologies, force est de constater que c'est bien l'évolution qui vient d'être évoquée ci-dessus qui est en marche, mais pas dans le monde du vivant. Cette fois, il s'agit du nôtre, de celui que nous construisons nous même. Certes, le préfixe "nano" sous-entend qu'il s'agit des technologies visant à maîtriser la structure de la matière à l'échelle du milliardième de mètre, c'est-à-dire à l'échelle de la molécule ou de l'atome. C'est vrai, mais s'en tenir là serait confondre objectifs et moyens ; ce serait réduire la démarche en ce qu'elle a de plus pédestre. L'enjeu, à bien y réfléchir est, à terme, d'intégrer la fonction de tous les objets que nous construisons – y compris la fonction structurale à toutes les échelles de longueur, depuis l'échelle la plus infime de la matière dont ces objets sont constitués. Imaginez que l'on puisse fabriquer les matériaux, les objets et les dispositifs dont nous avons besoin avec autant de précision que la Nature lorsqu'elle construit une cellule, un organe ou un organisme, en sélectionnant chaque molécule qui entrera dans la construction de l'édifice, en choisissant la manière de la lier à ses voisines pour former des ensembles, en choisissant la manière de construire et d'emboîter des niveaux de plus en plus complexes d'organisation jusqu'au niveau final de l'objet lui-même. La nature même de ce que nous fabriquons en serait changée. Non pas que nous donnerions vie à toutes nos créations, mais leurs caractéristiques et les fonctions que l'on pourrait en attendre seraient infiniment plus riches que celles que nous connaissons. Construire un matériau aussi solide et résistant au choc que le nacre capable de s'auto réparer en cas de rupture comme l'os, un actionneur qui serait un véritable muscle artificiel, un filtre aussi efficace, adaptable et peu énergivore que le rein, un textile dont les caractéristiques changeraient en fonction de la température et de l'humidité et capable de rejeter les salissures qui se déposent sur lui, des capsules moléculaires capables

de stocker des médicaments « dormeurs » puis, alertés par une attaque virale ou bactérienne, de les délivrer sur une cible précise, un anticorps artificiel capable de détecter des cellules malignes et de les éliminer, un calculateur dont le cœur serait constitué de quelques molécules ou même d'une seule d'entre elles, voilà quelques réalisations, parmi les plus simples, qui sont envisageables. Comparés à cela, le diamant et les monocristaux de silicium considérés au début de ce paragraphe apparaissent bien pauvres, malgré leur perfection [1] .

En dehors de la connaissance des lois fondamentales de la nature, classiques ou quantiques, trois éléments sont requis pour pouvoir engager une démarche nanotechnologique.

- Le premier est la maîtrise du très petit et de sa manipulation.
- Le second est la maîtrise de l'(auto)assemblage.
- Le troisième élément est la maîtrise du complexe, c'est-à-dire des grandes assemblées d'objets différents en interaction.

1.2 Les nanocomposites

Les nanomatériaux, également appelés matériaux nanophasés ou nanostructurés, font actuellement l'objet d'un grand nombre de travaux, dont Chakravorty et Giri [2] ont récemment présenté une revue.

Une taille de grain comprise entre 1 et 50 nm leur confère des propriétés différentes de celles des solides plus petits, ainsi que celles des matériaux de dimensions plus élevées, pour la même composition chimique.

Une caractéristique principale des nanomatériaux est un rapport surface/volume élevé. Gleiter [3] décompose le matériau en une fraction «intérieure» et une fraction « superficielle » d'importances comparables, et considère qu'il s'agit d'un nouveau type de structure à l'état solide.

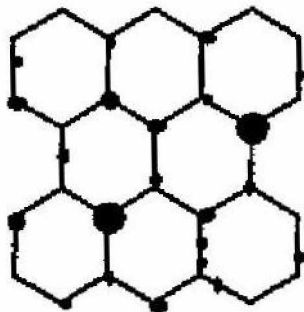
On peut préparer des matériaux monophasés à grains ultrafins, mais aussi une dispersion nanométrique dans une matrice ; dans ce cas, Schwarz et al [4] a introduit le concept de **nanocomposites** pour désigner une nouvelle classe de matériaux possédant à la fois les caractéristiques des composites et celles des nanomatériaux.

1.3 Les leviers

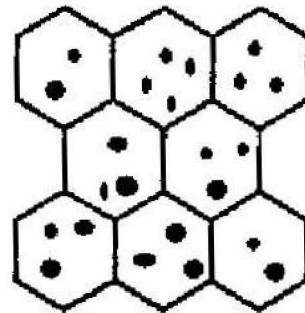
Les propriétés nouvelles des nanomatériaux apparaissent grâce à trois effets principaux. Le premier est l'effet de confinement, lié à la faible taille des «briques» élémentaires. Le second est la multiplication des surfaces et interfaces et des propriétés qui leur sont liées, comme une grande mobilité atomique, par exemple. Le troisième est l'intensification des interactions entre composants lorsque l'échelle du mélange devient plus intime.

1.4 Les différentes classes de nanomatériaux

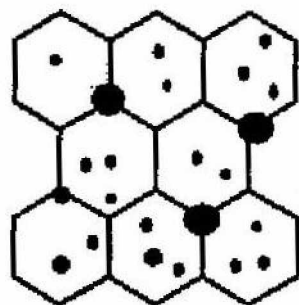
D'un point de vue microstructural, Niihara et Suzuki [5] distinguent trois catégories de nanocomposites, figure 1.1 : les nanocomposites intergranulaires, où les nanoparticules sont réparties le long des joints de grains de la matrice, les nanocomposites intragranulaires, où les nanoparticules métalliques ou céramiques sont dispersées à l'intérieur des grains de la matrice. Bien évidemment, il peut exister aussi des composites mixtes "intra-inter", en plus des composites « nano-nano », dans lesquels les deux phases sont des dimensions nanométriques.



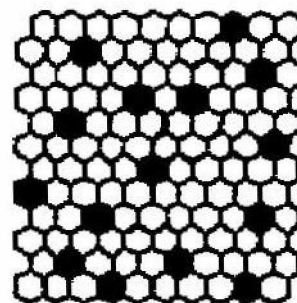
a) Nanocomposite Intergranulaires



b) Nanocomposite Intragranulaires



c) Nanocomposite Mixte



d) Nanocomposite Nano / Nano

Figure 1.1 : Les trois catégories microstructurales de nanocomposites, d'après Niihara et Nakahira [5].

1.5 Propriétés

Un grand nombre de travaux est consacré à l'étude des propriétés physiques et chimiques des nanocomposites et des résultats montrant l'énorme potentiel de ces matériaux ont été obtenus [6-7].

1.5.1 Propriétés optiques

Dans le domaine optique, la taille réduite des défauts modifie profondément les propriétés optiques, vers plus de transparence. Dans le cas des matériaux ferroélectriques comme le titanate de baryum, la combinaison d'effets dimensionnels (la taille des grains devient inférieure à une taille typique de domaine) et d'effets surfaciques (l'énergie de surface modifie la stabilité des phases et la température de Curie) permet de définir une taille de grains optimale pour la permittivité diélectrique.

De même, plusieurs auteurs [8-9] ont recherché, avec succès, des effets quantiques dans des systèmes constitués de particules métalliques ultrafines et dispersées dans des matrices métalliques. Chatterjee et Chakravorty [10] ont montré que le coefficient d'absorption optique de composites M-SiO₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni) dépendait de la nature du métal.

1.5.2 Propriétés Chimiques

Les matériaux de taille nanométriques ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs : potentiels chimiques et solubilités différentes, réactivité accrue, modification en particulier de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation, induisant ainsi une modification du potentiel d'oxydoréduction.

1.5.3 Propriétés électriques

On peut moduler la résistivité des nanocomposites en contrôlant la taille des particules métalliques et la distance entre elles [6-7]. Les composites préparés par Abeles et al [11] ont trouvé des applications comme résistore dans les circuits électroniques.

Un des problèmes fondamentaux les plus étudiés est celui de la transition métal – isolant dans les particules métalliques nanométriques. Fecht [12] considère que le diamètre critique est inférieur à 2 nm.

1.5.4 Propriétés magnétiques

Les nanoparticules magnétiques ont généré des intérêts croissants au cours de ces dernières années en raison de leur propriétés fondamentales nouvelles, constituant ainsi à la fois un challenge scientifique et technologique compte tenu de leur potentiel d'application (enregistrement magnétique, stockage, etc.). En effet, les nouvelles techniques de préparation ont permis de mieux contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules avec des compositions reproductibles et donc de comprendre ou d'appréhender les développements fondamentaux du magnétisme intraparticulaire et interparticulaire.

De très nombreux travaux ont été consacrés aux propriétés magnétiques de nanoparticules de fer dispersées dans l'alumine ou la silice, que ce soit sous forme de poudre ou de couche mince [13-14].

Parmi les propriétés améliorées, l'amélioration du champ coercitif, de l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés en diminuant la taille des particules. En effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou interface entraîne un effet de plus en plus important sur les propriétés magnétiques. De même, les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules.

Récemment, Murali [15] a observé un effet magnétocalorique très élevé dans des nanocomposites à base de grenats de gadolinium et de gallium.

L'extrême dépendance des propriétés magnétiques par rapport aux caractéristiques nanostructurales permet, lorsqu'elle est maîtrisée, de synthétiser des matériaux magnétiques nanocristallins, doux ou durs, aux propriétés remarquables. Les effets de la magnétorésistance géante ou colossale, qui reposent sur des couplages entre domaines ferromagnétiques séparés par un domaine non magnétique, ont également été rendus possibles par la faible taille des objets concernés.

1.5.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés magnétiques ne sont pas les seules à être affectées par l'affinement de la taille de grain. Dans le domaine mécanique, la présence d'une multitude de joints de grains et de région intergranulaires en fraction volumique presque aussi importante que celle des grains eux-mêmes peut conduire, dans les métaux et les céramiques, à une dureté

considérablement accrue ou, au contraire, à plus haute température, à de la superplasticité. C'est l'une des motivations importantes des efforts actuels, on citera à titre d'exemple :

- la limite élastique R_c ,
- la contrainte à la rupture σ_r ;
- la superplasticité: en effet, la réduction de la taille de grain est également de nature à induire un comportement superplastique, c'est-à-dire des déformations sans rupture de l'ordre de 100% voire 1000%.

Bakker et al [16] ont obtenu un renforcement mécanique très important en dispersant des nanoparticules métalliques ou céramiques dans des matrices céramiques.

1.6 Méthodes d'élaboration

Des méthodes très diverses sont employées pour la synthèse des nanocomposites on peut distinguer les méthodes "chimique" et "physique".

1.6.1 Méthodes chimiques

a) Synthèse en phase solide

Les caractéristiques essentielles des phases solides : concentration de matière importante en tant que phase condensée et faible diffusion des espèces chimiques sont antagonistes du point de vue de la synthèse de nanopoudres par voie solide. La faible diffusion des espèces chimiques empêche une croissance rapide des cristallites formés alors que la concentration de matière constitue une réserve locale pour la croissance de ces derniers.

Une synthèse par réaction entre solides ou par la décomposition d'un solide nécessite généralement un traitement thermique afin d'obtenir une diffusion des espèces chimiques et une réactivité suffisantes. Au cours de ce traitement, des problèmes sévères d'agglomération entre particules formées, liée à une réaction chimique incomplète peuvent apparaître. Ces problèmes expliquent que deux approches ont essentiellement été mises en œuvre pour réaliser la synthèse de poudres nanométriques par voie solide: l'utilisation de réactifs déjà nanométriques que l'on fait réagir ou que l'on décompose d'une part, la réaction au sein d'une phase solide mère désordonnée d'autre part [17-18]. La seconde méthode consiste à faire cristalliser des particules de composition définie au sein d'une phase solide « mère » relativement désordonnée. Cette approche englobe les techniques métallurgiques de cristallisation contrôlée [19-21].

b) Synthèse en phase liquide

La synthèse de grains nanométriques peut se réaliser par des méthodes dites de passage en solution. Différents réactifs sont d'abord dissous dans un solvant aqueux ou organique. L'élimination progressive du solvant ou un changement des conditions physico-chimiques fait apparaître la phase solide désirée. L'avantage général de la synthèse de poudres réside dans la bonne homogénéité et dans la bonne réactivité des particules obtenues.

Un traitement thermique supplémentaire est quelquefois nécessaire pour obtenir la poudre sous la forme et avec la composition désirée. Néanmoins, des problèmes peuvent surgir, comme la calcination et donc une éventuelle croissance non contrôlée des grains et surtout à la formation, difficilement évitable, d'agglomérats durs.

c) Atomisation- Pyrolyse

Après atomisation d'une solution sous forme d'aérosols très fins, les gouttelettes (généralement uniformes en taille) sont rapidement séchées/calcinées dans un four ou par un flux de gaz chaud [22-23].

d) Atomisation – Lyophilisation

Les solutions atomisées sous formes d'aérosols très fins sont cette fois projetées dans un milieu très froid (azote liquide, hexane refroidi...): Les gouttelettes gèlent rapidement sous forme de glace et de sel nanométriques. La glace est ensuite sublimée pour permettre une élimination complète du solvant et l'obtention de nanopoudres faiblement agglomérées [24-26].

1.6.2 Méthodes physiques

L'intérêt croissant pour les nanomatériaux a fait qu'un grand nombre de techniques se sont développées ou ont été optimisées pour élaborer des particules les plus petites possibles. Pour les méthodes autres que les méthodes dites chimiques décrites précédemment, le principe de base est de partir d'un solide polycristallin et de le transformer en une poudre nanométrique de même composition chimique. Cet objectif a conduit au développement de techniques déjà existantes ainsi qu'à de nouvelles, on citera :

a) Pulvérisation cathodique

Cette méthode consiste à accélérer des ions tels que des ions d'argon ou de krypton, jusqu'à ce qu'ils acquièrent des énergies élevées, et de les diriger vers la surface d'une cible. Des atomes et des agrégats, neutres ou chargés, sont éjectés sous l'impact. Le rapport atomes sur agrégats dépend de la masse et de l'énergie des particules servant de projectiles et d'un grand nombre d'autres paramètres expérimentaux [27].

Un inconvénient de la pulvérisation cathodique est qu'elle ne produit en général que de petites quantités d'agrégats.

b) Technique d'évaporation condensation

Cette technique consiste à produire une vapeur sursaturée en particules dans un volume relativement confiné et en présence d'un gaz inerte (par exemple l'argon). La vapeur sursaturée est refroidie grâce à un agrégat individuel d'une part et par la coalescence d'agrégats qui entrent en collision d'autre part. Dans la plupart des cas, la population monomère est aux collisions avec les atomes du gaz inerte. Ceci conduit à une augmentation de la sursaturation locale qui entraîne la germination et la croissance d'agrégats par l'addition de particules à un agrégat obtenu par vaporisation d'un solide massif ou d'un liquide. En conclusion, les différentes méthodes se distinguent donc essentiellement par les techniques de chauffage mises en œuvre pour produire la vapeur ; par exemple creuset chauffé, four, faisceau d'électrons, vaporisation laser, détente supersonique.

1.6.3 Autres méthodes

a) Mécanosynthèse, broyage

Certaines conséquences des apports d'énergie dans les phases cristallines ont été signalées depuis longtemps. Dès le XVII^{ème} siècle, le broyage est décrit comme un procédé "d'activation des solides" au même titre que la calcination ou la corrosion par un acide.

Récemment, parmi les méthodes non classiques de fabrication de composés, la voie mécanique ou " Mechanical Alloying " se révèle extrêmement fructueuse pour élaborer des superalliages, des phases amorphes et même des mélanges d'éléments peu ou non miscibles.

Pour tenir compte de l'ensemble des recherches dans le domaine du broyage, M. G. LE CAER, Directeur de Recherche au CNRS, a proposé de baptiser cette technique par le néologisme français " Mécanosynthèse".

1.7. Principe et emploi de la mécanosynthèse

1.7.1 Introduction

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la Préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossible à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée à la fin des années 1970 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [28-31], suivi d'une consolidation par extrusion [32]. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. Il s'est révélé être une technique intéressante pour provoquer une variété de réactions à l'état solide telles que: l'amorphisation [33], les transformations allotropiques [34-35], la formation de solutions solides [36], les réactions chimiques [37] et les synthèses d'alliages [38]. La mécanosynthèse se présente comme une des méthodes d'élaboration de nanomatériaux [39-41].

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

Sous broyage, 30 à 50% du volume est occupé par les joints de grains [42]. Cette forte proportion qui fait que certains considèrent le matériau comme biphasé, conduit à des propriétés améliorées ou différentes de celles du matériau classique à grains micrométriques. Ces changements concernent aussi bien les propriétés mécaniques, que magnétiques ou optiques [43-46].

Lors de la mécanosynthèse, les particules de poudre écrasées entre deux billes ou entre une bille et la paroi du broyeur sont déformées et fracturées, ce qui met à nu des surfaces métalliques propres favorisant le soudage des grains entre eux lors des chocs ultérieurs. Ceci entraîne l'apparition d'une structure très particulière constituée des lamelles successives des différents éléments de départ. Avec l'avancement du broyage (choc), cette structure lamellaire est progressivement affinée jusqu'à ne plus être discernable en microscope optique.

Au cours d'un choc, plusieurs types de forces agissent sur les poudres piégées entre les billes; principalement la compression et le cisaillement [47]. Plusieurs revues bibliographiques ont traité de la mécanosynthèse [48-49].

Pendant la mécanosynthèse, les chocs successifs induisent une élévation locale de la température. Ainsi, le broyage permet d'augmenter fortement la diffusion atomique grâce à l'élévation de température et à la présence de défauts. Le système broyé est considéré hors d'équilibre car le cisaillement plastique continu maintient une fraction des atomes en dehors de leurs positions d'équilibre [50-51]. Le solide broyé est dans un état réactif (activation mécanique) [52] grâce aux défauts, à la taille des cristallites et aux interfaces réactives.

Dans le cas du broyage, la température locale est à relier aux conditions expérimentales et notamment à l'énergie de choc (l'énergie cinétique est reliée à la vitesse et à la densité des billes) [53-54]. Cependant, il n'existe pas de consensus sur la valeur de la température locale obtenue. Cette valeur est pourtant importante lorsque l'on considère des phénomènes qui font intervenir la diffusion à l'état solide.

L'énergie dégagée durant la réaction de réduction (ΔH_r) permet d'obtenir des réactions auto-propagées ou même explosives durant le broyage [50,55]. En effet, l'initiation de la réaction en un petit volume localisé permet par l'énergie dégagée, sa propagation dans tout le système soumis au broyage. Ces réactions peuvent être conduites de manière progressive grâce au broyage dans un solvant [56]. Les conditions expérimentales affectent fortement le transfert énergétique des éléments de broyage vers le matériau et par conséquent la cinétique et les produits de la réaction [57-59].

Ces réactions peuvent en première approche être décomposées en trois étapes:

- période d'incubation : mélange des réactifs / réduction de la taille des cristallites et accumulations de défauts;
- la réaction proprement dite : Quand celle-ci progresse rapidement de manière auto-propagée, (combustion) ou plus lentement ;
- le mélange des produits de la réaction, la phase de transition et la possibilité d'obtenir des transformations de phase par une prolongation du temps de broyage.

Gerasimov et al [58] expliquent que la mécanosynthèse diffère profondément des réactions par diffusion à l'état solide car le processus de broyage induit une homogénéisation chimique en volume ainsi qu'une décomposition des produits formés. Il se forme alors un équilibre tribochimique différent d'un simple équilibre chimique car la

règle des phases de Gibbs ne s'applique plus. L'équilibre tribochimique dépend à la fois de la composition chimique et du traitement mécanique [50].

Un solide cristallisé soumis à des opérations de broyage fixe de l'énergie, non seulement sous forme d'énergie superficielle, mais aussi dans des tensions internes et des défauts réticulaires.

Enfin, Maurice et al [60] considèrent le processus de mécanosynthèse en termes de collisions, caractérisé par une succession de fragmentations et coalescences de grains de matériau ainsi que le montre la figure 1.2.

Une remarque importante est à signaler, pour qu'une opération de mécanosynthèse se déroule correctement, un équilibre entre fracture et resoudage est nécessaire. Si les poudres sont trop ductiles ou trop fragiles, cet équilibre entre les différentes étapes n'a pas lieu. Dans le cas des poudres ductiles qui ont une tendance excessive au soudage (entre elles ou sur les éléments du broyeur), un adjuvant de broyage est souvent ajouté en faible quantité (1 à 4% en poids) à la charge de poudre initiale. Cet adjuvant, en s'adsorbant à la surface des particules de poudre, minimise le soudage à froid entre particules et évite l'agglomération. Les adjuvants les plus couramment utilisés sont des composés organiques (acide stéarique, hexane, acide oxalique, méthanol...). En générale, ces adjuvants se décomposent pendant le broyage et réagissent avec la poudre pour former des composés (principalement des carbures et des oxydes) qui sont ensuite dispersés dans les particules de poudre. Habituellement, ces composés ne sont pas gênants car ils contribuent au renforcement du matériau.

Après avoir présenté les différents paramètres dont il faut tenir compte au cours du broyage (broyeur, température, charge, etc...) nous mentionnerons quelques systèmes pour lesquels la mécanosynthèse a été employée.

Cette première partie ne se veut pas une bibliographie complète et a été rédigée dans le seul but de présenter aux néophytes l'énorme champ d'action d'une technique qui est récente.

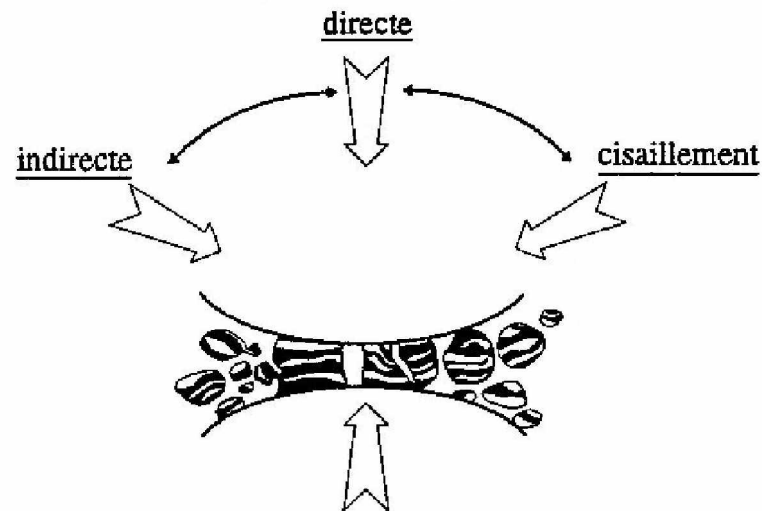


Figure 1.2 : Fragmentation et coalescence pendant un processus de Mécanosynthèse [61].

1.8. Paramètre de broyage

Ce paragraphe introduit tout d'abord les paramètres importants du broyage : le broyeur (gamme d'énergie, taille et nombre des billes, durée de broyage, etc...), puis les différents types de système explorés.

1.8.1 Les différents types de broyeur

Un broyeur peut être décrit simplement comme une enceinte fermée contenant des éléments broyants (généralement des billes d'acier ou des galets) animés d'un mouvement de rotation ou de vibration. Le mouvement des éléments broyants et de la charge de poudre diffère d'un broyeur à un autre, en fonction de la cinétique des billes, 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.

En générale, trois principaux types de broyeurs à billes sont utilisés en mécanosynthèse : Il s'agit des broyeurs attriteurs, planétaires et vibratoires ainsi que le montre la figure 1.3.

1.8.1.1 Attriteur

Le broyeur vertical est de type attriteur, il est constitué d'une cuve traversée par un axe équipé de bras perpendiculaire qui brassent les billes et la poudre. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tr/mn. Les billes, nombreuses et de petite taille (plus de 1000 billes de 0,2 à 1cm), glissent les unes contre les autres du fait d'un fort encombrement du réservoir.

Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150 °C. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures.

Ce type de broyeur peut être utilisé pour le broyage de faibles ou moyennes quantités de poudres. Le broyeur Szegvari par exemple, peut recevoir jusqu'à 100 Kg de matériau [62].

1.8.1.2 Broyeur planétaire

Dans lequel une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placés avec la poudre dans une enceinte, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle. Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes; l'élévation locale de température est comprise généralement entre 60 et 300°C. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.

Nous avons alors 3 mouvements typiques.

- Un roulement sur les parois intérieures des jarres ;
- Un roulement plus une éjection due à une force centripète ;
- Des mouvements complexes lorsque le remplissage augmente.

Les particules sont laminées et écrasées. L'énergie cinétique des billes est élevée, classant ce type de broyeur comme un équipement de grande puissance. Les plus répandus sont fabriqués par la société Fritsch, mais on trouve également des broyeurs planétaires du type QM-1F (Chine) [63]. D'autre part, des broyeurs expérimentaux ont été conçus par différents laboratoires afin de mieux pouvoir contrôler tous les paramètres : Citons le broyeur dont les vitesses du plateau et des jarres sont indépendantes ou encore celui dont le mouvement des billes est contrôlé de l'extérieur par un champ magnétique [64].

1.8.1.3 Broyeur Vibratoire

Dans ce dernier, le broyage agit uniquement par chocs des billes sur la poudre. On peut distinguer deux types fondamentaux de broyeurs vibratoires :

- Le broyeur à vibrations verticales, dans lequel une unique bille de 2 à 7 cm de diamètre vient frapper la poudre verticalement, grâce à l'entretien des oscillations verticales du socle du broyeur par un électroaimant. Hors chauffage extérieur la température moyenne du creuset est de l'ordre de 30° C. La durée moyenne des broyages est de l'ordre d'une semaine. On peut citer la Pulvérisette 0, fabriquée par la société Fritsch et un modèle de Kawasaki Heavy Industry [65].

- L'agitateur SPEX, dans lequel six billes de 1 cm de diamètre sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les une aux autres. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h.

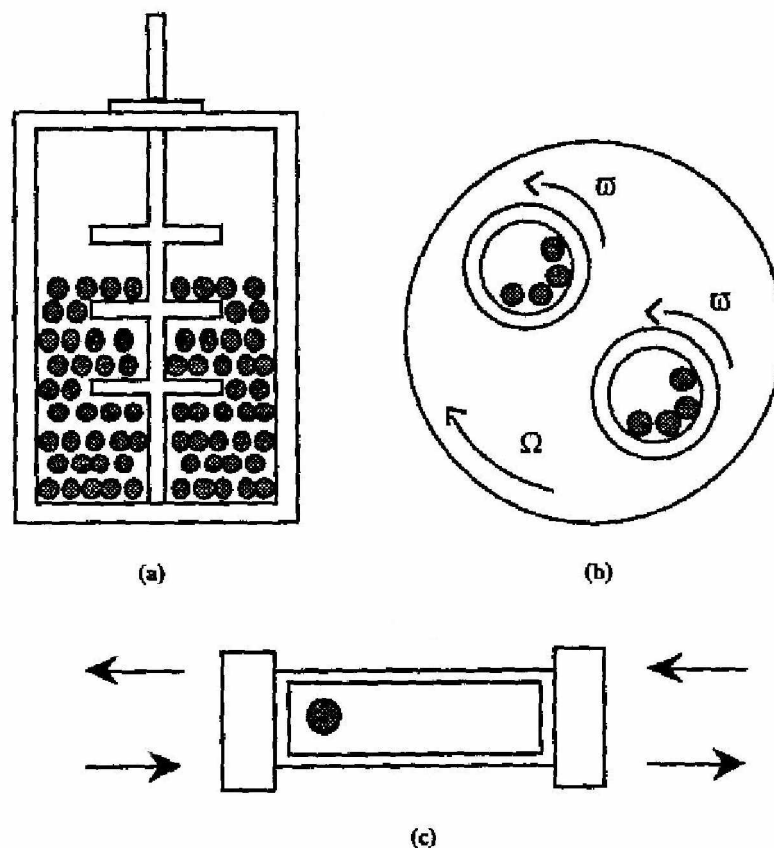


Figure 1.3 : Broyeurs à billes utilisés pour la mécanosynthèse : (a) Attriteur, (b) Planétaire, (c) vibratoire.

Le tableau 1.1, extrait d'un article de CHEN et al [66] permet de visualiser rapidement les caractéristiques des différents types de broyeurs.

Tableau 1.1 : Données relatives aux différents types de broyeurs existants [66].

	Attriteur	Broyeur Planétaire	Broyeur Vibrant	
			Pulvérisette	Spex
Nombre de billes	> 1000	5-12	1	4-10
Diamètre des billes	2-10	10-20	20-70	10
Mouvement des billes	Roulement	roulement/choc	choc	choc
Vitesse des billes (m.s ⁻¹)	0-0,8	2,5-4	0,14-0,24	< 3,9
Fréquence de chocs (Hz)	> 1000	- 100	15-30	200
Atmosphère	Gaz	Gaz	gaz ou vide	gaz

1.8.2 Influence de l'intensité de broyage

L'intensité de broyage a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "instrumentés" (afin de pouvoir régler l'intensité de broyage). Il s'agit, d'une part, de deux broyeurs planétaires, les "pulvérisette 5" et "pulvérisette 7", qui ont été rebaptisées G5 et G7 après avoir été instrumentées par Mr Gaffet. Ces deux broyeurs ont donc été légèrement modifiés, entre autres en étant reliés à des boîtiers électroniques, afin de pouvoir maîtriser tous les paramètres nécessaires au calcul de l'intensité de broyage. Pour G5 et G7 (qui diffèrent uniquement par le diamètre des creusets), on règle les vitesses de rotation du creuset et du disque.

Eckert et al [67] montrent que le résultat du broyage de nickel et de zirconium dépend de la vitesse des billes du broyeur planétaire. En effet, une vitesse trop faible n'amène aucune réaction à l'état solide, une énergie cinétique de l'ordre de 30 mJ/bille conduit à la formation d'une phase amorphe alors qu'une énergie cinétique supérieure à 45 mJ/bille montre le développement d'une phase intermétallique.

1.8.3 Influence de la température

Excepté pour les broyeurs opérant avec une seule bille, la majeure partie de l'énergie consommée dans le dispositif est transformée en chaleur par friction des billes entre elles ou avec les parois de la jarre. De ce fait, la température moyenne du système augmente et devrait pouvoir être modélisée. En effet, une étude plus détaillée du phénomène est présenté en APPENDICE B .

La nature des composés obtenus après broyage peut être modifiée en fixant la température du système. L'élévation volontaire de la température des jarres évite dans certains cas l'amorphisation de poudres [68] alors que sa diminution permet de contrôler la cinétique de formation des composés [69].

1.8.4 Influence de l'atmosphère de broyage

La plupart des études de mécanosynthèse sont effectuées sous argon ou plus rarement sous vide, du fait de la haute réactivité à l'oxygène des poudres engendrées. Néanmoins, en travaillant sous d'autres types d'atmosphère, un broyage réactif (ou mécano-chimie) peut être réalisé conduisant à la formation de composés spécifiques.

Il semble bien que l'argon soit un bon environnement pour un broyage où une atmosphère propre est nécessaire [70-71] alors que l'hélium est utilisé dans des cas très précis où un échange thermique particulier est essentiel [64,72]. En revanche, en présence d'azote, la mécanosynthèse peut devenir réactive [73] ou limiter l'amorphisation [74].

L'air est très souvent éliminé des processus de broyage pour des raisons d'oxydation des poudres [75] sauf dans les cas où un broyage réactif est désiré [76].

De plus en plus de liquides sont utilisés lors du broyage des matériaux afin de diminuer voir d'éliminer la contamination des poudres due à l'usure des éléments du broyeur. Parmi les nombreuses substances chimiques utilisées, on peut citer le toluène [77], le méthanol [78] ou l'heptane [79]. Elles permettent aussi d'éviter une agglomération trop importante des poudres entre elles ou avec les billes et donc de faciliter la récupération du matériau après broyage.

1.8.5 Influence de la charge

Le rapport de masse entre les billes et le matériau à broyer est l'un des paramètres essentiels sur le nombre de collisions des billes et grains de matière.

On peut établir de véritables cartes de broyage. Suryanarayana et al [80] estiment que le temps de broyage en fonction du rapport de masse permet d'obtenir des phases précises.

1.8.6 Nature des équipements de broyage

Le type de matériau utilisé pour les jarres et les billes est très important lors du broyage puisque à chaque impact des billes sur les parois des jarres, des matériaux peuvent se disloquer et s'incorporer dans le matériau final. Ainsi si le matériau constituant les jarres et les billes est différent de la poudre, on assiste à une contamination de la poudre. Pour éviter ce cas de figure, il est conseillé d'utiliser des jarres et des billes de même nature que la poudre, ce qui n'est possible qu'en de rares occasions.

1.9. Différents systèmes explorés

Nous n'avons pas ici la prétention de créer l'inventaire de tous les systèmes élaborés jusqu'à présent par mécanosynthèse. De ce fait, il a été jugé préférable de ne présenter que les différents types de processus rencontrés lors de notre étude bibliographique de la mécanosynthèse, voir tableau 1.2.

Les procédés employés et les composés obtenus sont multiples et couvrent des domaines très variés. Il est indéniable que l'amorphisation est de loin la transformation la plus rencontrée au cours de la mécanosynthèse.

Plusieurs auteurs rapportent la possibilité de réaliser diverses réactions chimiques et des processus d'oxydo - réduction. Le broyage est fortement intéressant dans le cas où les éléments sont immiscibles ou possèdent une différence importante de leur température de fusion. Le cas typique est celui du cuivre et du tungstène, immiscibles même à l'état liquide, dont la température de fusion respective sont de 1084 et 3410 °C et que Gaffet et al [81] ont étudié dans un large domaine de composition initiale.

La mécanosynthèse est d'un grand secours, par exemple, dans la dispersion d'oxydes pour améliorer les propriétés mécaniques de certains alliages ou bien encore dans l'introduction de fines particules de céramiques au sein de matrices métalliques. La mécanosynthèse est donc un procédé d'élaboration de toutes sortes de composés intermétalliques, semi-métalliques, ioniques et de façon générale un bon moyen d'étude de réaction à l'état solide.

Tableau 1.2 : Références de publications sur différentes poudres obtenues par broyage

Métal	Fe	Ni	Cu	Ti	B	Cu	Zn	Mg	Ag	Al	Cr	Mo
Métal												
Fe	[82]				[84]	[94]		[91]			[89]	
Ni	[92]			[85]				[91]				[88]
Cu	[83]								[93]			
Ti												
B												
Cu									[87]			
Zn												
Mg												
Ag												
Al	[88]											
Cr												
Mo												
Co						[90]	[86]					
Si	[88]											

1.10. Principe de broyage

Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre les billes où entre les billes et les 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 [95].

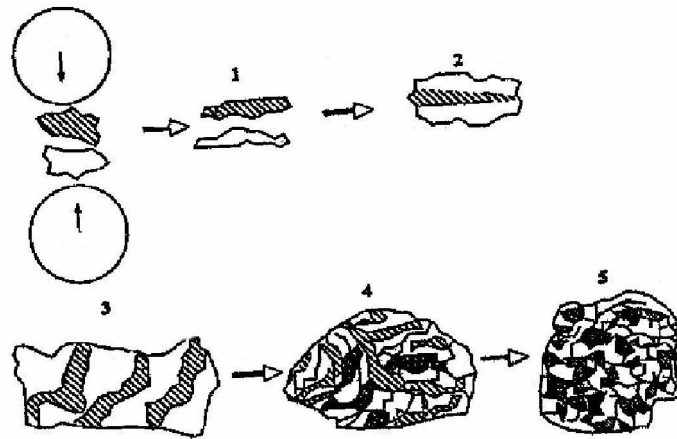


Figure 1.4 : Mécanismes de soudure et fracture conduisant à une distribution Nanométrique [96].

- 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.

- 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. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade.

- Le stade final

Un affinement considérable et une diminution de la taille des grains sont évidentes 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 a 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. Ce cas peut être bien décrit par la relation de Hall-Petch [97-99] :

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

Où σ est la contrainte;
 σ_0 et k sont des constantes;
 d est la taille des grains.

- Le stade complet

A la fin du processus de mécanosynthèse, les particules des poudres présentent, une structure extrêmement déformée et métastable. La structure lamellaire peut être observée par microscopie électronique à balayage. Un alliage ayant une composition identique à celle de départ est formé.

1.11 Changement de la structure

Le suivi du changement structural des particules de poudre en fonction du temps de broyage, par la diffraction de rayons X, peut être divisé en trois stades. Au cours du premier stade, aucune solution solide n'est formée. La fracture et le soudage des particules de poudre contribuent à l'affinement de la taille des grains et par conséquent à l'élargissement des pics de diffraction. L'augmentation du temps de broyage conduit à la dissolution des différents éléments du mélange initial et à la formation d'une solution solide caractérisée par la disparition totale des pics de diffraction des éléments purs. Enfin, la formation d'une nouvelle phase au cours du stade final de la mécanosynthèse est liée à l'apparition de nouveaux pics de diffraction sur les diffractogrammes de rayons X dans le cas où la finale est différente de celle de départ.

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

- Mélanges ductiles-ductiles

Le broyage des 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.

- Mélanges ductiles-fragiles

Durant le broyage, les poudres 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, tel est le cas des alliages à dispersion d'oxydes où les particules d'oxyde (fragiles) sont dispersées de façon très fine dans une matrice d'alliage. Un autre exemple d'un mélange ductile-fragile est le composé Fe – Co où les particules sphéroïdales de Co sont noyées dans la matrice ductile du Fe.

- 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 un mélange réel des éléments. Cependant, dans certains cas, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être élaborées.

1.12. Caractéristiques générales des poudres Fe-Co

1.12.1 Caractéristiques physico-chimiques

1.12.1.1 Poudres de Fer

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

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 . 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.

1.12.1.2 Poudres de Co

Elément métallique blanc-argenté de symbole Co et de numéro atomique 27. le cobalt appartient au groupe VIII (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, a une densité de 8,9 et sa masse atomique est de 58,933 g (APPENDICE C).

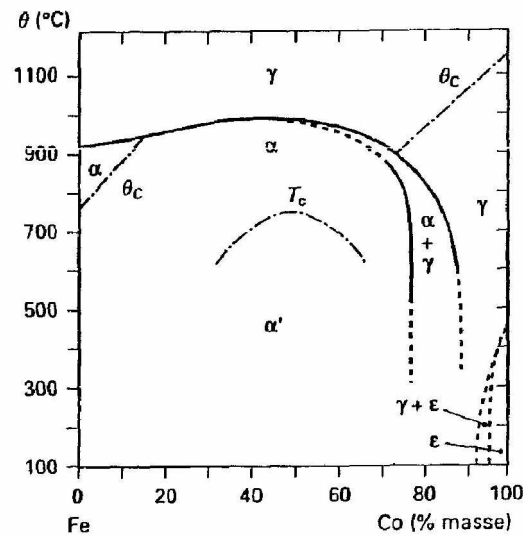
Le cobalt est le 30^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre. On le trouve sous forme d'arséniure CoAs_2 , sous forme d'arséniure de soufre (CoAsS) et sous forme d'arséniate de cobalt hydraté.

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).

1.12.2 Diagramme binaire Fe-Co

Le Fe et le Co forment une solution solide de substitution étendue, α ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) Dans le domaine de concentration ($0 \leq x \leq 75$) % de Co à la température 730 °C, le diagramme (figure 1.5) présente une transformation ordre \longrightarrow désordre ou la phase α' de structure cubique centrée est formée sur une grande plage de concentration avec un paramètre cristallin $a = 0.2851$ nm, proche de celui de la phase équiatomique désordonnée ($a = 0.2849$ nm). La transformation ordre-désordre dans le voisinage de la composition $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ rend le métal fragile et ses alliages très difficile à transformer à froid.

Pour une température comprise entre 900 et 1000 °C, les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ dont la concentration en Co $\leq 80\%$ subissent une transformation de type $\alpha \longrightarrow \gamma$.



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

Figure 1.5 : Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Co [100-103]

1.13. 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 [104-110]. 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 [111]. 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 [112] 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 ($\Omega = 400$ tr/min et $\omega = 800$ tr/min) et le rapport poudre-bille 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 [112] 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 micro-distorsions 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 ϵ augmentent de 0,17 % avec $\pm 0,05\%$. Par contre, Pekala et al [113] 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 [114]. Se fondant sur cette idée, les auteurs [112] 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.

Elkalkouli et al [115] 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 [115], 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 [115] 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 [115], 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 [115] 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 [115] ont étudié par spectrométrie Mössbauer, les propriétés magnétiques du composé Fe₅₀ Co₅₀. Le spectre correspondant au mélange initial est un spectre ferromagnétique classique avec un champ hyperfin $H = 330$ kOe. Le spectre Mössbauer de l'alliage Fe₅₀ Co₅₀ 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 des moyens fiables 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 Youg Do Kim et al [116] 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'équipe coréenne [116] a fixé la vitesse à 1300 tr/min pour la méthode conventionnelle et un protocole expérimental caractérisé par un intervalle de temps de 4 min 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 par les auteurs [116] 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 [117].

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 de 9 Oe 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.

En conclusion de leur étude, Youg Do Kim et al [116] préconisent l'utilisation de la mécanosynthèse dite cyclique pour obtenir un meilleur rendement.

Kuhrt et Shultz [118] présentent les résultats de leurs investigations des effets de la mécanosynthèse sur les propriétés magnétiques de l'alliage nanostructuré Fe-Co. L'intérêt porté à cette étude est dû au fait, que la magnétisation à saturation M_s et la coercitivité H_c sont intimement liées à l'affinement des grains et à la formation de l'alliage. A partir d'un broyage intensif (300-600 tr/mn), ils ont établi que la magnétisation à saturation M_s pour les alliages Fe-Co broyés est très élevée en comparaison avec celle des alliages moulés. La valeur maximale de la magnétisation à saturation M_s est atteinte pour 30 % de Co. Cela corrobore le résultat déjà obtenu par Youg Do Kim et al [116]. Les auteurs expliquent cette différence de M_s entre les alliages usuels et broyés par la présence d'impuretés.

Par ailleurs, pour l'étude de l'influence du temps de broyage sur la magnétisation à saturation M_s , deux intensités 7 et 9 correspondant à des broyages à haute énergie ont été adoptées. L'analyse des résultats a montré que la valeur maximale de M_s est atteinte pour l'intensité 9. Nous pouvons déduire de ce résultat que les intensités de broyage accélèrent la formation des alliages et favorisent une dépendance envers la magnétisation à saturation.

D'une manière générale, les mêmes constatations que précédemment, peuvent être faites concernant les changements micro-structuraux. En effet, la réduction de la granulométrie et l'accroissement des contraintes internes sont induites au fur et à mesure de l'augmentation du temps de broyage. Exemple, après 60 heures de broyage on atteint une granulométrie moyenne de 25 nm avec 1% en plus en contraintes internes.

Sachant que pour des alliages ferromagnétiques, la coercitivité est très faible. Kuhrt et Shultz [118] ont étudié la variation H_c de l'alliage $Fe_{100-x}Co_x$ en fonction de la teneur de Co. Les résultats obtenus montrent des valeurs de H_c plutôt hautes pour un matériau considéré comme magnétiquement doux. La valeur maximale est obtenue pour 40% de cobalt, elle est de l'ordre de 40 A/cm.

Malgré les résultats prometteurs obtenus, ces derniers auraient pu être accompagnés d'une étude sur les caractéristiques mécaniques, afin de connaître et d'apprécier d'avantage les effets de la mécanosynthèse. A notre avis, l'étude réalisée reste incomplète.

L'influence de la mécanosynthèse sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage $Fe_{50}Co_{50}$ a été, de même, établie par Sorescu et Grabias [119] qui constatèrent d'une part, que la mécanosynthèse des poudres des alliages $Fe_{100-x}Co_x$ mène à la formation d'une solution solide cubique centré si $x < 70$ % et une structure cubique à faces

centrées pour des pourcentages plus élevés de cobalt. D'autre part, ils affirment que la formation de la solution solide désordonnée se produit en raison de l'interdiffusion des éléments induits par le broyage intensif.

Sorescu et Grabias [119] ont étudié l'alliage $Fe_{50}Co_{50}$ par spectroscopie Mössbauer : l'augmentation du temps de broyage provoque une diminution du champ hyperfin moyen : Ils interprètent ce phénomène par le fait, que les phases en présence ne sont plus du fer pur mais la présence d'atomes de Co dans la structure cubique centrée du Fer.

Un broyeur planétaire de type PM 400 a été utilisé pour la production de poudres d'alliage Fe-Co et Co-Ni par Fenineche et al [120]. Ces derniers, ont essayé d'optimiser le temps de broyage à 80 heures afin d'éviter la contamination excessive à partir des frottements et des impacts entre les billes et les jarres, mais assez suffisant pour obtenir un alliage nanostructuré. La vitesse du plateau est différente de celle des jarres, 400 tr/min et 8 tr/min respectivement. Des analyses de granulométrie et de magnétisme ont été effectuées afin de préciser l'influence des paramètres de broyage d'une part, la taille des poudres obtenues sur les propriétés magnétiques, d'autre part.

Après 80 heures de broyage, la taille des cristallites diminue pour atteindre les 7-8 nm. Un plus grand temps de broyage ne produit pas de cristallites au-dessous de 7 nm. Les auteurs [120] estiment que c'est la plus petite valeur réalisable par cette technique, elle correspond à l'état d'équilibre.

Une augmentation de la coercitivité H_c est constatée après 72 et 24 heures, respectivement pour le Co-Ni et Fe-Co. En partant de ces résultats, les auteurs attribuent cette augmentation au comportement superparamagnétique des plus petites particules (cristallites) et probablement par une légère contamination.

Les études de la mécanosynthèse du système Fe-Co sont peu nombreuses. Les travaux les plus récents sur ces alliages conduisent parfois à des interprétations divergentes, du fait des multiples conditions d'élaboration. Ainsi, Moumeni et al [121] ont présenté l'influence de la mécanosynthèse sur des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$ ($x = 0.12, 0.5$ et 0.6). Ils observent que :

- La taille des cristallites décroît remarquablement avec l'augmentation du temps de broyage pour se stabiliser à 10-12 nm. Simultanément, la contrainte interne augmente rapidement et demeure presque constante même pour des transformations intérieures.

- Pendant les trois premières heures de broyages, les spectres de Mössbauer montrent, un champ magnétique hyperfin moyen d'environ 33 T correspondant au Fe non

encore réagi. Pour davantage de temps de broyage, ils remarquent un élargissement des spectres et leur décalage vers des champs hyperfins plus élevés. Cet état, est attribué à la présence des atomes de Co à côté de ceux du Fe. En effet, il est bien connu que la présence des atomes de Co à proximité de ceux du Fe augmente le champ hyperfin d'environ 0,8 T.

- En outre, ils avancent que les variations moyennes des champs hyperfins qui décrivent la réaction d'interdiffusion entre le Fer et le Cobalt peuvent être divisées en trois étapes :

- a) Un niveau jusqu'à trois heures de broyage correspondant au Fe non encore réagi.
- b) Une augmentation rapide du champ, entre 3 et 12 heures, reliée au mélange des 2 poudres.
- c) Une évolution lente, à attribuer à la formation de la solution Fe-Co.

- En conclusion, des résultats des spectres de Mössbauer, ils attribuent le départ de la réaction d'interdiffusion entre les deux poudres aux conditions de broyage, d'une part, à la concentration du Co, d'autre part.

Parmi les matériaux ferromagnétiques, les alliages nanostructurés fer-cobalt ont fait l'objet d'une attention particulière depuis quelques années, non seulement à cause de leurs propriétés physiques intéressantes d'un point de vue fondamental mais aussi d'un point de vue appliqué pour leurs utilisations industrielles : microélectronique, sécurité, communication, moteurs électriques pour l'aviation, etc....

Très souvent, une comparaison entre les effets de deux ou plusieurs méthodes s'impose, afin d'optimiser l'élaboration. Récemment, Baek-Hee Lee et al [122] ont étudié les conditions d'élaboration de l'alliage Fe₅₀ Co₅₀ par la :

- Mécanosynthèse (Mechanical Alloying MA)
- Mécanochimie (Mechanochemical MCM)

Dans la première méthode, les poudres utilisées sont celles du fer et celles du cobalt avec une taille moyenne des particules de 15 µm. Le broyage mécanique a été effectué en utilisant un broyeur de type SIMOLOYER. Le rapport poudre-billes est 30:1. La vitesse de rotation est de 800 tr/min avec un temps de broyage compris entre 10 et 30 heures.

Pour la seconde méthode, les poudres d'oxyde Fe_2O_3 et Co_3O_4 ont été utilisées. Le broyage a été effectué dans un broyeur tubulaire (broyage en trois dimensions). Le rapport poudre-billes est 5 :1. La vitesse de rotation est fixée à 62 tr/min pendant 5 heures. Le mélange d'oxydes obtenu a subi une réduction à des températures de 550°C et 600°C pendant une heure dans un gaz d'hydrogène pur H_2 .

A partir des spectres de diffraction des RX des alliages nanocristallins $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ obtenus par Mécanosynthèse et par Mécanochimie. Les auteurs remarquent, dans le cas de la première méthode que les pics caractéristiques du Co diminuent graduellement pour disparaître après 10 h de broyage avec formation d'une solution solide de Co dans la maille cubique du Fe. Ils affirment qu'un broyage prolongé (10 à 30 h) provoque la diminution et l'élargissement des pics en raison de l'affinement des grains et une importante accumulation de contraintes internes.

Contrairement à la première méthode, les spectres de rayons X ont montré qu'après une réduction à l'hydrogène à 550 °C pendant une heure. La disparition totale des pics d'oxydes de Fe et de Co, mis à part les pics de l'alliage Fe-Co formé et du Co pur sont trouvés. L'augmentation de la température à 600 °C n'apporte rien de nouveau, sauf la disparition totale des pics de Co, figure 1.6.

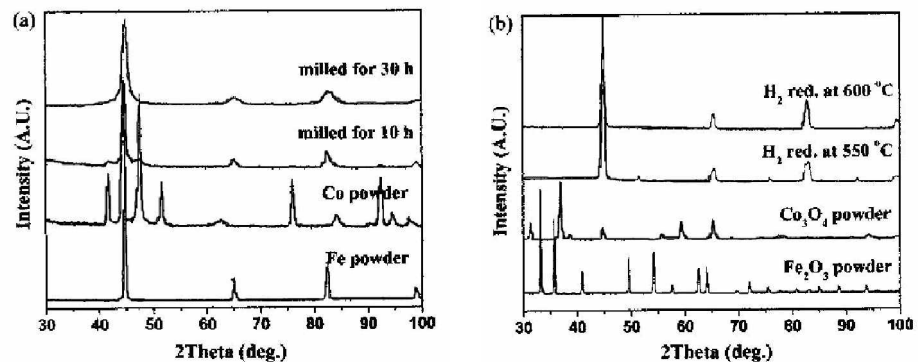


Figure 1.6 : Diffractogrammes à Rayons X de l'alliage Fe-Co obtenus par :
a) M A, b) M C M

L'observation au microscope électronique à balayage a permis de mettre en évidence les différentes morphologies des poudres obtenues. Ils constatent une large agglomération des particules de Fe-Co avec un diamètre moyen de 10 μm pour le cas de la mécanosynthèse. Ceci semble d'ailleurs confirmé par les travaux d'autres équipes. Par contre, ils notent une très faible agglomération pour la mécanochimie.

Les performances magnétiques des alliages nanocristallins Fe₅₀ Co₅₀ obtenus par MA et MCM n'ont pas été du reste oubliées par Baek-Hee Lee et al [122]. La valeur de la coercitivité obtenue par la mécanosynthèse est deux fois, plus élevée que celle de la mécanochimie 97 Oe et 43 Oe respectivement. Au-delà de ce résultat, les auteurs ont conclu qu'une importante coercitivité dépend du diamètre des particules, contraintes internes et de la densité de dislocation.

A notre avis, la mécanochimie présentée par Baek-Hee Lee et al [122] est une méthode avantageuse au moins par la cinétique de formation des alliages nanocristallins. Cependant, les auteurs n'ont pas tenu compte des effets néfastes qui accompagnent une oxydation ni son influence sur les propriétés.

Il est bien connu que la microstructure influe sur le comportement magnétique et mécanique des alliages. En effet, ces derniers sont d'autant plus élevés que leurs grains sont fins et la répartition homogène [123]. Des études de modélisation sur le comportement magnétiques et mécaniques des alliages Fe-Co ont été récemment entreprises par T. Sourmail [124] tout en recueillant une quantité importante de données sur les alliages ferromagnétiques Fe-Co, il propose un modèle mathématique traitant la variation de la coercitivité des alliages Fe-Co recuit en fonction de la taille des grains.

$$H_c = 36.7 + 777.5 \times d^{-1} \quad (1.2)$$

Où H_c : coercitivité exprimée en A m⁻¹ ;

d : diamètre des grains en μm .

Contrairement, au comportement magnétique peu de chercheurs se sont penchés sur le problème mécanique. En général, l'influence de la taille des grains sur les contraintes est interprétée par la relation de Hall-Petch :

$$\sigma_y = \sigma_0 + K d^{-1/2} \quad \text{MPa} \quad (1.3)$$

Où σ_0 et K des constantes pour un alliage donné et d diamètre des grains.

Cependant, Jordan et Stoloff [125] ont travaillé sur deux modèles mathématiques qui étudient la variation des contraintes en fonction de la taille des grains des alliages recuits à structures ordonnée et désordonnée.

- Structure Ordonnée

$$\sigma_y = 143 + 714 \times d^{-1/2} \text{ MPa} \quad (1.4)$$

- Structure Désordonnée

$$\sigma_y = 453 + 242 \times d^{-1/2} \text{ MPa} \quad (1.5)$$

Les auteurs signalent dans leur étude, certaines discontinuités qui pourraient surgir dans la variation des propriétés tant magnétiques que mécaniques. Ils attribuent ce phénomène au changement brusque du taux de croissance des grains aux alentours de la température de curie $T_k = 720 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les méthodes numériques proposées par les auteurs de ce travail, corroborent l'idée que l'affinement des grains est souvent un objectif recherché, car il permet d'accroître certaines caractéristiques. Cependant, il faut remarquer que le manque d'intérêt des auteurs pour d'autres paramètres expérimentaux du broyage tels que la température, la vitesse de rotation, le nombre, la nature des billes, etc... , rend l'étude incomplète.

Durant la dernière décade, il y a eu un intérêt considérable pour les matériaux dit granulaires où des particules magnétiques (Fe ou Co) de taille nanométrique sont dispersées dans une matrice conductrice non magnétique (par exemple Cu ou Ag). L'élaboration de ce type de matériaux repose sur l'immiscibilité de certains éléments.

Cohen et al [126] ont étudié les propriétés structurales de la magnétorésistance géante de l'alliage Fe-Co-Ag réalisé par mécanosynthèse. Il apparaît que le mécanisme responsable de la magnétorésistance dans ces composés a la même origine que celui qui présente les structures multicouches. En effet, lors de l'application d'un champ magnétique, la réorientation des moments magnétiques et leur alignement progressif avec le champ provoque une diminution importante de la résistivité. Ce phénomène est lié à la diffusion dépendante du spin des électrons par les particules magnétiques. Les propriétés magnétorésistives dépendent fortement de la microstructure des échantillons.

L'élaboration des poudres de compositions $(\text{Fe}_x \text{Co}_{1-x})_{1-y} \text{Ag}_y$ a été réalisée par mécanosynthèse avec un broyeur planétaire de type pulverisette 7. La synthèse a été effectuée par cycle de 2 h de broyage à 600 tr/min suivi de 1h de pause afin d'éviter une élévation importante de la température à l'intérieur des jarres. Les auteurs, estiment cette

dernière à 40 ± 5 °C. Le temps de broyage maximal est de 60 heures, avec des pics de 200 heures parfois.

Les diffractogrammes présentés par les auteurs [126] pour des échantillons de la série $(\text{Fe}_x \text{Co}_{1-x})_{50} \text{Ag}_{50}$ montrent, que la réaction n'est pas totale puisqu'il existe une fraction d'argent non réduite durant tout le processus. La taille des cristallites, calculée à partir de la mi-hauteur des raies de diffraction est de l'ordre de 120 Å pour l'Argent. Pour les structures Fe-Co, ils remarquent qu'elles sont identiques à celles de l'alliage Fe-Co usuel. Par ailleurs, le broyage intensif aurait tendance à favoriser la présence d'une structure c.f.c pour les faibles ratios de Fe:Co et pour des ratios supérieurs à 25 :75 une structure c.c.

L'analyse M_{DC} confirme l'existence des grains Fe-Co dans la matrice d'Ag. En effet, la majeure partie des particules se comporte comme des grains ferromagnétiques plutôt que des grains superparamagnétiques. Le volume critique pour les grains de Co, au-dessous duquel le comportement devient superparamagnétique est $8 \times 10^{-4} \text{Å}^3$. Pour le cas, des grains Fe-Co-Ag, elle est estimée à 60-80 Å.

En conclusion, les auteurs [126] notent la possibilité de produire des alliages Fe-Co dans une matrice argentée. Les nanostructures Fe-Co-Ag présentent une structure c.c si la concentration du fer > 25 %, une structure c.f.c pour une concentration < 20 %. Ils observent les mêmes valeurs hyperfines du champ de Mössbauer pour les systèmes Fe-Co et Fe-Co-Ag.

Pour pouvoir étudier les paramètres pertinents du broyage à l'instar de : la fréquence, l'énergie et la puissance du choc, etc. Il faut avoir une indépendance entre la vitesse du plateau et la vitesse des jarres. En utilisant, un broyeur planétaire de type G5, N. Fenineche et al [127] ont établi une étude sur l'influence des paramètres de broyage (la vitesse du plateau Ω , la vitesse des jarres ω et le temps de broyage t) sur la microstructure et les propriétés magnétiques des alliages Fe-Co.

Les auteurs ont constaté que lorsque la vitesse du plateau Ω est faible, la taille des grains D , le champ coercitif H_c et la rectangularité du cycle M_r / M_s diminuent, cette diminution d'après Fenineche et al [127] est due à un changement de phase lors du broyage. Par contre, ils observent une augmentation de la microstructure D et du champ coercitif H_c pour des grandes valeurs de la vitesse de rotation des jarres.

La combinaison des deux vitesses d'après Fenineche et al [127] induit au-delà de 12 heures de broyage, la formation d'une structure cubique centrée.

Il est indéniable, que la structure et les propriétés mécaniques et magnétiques des alliages préparés par le broyage à haute énergie ont largement été étudiées. Cependant, en dépit de ces efforts, rares les recherches qui se sont penchées sur le comportement de tels matériaux à des hautes fréquences. Bien qu'il ne soit pas inutile qu'ont comprennent ce phénomène.

Dans ce contexte, une étude a été proposée par Yongsheng Liu et al [128]. Elle traite de la dépendance des propriétés magnétiques des alliages nanocristallins Fe-Co en fonction de la fréquence (10 KHz–100 MHz). Dans une première étape, les auteurs expliquent à travers les diagrammes de diffraction à Rayons X, la formation de l'alliage nanocristallin Fe-Co après 48 heures de broyage avec une taille de cristallites estimée entre 7-12 nm. Avec l'augmentation du pourcentage de cobalt, ils observent d'une part, le déplacement de f_n vers des fréquences de plus en plus élevées et d'autre part, la diminution des pertes magnétiques. Ils notent aussi qu'un long temps de broyage, n'influe pas sur la perméabilité, par contre les pertes magnétiques diminuent au-delà de 1 MHz.

CHAPITRE 2

ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES Fe-Co

2.1 Introduction

Une partie de notre travail a consisté à déterminer les différents mécanismes mis en jeu au cours de la formation des solutions solides, en tenant compte des diverses études mentionnées dans la littérature.

Nous avons réalisé la mécanosynthèse des alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ pour $x = 15, 25, 35, 40, 50, 65, 85, 95$ en fonction du temps de broyage. Nous avons choisi ces compositions, car elles passent en revue l'ensemble des points du diagramme d'équilibre Fe-Co.

La cinétique de formation des alliages considérés 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.

Nous avons aussi analysé la distribution en taille des particules des échantillons par granulométrie laser.

Finalement, nous avons réalisé une analyse DRX des poudres afin de mesurer le pourcentage de contamination introduite dans les échantillons pendant le processus de synthèse.

2.2 Condition d'élaboration des alliages Fe-Co

2.2.1 Equipement

La mécanosynthèse a été réalisée dans un broyeur planétaire RETSCH PM 400 (figure 2.1 a), équipé de quatre jarres en acier inoxydable d'une capacité de 250 ml chacune. Nous avons utilisé 18 billes également en acier de 20 mm de diamètre chacune.

La vitesse du plateau a été la même dans toutes les expériences, soit 360 tours/minute [129-132].



Figure 2.1 a : Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette 7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages Fe-Co.

Les pesées et la préparation de la charge (poudres et billes) ont été effectuées dans une boîte à gants (figure 2.1 b), sous atmosphère contrôlée (argon) afin de prévenir tout risque d'oxydation des poudres pendant le broyage. Cette dernière a été entièrement réalisée au sein du laboratoire de sciences et génie des matériaux (U.S.T.H.B).



Figure 2.1 b : Boîte à gants.

2.2.2 Procédure de broyage

Le fer et le cobalt utilisés ont une pureté de 99,999 %. Ils se présentent sous forme de poudres d'environ 60 µm et 40 µm de diamètre. Les billes et les matériaux en quantité stœchiométrique sont chargés dans les jarres dans une boîte à gant, sous atmosphère d'argon afin de prévenir tout risque d'oxydation des poudres durant le broyage [133].

Nous avons utilisé un rapport R.B.P. à savoir 50 :1 [134], avec R.B.P. étant défini comme :

$$R.B.P = \frac{\text{Masse des Billes}}{\text{Masse des Matériaux}} \quad (2.1)$$

Dans une première étape, différentes durées de broyage ont été réalisées afin de déterminer la cinétique de formation des alliages. Les échantillons prélevés sont alors analysés après chaque broyage.

La procédure courante dans l'échantillonnage des matériaux consiste en la répétition de séquences de broyage identiques suivies de temps de repos. Les durées totales de broyage correspondent alors à des durées cumulées [135]. On peut tout de suite dire que les temps d'arrêt observés tendent à abaisser la température globale du système par refroidissement naturel. Nous avons donc convenu d'effectuer des prélèvements de très faibles quantités de poudre pour l'analyse aux rayons X.

2.2.3 Caractérisation des alliages Fe-Co

2.2.3.1 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, d'établir les cinétiques de formation des composés et de permettre 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.

- Cinétique de formation

Les paramètres entrant en jeu étant nombreux, nous avons préféré pour des raisons de clarté, ne décrire que la cinétique de formation d'un seul alliage, en l'occurrence $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, nous pensons qu'elle reste valable pour la formation des autres solutions étudiées dans ce travail. Toutes les explications et les remarques que nous ferons à propos de l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ pourraient être transposables aux autres alliages étudiés.

La figure 2.2 montre la cinétique de formation de l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ considéré lors du co-broyage du fer et du cobalt. Nous remarquons qu'une évolution se produit 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 [119,136].

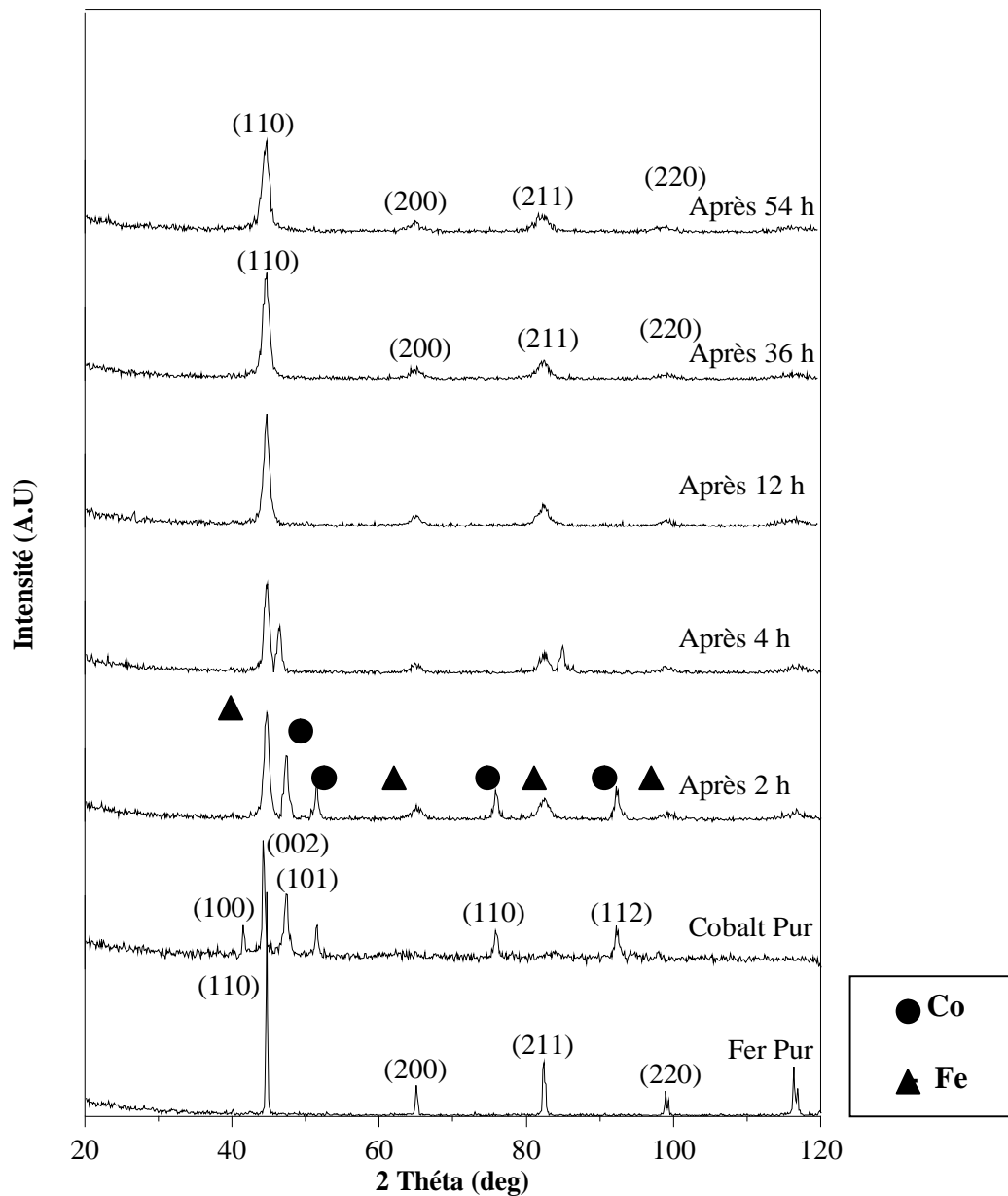


Figure 2.2 : Cinétique de co-broyage du fer et du cobalt en vue d'obtenir l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$

- 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 2.3 montre l'évolution du paramètre cristallin de l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ 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 54 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 [137-138] augmente de 0.2866 nm à 0.2880 nm après une durée de broyage de 54 heures [139]. 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 [140].

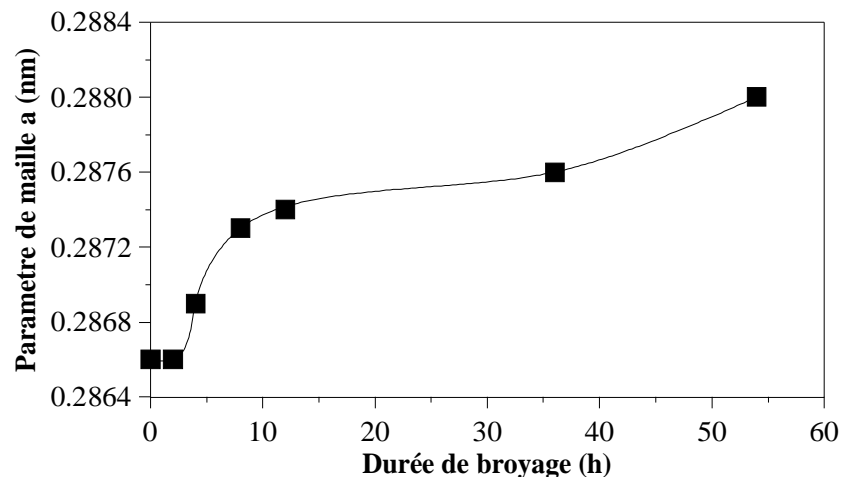


Figure 2.3 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage.

Il faut cependant noter que les variations du paramètre de maille pour les métaux ou du volume de maille que l'on observe doivent être interprétées avec précaution car l'incertitude sur les mesures est importante. De plus, plusieurs phénomènes concomitants

(mise en solution, distorsion du réseau, etc.) modifient simultanément le volume de la maille.

- Taille des cristallites

Nous avons employé la méthode de SCHERRER [141] 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 :

$$d = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \frac{180}{\pi} \quad (2.2)$$

- Où
- d : taille moyenne des cristallites ;
 - λ : longueur d'ondes des rayons X ;
 - θ : angle de diffraction à ce même pic ;
 - β : 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 :

$$\beta = \sqrt{(B-b) \cdot B^2 - b^2} \quad (2.3)$$

- 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.

La figure 2.4 montre l'évolution de la taille des cristallites « d » en fonction de la durée de broyage. Les dimensions moyennes de la taille des cristallites diminue de 33 nm à 18 nm après seulement 2 h. L'extension du temps de broyage jusqu'à 54 h donne une valeur finale de 13 nm. Un temps plus long de broyage ne produit pas une

taille de cristallite inférieure à 10 nm. Cette valeur semble être le maximum qu'ont peut obtenir par cette méthode.

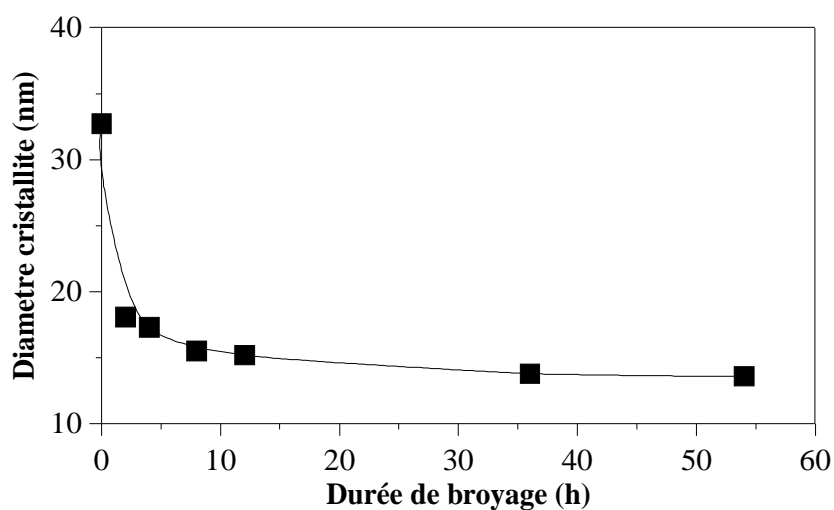


Figure 2.4 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.

2.3 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage

2.3.1 Introduction

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'observation et d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide [142]. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variable sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploitation du monde microscopique.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 1940 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 1960.

2.3.2 Principe du Microscope Electronique à Balayage

Le fonctionnement du microscope électronique 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 (figure 2.5). Ces électrons qui irradient la surface de

l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure 2.6). Le volume de cette pièce dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant de nombreux phénomènes secondaires :

- Rémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courant induit ;
- Potentiel électrique ;
- Elévation de la température locale ;
- Vibration du réseau.

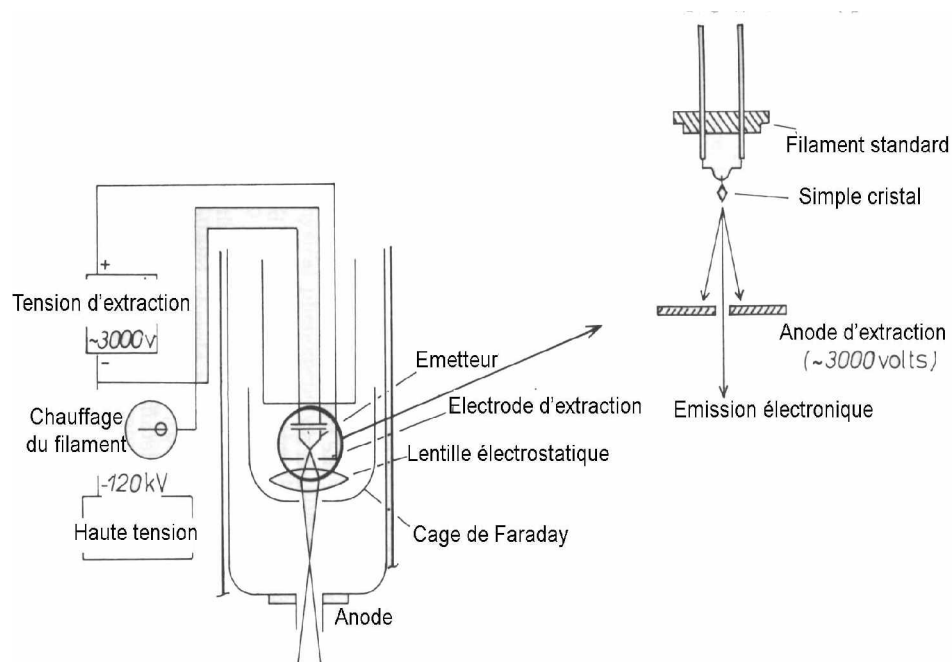


Figure 2.5 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

La figure 2.7, illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

Le microscope électronique à balayage possède trois (03) types de détecteurs : un pour les électrons secondaires, un autre pour les électrons rétro-diffusés et un troisième pour les 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 2 pics :

- 1 pic de faible énergie (< 50 eV) : c'est le pic des électrons secondaires ;
- 1 pic de forte énergie (> 50 eV) : c'est le pic des électrons rétro-diffusés.
-

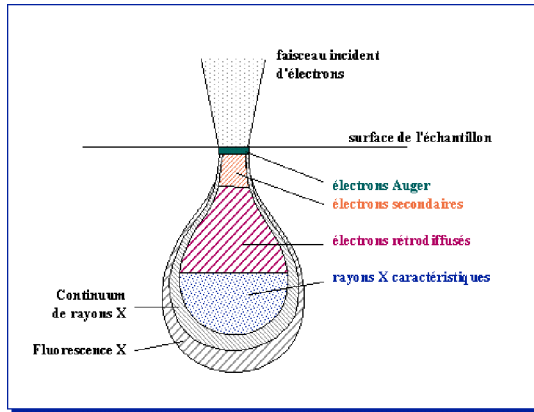


Figure 2.6 : Poire de diffusion.

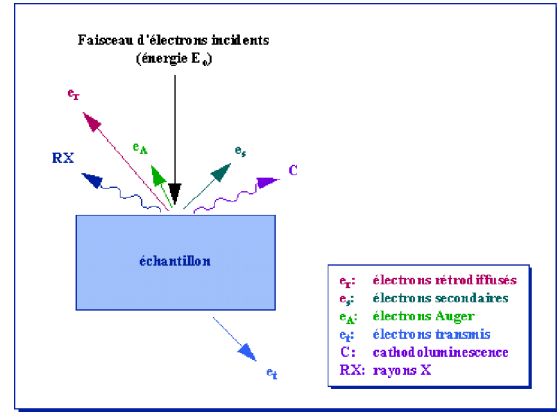


Figure 2.7 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon.

2.3.3 Les électrons secondaires

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

2.3.4 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 ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement infime.

Aussi du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

2.3.5 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 leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) afin de donner des informations sur la composition de l'échantillon.

2.3.6 Fonctionnement du microscope électronique à balayage

2.3.6.1 Le canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Le microscope XL 30 FEG utilise une triode thermoélectronique. La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700 °k, il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt, en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament à une tension comprise entre 1 KV et 30 KV ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant ainsi le cross-over qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

2.3.6.2 La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot

ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif). Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

2.3.6.3 Le détecteur d'électrons secondaires

Le détecteur d'électrons secondaires utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le scintillateur-photomultiplicateur. Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300 V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 KV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes.

2.3.6.4 Le détecteur d'électrons rétro-diffusés :

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diode de silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). Cela permet 2 modes de fonctionnement :

- $A+B$: mode composition : les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.
- $A-B$: mode topographique : les signaux provenant de la composition s'annulent, restent que ceux venant de la topographie.

2.3.6.5 Le détecteur des rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode en silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce spectre. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons).

Les figures 2.8 et 2.9 présentent le schéma du scintillateur des électrons secondaires et les dispositions des différents détecteurs utilisés en microscope électronique à balayage.

Le spectre des rayons X est constitué de deux éléments. Les raies d'émission caractéristiques des niveaux profonds des atomes excités par les électrons primaires et le fond continu constitué du rayonnement de freinage et de la fluorescence, figure 2.10.

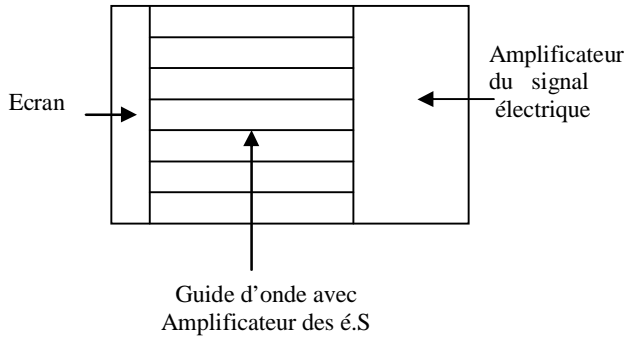


Figure 2.8 : Schéma du détecteur des électrons secondaires.

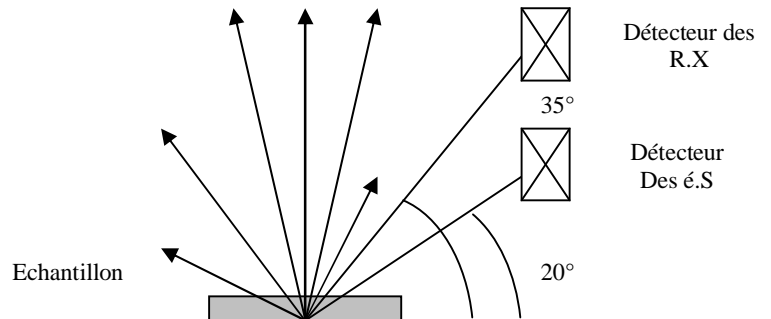


Figure 2.9 : Dispositions des différents détecteurs au sein du MEB.

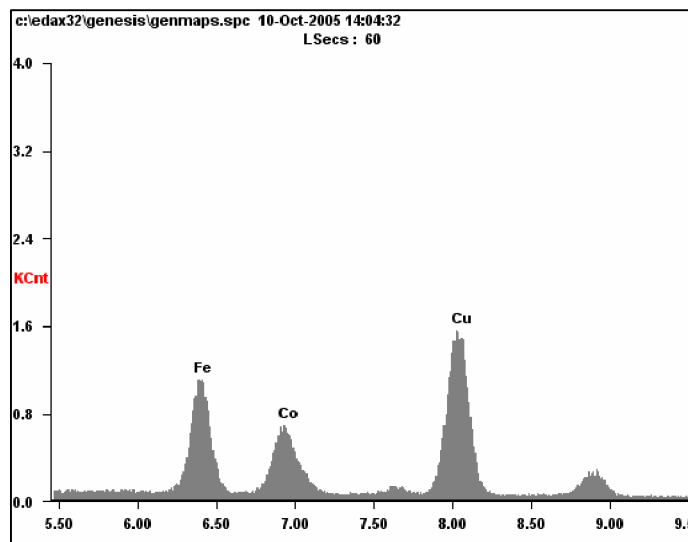


Figure 2.10 : Forme du spectre de rayons X donné par analyse EDS.

Dés qu'un spectre est acquis, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergies dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné.

En analyse quantitative, il faut extraire les pics d'émission du fond continu et mesurer leur intégrale qui est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré. Il faut tenir compte en particulier de l'effet du numéro atomique Z , de l'absorption A des rayons et de la fluorescence F . On obtient ainsi la concentration de l'élément étudié

corrigée par la méthode ZAF. De plus, il est possible de faire des cartographies (image de la répartition des éléments) et des profils de concentration par traversée sur une ligne. Pour cela, on suit l'évolution de l'intensité du pic d'émission de l'élément à caractériser soit sur une ligne, soit sur une zone limitée.

2.4 Morphologie des poudres

Les observations au microscope électronique à balayage sont faites à l'aide d'un microscope XL 30 S FEG. Il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) permettant des analyses élémentaires semi-quantitatives. Les échantillons ont été collés sur un porte-échantillon à l'aide d'un adhésif double face (ne présentant pas de diffraction). Les images sont faites soit en électrons secondaires pour le contraste topographique soit en électrons rétrodiffusés pour le contraste élémentaire.

2.4.1 Formes et tailles des particules

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 8000 et plus de 40000.

La figure 2.11 montre 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.

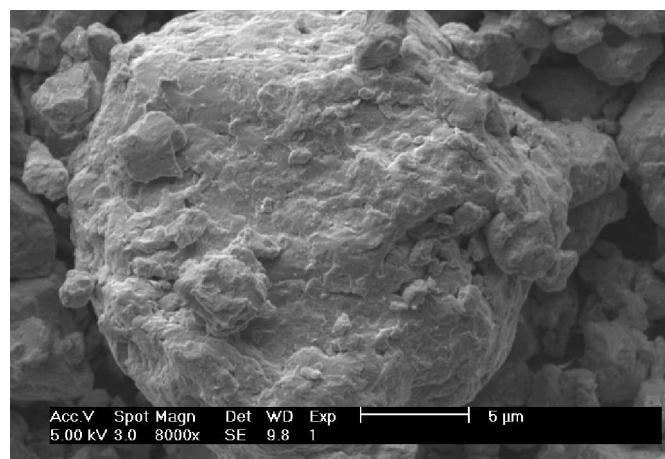


Figure 2.11: Morphologie de la poudre non-broyée.

La figure 2.12, après 4 heures de broyage, nous renseigne sur la nature des particules. En effet, on s'aperçoit qu'elles sont formées d'un amalgame de petites

particules et de plus grandes, dont la forme présente des faciès vifs dus à la dégradation du comportement ductile des poudres. L'existence de la différence de taille est liée aux phénomènes de fracture et soudage. Les tailles de regroupement sont comprises entre 1 μm et quelques dizaines de microns.

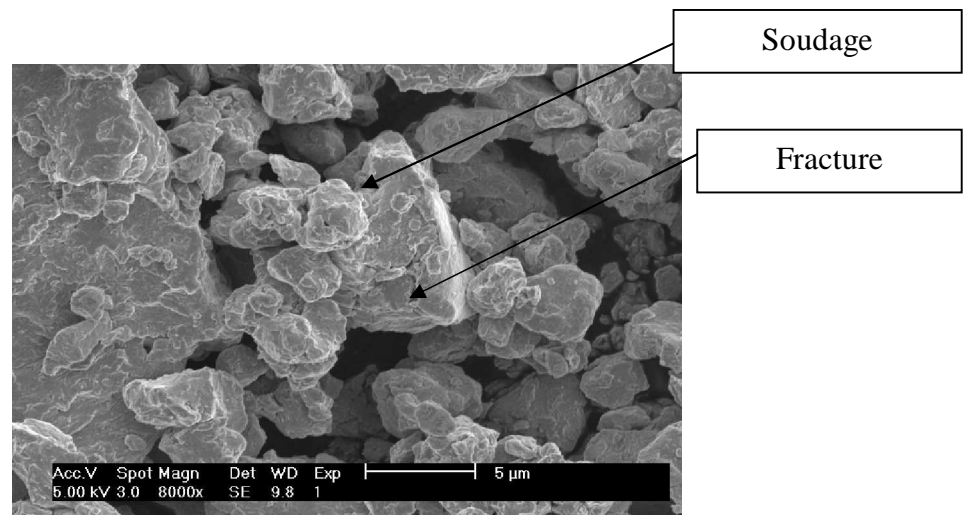


Figure 2.12: Structure composite des poudres broyées 4h.

Après 12 heures de broyage, la figure 2.13 d'un agrandissement de 8000, témoigne de la présence d'un grand nombre de particules de formes plus plates et anguleuses. En effet, les particules plates sont produites par les chocs entre les billes et les parois des jarres. La poudre est projetée contre les parois et y est écrasée. Parfois, la poudre projetée reste collée aux parois après les chocs et subit des écrasements successifs.

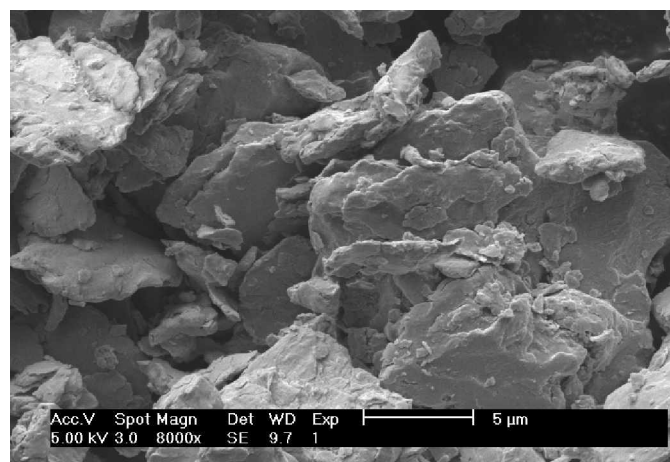


Figure 2.13 : Morphologie des poudres après 12 heures de broyage.

Lorsque le broyage se prolonge (36 heures), les plus grosses particules disparaissent et la dispersion en taille des particules se réduit fortement. A ce stade, nous remarquons que les particules sont disposées en chaîne ou sous forme d'agrégats. On peut affirmer, que les petites particules sont des monodomains [143] et s'alignent du fait de leur aimantation spontanée (figure 2.14).

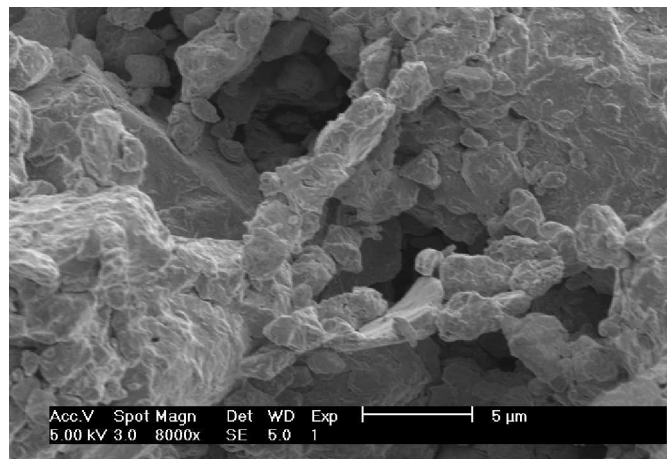


Figure 2.14: Morphologie des poudres après 36 heures de broyage.

La figure 2.15 est une vue d'une particule monodomaine obtenue après 54 heures. C'est une vue plus fine dans la mesure où elle a été prise à un agrandissement de 40000 en TLD. Nous sommes en présence d'une structure "Mica" formée de particules de quelques microns. Les différents éléments semblent "soudés" les uns aux autres. Finalement, la particule porte les marques évidentes des nombreux événements de rupture et de soudure subis au cours de la synthèse.

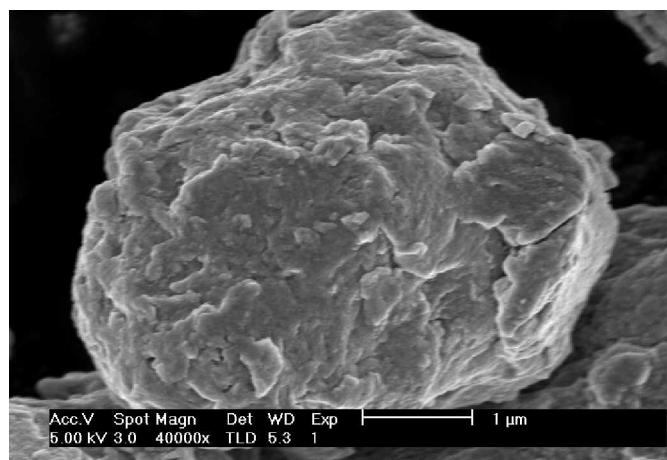


Figure 2.15: Morphologie d'une poudre monodomaine.

2.5 Granulométrie

2.5.1 Principe

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, (telles que poudres métalliques, sables, etc..) et la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié.

Lorsque l'on souhaite définir la taille d'une particule, le problème de sa forme apparaît immédiatement. En effet, une particule non poreuse sphérique peut être caractérisée par une seule grandeur : son rayon r . De cette valeur, il sera possible de déterminer avec exactitude : son volume, sa surface....., selon la grandeur qui sera la plus pertinente pour le système étudié. Par exemple pour notre cas, les propriétés magnétiques des particules sont essentiellement liées à leur volume.

Mais si les particules ne sont pas sphériques, le nombre de paramètres permettant de définir la particule augmente rapidement. Supposons que notre particule puisse être observée par microscopie. Cette technique nous donne une projection 2 D de la particule. Si l'on souhaite toujours décrire notre particule avec un seul paramètre, il est possible de la décrire soit par le cercle du plus petit diamètre contenant la particule, soit par le cercle du plus grand diamètre inscrite dans la particule, soit dans un cercle dont la masse serait équivalente à celle de la particule.....

Il est donc clair que la notion de taille devient ambiguë et qu'il est important lors de toute détermination de bien la préciser.

Dans le cas de granulométrie laser, les particules présentes dans un faisceau laser parallèle diffractent la lumière selon des angles fixes en fonction du diamètre de ces particules. Une lentille convergente forme l'image du faisceau diffracté en forme d'anneaux sur un détecteur dans le plan focal.

A l'issue de la mesure, un procédé itératif compare la courbe du flux expérimental aux courbes de flux mémorisées dans l'instrument pour différentes classes granulométriques. Un calcul matriciel complexe permet alors de remonter à la fraction volumique de chaque classe et de présenter finalement l'histogramme de répartition granulométrique. L'analyse s'effectue sur une plage unique de 0,04 μm à 2000 μm .

Pour notre cas, les mesures ont été faites sur un granulomètre COULTER LS 230 fonctionnant avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 750 \text{ nm}$. Cet appareil utilise le principe de la loi de STOKES qui relie la vitesse de sédimentation d'une particule solide dans un liquide à la taille de cette particule, à la viscosité et à la densité du liquide.

Les analyses de granulométrie ont été effectuées au Laboratoire Physique des Matériaux- Ecole des Mines de Nancy, avec l'aide précieuse de M. Xavier Devaux, Directeur de recherche au C.N.R.S.

2.5.2 Protocole expérimental

La poudre dispersée dans du propanol-2 est introduite dans la cellule de mesure du granulomètre. Pendant la première étape, une bonne dispersion des poudres est assurée par une sonde à ultrasons intégrée à la cellule de mesure. Nous avons utilisé avant chaque mesure des impulsions de 20 W pendant 5 minutes. La mesure est alors lancée. Le temps d'acquisition est compris entre 15 à 20 minutes.

2.5.3 Distribution granulométrique

Les figures 2.16 à 2.20 représentent les histogrammes expérimentaux pour les poudres broyées à 2, 4, 12, 36 et 54 heures. Cette étude prouve que la distribution en taille des particules varie beaucoup en fonction du temps de broyage et corrobore l'évolution morphologique précédemment étudiée.

Pour la poudre obtenue après 2 heures de broyage (figure 2.16), le maximum de la répartition des particules se situe autour de 97,06 μm .

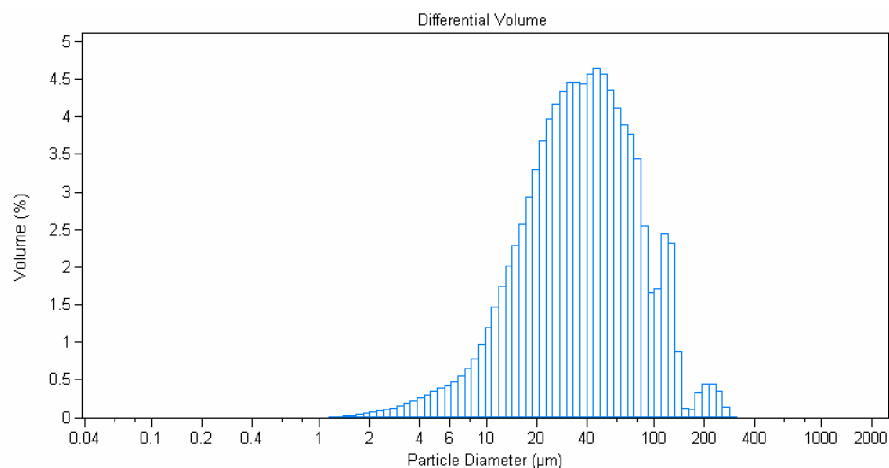


Figure 2.16 : Histogramme obtenu pour des poudres broyées 2 h.

Après 4 h de broyage (figure 2.17), le maximum de la distribution en taille des particules se situe à 19,56 μm .

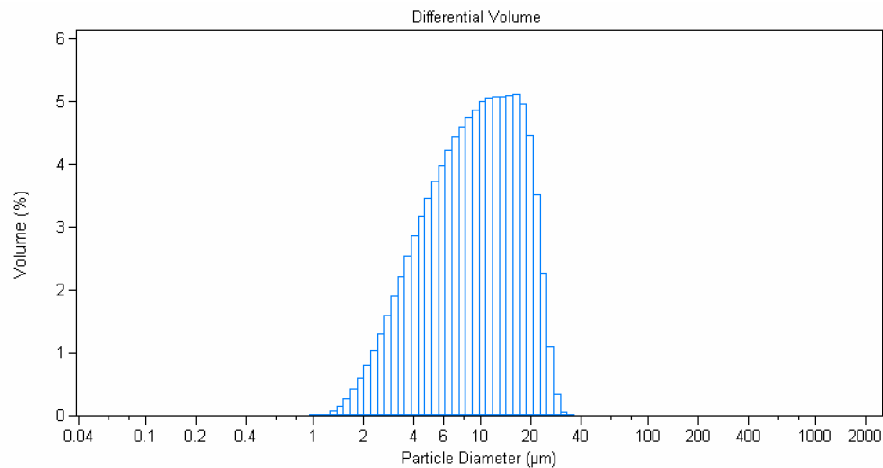


Figure 2.17 : Histogramme obtenu pour des poudres broyées 4 h.

Pour la poudre obtenue après 12 heures de broyage (figure 2.18), la courbe indique une répartition bimodale des particules. On observe un premier pic autour de 14,56 μm puis un second moins intense autour de 28,27 μm .

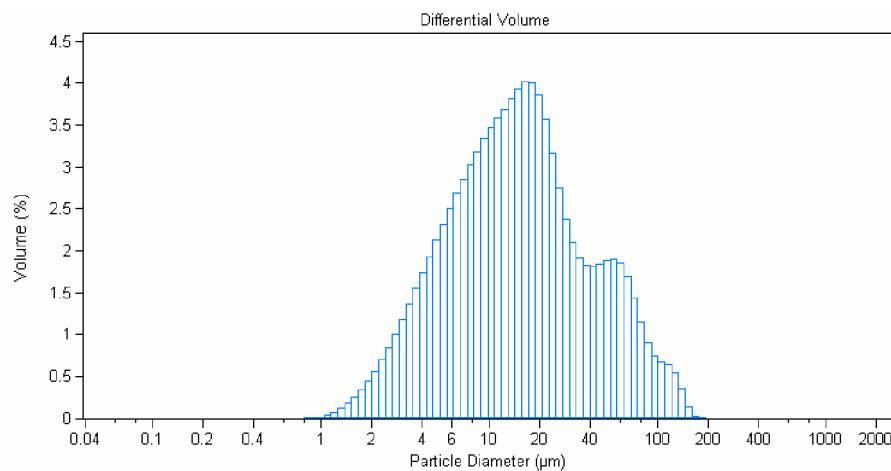


Figure 2.18 : Histogramme obtenu pour des poudres broyées 12 h.

Pour la poudre obtenue après 36 heures de broyage, l'intensité du premier pic diminue. Cette diminution est compensée par la montée du second pic. Les maxima obtenus se situent entre 5,24 et 2,00 μm .

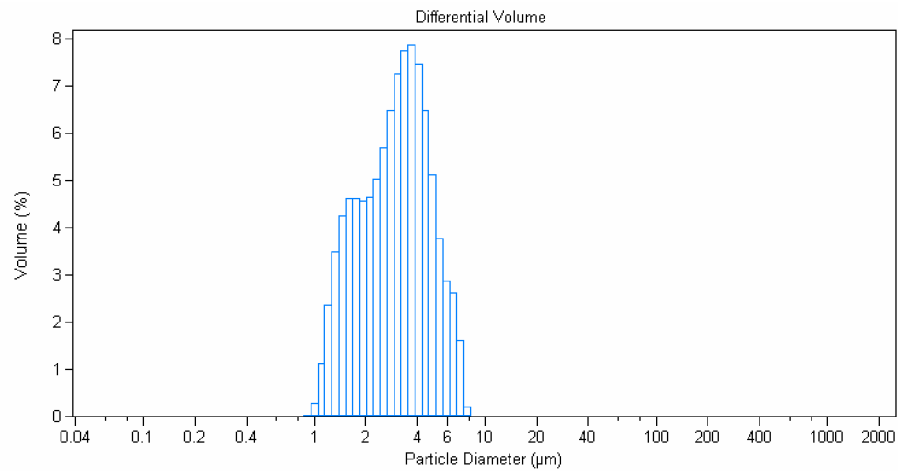


Figure 2.19: Histogramme obtenu pour des poudres broyées 36 h.

Ainsi, lorsque le broyage augmente de 36 à 54 heures, la courbe indique une répartition trimodale des particules. On observe un premier pic autour de 17,62 μm , un second autour de 44,32 μm et l'apparition d'un troisième pic d'intensité plus faible à 200 μm . A ce stade du broyage, cette évolution n'est pas fortuite, elle est due à l'apparition d'une population de particules très fines et très nombreuses, l'agglomération est alors favorisée, comme le montre la figure 2.20.

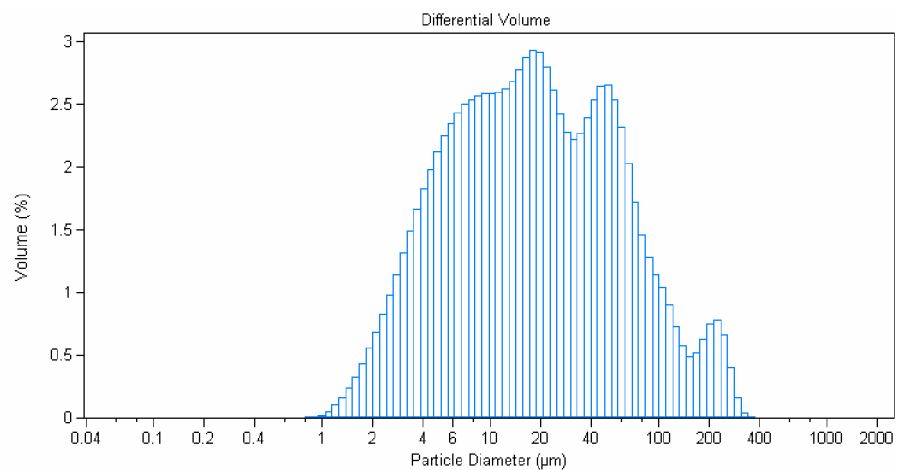


Figure 2.20 : Histogramme obtenu pour des poudres broyées 54 h.

En conclusion, les diamètres moyens diminuent au fur et à mesure que les durées de broyage augmentent. La figure 2.21 montre la variation des diamètres moyens en fonction

du temps de broyage. Il décroît de près de 90 % au cours des 36 premières heures de broyage. Alors qu'au-delà de 54 heures, nous assistons à une agglomération.

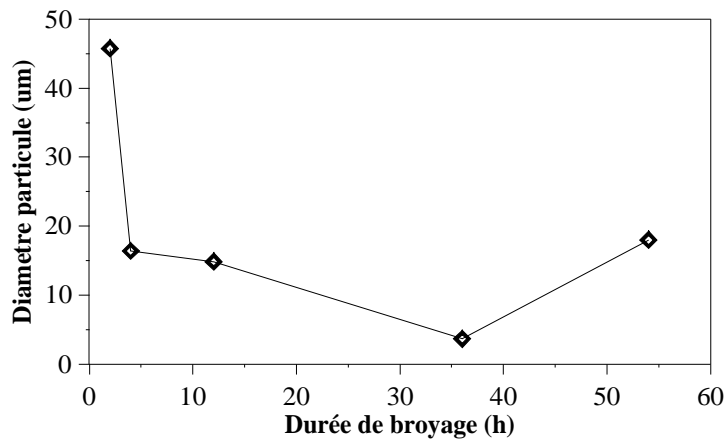


Figure 2.21 : Diamètre moyen des amas de particules en fonction du temps de broyage.

2.6 Mécanismes de Formation

La mécanosynthèse est un procédé de synthèse en phase solide de matériaux avec une grande homogénéité ayant une structure microscopiquement affinée et/ou métastable.

La nature compressive du broyage à billes conduit à une microstructure lamellaire continuellement affinée. Nous nous proposons de détailler des mécanismes assez répandus dans la littérature puis nous tenterons de confronter cette évolution avec celle observée au cours de la mécanosynthèse du Fe-Co.

D'un point de vue macroscopique, la poudre initiale subit des fractures et des soudures répétées avec une composition finale qui correspond à celle des constituants initiaux. L'affinement de la structure est approximativement une fonction logarithmique du temps et dépend de la ductilité des matériaux de départ et de l'énergie mise en jeu dans le système.

2.6.1 Processus à cinq étapes

Benjamin et al. [144] proposent, lors du broyage du chrome et du fer, une analyse en cinq étapes distinctes qui sont la formation de plaquettes, une période d'amalgame, la formation de particules équiaxiales, une phase de soudage aléatoire des grains et une période quasi constante.

2.6.1.1 Stade initial (environ 10 mn)

Il est caractérisé par la formation de plaquettes résultant de l'aplatissement des grains. Dans le cas du broyage à sec, on constate le développement d'une couche de matériau sur les billes (1 ou 2 particules en épaisseur soit environ 1% de la charge totale).

2.6.1.2 Période d'amalgame (10 mn à 30 mn)

Elle se caractérise par la diminution du nombre de petites particules au profit de fragments plus gros. Leur structure composite admet plusieurs couches dont l'épaisseur diminue tout au long de cette phase.

2.6.1.3 Formation de particules équiaxiales (30 à 60 mn)

Les particules les plus grosses disparaissent et une quantité plus importante de grains équiaxiaux est observée. Les fines particules sont incorporées aux autres et la quantité de matière sur les billes s'accroît en dépit d'une baisse de la ductilité de la poudre.

2.6.1.4 Soudage aléatoire (60 à 100 mn)

Cette phase impose la désorientation de la structure lamellaire des grains. La quantité de matière sur les billes atteint un maximum de 6%. Il apparaît une augmentation de l'homogénéité interne des grains de toutes tailles et un mélange des fines couches constituant la structure interne des particules.

2.6.1.5 Processus quasi-constant (au-delà de 100 mn)

La structure interne est affinée à un tel degré qu'elle ne peut être observée optiquement. La distribution en taille des particules ne varie plus et la quantité de matière "collée" sur les billes n'est plus que de 1%.

Easterling et al [145] expliquent que les déformations élastiques accumulées dans la région de contact entre deux particules peuvent générer de véritables courants de diffusion et créer un phénomène de soudure à froid.

Finalement, Davis et al [146] montrent dans des études récentes que les systèmes fragiles-fragiles (Si-Ge, Mn-Bi....) présentent des phénomènes microscopiques mal connus. Tout porte à croire que la mécanosynthèse de ces systèmes est thermiquement activée. Des microdéformations et des phénomènes de diffusion sont stimulés par des accroissements de température locale.

2.6.2 Mécanismes de formation des alliages Fe-Co

Nous venons d'expliquer l'importance de la nature des matériaux à broyer. Le détail précédent du broyage de deux matériaux ductiles (chrome-fer) montre qu'un équilibre s'établit entre déformations plastiques et phénomènes de soudures–fractures.

En revanche, dans notre cas, nous sommes en présence de matériau ductile (fer) et fragile (cobalt). L'observation des figures (2.22-2.26) nous indique l'évolution de la mécanosynthèse pour le composé $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$.

Bien que cette étude ait été conduite sur l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ prélevé après 10 heures de broyage, nous pensons qu'elle reste valable pour la formation des autres solutions solides étudiées dans ce travail. On peut donc penser que durant le processus d'alliage, le comportement des deux éléments va être le même quel que soit le pourcentage de cobalt.

Pour cette étude, la poudre d'alliage est enrobée dans une résine époxy, le polissage a été réalisé à l'aide d'une polisseuse automatique BUEHLER. Le dégrossissage et le polissage primaire ont été effectués sur des rodoirs avec des suspensions diamantées de 25 μm et 10 μm . Pour les observations au microscope électronique à balayage, un poli "optique" a été obtenu au moyen d'un tissu imprégné d'alumine de granulométrie 0,05 μm . L'état de surface obtenu est d'excellente qualité. La morphologie ainsi que les joints de grain sont mis en évidence par un réactif approprié [147] contenant: 100 ml eau distillée, 100 ml acide chlorhydrique à 32 %, 200 ml de méthanol à 99,8 % et 5 ml acide nitrique 65 %.

Enfin, une couche de quelques angströms d'or est déposée pour éviter une accumulation de charges électriques en surface.

La figure 2.22 représente une vue d'ensemble des particules de poudres noyées dans une résine. Elle indique déjà la multitude des formes des particules. On peut tout de même noter une forme dominante allongée à plusieurs facettes. Le grossissement utilisé montre, la présence de grosses particules n'excédant pas quelques dizaines de microns, et de plus fines particules. Aucune direction préférentielle n'est constatée.

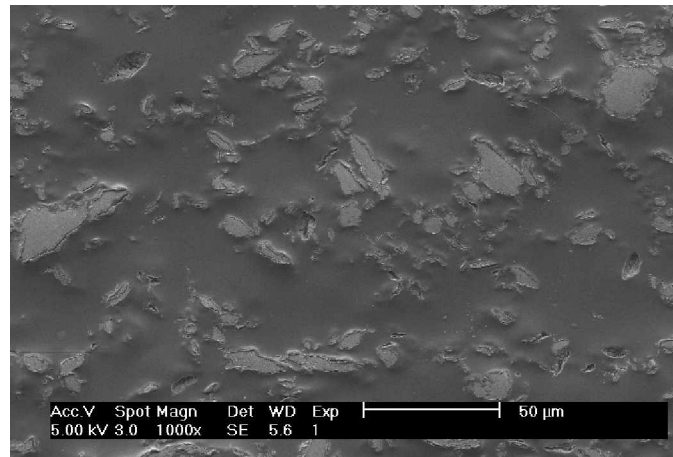


Figure 2.22: Vue d'ensemble de particules après 10 heures de broyage.

La figure 2.23 montre l'agrandissement d'une partie de la figure précédente. Cette prise de vue est doublement intéressante car, elle nous permet de nous rendre compte du phénomène de fracture qui se manifeste tout le long du broyage. Plus important, elle témoigne de la complexité des particules produites et leur agencement lamellaire.

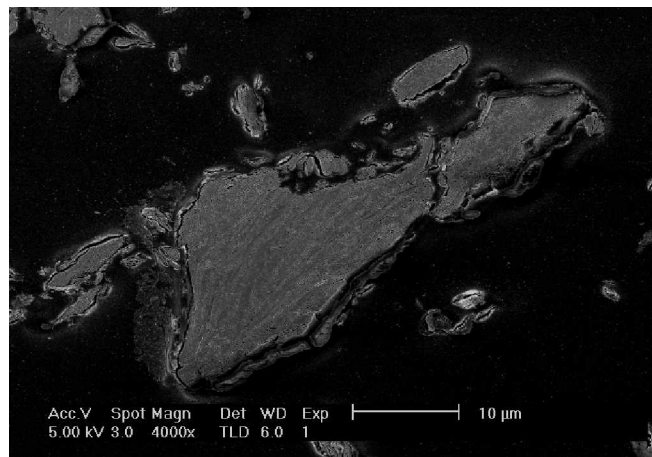


Figure 2.23 : Particule fracturée de taille importante.

Les figures (2.24 et 2.25), d'un grandissement compris entre 5 000 et plus de 20 000, témoignent sur la nature "composite" et la diversité des tailles des particules. En effet, de petites particules de cobalt (en sombre) apparaissent incrustées dans la matrice du fer. Ces particules ont des tailles différentes qui vont de quelques dizaines de nanomètres à 3 μm . Nous pouvons remarquer une nette dispersion, assez régulière, du cobalt dans la matrice du fer, reste à le confirmer par EDX.

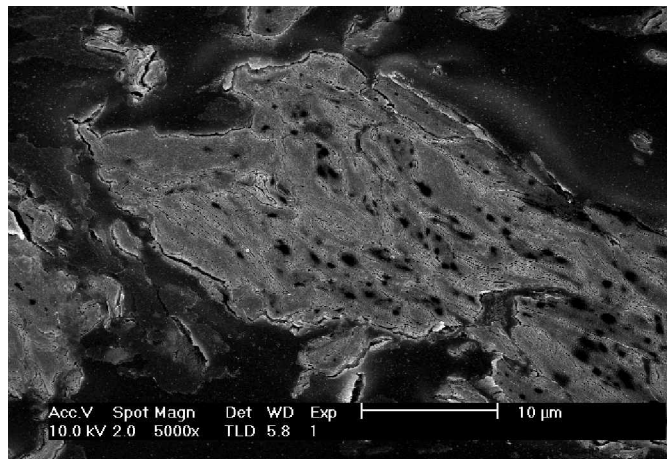


Figure 2.24: Structure "composite" d'un grain broyé 10 h , 5 000 x

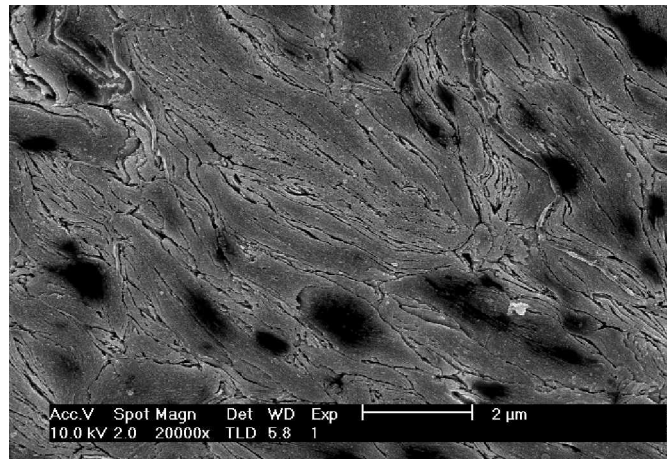


Figure 2.25 : Structure "composite" d'un grain broyé 10 h , 20 000 x

La figure 2.26 est une vue encore plus fine de cette structure puisqu'elle a été prise à un agrandissement de 100 000. Nous retrouvons la structure complexe déjà décrite. Mieux, ce stade de l'investigation permet d'observer la véritable ossature des cristallites. Elles semblent "soudées" les unes aux autres. La taille de ces dernières n'excède pas la dizaine de nanomètres.

A partir de ces observations, nous pouvons affirmer que la formation de la solution solide se développe de la façon suivante :

- Dans un premier temps, se produit l'insertion des particules de cobalt dans le fer avec une diminution de la taille initiale des grains des deux éléments co-broyés.
- Ensuite la taille des grains du fer diminue et on observe parallèlement une homogénéisation de la répartition du cobalt dans le grain.

Ce dernier processus se poursuit au cours du broyage jusqu'à l'état final qui correspond à la dissolution du cobalt dans le fer. Le cobalt est alors plus discernable.

Le processus de formation de la solution solide provient de la substitution des atomes de fer par ceux du cobalt dans la maille du fer, ce qui implique un transfert de matière entre les deux matériaux. Koch [1989] indique que pour réaliser ce transfert, des soudures à froid et une diffusion entre les matériaux doivent se produire. Ces deux mécanismes auraient lieu lors d'une déformation plastique qui résulterait d'un accroissement local de la température, de la microdéformation dans les volumes libres des défauts, de la déformation de la surface et/ou d'une pression hydrostatique dans les poudres pendant le broyage.

Néanmoins, on ne peut pas dire que la déformation plastique soit à elle seule responsable du processus. Un autre mécanisme dont on doit tenir compte est la diffusion à l'état solide. Le déclenchement de celle-ci aurait pour cause les défauts induits par la déformation du matériau. La répétition des impacts détruit fortement la structure cristalline des composants. D'autres types de défauts, comme les dislocations, les états de contrainte, etc., conduisent aussi à une perte de l'ordre à longue distance, ce qui rend possible une diffusion rapide de matière à l'intérieur et à l'extérieur des particules. Il en résulte également une augmentation de la pression et de la température locale. Ainsi la diffusion est accélérée, ce qui contribue à rendre homogène les gros grains après quelques heures de broyage.

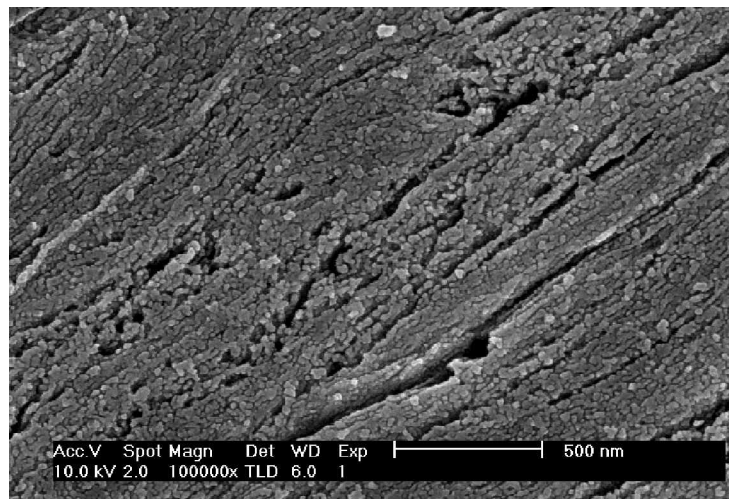


Figure 2.26 : Observation fine d'une particule (x 100 000).

2.7 Mises en Forme

2.7.1 Compactage

L'opération de mise en forme d'une poudre ou d'un mélange de poudres a pour but de produire un objet de forme et de dimensions déterminées appelées généralement "comprimé", et ayant une cohésion suffisante pour qu'il puisse être manipulé dans des opérations ultérieures.

Les poudres sont introduites dans une matrice de 13 mm de diamètre en acier inoxydable pouvant supporter de grandes pressions. La matrice est cylindrique, en trois parties, dont l'assemblage laisse apparaître une sorte de "cheminée" cylindrique dans laquelle coulisent deux pistons. De plus, elle est équipée d'un tube permettant l'évacuation de l'air durant l'opération. Ce pompage primaire permet un bon réarrangement des grains pendant le compactage. Afin de le favoriser, le compactage s'effectue à 2 GPa pendant 1 heure à froid. C'est un choix optimal approuvé par plusieurs travaux [115-116].

Les échantillons obtenus se présentent sous forme de pastille d'environ 13 mm de diamètre et d'épaisseur égale à 1,5 mm à 2 mm.

2.7.2 Analyse par Radioscopie

Une pastille est contrôlée par sa cohésion, l'uniformité de sa masse volumique et plus important, l'absence de défauts (fissures, etc.) pouvant fausser les résultats postérieurs.

Afin d'appréhender ces défauts et de s'assurer d'une meilleure qualité de compactage. Nous avons radiographié toutes les pastilles (figures 2.27 et 2.28) en utilisant un Radioscope à rayons X. L'analyse a été réalisée au centre de soudage de Chéraga (Alger).

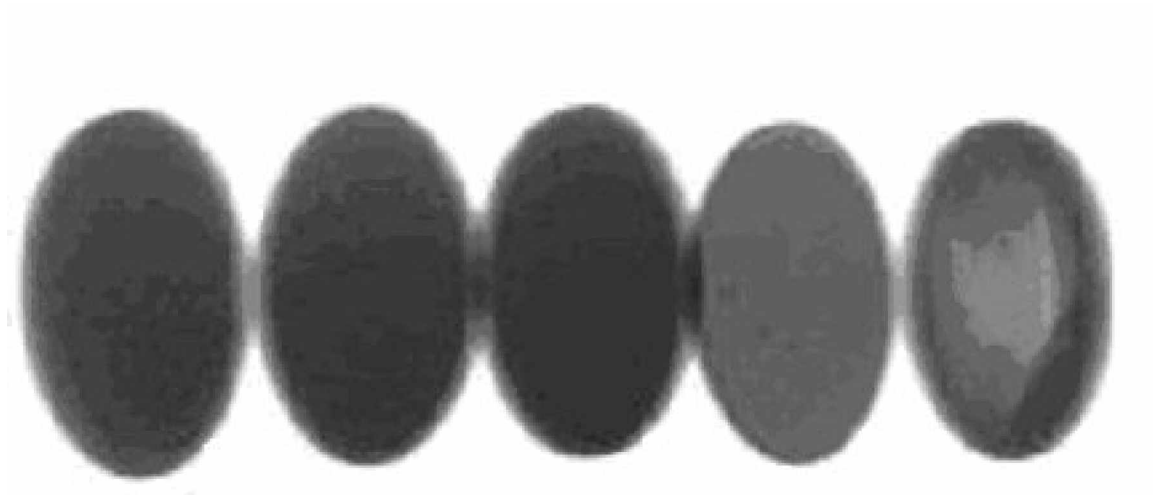


Figure 2.27 : Image en Radioscopie de quelques pastilles

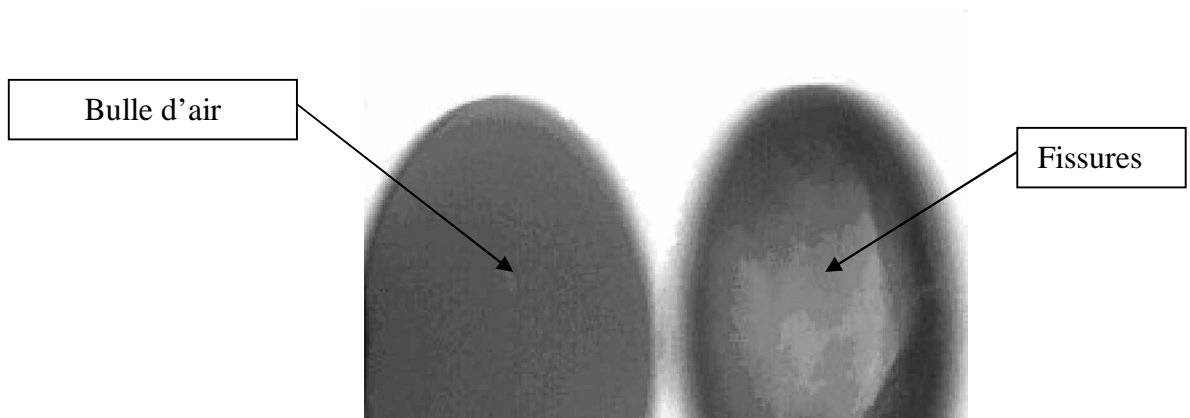


Figure 2.28 : Défauts détectés sur certaines pastilles

2.8 Caractérisation du matériau massif

La compacité d'une pastille joue un rôle essentiel dans les propriétés mécaniques et physiques. La méthode de mise en forme la plus utilisée est la compression uniaxiale à froid, dans laquelle la charge de poudre qui remplit la cavité de la matrice est comprimée suivant la direction de l'axe verticale.

L'intérêt, est de créer une cohésion mécanique de la pastille. Cette dernière résulterait en grande partie d'une soudure à froid des grains de poudre, amenés en contacts locaux suffisamment intimes pour que puissent s'établir des liaisons entre leurs atomes superficiels. Il est certain, que l'étendue des surfaces de contact croît avec la pression de compression utilisée et la plasticité des poudres employées.

Afin d'observer cette cohésion mécanique, nous avons étudié la microstructure des matériaux massifs par MEB. Pour les besoins de cette analyse, les échantillons ont été découpés à l'aide d'une scie à fil puis polis.

2.8.1 Microstructures

La figure (2.29) montre les grains découpés parallèlement à la direction de pressage pour l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$. Nous pouvons observer que les grains ne présentent pas de déformation ou d'élongation dans les directions perpendiculaires à la direction de compactage. Au contraire, les grains restent relativement sphériques.

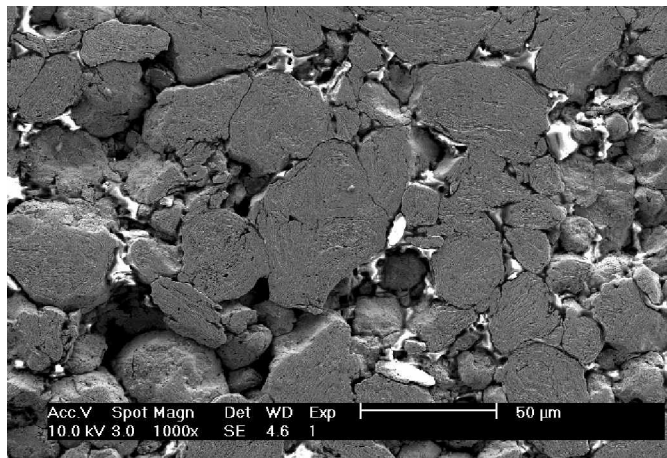


Figure 2.29 : Microstructure d'une surface parallèle à la direction de compactage.

Les figures (2.30 a et 2.30 b), d'un grossissement compris entre 2 000 et plus de 10 000, témoignent de la très bonne cohésion des différents grains, on retrouve la morphologie lamellaire due au comportement ductile du fer. Au grossissement 10 000, on remarque bien les incrustations intergranulaires du cobalt dans la matrice du fer.

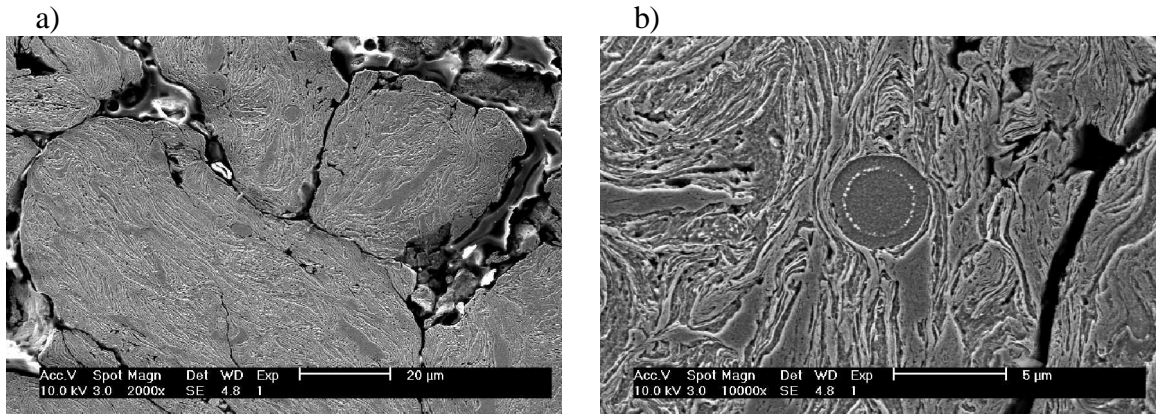


Figure 2.30 : Microstructure : a) structure lamellaire due au comportement ductile du fer, b) incrustation du cobalt.

2.9 Analyse par microsonde électronique

Afin d'étudier l'interface fer-Cobalt, nous avons effectué des micrographies et des cartes de composition en se plaçant aux seuils des éléments présents dans les échantillons.

La comparaison entre le champ coloré (Fig. 2.31 a) et le champ clair (Fig. 2.31 b) permet de déceler les particules de cobalt dispersées à l'intérieur d'un grain de fer. Elles apparaissent en blanc et montrent une répartition assez homogène à l'échelle du micron. La microstructure observée est commune à toutes les compositions.

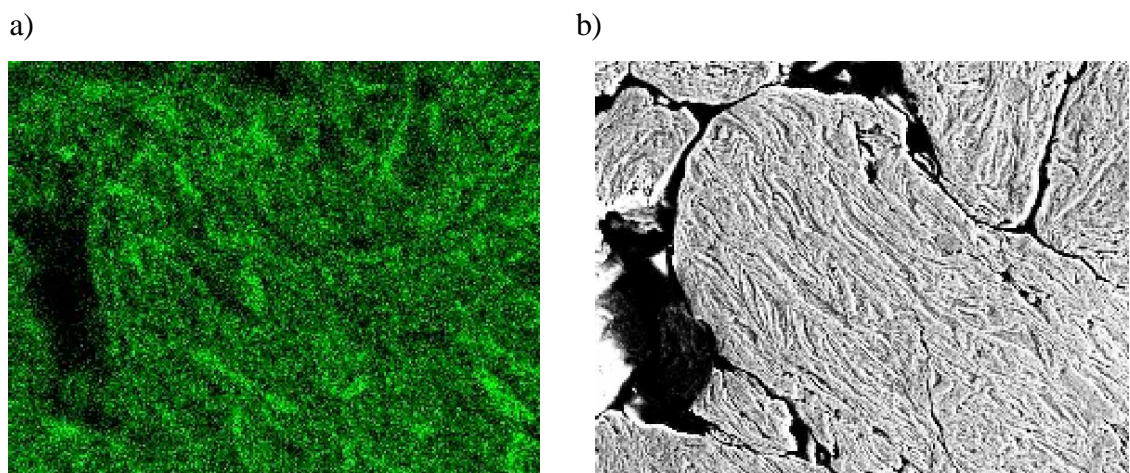


Figure 2.31 : Cartographie chimique MEB EDX sur Co (apparaissant en clair)

2.10 Contamination des poudres

Le procédé de broyage implique toujours une contamination provenant des éléments du broyage. Plus le temps de broyage est grand plus la contamination devient importante. Dans notre cas, une telle contamination n'a pas été détectée par les diffractogrammes de rayons X. Par contre, elle a pu être nettement mise en évidence par analyse EDX.

L'analyse a permis de déceler la présence de Chrome, sans nul doute provenant des billes et des parois des jarres.

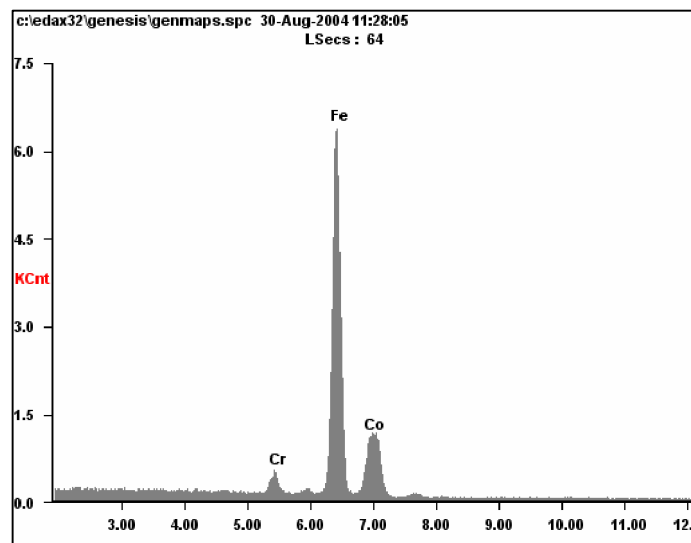


Figure 2.32 : Composition atomique moyenne des échantillons de $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ analysés par microsonde électronique.

A 36 heures de broyage, la contamination par les billes et la jarre représente 2,03 % en chrome, ce qui est relativement important devant les 60% de fer contenus initialement dans l'échantillon.

2.11 Microdureté Vickers

Les propriétés mécaniques des métaux et alliages sont d'un intérêt considérable puisqu'elles conditionnent non seulement tous les problèmes de mise en forme des matériaux mais aussi leur comportement en service dans des applications extrêmement diversifiées.

2.11.1 Microdureté Vickers en fonction de la taille des cristallites

Nous nous proposons d'étudier dans ce paragraphe l'influence de la taille des cristallites sur les propriétés mécaniques des alliages $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, en particulier l'évolution de la microdureté Hv. Pour cela, nous avons utilisé un Microduromètre de type BUEHLER Micromet, la charge utilisée est de 100g et sa durée d'application est de 15 secondes.

La valeur de la microdureté rapportée résulte de la moyenne effectuée sur dix mesures.

D'après la figure 2.33, nous remarquons une augmentation de la microdureté Hv au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue pour atteindre 13 nm après seulement 54 heures de broyage. Cette augmentation peut s'expliquer par la relation classique de durcissement de Hall-Petch [148]. De telles valeurs élevées de microdureté sont dues aux microdistorsions induites par les dislocations créées durant la phase de mécanosynthèse.

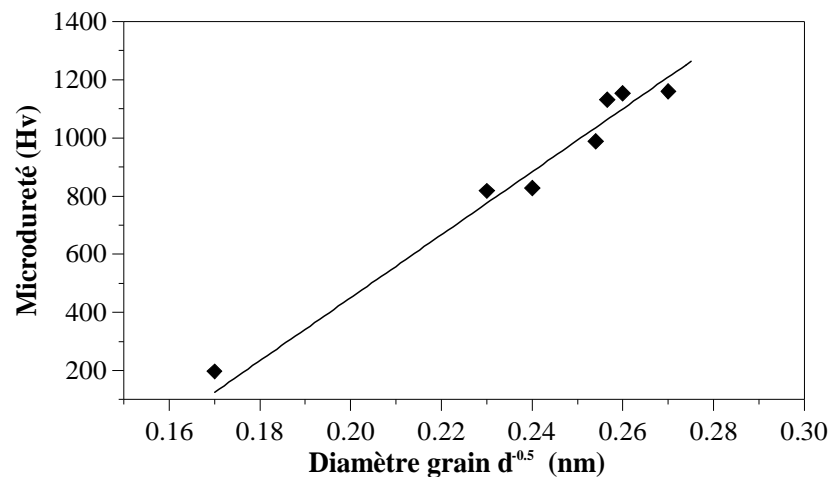


Figure 2.33 : Variation de la microdureté Hv en fonction de la taille des Cristallites des alliages $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$.

2.11.2 Microdureté Vickers en fonction de la concentration en Cobalt

La figure 2.34 montre la variation de la valeur de la microdureté Hv en fonction de la concentration pondérale en Cobalt pour des échantillons broyés pendant 36 heures. Nous remarquons, que la valeur de la microdureté augmente jusqu'à 65% pds. en Co.

Considérant l'erreur expérimentale de mesure que nous pouvons commettre, nous remarquons que la microdureté varie légèrement en fonction de la concentration pondérale

en Co (≈ 1100 Hv), mis à part l'échantillon de concentration 65 % pds. Co qui atteint la valeur maximale de 1165 Hv.

Ceci est due à notre avis , à la formation de la phase amorphe et d'une solution solide sursaturée de Co dans le fer à 65% pds.

Bien sur, ces résultats sont liés aux conditions d'élaboration.

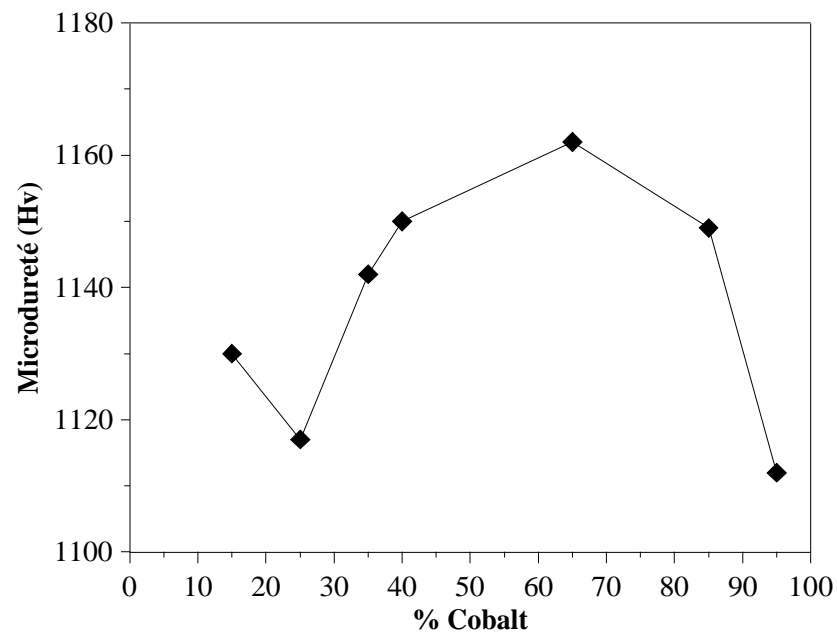


Figure 2.34: Variation de la microdureté Hv en fonction de concentration Pondérale du cobalt.

CHAPITRE 3 LE MAGNETISME

3.1 Historique

L'histoire du magnétisme remonte à plusieurs millénaires avant notre ère. Le nom de la magnétite oxyde-fer (Fe_3O_4) dont est issu le mot magnétisme dérive lui-même de celui de la province grecque magnésia en Thessalie où l'on trouvait des pierres aimantées de magnétite.

La boussole, première application pratique du magnétisme, était connue des chinois et des arabes depuis des milliers d'années. Le développement du magnétisme moderne n'a commencé qu'à partir du 17^{ème} siècle vers 1600 avec William Gilbert, le premier qui a introduit les notions physiques de pôles magnétiques et des lignes de forces. Après Gilbert, les choses ont stagnés pendant 200 ans. Mais une succession ininterrompue de découvertes fondamentales ont marqué le 19^{ème} et 20^{ème} siècle [149].

De nos jours les substances ferromagnétiques (à base de fer, de nickel ou de cobalt) et les ferrites (oxydes de fer ou d'un autre métal) sont seules utilisées pour leurs propriétés magnétiques. En effet, elles peuvent non seulement être aimantées fortement, mais encore un nombre d'entre elles peuvent le rester, grâce au phénomène d'hystérésis magnétique.

Les applications du magnétisme, et en particulier celles de l'électromagnétisme, sont considérables : boussole, compas de navigation, prospection minière, moteur électrique, tubes cathodiques des récepteurs de télévision, microscope électronique, mémoire magnétique des ordinateurs, magnétoscopes, accélérateurs de particules, générateurs magnétohydrodynamiques, etc.. [150].

3.2 Les origines électroniques du magnétisme

Les propriétés magnétiques d'un solide dérivent de sa structure cristallographique et de l'existence de spin non apparié sur les atomes le constituant. En effet, chaque électron d'un atome engendre deux moments magnétiques. Le premier résulte de la révolution de l'électron autour du noyau. Puisqu'il porte une charge électrique, l'électron est assimilable à un courant circulant dans une boucle et engendre un faible champ magnétique, donc un

moment magnétique, appelé moment magnétique orbital. Ce moment est orienté suivant l'axe de révolution de l'électron (figure 3.1).

On peut aussi assimiler l'électron à une particule tournant sur elle-même. Le deuxième moment magnétique résulte de cette rotation, il est appelé moment magnétique de spin. Il est orienté suivant l'axe de rotation de l'électron (figure 3.1). Ce moment de spin est dirigé vers le «haut» ou vers le «bas». En somme, on peut assimiler l'électron à un petit aimant ayant deux moments magnétiques permanents, un moment orbital et un moment de spin.

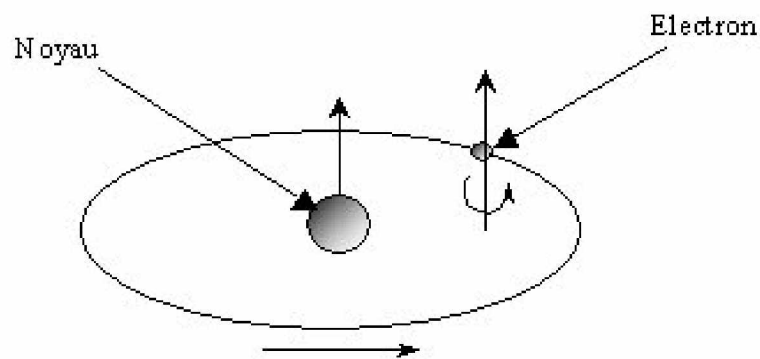


Figure 3.1 :Représentation schématique des deux moments magnétiques engendrés par un électron

3.3 Les différentes classes de matériaux

Tout d'abord, il est nécessaire de présenter les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur (H), l'induction magnétique (B) à l'intérieur du matériau est liée au champ magnétique (H), à l'aimantation (M) et à l'intensité d'aimantation (J) de la façon suivante :

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 H + J \quad (3.1)$$

Où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide ($4 \pi^{-7} \text{ V.s.A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ;

H champ magnétique extérieur ;

M aimantation ;

J intensité d'aimantation ;

Les grandeurs J et M représentent, en fait, la densité volumique de moments magnétiques dans la matière. De plus, par définition, un milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert un vecteur aimantation M tel que :

$$M = \chi H \quad (3.2)$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du milieu.

Nous pouvons aussi exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (3.3)$$

A partir des valeurs de ce paramètre χ , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques :

- Diamagnétiques : $\chi < 0$;
- Paramagnétiques : $\chi > 0$;
- Ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée ou rémanente très grande et la susceptibilité χ est très grand et varie avec H .

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent amagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie.

Nous présenterons en APPENDICE D, de façon plus détaillée les principaux types de comportements magnétiques des matériaux.

3.4 Température de Curie

A ce stade, il est nécessaire d'introduire la notion de température de Curie (T_c). En mesurant, en fonction de la température, la susceptibilité magnétique de différents corps, Pierre Curie a observé plusieurs phénomènes (figure 3.2).

Le diamagnétisme est insensible à la température et indépendant de l'intensité du champ, plus la température est élevée, plus la susceptibilité paramagnétique est petite, au-delà d'une certaine température critique (T_c), les ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques caractéristiques et se comportent comme des paramagnétiques.

Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsqu'on augmente la température on augmente aussi l'agitation thermique des atomes : ils deviennent plus mobiles et moins stables. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques sont telles, au-delà de la température de Curie [151-152], le corps perd toute organisation magnétique et devient aussi désordonné qu'un matériau paramagnétique.

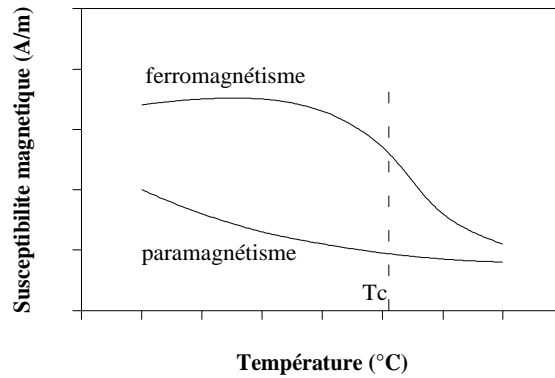


Figure 3.2 : Comportement des matériaux en fonction de la température.

3.5 Caractéristiques d'un composé ferromagnétique

Un corps ferromagnétique peut être caractérisé, à une température donnée, par les grandeurs physiques suivantes (figure 3.3) :

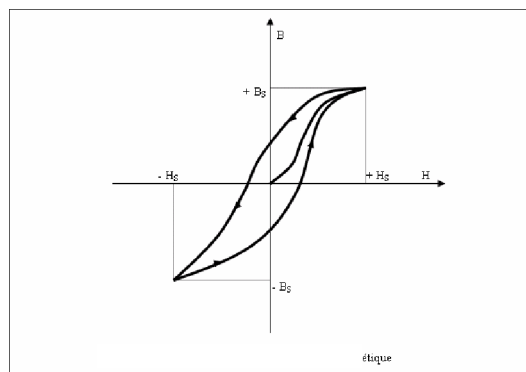


Figure 3.3 : Principales grandeurs physiques déterminées à partir d'un cycle d'hystérésis.

3.5.1 Aimantation à Saturation B_s

C'est l'aimantation maximale obtenue lorsque tous les moments sont alignés dans le sens du champ. Pour les métaux des terres rares, l'aimantation à saturation correspond à celle des ions trivalents : les trois électrons extérieurs 5d et 6s ne jouent qu'un rôle secondaire sous forme d'électrons de conduction.

Pour le fer, le cobalt et le nickel, les effets magnétomécaniques montrent que g est voisin de 2. Pour expliquer cela, on admet que les niveaux d'énergie atomiques 4s et 3d, au lieu d'être étagés séparément les uns au-dessus des autres comme dans l'atome libre, sont élargis par les interactions et deviennent deux bandes qui chevauchent l'une sur l'autre : la bande 4s très large et la bande 3d plus étroite. C'est ainsi que les dix électrons du nickel, au lieu de remplir complètement la bande 3d, se partagent : 0,4 vont en 3d et 0,6 en 4s. cette dernière bande, analogue à celle des électrons libres, ne participe pratiquement pas au magnétisme et c'est finalement 0,6 électron qui manque à la bande 3d, qui est à l'origine du moment à saturation fractionnaire du nickel [153].

3.5.2 Aimantation rémanente M_r

C'est l'aimantation mesurée après retour au zéro du champ magnétique appliqué ; c'est à dire l'aptitude d'une substance ferromagnétique à créer des champs magnétiques sans dépense d'énergie.

3.5.3 Champ coercitif H_c

C'est le champ nécessaire pour annuler l'aimantation. L'existence d'une Hystérésis signifie que l'aimantation M est couplé au réseau cristallin et à ses défauts ainsi qu'à la forme géométrique de l'échantillon. C'est l'intensité de ce couplage qui, si elle est contrôlée, détermine tous les comportements du matériau. Quand elle est très faible on dit que le matériau est doux (figure 3.4). Il se prête à des applications en régime alternatif dans les générateurs, les moteurs, les bobinages ...etc. Quand l'intensité de ce couplage est très forte, le cycle est très large, on dit que le matériau est dur magnétiquement, ce matériel peut être utilisé comme un aimant permanent qui doit posséder une aimantation rémanente forte ainsi qu'un champ coercitif élevé.

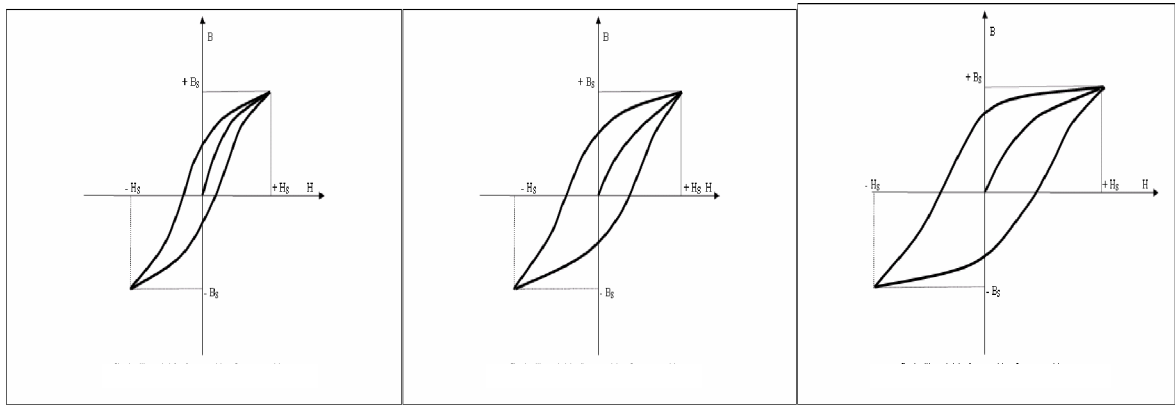


Figure 3.4 : Différents types des cycles hystérésis

3.6 Domaines Magnétiques

Dans un matériau ferromagnétique, l'orientation des dipôles magnétiques atomiques peut se produire spontanément, même en l'absence d'un champ magnétique extérieur; la région du matériau dans laquelle ces dipôles s'orientent dans la même direction est appelée domaine magnétique ou domaine de Weiss.

C'est la condition rendant l'énergie magnétique minimale qui est responsable de la décomposition du cristal en domaines dont l'orientation des moments est liée aux directions de facile aimantation. Les interfaces entre ces domaines sont appelées parois de Bloch.

Dans un matériau polycristallin, les joints de grains, au niveau desquels un changement brusque d'orientation cristalline se produit, constituent de facto des parois de Bloch. Toutefois, à l'intérieur d'un même grain ou d'un monocristal, plusieurs domaines magnétiques peuvent exister, l'orientation des dipôles magnétiques de ces domaines change d'un domaine à l'autre, à travers une paroi de Bloch (Figure 3.5). En l'absence de champ magnétique extérieur, la somme vectorielle des orientations magnétiques des domaines étant nulle, le matériau n'est affecté, globalement d'aucune magnétisation spontanée.

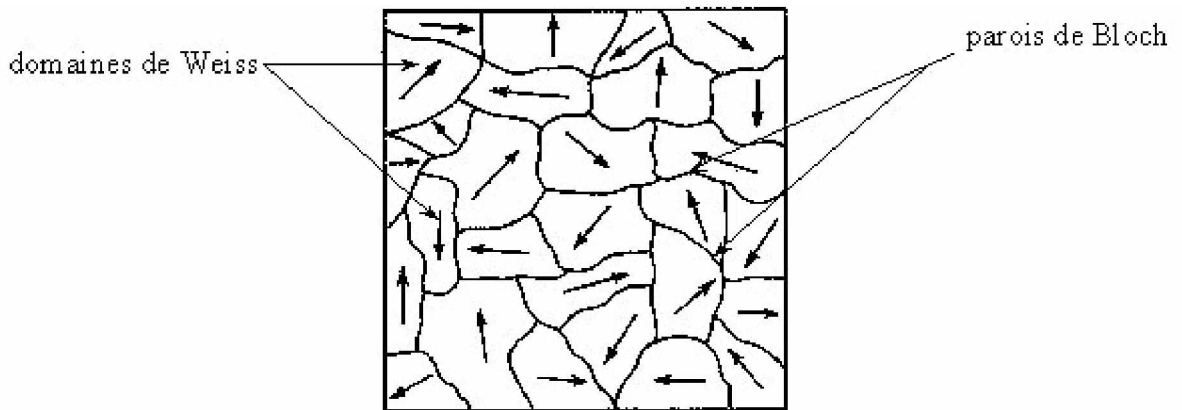


Figure 3.5 : Aspect de la répartition des domaines dans un cristal.

Une paroi de Bloch présente toujours une épaisseur très petite devant le grain et les moments magnétiques. L'aimantation est dans ce cas parallèle à la paroi. La figure 3.6 ci-dessous montre la répartition des spins pour une paroi de Bloch.

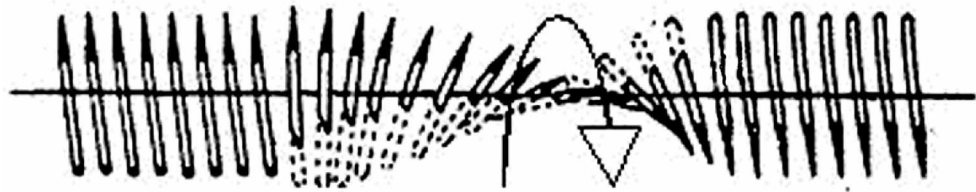


Figure 3.6: Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Bloch.

3.6.1 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 leur positions initiales (mouvement réversible) et par la suite des déplacements de fortes amplitudes jusqu'à la rencontre d'obstacle majeurs (déplacement irréversible) [154]. Cependant, ils existent des obstacles au mouvement des parois. Parmi ces obstacles on peut citer :

3.6.1.1 Tensions 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 magnétocristalline [154].

3.6.1.2 Dislocation

Les champs des contraintes des dislocations interagissent aussi avec les parois de Bloch au moyen d'un couplage magnétostrictif. R.H Yu [154,155] a considéré l'interaction des dislocations. Dans le cas d'une dislocation rectiligne, parallèle au plan d'une paroi à 180° , 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/ou de murs de dislocations [156].

3.6.1.3 Joints de grains

Les joints de grains peuvent gêner le déplacement des parois selon deux mécanismes [154,157]: un effet extrinsèque dû à la ségrégation préférentielle d'impuretés et l'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.

3.7 Energie d'anisotropie magnétique

Dans un matériau ferromagnétique, l'ordre magnétique a pour origine l'énergie d'échange qui favorise l'alignement des spins voisins. D'autre part, il existe une autre énergie, beaucoup plus faible, qui tend à orienter la direction des spins avec des directions

crystallines particulières, nommées direction de facile aimantation. Une origine possible de cette énergie est le recouvrement des distributions électroniques autour d'ions voisins : le couplage spin-orbite rompt la sphéricité des orbitales, et l'énergie du système varie lors d'une rotation des spins par rapport aux axes cristallins.

Nous entendons par anisotropie magnétique, la dépendance de l'énergie interne d'un système vis-à-vis de la direction de son aimantation, relativement à ses axes de facile aimantation.

Nous appelons un terme d'énergie de ce type, énergie d'anisotropie magnétique. Généralement, si l'énergie d'anisotropie magnétique possède la même symétrie que la structure cristallographique du matériau, nous l'appelons énergie magnétocristalline. Mais les origines de l'anisotropie magnétique peuvent être multiples comme nous allons le voir, elles peuvent être d'origine cristalline, de surface ou de contrainte [158].

3.7.1 Anisotropie Magnétocristalline

Il a été constaté expérimentalement que pour des monocristaux de Fe ou de Co, pour lesquels l'aimantation est nulle en l'absence de champ magnétique appliqué, l'aimantation est plus facile à saturer si l'on applique un champ magnétique le long de certaines directions cristallographiques.

Par exemple pour le Nickel massif, de structure cubique face centrée, l'aimantation croît plus rapidement pour un champ appliqué selon l'axe [111], tandis que pour le fer (cubique centré) c'est dans la direction [100] que l'aimantation s'établit le plus aisément.

Pour le cobalt, l'axe de facile aimantation est l'axe de la structure hexagonale.

Dans le cas du cobalt (figure 3.7), si le champ appliqué est parallèle à l'axe sénaire du cristal, un champ inférieur à 100 Oe est suffisant pour atteindre l'aimantation à saturation M_s , en revanche si le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe sénaire, il faut appliquer un champ de 2000 Oe pour atteindre l'aimantation à saturation M_s [159].

Cela prouve que, dans un cristal, l'aimantation est orientée de manière préférentielle suivant certaines directions appelées directions de facile aimantation.

L'énergie magnétocristalline dépend de la symétrie cristallographique du système en l'occurrence dans le cas de nanocristaux, elle dépend du type de structure cristalline des nanoparticules considérées.

Elle s'exprime en fonction du volume V de la particule et d'une ou plusieurs constantes d'anisotropie. Par exemple, dans le cas d'un système uniaxiale (cas du cobalt

massif de structure hexagonale compacte) l'énergie d'anisotropie dépend d'un seul axe de facile aimantation alors que dans le cas du fer ou du nickel, il y a plusieurs axes de symétrie équivalents (symétrie cubique) et donc de facile aimantation.

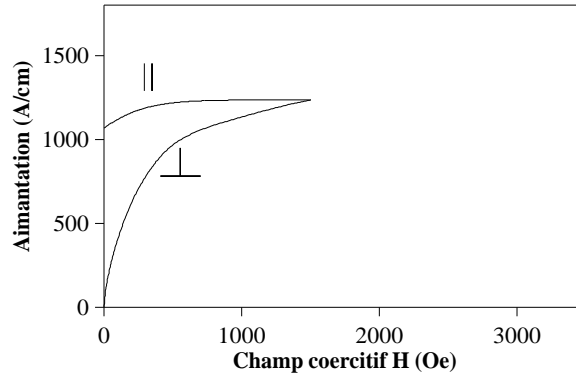


Figure 3.7 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour un échantillon monocristallin de Cobalt .

3.7.2 Anisotropie magnétostatique ou de forme

Une anisotropie magnétique de forme peut-être induite si la forme de la particule s'écarte d'une sphère. C'est la discontinuité de l'aimantation à la surface de la particule qui crée un champ démagnétisant H_d , une énergie magnétostatique est associée à ce champ.

Si la forme de la particule est une sphère, l'énergie de forme est nulle, mais elle prend des valeurs non négligeables si cette sphère est aplatie. Lorsque la particule est un ellipsoïde allongé, la contribution de l'énergie de forme peut être d'un ordre de grandeur comparable ou supérieure à l'énergie magnétocristalline. L'énergie magnétostatique peut s'écrire:

$$E_{magne} = \frac{1}{2V} (N_x m_x^2 + N_y m_y^2 + N_z m_z^2) \quad (3.6)$$

Où V est le volume de la particule;

$m_{x,y,z}$ composantes du vecteur aimantation m ;

$N_{x,y,z}$ les facteurs (de champ) démagnétisant qui dépendent de la forme de la particule.

La contribution de l'énergie d'anisotropie de forme peut être dans certains cas d'un ordre de grandeur comparable ou supérieure à l'anisotropie magnétocristalline [159].

3.7.3 Anisotropie de surface

L'origine de l'anisotropie de surface peut être liée à l'interface des particules avec la matrice qui les contient et/ou à la nature structurale et chimique des atomes en surface.

Cette importance de la surface se retrouve dans un terme d'énergie d'anisotropie de surface qui intervient dans le bilan de l'énergie interne d'une particule.

Le premier effet qui contribue à cette anisotropie vient du fait que la surface est une frontière séparant deux milieux, la particule et son environnement extérieur. Il existe donc une discontinuité pour les interactions magnétiques.

La forme de la surface participe donc à l'anisotropie de forme ou anisotropie magnétostatique dont nous avons parlé précédemment. La surface intervient dans un terme d'énergie superficielle, qui prend une forme simple pour une symétrie cubique, elle s'exprime par unité de surface de la manière suivante:

$$(E_{su})_t = K_s \cos^2 \theta \quad (3.7)$$

Où θ est l'angle entre le vecteur aimantation m et la perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

K_s est la constante d'anisotropie de surface, elle dépend essentiellement des constantes de magnétostriction du matériau.

L'importance de l'énergie d'anisotropie de surface se retrouve principalement dans les matériaux en couches minces multiples exemple : (Cobalt-Or), car cette énergie d'interface peut permettre dans certains cas d'obtenir une aimantation perpendiculaire aux couches magnétiques bien que l'énergie d'anisotropie de forme ait tendance à maintenir l'aimantation dans le plan des couches, ce qui est très important par exemple pour les applications d'enregistrement. L'anisotropie de surface peut être due aussi à plusieurs effets locaux à la surface du matériau, notamment des défauts de coordinence des ions de la surface, du désordre en surface dû à des défauts de position des atomes. Son importance face à l'anisotropie magnétocristalline est directement liée au nombre d'atomes en surface et sera d'autant plus importante que le diamètre de la particule sera petit [159].

3.7.4 Anisotropie magnétoélastique

Une particule magnétique aimantée subit des contraintes dans la direction de l'aimantation due à la magnétostriction.

De manière générale, la présence d'une surface magnétique entraîne l'existence d'un autre type d'anisotropie, à cause des effets de magnétostriction, la surface subit des contraintes du fait même de l'existence de l'aimantation. Ces contraintes sont dirigées suivant le vecteur d'aimantation M .

Mais l'énergie intervenant dans ces phénomènes est généralement faible et peut être négligée. Cependant la surface peut subir des contraintes extérieures et alors l'énergie magnétoélastique peut alors être nettement plus grande et devenir significatif par rapport à l'énergie magnétocristalline [159].

Pour une symétrie cristalline cubique, l'énergie magnéto élastique s'écrit:

$$E_{m.e} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma \cos^2 \theta \quad (3.8)$$

Où λ est la constante magnéto élastique,
 σ la contrainte supposée unie axiale
 θ l'angle entre l'axe de la contrainte et l'aimantation.

Il est en réalité assez difficile de donner une formulation générale pour les contraintes car cela dépend beaucoup du type de matériau et de l'environnement du matériau.

3.7.5 Anisotropie résultante

Pour un matériau donné et une particule donnée, l'énergie d'anisotropie résultante est la somme des différentes énergies d'anisotropie magnétocristalline, de forme (magnétostatique), de surface et magnétoélastique.

Si la symétrie cristalline est cubique, l'énergie d'anisotropie totale dépend de l'orientation de l'axe de l'ellipsoïdale par rapport aux axes cristallins. Mais l'énergie d'anisotropie totale est souvent assez délicate à calculer dans le cas où il y aurait un terme d'anisotropie magnétocristalline cubique.

Souvent, il est utile d'estimer les valeurs des différentes anisotropies afin de ne prendre en compte que les termes conséquents.

Pour ce qui de l'anisotropie magnétoélastique, elle semble assez faible comparée à l'anisotropie magnétocristalline et de forme [159].

3.8 Nanomagnétisme

3.8.1 Introduction

Depuis de nombreuses années, les physiciens pensent que les petites structures constituent des systèmes idéaux pour étudier les mécanismes élémentaires de retournement et ainsi que l'étude du magnétisme à un niveau intermédiaire entre les échelles atomiques et macroscopiques [160]. En effet, à une échelle suffisamment petite, les interactions ferromagnétiques entre les spins entraînent leur alignement en un seul domaine sans qu'apparaissent les complications dues à l'existence de parois entre les différents domaines de systèmes macroscopiques. Pour de tels systèmes, les modèles théoriques prédisent des comportements associés à des propriétés classiques. Cependant, de façon inattendue, la miniaturisation des matériaux magnétiques a conduit à mettre en évidence des propriétés classiques et quantiques tout à fait nouvelles. Même un système aussi simple qu'une particule monodomaine montre un comportement qui dépasse la compréhension actuelle du magnétisme fondamental. Ainsi, la compréhension du comportement magnétique à des petites échelles, est de première importance aussi bien pour la physique fondamentale que pour le développement de nouvelles applications comme les nanotechnologies.

Dans cette perspective, M. Abdellaoui [161] a montré lors de son étude du système Fe-Si, que des chercheurs en se fondant sur les valeurs du champ coercitif par exemple, ont remarqué la grande différence entre les propriétés magnétiques des poudres ultrafines et ceux correspondant aux matériaux massifs de grandes tailles de grains. En effet, M.A Cunha et al [162] ont étudié l'effet des structures des domaines magnétiques et la valeur de la taille de grain sur les propriétés magnétiques. Ils ont utilisé la microscopie de Lorentz pour étudier les structures des domaines magnétiques dans les alliages Fe 6%Si ayant des petites tailles de grains ($\leq 10 \mu\text{m}$) et des grandes tailles de grains ($\geq 200 \mu\text{m}$). Les auteurs [162] montrent que pour les faibles tailles de grains, ils se forment des domaines magnétiques de structures complexes. En effet, la structure d'interaction formée au niveau du joint de grains forme une fraction importante de la structure totale du domaine, ce qui provoque son blocage au niveau du joint des grains, menant ainsi à la formation d'un matériau possédant un champ coercitif élevé.

Outre l'effet de l'état structural et l'effet des tailles des grains, il a été montré que les déformations plastiques et par suite les densités de dislocation affectent les propriétés magnétiques des alliages Fe-Si. En effet, E. Gaffet et al [163] ont reporté les variations des propriétés structurales, magnétiques et mécaniques d'un alliage Fe-Si au cours de sa déformation plastique. Les auteurs [163] montrent que la valeur du champ coercitif et la valeur de la microdureté sont gouvernées par le niveau de microdistorsion (illustrée par la largeur à mi-hauteur des raies de DRX). Une telle microdistorsion est le résultat des dislocations créées au cours de la déformation du matériau. Ceci suggère que les dislocations forment des obstacles insurmontables pour les parois de domaines magnétiques et déterminent, par suite, le niveau du champ coercitif du matériau.

Aussi, il a été reporté par E.P George et al [164] que les particules ultrafines de Fe sont magnétiquement dures avec un champ coercitif de l'ordre de 87,5 k A/m. Cette valeur est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du Fe massif. Les propriétés magnétiques des poudres ultrafines de Fe préparées par la technique d'évaporation en masse gazeuse sont récemment reportées par S. Gangopadhyay et al [165]. A la température ambiante, le champ coercitif augmente avec la diminution des tailles de particules, un champ de 88,6 k A/m à été reporté.

A partir de ces analyses, nous pouvons affirmer que le champ coercitif est synchrone avec les distorsions de réseau et les valeurs de tailles de cristallites.

3.8.2 Propriétés magnétiques des particules fines ferromagnétiques

L'aimantation d'un corps peut se faire par déplacement des parois, mais dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation peut se faire par rotation des moments magnétiques. Le moment magnétique d'une particule doit pouvoir prendre toutes les directions de facile aimantation avec un temps caractéristique τ .

Considérons une particule possédant deux directions de facile aimantation antiparallèle. Son énergie F lorsque l'aimantation M fait un angle θ avec cette direction est [166-167] :

$$F = \frac{1}{2 \cdot V \cdot M \cdot H_c \cdot \sin^2(\theta)} \quad (3.9)$$

Où V volume des particules;

H_c : champ coercitif (A/m);

M : l'aimantation de la particule par unité de volume.

3.8.3 Taille Critique

Si on diminue la taille d'une particule ferromagnétique, on passe obligatoirement par un rayon critique R_c au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch devient supérieure à l'énergie dipolaire.

La paroi ne peut plus se former : la particule est monodomaine. Le rayon critique est donné par :

$$R_c = \frac{9\sqrt{A.K}}{2.\pi.M_s^2} \quad (3.10)$$

Où A constante d'échange dépend du matériau;
K constante d'anisotropie;
 M_s L'aimantation à saturation du système.

Il vaut environ 10 nm pour une particule de Fe [168]. Dans ces conditions, l'inversion de l'aimantation ne peut se faire que par rotation des moments magnétiques, ce qui peut être mis à profit pour l'obtention des matériaux présentant des coercitivités élevées.

3.9 Propriétés magnétiques des particules monodomaine : Le Superparamagnétisme

Dans le cas de particules monodomaines, la réorientation des moments sous l'effet d'un champ externe ne peut plus se faire par un déplacement des parois, mais doit donc passer par une rotation de l'orientation des moments, ce qui nécessite des champs plus élevés (champs coercitifs plus importants que pour le matériau massif correspondant).

Lorsque la taille des particules diminue encore, l'énergie d'anisotropie devient encore plus faible. Cette énergie, d'anisotropie est associée à une énergie de barrière E_B qui caractérise la facilité avec laquelle un moment va pouvoir basculer d'une orientation à une autre.

Dans le cas d'une symétrie axiale, on trouve $E_B = KV$, où K est la constante d'anisotropie. Il existe une taille critique en dessous de laquelle cette énergie de barrière va être inférieure à l'énergie thermique.

Le moment magnétique de la particule va alors pouvoir basculer d'une direction de facile aimantation à une autre sous l'effet de l'agitation thermique. On se retrouve dans une situation identique au paramagnétisme, où l'agitation thermique empêche l'ordre

magnétique, mais dans ce cas, les moments mis en jeu sont beaucoup plus importants. Ce phénomène est connu sous le nom de superparamagnétisme [169].

Généralement, des particules monodomaines qui ont un comportement superparamagnétique sont assemblées les unes à côté des autres, constituant une chaîne, semblable à un collier de perles.

3.10 Mesure Magnétique

L'étude des propriétés magnétiques des poudres synthétisées par Mécanosynthèse est réalisée en collaboration avec le Docteur Zergoug M. & Haddad A. – Centre de Soudage – Chéraga. Les mesures du champ coercitif, de la rémanence et du moment de saturation sont réalisés sur un dispositif (figure 3.8), comprenant :

- un générateur de tension relié à un amplificateur ;
- un électroaimant formé de 480 spires ;
- un tesla-mètre relié à une sonde à effet de Hall ;
- un oscilloscope numérique de marque TECTRONIX TDS 3054.

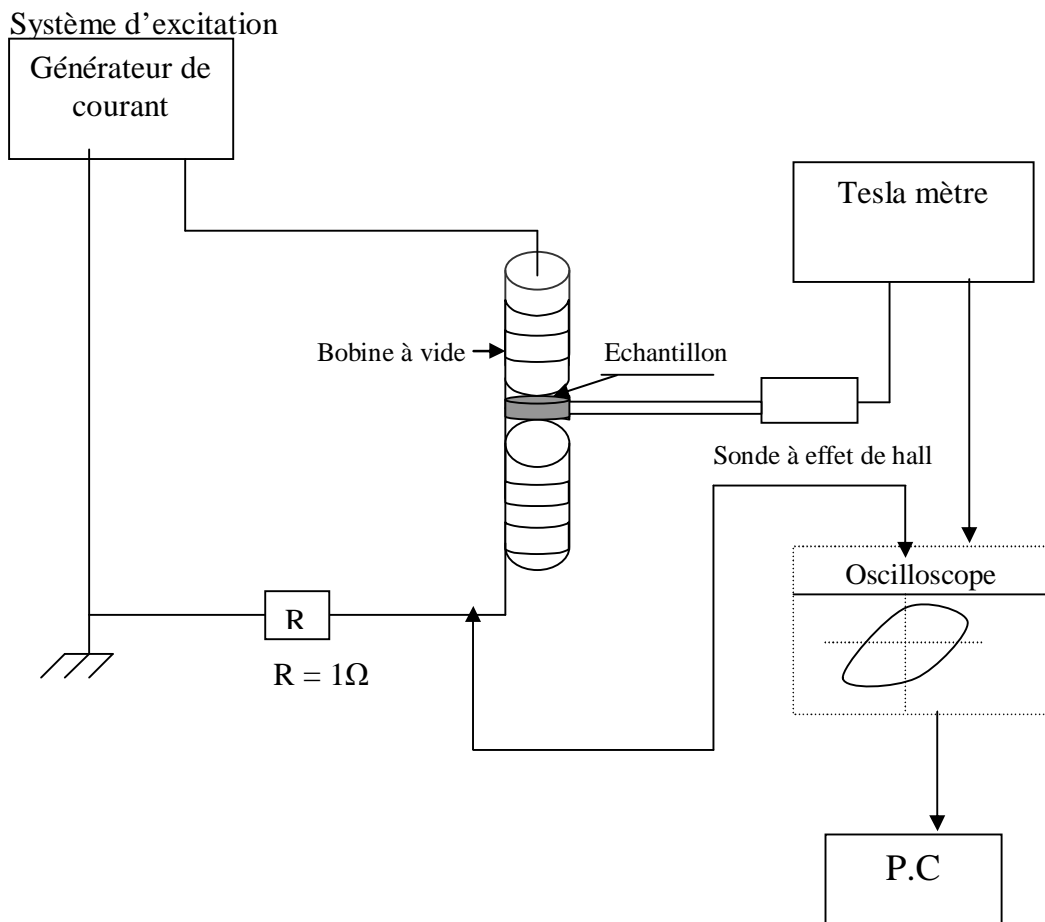


Figure 3.8 : Schéma du dispositif de mesure des caractéristiques magnétiques des poudres broyées.

Pour chaque composition en Co, une pastille de 2 g de poudre broyée est introduite à l'intérieur de la bobine. Un courant électrique sinusoïdal de fréquence contrôlée est injecté dans une bobine primaire de 1000 spires bobinées autour d'une tige en ferrite.

3.11 Effet du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage $F_{60}Co_{40}$

Il est connu qu'en dessous d'une certaine dimension critique, voir paragraphe 3.8.3, les caractéristiques d'une propriété (magnétique ou autres) dépendent de la dimension du grain. 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 [170] ont étudié l'influence du temps de broyage, sur le comportement magnétique des poudres de fer. 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-40%Co nanocristallins a été étudiée. La figure 3.9 montre les courbes de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage pour les alliages Fe-40%Co nanocristallins.

Nous constatons, que notre courbe est scindée en deux parties, la première partie est celle d'avant 36 heures de broyage, la seconde est comprise entre 36 à 54 heures.

Nous remarquons dans la première phase, que l'induction rémanente B_r est très élevée à la différence du champ coercitif H_c qui est relativement faible. Ce comportement est tout à fait normal, puisqu'il s'agit d'un matériau magnétiquement doux, cas de notre alliage.

Par contre, dans la deuxième phase les deux paramètres à savoir : le champ coercitif H_c et l'induction rémanente croissent progressivement avec l'augmentation du temps de broyage. Ce sont là les propriétés d'un matériau magnétiquement dur.

Cette augmentation est directement liée à la réduction de la taille du grain, puisqu'on atteint pour les cristallites environ 13 nm de diamètre après 54 heures de broyage (figure 3.10).

Dans ce cas, chaque grain va se comporter comme un domaine magnétique (particule monodomaine) éliminant ainsi les parois de Bloch et favorisant une réorientation des domaines magnétiques.

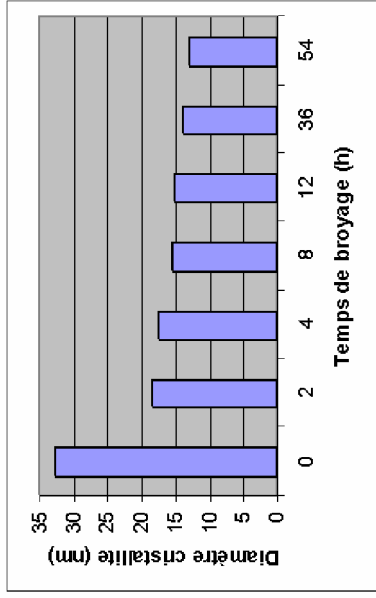


Figure 3.10 : Variation de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.

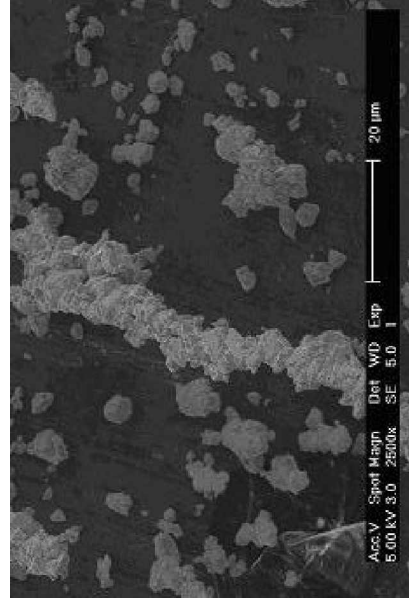


Figure 3.11 : Particules monodomaines allongées ayant un comportement superparamagnétique.

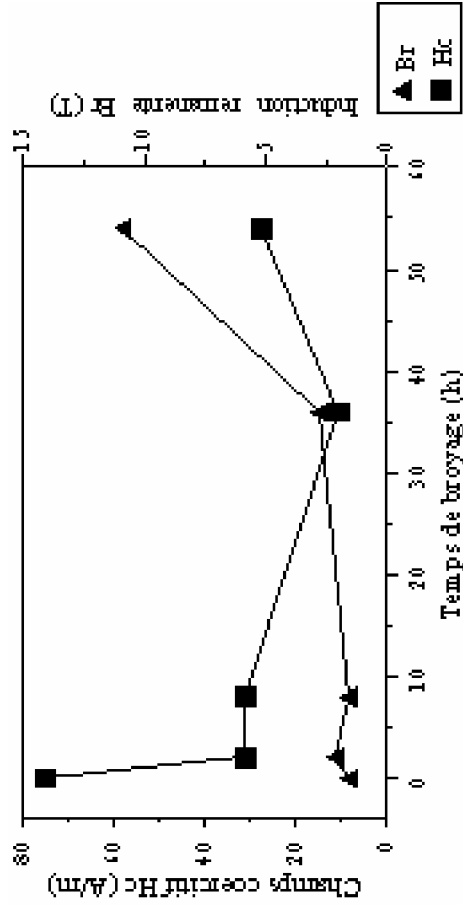


Figure 3.9 : Evolution de l'induction rémanente Br et du champ coercitif Hc en fonction de la durée de broyage de l'alliage Fe-40% Co.

A ce stade de l'élaboration, notre matériau se trouve constituer de particules allongées à base de petites sphères formant une chaîne, semblable à un collier de perles (figure 3.11), un tel comportement est dit superparamagnétique.

De même, la contamination par le chrome provenant de l'usure des billes et des jarres peut créer une inhomogénéité, qui induira à son tour des comportements magnétiques différents.

3.12 Influence de la teneur en Cobalt sur les propriétés magnétiques de l'alliage Fe-Co

Les propriétés magnétiques du système varient beaucoup avec la concentration. Cela est vraisemblablement dû à des variations de l'état d'ordre chimique à courte distance

Dans cette optique, nous avons voulu compléter notre travail en étudiant l'influence de la teneur en cobalt de l'alliage Fe-Co. Différentes compositions ont été envisagées (15, 25, 35, 65, 85 et 95 % en cobalt). Le temps de broyage de 36 heures a été maintenu pour tous les échantillons.

3.12.1 Induction rémanente B_r

Le choix d'un temps de broyage commun de 36 heures n'est pas fortuit, il correspond d'une part à la formation de l'alliage Fe-Co (obtenu après 12 h de broyage), et d'autre part, de la présence de cristallite de très faible taille accompagnée d'une morphologie homogène.

La figure 3.12 montre l'influence de la composition de cobalt sur l'évolution de l'induction rémanente B_r .

La première remarque qui s'impose est que les résultats sont plutôt hauts pour un matériau ferromagnétique et légèrement disparates. Ce fait, est en relation directe avec le comportement superparamagnétique des particules monodomaines, mais de plus, peut être attribué à la variation du paramètre de maille. En effet, Moumeni et al. [171] ont reporté que la variation du paramètre de maille des alliages $Fe_{100-x}Co_x$ est fonction de la concentration du cobalt.

Outre, l'effet des tailles de grain, la contribution de l'énergie d'anisotropie de surface peut être dans notre cas non négligeable.

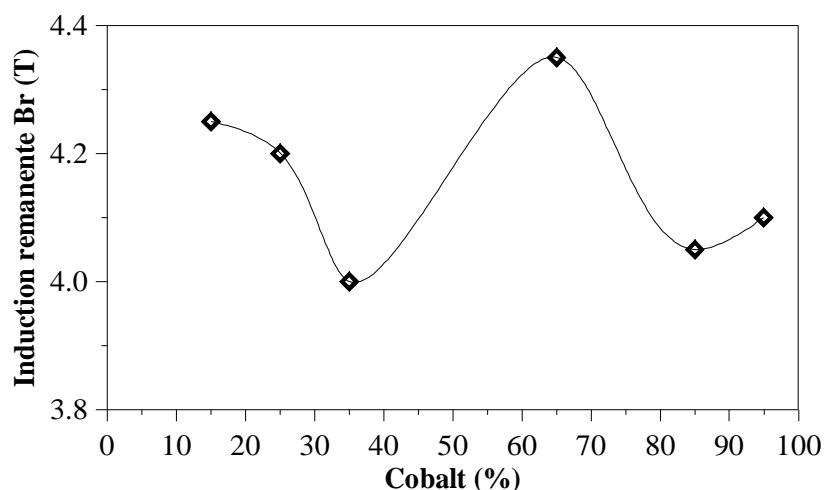


Figure 3.12 : Variation de l'induction rémanente B_r en fonction du pourcentage de cobalt.

3.12.2 Champ coercitif H_c

Le champ coercitif est synchronisé avec les distorsions de réseau et les valeurs de tailles de cristallites.

La figure 3.13 montre l'influence de la composition de cobalt sur l'évolution du champ coercitif H_c . Sur un certain intervalle, nous remarquons que les valeurs de H_c sont plutôt hautes pour un matériau considéré comme magnétiquement doux. Entre deux minimums de H_c , la valeur la plus importante est atteinte pour 65 % de cobalt, elle est de l'ordre de 40 A/m.

Afin de trouver une explication au phénomène observé, trois facteurs à notre avis doivent être invoqués:

- Le comportement superparamagnétique;
- Le changement de structure;
- L'anisotropie magnétoélastique.

En effet, des études précédentes ont montré que le système $Fe_{100-x}Co_x$ est monophasé cubique centré pour $x \leq 80$ % et monophasé cubique à face centré pour $x \geq 90$ %. Cette modification structurale en fonction du pourcentage de cobalt est synonyme d'une présence d'une énergie magnétocristalline.

Le principe de la mécanosynthèse, consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche.

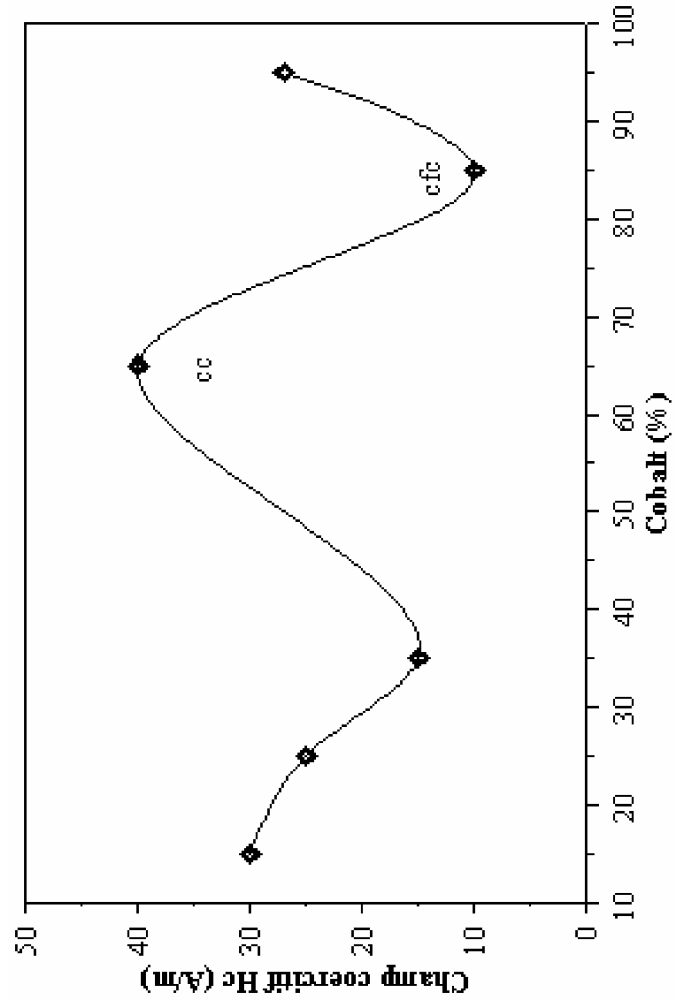


Figure 3.13 : Variation du champ coercitif Hc en fonction du pourcentage de Cobalt.

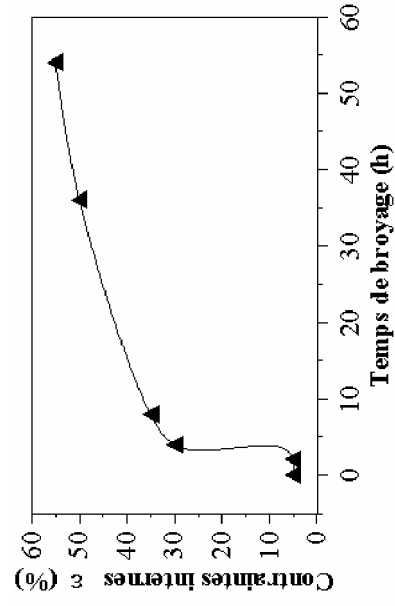


Figure 3.14 : Variation des contraintes internes ϵ en fonction du temps de broyage.

Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants.

La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent des contraintes internes, des dislocations, ainsi que de nombreux défauts.

Ces défauts en générale, jouent le rôle d'énergie de barrière, nécessitant un champ coercitif très important pour désaimanter nos matériaux. Dans notre cas, il s'agit d'une énergie magnétoélastique.

Par la méthode de Hall-Williamson, nous avons procédé à l'évaluation des contraintes internes ε de l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, après 54 heures de broyage, les contraintes internes augmentent de 50 % (figure 3.14).

3.12.3 Moment de saturation M_s

La figure 3.15 représente l'évolution du moment de saturation M_s en fonction du pourcentage de cobalt, des alliages broyés et conventionnels. Nous remarquons pour les alliages Fe-Co obtenu par mécanosynthèse, le maximum du moment de saturation M_s est atteint à 65 % de cobalt. Cette valeur corrobore le résultat précédent, à savoir que la plus haute valeur de H_c est atteinte pour le même alliage. Les valeurs M_s des alliages broyés sont assez élevées.

Il est admis, que les matériaux nanostructurés avec des grains dont la taille est de l'ordre de 10 nm, présentent des propriétés différentes et souvent supérieures à celles des matériaux conventionnels (massif), en raison des caractéristiques de certaines propriétés.

Dans le cas qui nous concerne, l'augmentation du moment de saturation M_s est liée naturellement à la diminution de la taille des particules et par conséquent à un comportement superparamagnétique, une augmentation de la région interfaciale et l'expansion du paramètre de maille . L'accumulation de défauts structuraux tels que dislocations, lacunes, joints de grains accroît cette augmentation.

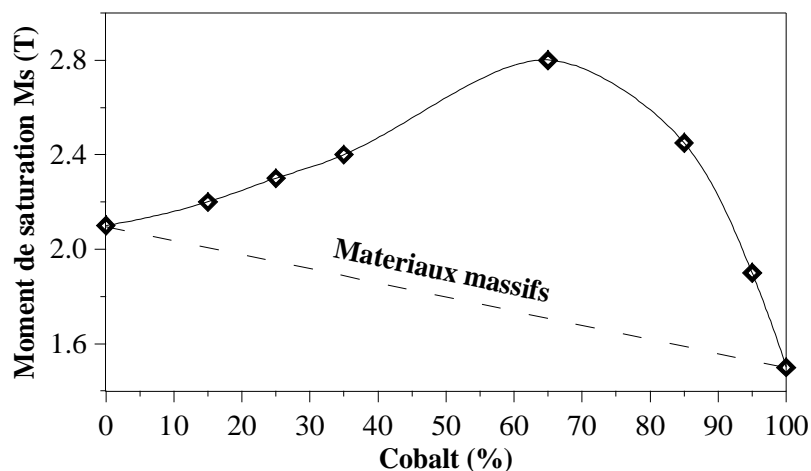


Figure 3.15 : Variations du moment de saturation M_s en fonction du Pourcentage de cobalt.

3.13 Principe des courants de Foucault

Lorsqu'un courant alternatif est appliqué à un solénoïde (bobine), un champ magnétique (H_p) variable se produit (figure 3.16). Quand celui-ci rencontre un métal conducteur, il induit des courants parasites appelés : Courants de Foucault [172].

Ces derniers créent en retour un champ magnétique H_s qui s'oppose au champ primaire (bobine), provoquant une réduction nette du champ magnétique, ce qui entraîne une variation de l'impédance de la bobine.

Cette variation d'impédance est à la base du contrôle par courants de foucault. Toute variation de conductivité électrique σ , perméabilité μ , de dimension, de fréquence provoque une modification de l'impédance du solénoïde. Ainsi, on peut détecter les variations dues :

- à la composition chimique du matériau ;
- aux changements de microstructure;
- aux dimensions de la pièce ;
- à la présence d'un défaut dans le matériau.

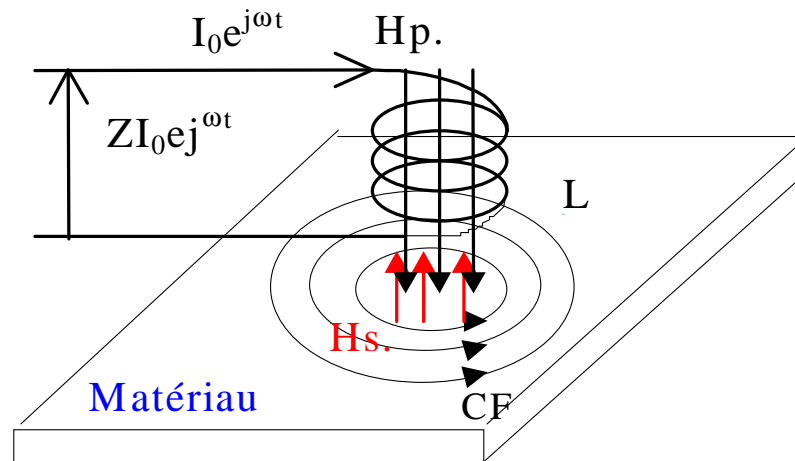


Figure 3.16 : Principe des courants de Foucault

H_p : champ primaire dans l'enroulement;

H_s : champ secondaire créé par les CF dans le matériau;

L : lignes de courants.

3.13.1 Répartition des courants de Foucault

La répartition des courants de Foucault est très importante pour la définition des caractéristiques du matériau ; en effet elle dépend de sa structure (conductivité, perméabilité, géométrie de la pièce...etc.). Dès lors, toute anomalie dans le matériau (changement dimensionnel, microstructural, etc.), entraîne la modification du parcours et de l'intensité des courants de Foucault (figure 3.17) [173].

La variation du flux dans le capteur entraîne une variation d'impédance de celui-ci.

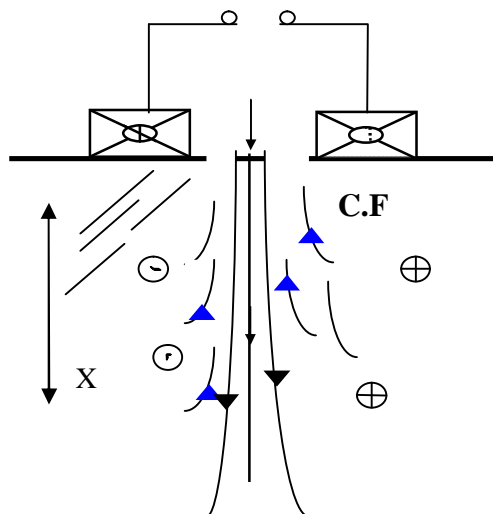


Figure 3.17 : Répartition des courants de Foucault

Les courants de Foucault suivent des trajectoires fermées sur des plans perpendiculaires au flux magnétique induit. Leurs intensités dépendent de la profondeur de la pièce.

La figure 3.18, montre le rapport existant entre les densités de courant à la surface et en un point x à l'intérieur du matériau. Il est donné par l'équation suivante :

$$\frac{J_x}{J_0} = e^{-\beta \sin(\omega t - \beta)} \quad (3.11)$$

Où $\frac{J_x}{J_0}$ est le quotient de la densité des courants de Foucault;

J_x est la densité à la profondeur x ;

J_0 est la densité à la surface.

3.13.2 Profondeur de pénétration standard

La profondeur de pénétration standard est la profondeur à laquelle la densité des courants de Foucault diminue de 37 % de leur densité de surface, elle dépend de la résistivité du matériau, de sa perméabilité et de la fréquence.

$$\delta = 50 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}} \quad (3.12)$$

Où f est la fréquence en hertz;

μ_r est la perméabilité magnétique relative (sans unité)

ρ est la résistivité électrique en $\mu\Omega/\text{cm}$.

3.13.3 Mesure de l'impédance Z

L'expérience montre que toute discontinuité ou variation des propriétés d'un matériau (magnétiques et/ou électriques) induit une variation d'impédance. La figure 3.18 représente la variation de l'impédance Z en fonction du pourcentage de Cobalt. L'examen des valeurs de l'impédance Z , pour une même fréquence de contrôle, montre qu'elle oscille entre un minimum (à 35 % de Co) et un maximum (à 65 % de Co). En faite, cette variation de l'impédance reflète un échange d'énergie (faible et fort) entre le capteur et le matériau, elle est assujettie à tout changement dans la structure du matériau.

Enfin, il est indéniable qu'à travers les résultats obtenus de l'analyse par courants de Foucault, nous avons corroboré les résultats déjà obtenus lors de la variation du champ coercitif, de l'induction rémanente et même de la microdureté.

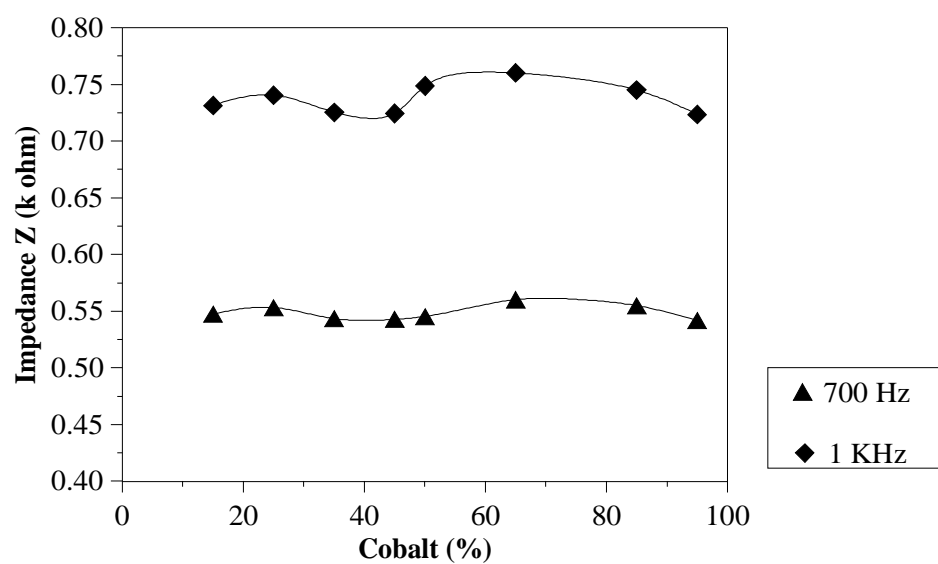


Figure 3.18: Variation de l'impédance en fonction du pourcentage de cobalt.

CHAPITRE 4

CARACTERISATION AUX HYPERFREQUENCES

4.1 Introduction

Le théoricien fondateur de l'électromagnétisme moderne et, par conséquent, des bases théoriques des micro-ondes est James Clerck Maxwell qui formula, dans les années 1860, les célèbres équations qui portent son nom et qui les publia en 1873 dans son traité sur l'électricité et le magnétisme.

Une vingtaine d'années plus tard, en 1888, Heinrich Hertz fut le premier à produire expérimentalement et à détecter les ondes électromagnétiques à une fréquence de l'ordre de 1 GHz.

Lord Rayleigh, pour sa part, démontra théoriquement en 1897, la possibilité de faire propager des ondes dans des tubes métalliques creux à section rectangulaire ou circulaire, que l'on appelle guides d'ondes.

Dans les années 1930, la mise au point du premier tube micro-onde, le magnétron, de la première antenne micro-onde et du réflecteur parabolique, permirent le développement d'un système spécifiquement micro-onde.

L'apport des Etats-Unis pendant la seconde guerre mondiale fut considérable et les recherches du Massachusetts Institute of Technology (le célèbre MIT) furent publiées entre 1945 et 1950, en une collection de 25 volumes qui servirent de bible aux étudiants et chercheurs en micro-ondes du monde entier [174].

Dés lors, le développement des micros-ondes fut considérable et les applications nombreuses et importantes :

- Médecine;
- Radioastronomie;
- Electronique;
- Radiométrie micro-onde;
- Radionavigation;
- Accélérateurs de particules;
- Recherche physique.

Les micro-ondes sont très utilisées pour la caractérisation des matériaux, notamment les matériaux composites. Des mesures à l'aide de guides d'ondes ou cavités résonnantes sont particulièrement performantes.

4.2 Définition et classification des hyperfréquences

4.2.1 Définition des Hyperfréquences

C'est la relation dynamique entre les champs électrique et magnétique qui donne naissance aux ondes électromagnétiques. Contrairement à une radiation naturelle, les ondes électromagnétiques sont produites en excitant un circuit électronique par un très fort courant électrique, qui à son tour produit un changement continu du champ magnétique et vice versa.

Les hyperfréquences (micro-ondes) désignent toutes les ondes électromagnétiques se propageant à une fréquence de 0.3 à 300 GHz, ce qui correspond dans le vide à des longueurs d'ondes s'étalant de 1m à 1mm avec une vitesse de $3 \cdot 10^8$ m/s.

La fréquence f d'une onde est reliée à sa longueur d'onde λ_0 dans l'air ou le vide par $\lambda_0 = c / f$ où c est la vitesse (ou célérité) des ondes électromagnétiques dans l'air ou le vide, elle est égale à $3 \cdot 10^8$ m/s [174].

Les hyperfréquences sont donc des ondes :

- Décimétriques entre 300 MHz ($\lambda_0 = 10$ dm) et 3 GHz ($\lambda_0 = 1$ dm);
- Centimétriques entre 3 GHz ($\lambda_0 = 10$ cm) et 30 GHz ($\lambda_0 = 1$ cm);
- Millimétriques entre 30 GHz ($\lambda_0 = 10$ mm) et 300 GHz ($\lambda_0 = 1$ mm).

Evidemment, les frontières inférieure et supérieure ne sont pas brutales et l'on pourra être amené à s'intéresser à des dispositifs, des lignes ou des types de propagation qui concernent :

- Les ondes sub-millimétriques jusque vers 1000 GHz ($\lambda_0 = 0,3$ mm) ;
- Les ondes métriques jusque vers 100 MHz ($\lambda_0 = 3$ m).

4.2.2 Classification des Hyperfréquences

Dans le spectre des ondes électromagnétiques, on trouve successivement, en partant des ondes les plus longues (figure 4.1) :

- Les ondes radio-électriques de $\lambda_0 = 10$ km pour $f = 30$ KHz à $\lambda_0 = 1$ m pour $f = 300$ MHz.
- Les micro-ondes (hyperfréquence) de $\lambda_0 = 1$ m pour $f = 300$ MHz à $\lambda_0 = 1$ mm pour $f = 300$ GHz.

- Les ondes infrarouges de $\lambda_0 = 1 \text{ mm}$ pour $f = 300 \text{ GHz}$ à $\lambda_0 = 1 \text{ }\mu\text{m}$ pour $f = 300 \text{ THz}$ (THz = Terahertz = 10^{12} Hz).
- Les ondes visibles de $\lambda_0 = 0,9 \text{ }\mu\text{m}$ à $\lambda_0 = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$.
- Les ondes ultraviolettes de $\lambda_0 = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ pour $f = 600 \text{ THz}$ à $\lambda_0 = 10 \text{ nm}$ pour $f = 30 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$.
- Les rayons X et les rayons gamma pour des fréquences supérieures à $3 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$ soit pour des longueurs d'onde inférieures à 10^{-8} m .

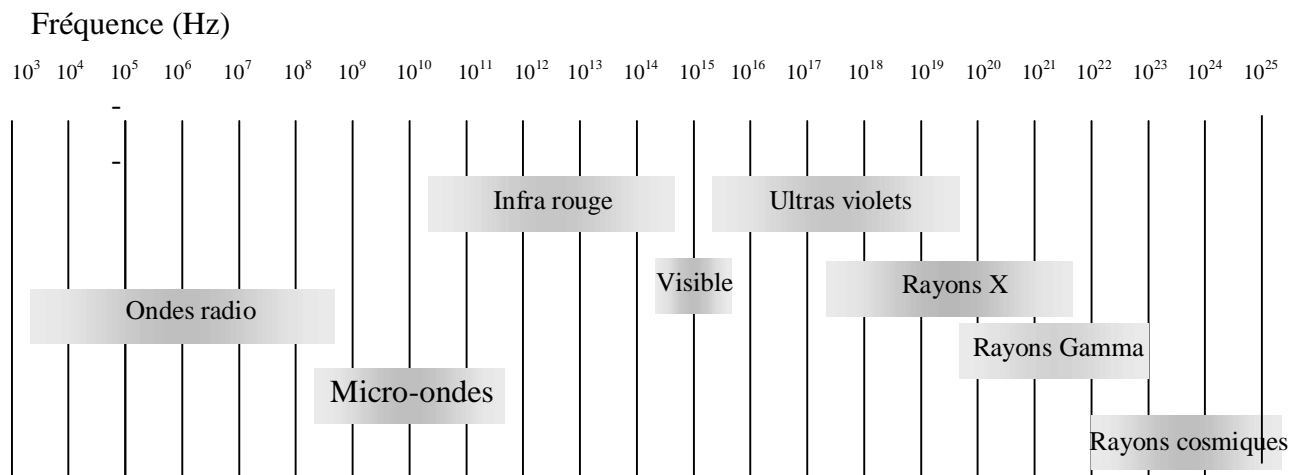


Figure 4.1: Spectre des ondes électromagnétiques.

Les hyperfréquences sont donc situées plutôt dans la moitié inférieure, si l'on raisonne en fréquence, du spectre des ondes électromagnétiques tandis que les ondes visibles de l'optique sont situées plutôt dans la moitié supérieure [174].

4.3 Supports de transmission

Différents dispositifs permettent le transfert d'énergies hyperfréquence entre la source et la charge. Certains de ces dispositifs servent pour les télécommunications terrestres : c'est le cas des lignes bifilaires, coaxiales et des fibres optiques. Enfin, les guides d'ondes métalliques trouvent toujours une place essentielle dans les techniques de mesure en laboratoire et radar.

4.3.1 La ligne bifilaire

La ligne bifilaire est historiquement le premier type de ligne qui a été utilisé pour les liaisons télégraphiques et téléphoniques. Ses deux conducteurs (figure 4.2) étaient maintenus à distance constante au moyen de supports isolants régulièrement espacés. Avec deux conducteurs espacés de 20 cm environ et l'air comme diélectrique, l'affaiblissement de ces lignes était très faible et permettait des liaisons de plusieurs dizaines de kilomètres sans amplification [175].

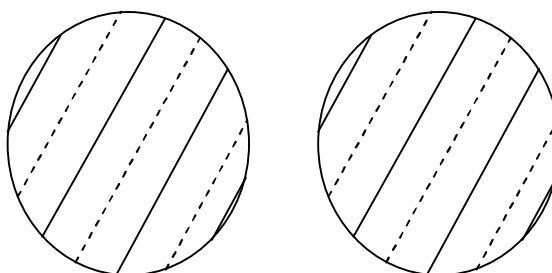


Figure 4.2 : Ligne bifilaire.

4.3.2 Ligne coaxiale

Cette ligne (figure 4.3) est plus élaborée que la précédente car l'enveloppe extérieure qui sert de blindage pour le conducteur central joue aussi le rôle de conducteur de retour, en général mis à terre. Le conducteur central est maintenu exactement dans l'axe du conducteur extérieur par un manchon cylindrique diélectrique.

Les lignes coaxiales présentent des bandes passantes importantes, ce qui permet d'acheminer simultanément plusieurs centaines de communications téléphoniques, grâce au procédé de multiplexage [175]. L'affaiblissement présenté par cette ligne dépend de la qualité du diélectrique employé (APPENDICE E).

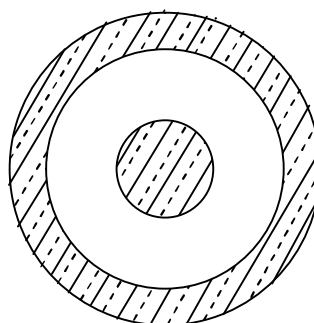


Figure 4.3 : Ligne coaxiale.

4.3.3 Les guides d'ondes métalliques

Ce sont des tubes métalliques, de section circulaire, rectangulaire ou elliptique remplis, en général, par l'air à la pression normale (figures 4.4 a et 4.4 b).

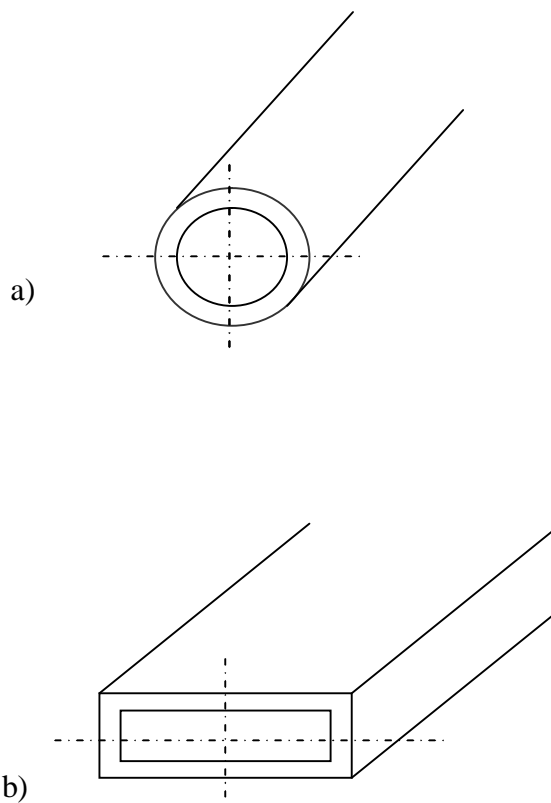


Figure 4.4 : Guide d'onde : a) circulaire, b) rectangulaire.

Comme leurs dimensions transversales sont de l'ordre de la longueur d'onde, ils ne sont utilisés qu'en hyperfréquences entre 3 GHz et 90 GHz [175].

Leurs pertes sont très faibles car :

- Ils utilisent comme diélectrique l'air, dont les propriétés isolantes sont remarquables.
- Les conducteurs dont la section est relativement grande, causent de très faibles pertes par effet Joule, d'autant qu'il est possible de les dorer ou de les argenter intérieurement.

Leur construction est relativement facile et ils offrent aux ondes qu'ils transmettent un blindage total.

4.3.4 Les guides d'ondes diélectriques

La partie centrale de ces guides, appelée cœur, est un diélectrique complètement entouré par un autre diélectrique, appelé gaine, dont la permittivité diélectrique est légèrement plus petite. La structure transversale est le plus souvent à symétrie de révolution.

La propagation des ondes s'effectue par réflexions successives à l'interface des deux diélectriques, de la même façon que dans les guides métalliques où il y a réflexion à l'interface diélectrique-métal.

Comme le diamètre du cœur va de quelques dizaines de microns dans les fibres dites multimodes, à quelques microns dans les fibres monomodes, on conçoit la difficulté de leur réalisation et de leurs raccordements. En contrepartie, les diélectriques qu'elles utilisent sont très abondants et bon marché [176].

4.4 Ondes électromagnétiques en espace libre

4.4.1 Rappel des Equations de Maxwell

Les équations de Maxwell sont l'expression la plus générale des lois de l'électromagnétisme classique et peuvent à ce titre être considérées comme les postulats de base de cette théorie. Le couplage entre les phénomènes électriques et magnétiques qui apparaît dans ces équations permet d'expliquer la propagation des ondes électromagnétiques.

4.4.1.1 Equation de Maxwell-Faraday

L'équation de Maxwell-Faraday relie les contributions électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} du champ électromagnétique :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (4.1)$$

La théorie de Maxwell-Faraday découle d'une étude expérimentale, elle exprime que toute variation temporelle du champ magnétique \vec{B} est associée à un champ électrique \vec{E} [176].

4.4.1.2 Equation de conservation du flux du champ magnétique

L'équation de conservation du flux du champ magnétique exprime une propriété intrinsèque du champ magnétique, elle s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (4.2)$$

Les équations (4.1) et (4.2) sont des équations structurelles du champ électromagnétique indépendantes des sources du champ.

4.4.1.3 Equation de Maxwell-Gauss

Sous sa forme locale, le théorème de Gauss exprime les propriétés du champ électrostatique :

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{E}) = \rho \quad (4.3)$$

Où ρ est la densité volumique de charge;

ϵ est la permittivité du milieu :

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$$

Où ϵ_r est la permittivité relative du milieu;

ϵ_0 est la permittivité du vide telle que $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^{-9}}$ F/m

4.4.1.4 Equation de Maxwell-Ampère

L'équation de Maxwell-Ampère est une équation de continuité du courant électrique ou conservation de l'électricité, elle préconise que la densité de courant J sortant d'un volume entourant un milieu diélectrique avec pertes, n'est autre que la dimension de la charge pendant le même temps.

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{\vec{B}}{\mu} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \vec{E}) = \vec{J} \quad (4.4)$$

Où \vec{J} est le courant volumique;

μ est la perméabilité du milieu :

$$\mu = \mu_r \mu_0$$

Avec μ_r perméabilité relative du milieu;

μ_0 perméabilité du vide, telle que $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ C/m}$

Par conséquent, le théorème de Maxwell-Ampère relie la circulation du champ magnétique \vec{B} le long d'un contour fermé aux sources de courant, le terme $\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \vec{E})$ constitue autant que \vec{J} une source de champ magnétique.

Les équations (4.3) et (4.4) sont donc des équations qui relient le champ électromagnétique aux sources [176].

Ainsi en présence de charges, le champ électromagnétique (\vec{E}, \vec{B}) dans le vide satisfait les quatre équations de Maxwell suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \vec{E}) = \rho \\ \vec{\nabla} \times \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E}) = \vec{J} \end{array} \right.$$

4.4.2 Propriétés des Ondes

Loin d'une source hyperfréquence, nous définissons les ondes planes pour lesquelles les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} sont perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation et vibrent en phase.

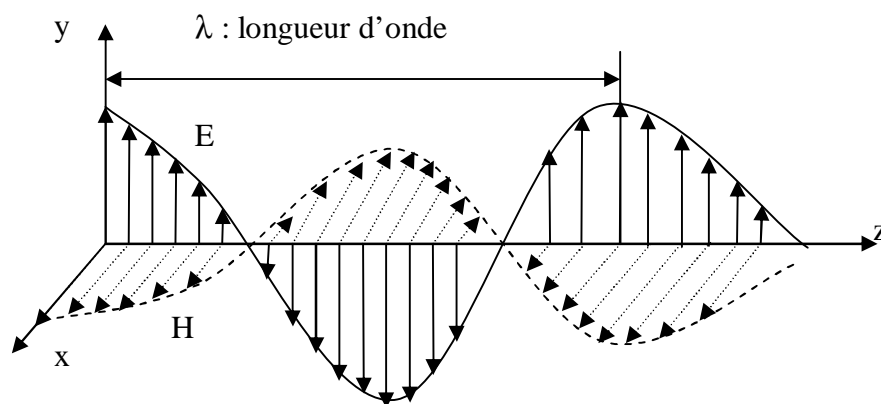


Figure 4.5 : Onde électromagnétique plane.

On propose les expressions complexes suivantes comme solutions des équations de Maxwell pour le champ électrique:

$$E = E_0 e^{j\omega t} \cdot e^{-j\beta z} \quad (4.5)$$

L'expression du champ magnétique est:

$$H = H_0 e^{j\omega t} \cdot e^{-j\beta z} \quad (4.6)$$

Avec $\beta = \frac{\omega}{c}$, constante de phase en rad / m.

En reportant la valeur de β dans les expressions (4.5) et (4.6), le signal sous sa forme réelle s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= E_0 \cos(\omega t - \beta z) \\ H &= H_0 \cos(\omega t - \beta z) \end{aligned}$$

Il résulte de la forme mathématique adoptée:

- Pour z fixe, on retrouve la forme :

$$E = E_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

Où : $f = \frac{\omega}{2\pi}$, f étant la fréquence du signal

$T = \frac{1}{f}$, T étant la période du signal.

- Pour t fixe, on retrouve la forme :

$$E = E_0 \cos(-\beta z + \varphi)$$

Où : $\lambda_0 = \frac{2\pi}{\beta} = \frac{c}{f}$, λ_0 étant la longueur d'onde.

Néanmoins, pour tout le champ électromagnétique :

- La phase se déplace à la vitesse de la lumière c qui vaut 3.10^8 m/s.
- Le déphasage $\Delta \varphi$ entre deux points distants de dz est donnée par :

$$\Delta \varphi = \beta dz$$

La direction du vecteur champ électrique \vec{E} peut être fixe et on parle de polarisation linéaire (horizontale ou verticale), comme elle peut avoir ses extrémités qui se déplacent-

spirale sur un cylindre de section circulaire et dans ce cas, on parle de polarisation circulaire.

4.5 Propagation dans un guide d'ondes

La transmission du signal hyperfréquence dans un guide d'ondes se fait par réflexion sur les parois, l'étude de cette propagation s'effectue dans le cas général, par résolution des équations de Maxwell en tenant compte des conditions initiales qui sont directement liées à la géométrie du guide d'ondes.

4.5.1 Propagation dans un guide d'ondes cylindrique

On propose d'étudier en premier la propagation dans un guide d'ondes de forme cylindrique, parfait, et sans charges ($\rho=0$) enfermant un milieu de propagation caractérisé par sa permittivité relative ϵ_r et sa conductivité σ .

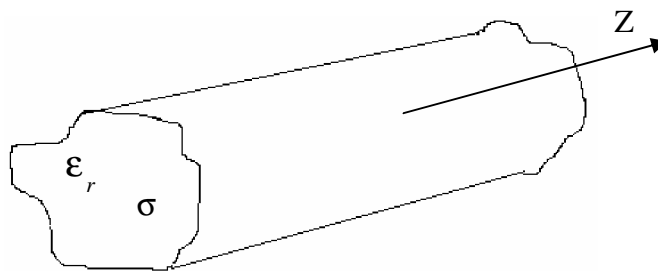


Figure 4.6 : Guide d'onde cylindrique de section aléatoire.

Les solutions recherchées qui satisfassent la propagation dans ce type de guide d'ondes sont de la forme :

$$E = E_0 e^{j\omega t} e^{-\gamma_g z} \quad (4.7)$$

$$H = H_0 e^{j\omega t} e^{-\gamma_g z} \quad (4.8)$$

γ_g est la constante de propagation dans le guide d'ondes exprimée par la relation:

$$\gamma_g = \alpha_g + j\beta_g$$

Où : α_g est la constante d'atténuation dans le guide d'ondes et qu'on exprime souvent en décibel.

$\beta_g = \frac{2\pi}{\lambda_g}$, λ_g étant la longueur d'ondes dans le guide.

En tenant compte de la loi d'Ohm qui lie le courant apparaissant dans un milieu conducteur à la cause qui le produit (potentiel électrique), nous obtenons :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

Où : σ étant la conductivité du milieu en Siemens/m.

Rappelons que, les solutions recherchées devront satisfaire les équations de Maxwell, ceci nous amène à établir pour la relation de Maxwell –Ampère (4.4), l'équation suivante :

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = (\sigma + j\omega\epsilon) \vec{E} \quad (4.9)$$

L'équation de Maxwell-Faraday (4.1) devient alors:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -j\omega\mu H \quad (4.10)$$

Sous cette forme, les équations de conservation du flux du champ magnétique (4.2) et de Maxwell-Gauss (4.3) deviennent:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (4.11)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (4.12)$$

4.5.2 Décomposition en composantes transverses et longitudinales

Décomposons maintenant les champs électromagnétiques, en composantes transverses (\vec{E}_t et \vec{H}_t) et longitudinales ($E_z \vec{k}$ et $H_z \vec{k}$). Cette décomposition facilite la compréhension et l'analyse du phénomène de propagation [177].

Pour effectuer cette décomposition, écrivons d'abord le champ électrique \vec{E} sous la forme:

$$\vec{E} = \vec{E}_t + E_z \vec{k}$$

Avec :

$$\vec{E}_t = E_x \vec{i} + E_y \vec{j}$$

Le champ magnétique s'écrit alors :

$$\vec{H} = H_t \vec{i} + H_z \vec{k}$$

Avec :

$$\vec{H}_t = H_x \vec{i} + H_y \vec{j}$$

Pour l'opérateur ∇ on pose :

$$\nabla = \nabla_t + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$$

Avec :

$$\nabla_t = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j}$$

En introduisant, les composantes transverses et longitudinales des champs électrique et magnétique, on développe l'équation de Maxwell-Ampère (4.9), qui s'écrit :

$$\left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) \vec{i} + \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \vec{j} + \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \vec{k} = (\sigma + j\omega\epsilon) (E_x \vec{i} + E_y \vec{j} + E_z \vec{k})$$

On fait apparaître les termes transverses et longitudinaux :

$$\nabla_t \times H_z \vec{k} - \gamma_j \vec{k} \times \vec{H}_t + \nabla_t \times \vec{H}_t = (\sigma + j\omega\epsilon) (\vec{E}_t + E_z \vec{k})$$

Le développement de l'équation de Maxwell-Faraday (4.10) donne :

$$\left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) \vec{i} - \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) \vec{j} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \vec{k} = -j\omega\mu (H_x \vec{i} + H_y \vec{j} + H_z \vec{k})$$

En termes transverses et longitudinaux, ceci est équivalent à :

$$\nabla_t \times E_z \vec{k} - \gamma_g \vec{k} \times \vec{E}_t + \nabla_t \times \vec{E}_t = -j\omega\mu (\vec{H}_t + H_z \vec{k})$$

On fait de même pour les équations de Maxwell-Gauss (4.11) et de conservation du flux du champ magnétique (4.12), ce qui nous permet d'obtenir :

$$\begin{aligned} \nabla_t \cdot \vec{H}_t + \frac{\partial H_z}{\partial z} &= 0 \\ \nabla_t \cdot \vec{E}_t + \frac{\partial E_z}{\partial z} &= 0 \end{aligned}$$

Ainsi, la séparation des équations de Maxwell est établie pour expliquer d'une part, la propagation dans un guide d'ondes cylindrique parfait et sans charges, d'autre part, obtenir deux systèmes d'équations l'un à composantes transverses et l'autre à composantes longitudinales.

Nous avons donc, le système d'équations à composantes transverses:

$$\ddot{\nabla}_t \times H_z \ddot{k} - \gamma_g \ddot{k} \times \ddot{H}_t = (\sigma + j\omega\epsilon) \ddot{E}_t \quad (4.13)$$

$$\ddot{\nabla}_t \times E_z \ddot{k} - \gamma_g \ddot{k} \times \ddot{E}_t = -j\omega\mu \ddot{H}_t \quad (4.14)$$

$$\ddot{\nabla}_t \cdot \ddot{H}_t = 0 \quad (4.15)$$

$$\ddot{\nabla}_t \cdot \ddot{E}_t = 0 \quad (4.16)$$

Le système d'équations à composantes longitudinales:

$$\ddot{\nabla}_t \times \ddot{H}_t = (\sigma + j\omega\epsilon) E_z \ddot{k} \quad (4.17)$$

$$\ddot{\nabla}_t \times \ddot{E}_t = -j\omega\mu H_z \ddot{k} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial z} = 0 \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = 0 \quad (4.20)$$

4.5.3 Modes de propagation transverses électriques

Un mode transverse électrique a un champ électrique toujours perpendiculaire à la direction de propagation (axe du guide d'ondes), on s'intéresse dans ce qui suit à ces modes de propagation du fait qu'ils sont limités par les dimensions du guide d'ondes.

Dans ces modes de propagation, le champ électrique \ddot{E} existe dans le plan transverse (xoy):

$$E_z = 0$$

En tenant compte de ce qui précède, l'équation (4.17) à composantes longitudinales devient :

$$\ddot{\nabla}_t \times \ddot{H}_t = 0$$

Par suite, ceci nous permet d'affirmer que le champ magnétique \ddot{H}_t dérive d'un potentiel magnétique ϕ_m , on peut poser alors [177]:

$$\ddot{H}_t = -\gamma_g \ddot{\nabla}_t \phi_m \quad (4.21)$$

En conséquences, les équations à composantes transversales deviennent :

$$\ddot{\nabla}_t \times H_z \ddot{k} + \gamma_g^2 \ddot{k} \times \ddot{\nabla}_t \phi_m = (\sigma + j\omega\epsilon) \ddot{E}_t \quad (4.22)$$

$$-\gamma_g \ddot{k} \times \ddot{E}_t = j\omega\mu \gamma_g \ddot{\nabla}_t \phi_m \quad (4.23)$$

$$-\gamma_g (\ddot{\nabla}_t \cdot \ddot{\nabla}_t \phi_m) = 0 \quad (4.24)$$

$$\ddot{\nabla}_t \cdot \ddot{E}_t = 0 \quad (4.25)$$

Après calcul, nous obtenons l'expression suivante du potentiel magnétique φ_m :

$$\nabla_t^2 \varphi_m + \gamma_c^2 \varphi_m = 0 \quad (4.26)$$

Avec :

$$\gamma_c^2 = \gamma_g^2 - \gamma^2$$

Et:

$$\gamma^2 = j\omega\mu(\sigma + j\omega\varepsilon)$$

En tenant compte des conditions aux limites:

$$\frac{\partial \varphi_m}{\partial n} = 0$$

Finalement, l'égalité (4.23) est équivalente à :

$$-\vec{k} \times \vec{E}_t \times \vec{k} = j\omega\mu \vec{\nabla}_t \varphi_m \times \vec{k}$$

On peut alors écrire, l'expression de la composante transverse du champ électrique sous la forme :

$$\vec{E}_t = -j\omega\mu \vec{\nabla}_t \varphi_m \times \vec{k} \quad (4.27)$$

L'égalité (4.22) s'écrit aussi :

$$\vec{\nabla}_t \times H_z \vec{k} \times \vec{\nabla}_t + \gamma_g^2 \vec{k} \times \vec{\nabla}_t \varphi_m \times \vec{\nabla}_t = (\sigma + j\omega\varepsilon) \vec{E}_t \times \vec{\nabla}_t$$

Après développement de chaque terme, nous obtenons :

$$\nabla_t^2 H_z - \gamma_g^2 \nabla_t^2 \varphi_m = -j\omega\mu(\sigma + j\omega\varepsilon) \nabla_t^2 \varphi_m$$

d'où :

$$H_z - \gamma_c^2 \varphi_m = -\gamma^2 \varphi_m$$

A la fin :

$$H_z = \gamma_c^2 \varphi_m \quad (4.28)$$

Ainsi, les équations décrivant les modes transverses électriques de propagation sont :

$$\begin{cases} E_z = 0 \\ H_z = \gamma_c^2 \phi_m \\ \ddot{H}_t = -\gamma_g \ddot{\nabla}_t \phi_m \\ \ddot{E}_t = -j\omega\mu \ddot{\nabla}_t \phi_m \times \vec{k} \end{cases}$$

4.5.4 Modes de propagation transverses magnétiques

Un mode transverse magnétique a un champ magnétique toujours perpendiculaire à la direction de propagation, dans ces modes, le champ magnétique \ddot{H} existe uniquement dans le plan transversal (xoy) :

$$H_z = 0$$

En tenant compte de ce qui précède, l'équation (4.18) à composantes longitudinales devient :

$$\ddot{\nabla}_t \times \ddot{E}_t = 0$$

Ceci nous permet de dire que le champ électrique transversal \ddot{E}_t dérive d'un potentiel électrique ϕ_e , on pose alors [177] :

$$\ddot{E}_t = -\gamma_g \ddot{\nabla}_t \phi_e \quad (4.29)$$

En remplaçant l'expression (4.29) dans les équations à composantes transversales, ces dernières s'écrivent alors :

$$-\gamma_g \vec{k} \times \ddot{H}_t = -\gamma_g (\sigma + j\omega\epsilon) \ddot{\nabla}_t \phi_e \quad (4.30)$$

$$\ddot{\nabla}_t \times E_z \vec{k} + \gamma_c^2 \vec{k} \times \ddot{\nabla}_t \phi_e = -j\omega\mu \ddot{H}_t \quad (4.31)$$

$$\ddot{\nabla}_t \cdot \ddot{H}_t = 0 \quad (4.32)$$

$$-\gamma_g (\ddot{\nabla}_t \cdot \ddot{\nabla}_t \phi_e) = 0 \quad (4.33)$$

Après la même procédure de calcul, nous obtenons l'expression du potentiel électrique ϕ_e :

$$\nabla_t^2 \phi_e + \gamma_c^2 \phi_e = 0 \quad (4.34)$$

Les conclusions aux limites à satisfaire sont :

$$\phi_e = 0$$

Pour trouver l'expression de \vec{H}_t , on applique à l'égalité (4.30) la transformation suivante :

$$-\vec{k} \times \vec{H}_t \times \vec{k} = -(\sigma + j\omega\epsilon) \vec{\nabla}_t \varphi_e \times \vec{k}$$

Pour obtenir :

$$\vec{H}_t = (\sigma + j\omega\epsilon) \vec{\nabla}_t \varphi_e \times \vec{k}$$

On applique aussi une transformation sur l'égalité (4.31) afin d'obtenir l'expression de E_z :

$$\vec{\nabla}_t \times E_z \vec{k} \times \vec{\nabla}_t + \gamma_g^2 \vec{k} \times \vec{\nabla}_t \varphi_e \times \vec{\nabla}_t = -j\omega\mu \vec{H}_t \times \vec{\nabla}_t$$

L'expression ainsi obtenue, nous permet d'établir la nouvelle égalité de la composante longitudinale du champ:

$$E_z = \gamma_c^2 \varphi_e \quad (4.36)$$

En résumé, les équations exprimant les modes transverses magnétiques de propagation sont :

$$\begin{cases} H_z = 0 \\ E_z = \gamma_c^2 \varphi_e \\ \vec{E}_t = -\gamma_g \vec{\nabla}_t \varphi_e \\ \vec{H}_t = (\sigma + j\omega\epsilon) \vec{\nabla}_t \varphi_e \times \vec{k} \end{cases}$$

4.5.5 Conditions de propagation dans un guide d'ondes

Les conditions de propagation dans un guide d'ondes s'établissent selon le comportement de la constante de propagation γ_g dans le domaine fréquentiel.

Si le milieu de propagation est un diélectrique sans pertes, alors :

$$\gamma_g^2 = \gamma_c^2 - \epsilon \mu \omega^2 \quad (4.37)$$

- $\gamma_g^2 = 0$

Il s'agit d'une fréquence particulière, à savoir la fréquence de coupure du guide d'ondes à laquelle il n'y a pas de propagation :

$$f = \frac{\gamma_c}{2\pi\sqrt{\mu\varepsilon}}$$

- $\gamma_g^2 > 0$

En tenons compte de l'expression de γ_g , qui est réelle :

$$\gamma_g = \alpha_g$$

Le champ est donc sous la forme:

$$E = E_0 \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{-\alpha_g z}$$

$$H = H_0 \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{-\alpha_g z}$$

Cette forme exprime une atténuation des fréquences au-dessous de la fréquence de coupure.

- $\gamma_g^2 < 0$

Dans ce cas, γ_g est imaginaire :

$$\gamma_g = j \cdot \beta_g$$

Le champ s'écrit alors :

$$E = E_0 \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{-j\beta_g z}$$

$$H = H_0 \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{-j\beta_g z}$$

Il y'a donc propagation sans atténuation des fréquences au-dessus de la fréquence de coupure.

Le guide d'ondes joue le rôle d'un filtre passe-haut en permettant la propagation sans atténuation des fréquences au-dessus de la fréquence de coupure.

4.6 Propagation dans un guide d'ondes rectangulaire

On considère dans ce contexte un guide d'ondes de section rectangulaire ($a \times b$) pour lequel nous appliquons le même développement mathématique et on établit les modes de propagation transverses électriques et magnétiques.

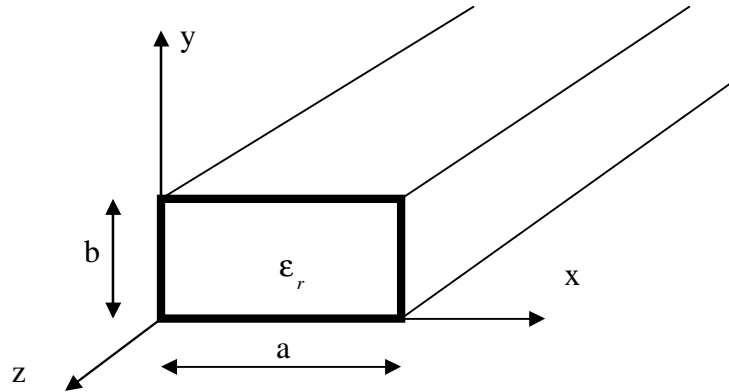


Figure 4.7 : Guide d'ondes rectangulaire.

4.6.1 Modes transverses électriques du guide d'ondes rectangulaire

La propagation étant dans le plan transversal (xoy), posons :

$$\varphi_m(x, y) = f(x) \cdot g(y) \quad (4.38)$$

Avec les conditions aux limites imposées par la forme rectangulaire du guide d'ondes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_m(x, y)}{\partial x} &= 0 \quad \text{pour } x = 0 \text{ et } x = a \\ \frac{\partial \varphi_m(x, y)}{\partial y} &= 0 \quad \text{pour } y = 0 \text{ et } y = b \end{aligned}$$

et :

$$\gamma_c^2 = \gamma_x^2 + \gamma_y^2$$

Sur ce l'équation (4.26) devient:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(f(x) \cdot g(y)) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}(f(x) \cdot g(y)) + (\gamma_x^2 + \gamma_y^2)(f(x) \cdot g(y)) = 0$$

En divisant par le terme $f(x) \cdot g(y)$, nous avons :

$$\frac{1}{f(x)} \cdot \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{g(y)} \cdot \frac{\partial^2 g(y)}{\partial y^2} + \gamma_x^2 + \gamma_y^2 = 0$$

La méthode de séparation des variables permet d'écrire :

$$\frac{1}{f(x)} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + \gamma_x^2 = 0$$

$$\frac{1}{g(y)} \frac{\partial^2 g(y)}{\partial y^2} + \gamma_y^2 = 0$$

Ces équations avec les conditions aux limites sont satisfaites par les solutions :

$$\Phi_m(x, y) = A \cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \quad (4.39)$$

$$\gamma_c^2 = \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 \quad (4.40)$$

m représente le nombre de demi-ondes dans la direction du côté a , n représente le nombre de demi-ondes dans la direction du côté b avec m et n comme entiers positifs dont l'un peut être nul ($m + n \neq 0$).

Ainsi selon l'équation (4.27), les composantes du champ électrique sont données par [177]:

$$\begin{cases} E_x = E_{x0} \cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \\ E_y = E_{y0} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \\ E_z = 0 \end{cases} \quad (4.41)$$

De même, selon les équations (4.28) et (4.21), les composantes du champ magnétique sont données par [177] :

$$\begin{cases} H_x = H_{x0} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \\ H_y = H_{y0} \cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \\ H_z = H_{z0} \cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \end{cases} \quad (4.42)$$

4.6.2 Modes transverses magnétiques du guide d'ondes rectangulaire

Les conditions aux limites applicables à l'équation (4.38) deviennent :

$$\varphi_m(x, y) = 0 \quad \text{pour } x = a, x = b \text{ et } x = 0$$

Les solutions satisfaisantes de l'équation (4.38) et les conditions aux limites sont :

$$\varphi_m(x, y) = A \sin\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \quad (4.43)$$

avec :

$$\gamma_c^2 = \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2$$

Où m et n sont des entiers positifs non nuls.

De même, selon l'équation (4.35), les composantes du champ magnétique s'expriment comme suit [177]:

$$\begin{cases} H_x = H_{x0} \sin\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \\ H_y = H_{y0} \cos\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \\ H_z = 0 \end{cases} \quad (4.44)$$

Et selon les équations (4.36) et (4.29), les composantes du champ électrique sont données par [177]:

$$\begin{cases} E_x = E_{x0} \cos\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \\ E_y = E_{y0} \sin\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \\ E_z = E_{z0} \sin\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \end{cases} \quad (4.45)$$

4.6.3 Mode Fondamental

Tout guide d'ondes peut propager théoriquement un nombre infini de modes (configurations de champ magnétique et électrique). Le mode qui se propage en premier dans un guide d'ondes s'appelle le mode fondamental, il a la fréquence de coupure la plus faible au-dessous de laquelle l'énergie électromagnétique ne peut plus se propager. Les guides d'ondes sont conçus pour propager uniquement le mode fondamental pour éviter les distorsions et minimiser les pertes.

Le guide d'ondes disponible au département d'aéronautique de Blida est rectangulaire normalisé à bande x (8,2 GHz à 12,5 GHz). Le côté a est deux fois supérieur au côté b, ce qui permet la propagation du mode fondamental $TE_{1,0}$ ou $TM_{1,0}$ avec les caractéristiques suivantes :

- Fréquence de coupure : $f_{c1,0} = \frac{c}{2a}$
- Longueur d'ondes dans le guide d'ondes : $\lambda_{g1,0} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}}$ avec λ_0 , longueur d'onde dans l'air.
- $a = 22,86$ mm;
- $b = 10,16$ mm;
- $\alpha_g = 0,11$ dB/m.

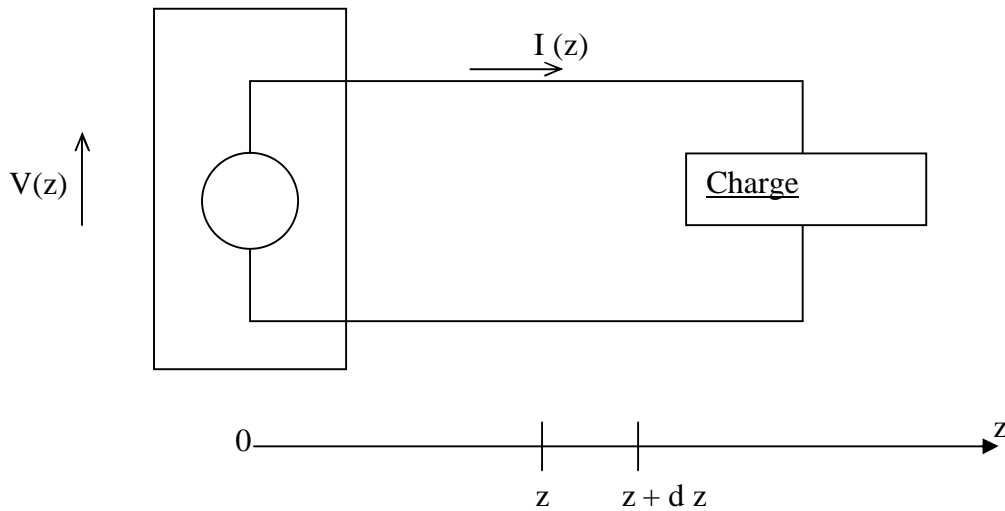
4.7 Problème de Réflexion

Dans le domaine des hautes fréquences, se pose le problème de la réflexion des ondes électromagnétiques dans les lignes de transmission lorsque l'adaptation n'est pas réalisée. C'est à dire lorsque l'impédance de la charge et l'impédance caractéristique de la ligne ne sont pas égales, d'ou une ligne dans laquelle se propage un signal, siège d'une onde incidente et d'une onde réfléchie.

4.7.1 Equations de Propagation

La figure ci-dessous modélise une ligne de transmission (guide d'ondes) de longueur l, d'impédance caractéristique Z_C alimentée par une source hyperfréquence à une fréquence f et terminée sur une impédance Z_L (différente de Z_C).

Source hyperfréquence



En notation complexe et régime sinusoïdal, le courant et la tension caractérisant le signal hyperfréquence s'écrivent :

$$i(z,t) = I(z) \cdot e^{j(\omega t + \varphi_i(z))}$$

$$v(z,t) = V(z) \cdot e^{j(\omega t + \varphi_v(z))}$$

Les expressions réelles de la tension $v(z,t)$ et du courant $i(z,t)$ le long de la ligne sont :

$$R[i(z,t)] = R[I(z)] \cdot \cos(\omega t + \varphi_i(z))$$

$$R[v(z,t)] = R[V(z)] \cdot \cos(\omega t + \varphi_v(z))$$

Où $R[I(z)]$ et $R[V(z)]$ sont les amplitudes réelles dépendantes que de la distance z ;
 $\varphi_i(z)$ et $\varphi_v(z)$ sont les phases.

On considère un tronçon dz de la ligne de transmission de longueur très petite devant la longueur d'onde λ . Le tronçon est caractérisé par son impédance linéique Z' [Ω/m] et par son admittance linéique Y' [Ω^{-1}/m], on peut écrire alors :

$$v(z,t) - v(z+dz,t) = Z' dz i(z,t)$$

ce qui nous donne :

$$\frac{dv(z,t)}{dz} = -Z' i(z,t)$$

et :

$$i(z,t) - i(z+dz,t) = Y' dz v(z,t)$$

d'où :

$$\frac{di(z,t)}{dz} = -Y' v(z,t)$$

Ceci nous permet d'établir:

$$\frac{d^2 v(z,t)}{dz^2} = Z' Y' v(z,t) \quad (4.46)$$

(4.46) est une équation différentielle du second ordre en $v(z)$ sans second membre dont la solution générale est de la forme :

$$v(z,t) = v_i e^{-\gamma_g z} + v_r e^{+\gamma_g z} \quad (4.47)$$

Avec :

$$\gamma_g^2 = Z' Y'$$

Ou : γ_g est la constante de propagation dans la ligne de transmission, les indices i et r pour l'incidence et la réflexion respectivement.

D'où :

$$i(z,t) = i_r e^{-\gamma_g z} + i_i e^{+\gamma_g z} \quad (4.48)$$

v_i, i_i, v_r et i_r sont des constantes d'intégration dépendant uniquement de la pulsation ω et elles sont reliées deux à deux :

$$Z_c = \frac{v_i}{i_i} = -\frac{v_r}{i_r}$$

Z_c est une impédance caractéristique de la ligne de transmission (guide d'ondes).

Les expressions (4.47) et (4.48) sont la somme de deux termes, l'un dont l'amplitude diminue le long de z , c'est à dire pour un déplacement de la source vers la charge; il caractérise une onde progressive (incidente), l'autre terme dont l'amplitude diminue lorsque z diminue, c'est à dire pour un déplacement de la charge vers le générateur, il caractérise une onde régressive ou réfléchie.

Ainsi, la tension sur la ligne de transmission (guide d'ondes) résulte d'une superposition de deux ondes se propageant en sens contraire, il en est de même pour le courant.

4.7.2 Coefficient de réflexion

On définit un coefficient de réflexion Γ par le rapport d'une onde se propageant dans un sens à l'onde se propageant dans le sens inverse, après réflexion sur un obstacle. Pour une onde progressive de tension, on définit dans le cas général le coefficient de réflexion Γ en un point z de la ligne par le rapport de l'onde réfléchie à l'onde incidente.

$$\Gamma(z) = \frac{v_r e^{-\gamma_g z}}{v_i e^{+\gamma_g z}} = \frac{v_r}{v_i} e^{-2\gamma_g z} \quad (4.49)$$

Expression pour laquelle on constate que :

$$0 \leq |\Gamma(z)| \leq 1$$

L'impédance en un point de la ligne de transmission étant définie par le rapport :

$$Z(z) = \frac{v(z)}{i(z)}$$

en remplaçant par les équations (4.47) et (4.48) nous obtenons :

$$Z(z) = \frac{v_i e^{+\gamma_g z} + v_r e^{-\gamma_g z}}{v_i e^{+\gamma_g z} - v_r e^{-\gamma_g z}} \cdot Z_c = \frac{1 + \Gamma(z)}{1 - \Gamma(z)} Z_c$$

D'où :

$$\Gamma(z) = \frac{Z(z) - Z_c}{Z(z) + Z_c}$$

En prenant l'origine de notre repère au niveau de la charge Z_L et en orientant l'axe des abscisses de la charge vers le générateur, nous avons à $z = 0$:

$$\Gamma_L = \frac{v_r}{v_i} = \frac{Z_L - Z_c}{Z_L + Z_c}$$

En conclusion, le coefficient de réflexion à l'extrémité d'une ligne de transmission (guide d'ondes) s'exprime comme la différence entre l'impédance de la charge et l'impédance caractéristique de la ligne divisée par la somme. Le coefficient de réflexion s'annule par une charge adaptée ($Z_L = Z_c$) ceci est obtenu par un matériau absorbant [178].

4.8 Mesure de réflexion

Le banc hyperfréquences PM 7000 X disponible au département d'Aéronautique de l'Université de Blida, nous a permis de monter une chaîne de mesure (figure 4.8) du

module du coefficient de réflexion des échantillons élaborés par broyage autour d'un coupleur directif à trois accès [178]. La description des différents composants est signalée à l'APPENDICE F.

La configuration du coupleur directif avec uniquement la puissance réfléchie est équivalente à ce qui suit (figure 4.7):

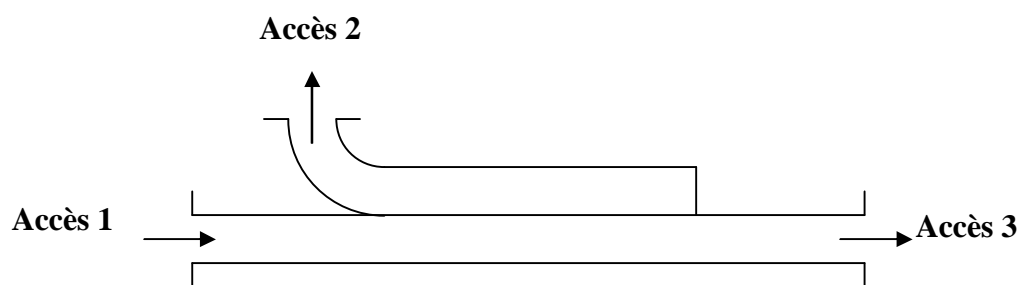


Figure 4.8 : Coupleur directif à puissance réfléchie.

Pour mesurer la réflexion d'un échantillon, le signal hyperfréquence (puissance générée par la source) est introduit par l'accès 1, l'échantillon à l'essai est connecté à l'accès 3 et le signal réfléchi est détecté à l'accès 2.

L'échantillon à l'essai est placé entre le coupleur directif et une charge adaptée qui absorbe toute la puissance qui lui est incidente, ceci permet d'isoler la puissance réfléchie uniquement par l'échantillon à l'essai.

La source hyperfréquence génère de la puissance hyperfréquence à des fréquences comprises entre 9 GHz et 10 GHz, cette puissance pénètre dans le coupleur directif par l'accès 1, aux sorties 3 et 2, nous retrouvons la puissance incidente et la puissance réfléchie par l'échantillon respectivement. Le détecteur à cristal renseigne sur la puissance réfléchie à travers un tos-mètre (instrument à aiguille). Le niveau de cette puissance est atténué jusqu'à A_1 [dB].

Pour évaluer la puissance incidente, nous remplaçons l'ensemble échantillon-adaptateur- charge adaptée par un court-circuit qui réfléchit la puissance totale, son niveau est signalé à l'accès 2 par le détecteur à cristal. Le niveau de la puissance totale est atténué à A_2 [dB], donnant la même déviation du tos-mètre que pour l'atténuateur A_1 [178].

Le module du coefficient de réflexion est alors obtenu à partir de la relation :

$$A_2 - A_1 = -20 \log_{10} |\Gamma| \quad (4.50)$$

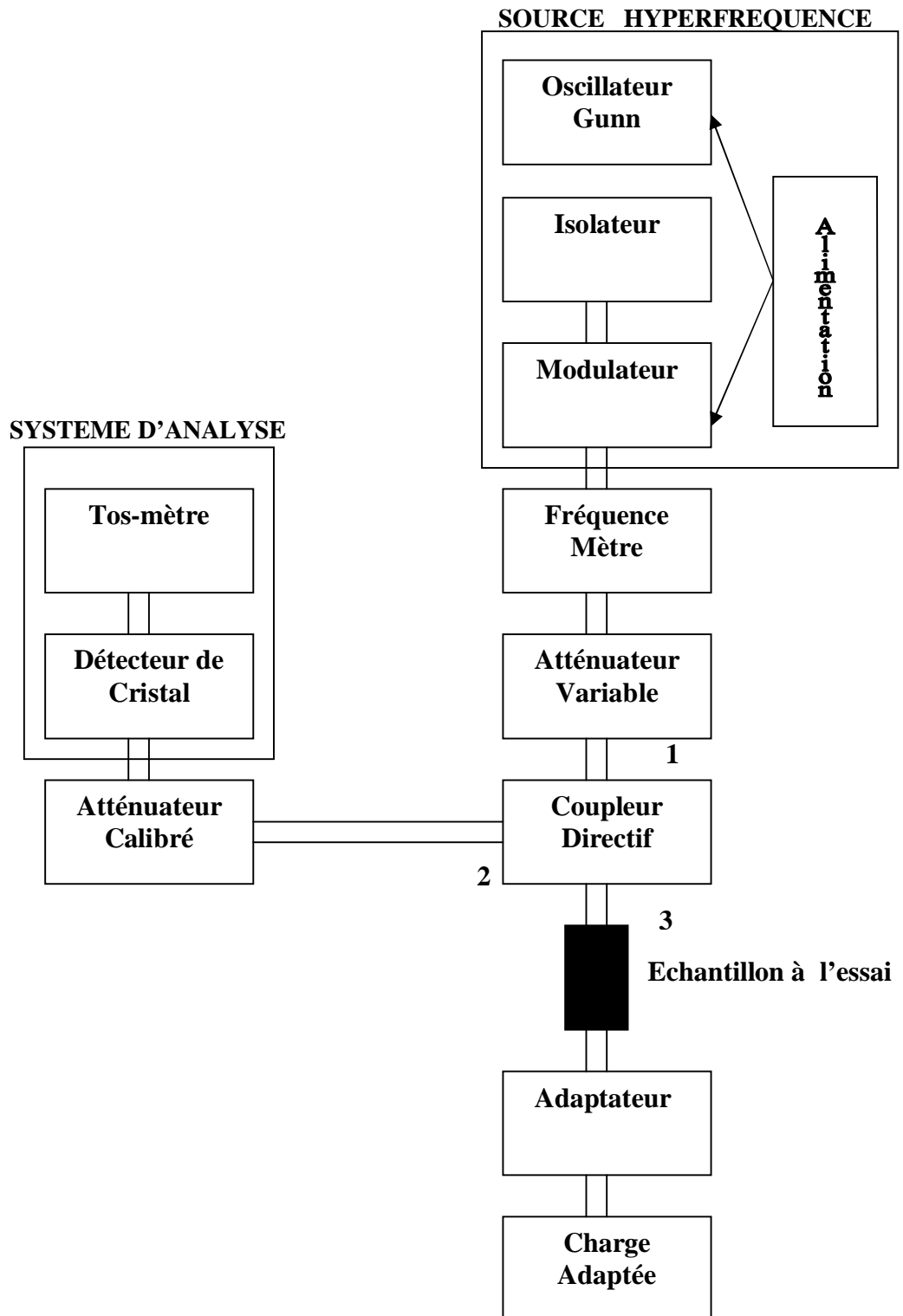


Figure 4.9 : Chaîne de mesure du module du coefficient de réflexion.

4.9 Résultats expérimentaux

L'influence du temps de broyage ou de la taille des particules utilisée pour l'élaboration des échantillons a été étudiée pour un alliage contenant 40% de cobalt. L'échantillon à tester est placé à la sortie du guide d'ondes, sa surface est exposée à une énergie hyperfréquence comprise entre 9 GHz et 10 GHz. Afin de s'assurer que toute réflexion produite est due uniquement à l'échantillon, ce dernier est renforcé par une charge adaptée (qui assure une absorption totale de l'énergie hyperfréquence).

La figure 4.10 montre l'évaluation du coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage. D'après les résultats, le coefficient de réflexion diminue au fur et à mesure de l'augmentation du temps de broyage. A 9 GHz, après 2 h de broyage le coefficient de réflexion a une intensité équivalente à 0,794 en module, elle diminue pour atteindre 0,371 après 54 h de broyage. Cette variation du temps de broyage est associée à une diminution de la taille des particules (13 nm à 54 heures).

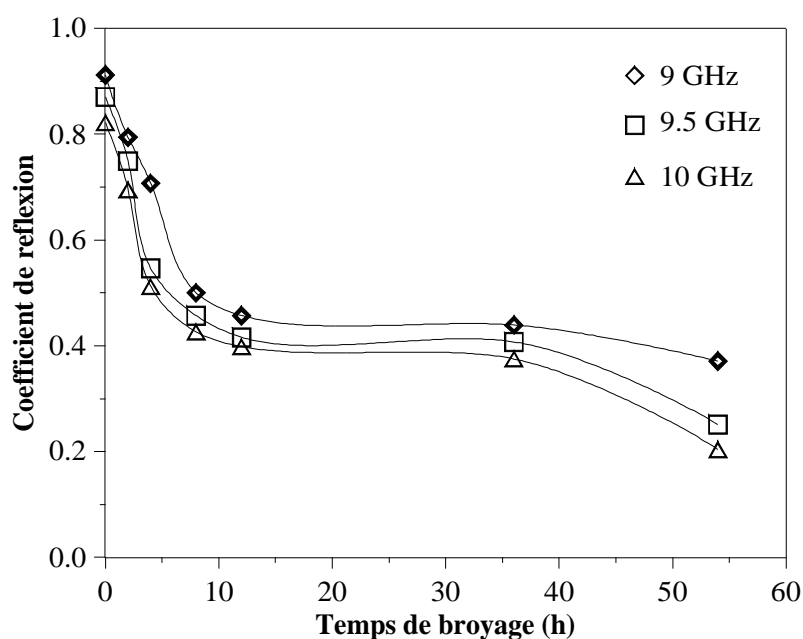


Figure 4.10: Evolution du module de coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage.

Deux explications à notre avis sont plausibles à ce phénomène :

- La propriété fondamentale des métaux est leur liaison métallique dite «iono-électronique», dans laquelle les électrons de valence sont libres. Parce que ces électrons

sont libres, non contraint par le noyau atomique, ils sont susceptibles de vibrer en harmonie avec une onde électromagnétique. Les électrons libres sont alors des sources secondaires d'ondes électromagnétiques en accord avec les ondes électromagnétiques incidentes. Ceci se traduit par une réflexion.

Contrairement aux métaux usuels, l'affinement de la taille de particules pendant la mécanosynthèse, s'accompagne par des effets de surface qui dans les nanomatériaux, ne peuvent pas être négligés (pour des particules monodomaines, les atomes de surface peuvent représenter jusqu'à 70 % du nombre total d'atomes). Cet effet de surface est caractérisé par un arrangement désordonné, une densité importante et une composition chimique différente. C'est ce phénomène de confinement qui confère à nos alliages cette faculté d'absorption des ondes électromagnétiques.

- Le coefficient de réflexion dépend de la nature de la matière mais aussi de la longueur d'onde. En effet, lorsque la taille de la particule est supérieure à celle de l'exciton, il y a réflexion, en revanche lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle de la nanoparticule, voir plus grande, il a un effet d'absorption. Pour notre cas, après 54 heures de broyage, le diamètre des particules est de l'ordre de 13 nm, par contre la longueur d'onde est comprise entre 3,978 cm (à 10 GHz) et 4,861 cm (à 9 GHz).

Il nous a semblé intéressant d'étudier la variation du coefficient de réflexion en fonction de la variation de la concentration en cobalt après 36 heures de broyage. Les différentes courbes en fonction de la fréquence sont données sur la figure 4.11.

En outre, l'interaction des ondes électromagnétiques avec les matériaux élaborés est fortement liée à la fréquence, plus la fréquence augmente moins est l'intensité de réflexion.

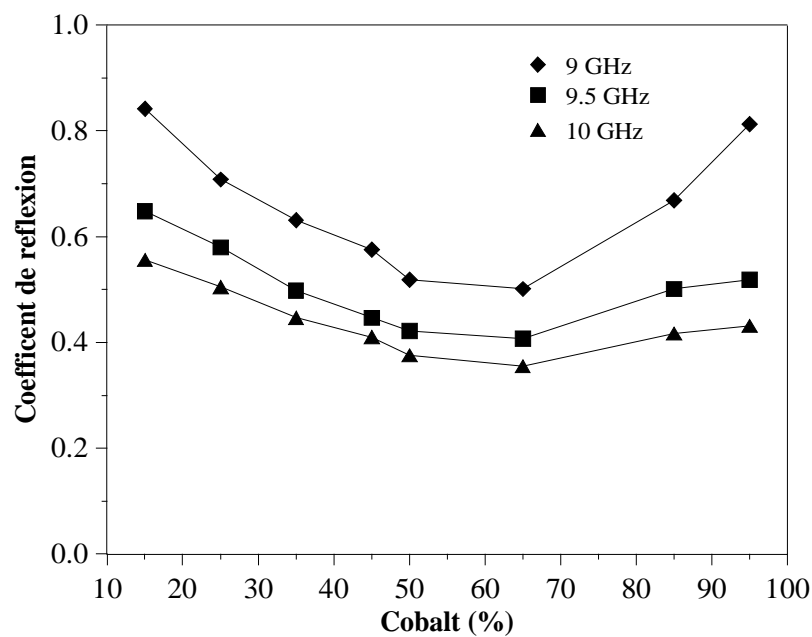


Figure 4.11: Evolution du coefficient de réflexion en fonction du Pourcentage de cobalt.

Les premières observations permettent d'établir :

- A fréquence élevée, la réflexion tend à être moins intense d'où une meilleure absorption de l'énergie hyperfréquence;
- Un minima du coefficient de réflexion est atteint pour l'alliage $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}$.

Un tel comportement est dû aux contributions citées précédemment, en plus des propriétés de réflexion des alliages Fe-Co qui sont très sensibles à la concentration en cobalt, ils présentent souvent des hétérogénéités chimiques.

CONCLUSION

L'élaboration de matériaux ferromagnétiques métallurgie de poudres est une alternative intéressante par rapport aux méthodes de croissance cristalline habituelles de par son moindre coût et de part sa rapidité de mise en œuvre. La mécanosynthèse est une technique de broyage à haute énergie utilisé pour obtenir des poudres alliées à travers des réactions à l'état solide. La mécanosynthèse 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.

Le premier objectif de notre étude était l'élaboration de nanocomposites fer-cobalt à différent pourcentage de cobalt par mécanosynthèse. Le rapport masse de billes/masse de poudre est égal à 50 :1, quel que soit l'alliage considéré. Le temps de broyage est compris entre 2 et 54 heures.

Dans la première partie, nous avons caractérisé les échantillons obtenus par diffraction à rayons X, microscopie électronique à balayage, granulométrie laser. La seconde partie, concerne l'étude de propriétés du magnétisme et d'hyperfréquence.

Il a été observé :

- La formation des alliages binaires $Fe_{100-x}Co_x$ est possible après 12 heures de broyage des éléments purs fer et cobalt. Leur paramètre de maille atteint 0.2866 nm après 54 heures de broyage.

- L'extension du temps de broyage jusqu'à 54 heures présente une taille de cristallite égale à 13 nm. Un plus long temps de broyage ne produit pas de taille de cristallite inférieure à 10 nm.

- L'analyse granulométrique montre une distribution logarithmo-normale des amas de particules indiquant que ceux-ci sont pratiquement sphériques. La taille des particules est comprise entre 4 μm et 46 μm .

- L'étude de la microstructure des poudres a permis de mettre en évidence, les différentes étapes du mécanisme de formation des alliages Fe-Co. Premièrement, le cobalt s'agglomère dans les grains ductiles 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.

- La microdureté Hv mesurée sur des pastilles à 40% de cobalt, préalablement broyées entre 2 et 54 heures. Confirme l'intérêt potentiel des nanocomposites. Une grande augmentation de Hv est observée, elle est due aux microdistorsions induites par les dislocations créées durant le processus de mécanosynthèse.

- Enfin, nous avons montré la nécessité de ne pas prolonger les durées de broyage au-delà de la formation des composés afin d'éviter la contamination des poudres par les éléments du broyeur.

La seconde partie, concerne l'étude de propriétés du magnétisme. Les mesures du champ coercitif H_c , l'induction rémanente B_r et le moment de saturation M_s , nous indiquent que les matériaux nanostructurés des alliages Fe-Co présentent des valeurs supérieures à ceux conventionnels (massif). Ce fait est attribué à :

- La réduction des tailles de particules;
- Un comportement superparamagnétique;
- Une augmentation de la région interfaciale (joint de grain);
- Différentes sortes d'anisotropie.

Le coefficient de réflexion des alliages Fe-Co nanostructurés diminue au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. Ce fait peut être attribué à l'affinement des tailles de particules. L'affinement de ces dernières s'accompagne par des effets de surface qui ne peuvent pas être négligés (les atomes de surface peuvent représenter jusqu'à 70 % du nombre total d'atomes).

Au vu des propriétés intéressantes que présentent les alliages Fe-Co nanostructurés, des applications commerciales sont envisageables dans différents domaines, entre autres,

l'aéronautique. Le volume et poids réduit sont des facteurs déterminants dans le choix des produits de cette industrie, en plus des caractéristiques exceptionnelles.

Actuellement, des fabricants en aéronautique proposent une gamme de produits en Fe-Co nanostructurés exemple : tôles pour stators et rotors, transformateurs d'alimentation, tores, etc...).

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

\vec{B}	: Flux du champ magnétique [T]
B_r	: Induction rémanente [T]
D.R.X	: Diffraction des rayons X
\vec{E}	: Champ électrique [V/m]
E.D.X	: Spectroscopie par dispersion d'énergie
\vec{H}	: Champ magnétique [A/m]
H_c	: Champ coercitif [A/m]
H_d	: Champ démagnétisant [A/m]
H_v	: Microdureté Vickers [N/m ²]
I	: Courant efficace [A]
J	: Intensité d'aimantation
\vec{J}	: Courant volumique [A/m ²]
M.A	: Mécanosynthèse, Mechanical alloying
M.C.M	: Mécanochimie, Mechanochemical
M.E.B	: Microscope électronique à balayage
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]
V	: Tension efficace [V]
Y	: Admittance [Ω^{-1}]
Z	: Impédance [Ω]
Z_c	: Impédance caractéristique [Ω]
Z_L	: Impédance de charge [Ω]
a	: Paramètre de maille [nm]
c	: Vitesse de la lumière [m/s]
c.c	: Cubique centré
c.f.c	: Cubique à faces centrées
h.c	: Hexagonale compact
f	: Fréquence [hz]
i	: Courant [A]
v	: Tension [V]
ϵ	: Permittivité du milieu [F/m]
ϵ_r	: Permittivité relative [F/m]
Γ	: Coefficient de réflexion [sans dimension]
Γ_L	: Coefficient de réflexion de charge [sans dimension]
Ω	: Vitesse du plateau et des jarres [tr/min]
α_g	: Constante d'atténuation dans un guide d'onde [dB/m]
β	: Constante de phase [rd/m]

φ	: Phase [rd]
φ_e	: Potentiel électrique [V/m ²]
φ_m	: Potentiel magnétique [A/m ²]
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]
μ_0	: Perméabilité vide [c/m]
σ	: Conductivité [s/m]
ω	: Pulsation [hz]

APPENDICE B
ASPECT THERMIQUE
DU PROCESSUS DE MECANOSYNTHESE [179]

1. Introduction

Depuis une trentaine d'années, de nouvelles méthodes de synthèse ont permis l'élaboration de toutes sortes d'alliages et de composés cristallins métastables ainsi que celles de matériaux mal connus jusqu'alors, tels les alliages métalliques amorphes.

Elles ont aussi joué un rôle décisif dans la découverte ou dans la mise au point de matériaux nouveaux tels que les matériaux multicouches ou les nanocristaux. La mécanosynthèse compte parmi ces nouvelles méthodes depuis, la fin des années 1980.

Elle est devenue en effet un moyen d'élaboration de matériaux nanocristallins, le plus souvent sous la forme de poudres constituées de particules microniques à grains nanométriques, et plus généralement une technique d'élaboration de matériaux métastables.

Les résultats numériques et expérimentaux ont montré que le paramètre physique le plus significatif pilotant les transformations de phase par mécanosynthèse est la puissance de choc injectée et non pas leur fréquence. D'un point de vue thermique, le processus change radicalement de caractère puisque l'on passe d'un phénomène de propagation à celui de la diffusion.

Ce qui suit est une présentation des aspects thermiques rencontrés dans le processus de mécanosynthèse ; on présente les moyens de calcul théorique, disponibles en littérature pour la prédiction de l'augmentation de la température d'impact.

2. Modèle et analyse

Durant le processus de mécanosynthèse, les fragments de particules de poudre se trouvent pris dans la collision entre les billes. Automatiquement des interfaces propres sont mises en contact intime créant des soudures à froid entre les particules et formant ainsi des couches de poudre compactes et aplaties.

La taille des fragments de poudre, contenant une multitude de particules est un paramètre qui évolue au cours du processus et dépend de l'équilibre entre la rupture et le soudage à froid des fragments de poudre compacte, qui par la suite atteint une taille d'état d'équilibre.

La collision entre les deux billes et la poudre compacte est modélisée en adoptant deux hypothèses :

- Le temps d'impact $\Delta\tau$ est évalué par la théorie hertzienne des impacts élastiques.
- Le flux d'énergie à la surface de la poudre compacte est uniforme sur toute la surface de contact et il est considéré constant pour toute période inférieure à $\Delta\tau$.

L'impact est perturbé uniquement par la présence d'une toute petite quantité de poudre compacte et il représente une infime surface de contact. La figure 1 traduit schématiquement la prise de la poudre compacte entre deux billes pendant la collision élastique.

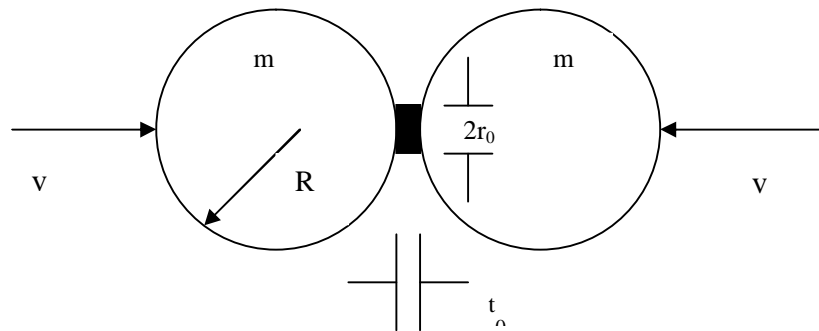


Figure 1 : Représentation schématique de la poudre compacte prise entre deux billes pendant la collision.

Elle est représentée par un disque d'épaisseur t_0 et une surface de contact de rayon r_0 . L'énergie cinétique est dissipée en déformation élastique dans les deux billes et en déformation plastique dans la poudre compacte. L'énergie cinétique totale de chaque bille est $E=1/2 mV^2$, où m est la masse de la bille et V la vitesse relative au moment de l'impact. Une analyse effectuée, montre que seule une petite fraction β de l'énergie disponible est utilisée dans le processus de la déformation plastique. Ainsi, ils assument que l'énergie plastique U_p dissipée est totalement convertie en chaleur pendant la collision, avec $U_p= \beta E$. Une quantité équivalente de chaleur Q se manifeste à chaque zone de contact. La modélisation thermique du processus se fera selon deux modèles :

- le premier traite le processus de collision comme un évènement discret et considère que la partie de l'énergie d'impact à l'origine de la déformation plastique est un flux de chaleur constant reçu durant un temps d'impact fini équivalent à $\Delta\tau$.

- le second, considère le flux de chaleur issu de la dissipation de l'énergie plastique agit instantanément à l'instant $t = 0$.

2.1 Modèle de "Bhattacharya & Arzt"

Dans cette modélisation on aura à considérer deux approches différentes : La première approche considère que la poudre compacte accolée à la bille est un corps semi-infini. Cette hypothèse est justifiée, car les collisions sont très brèves et l'on recherche des réponses aux transitoires durant les très courts instants qui suivent immédiatement la collision. Initialement la température étant égale à T_0 , le choc apporte un flux constant φ_0 .

La réponse à un flux extérieur constant est :

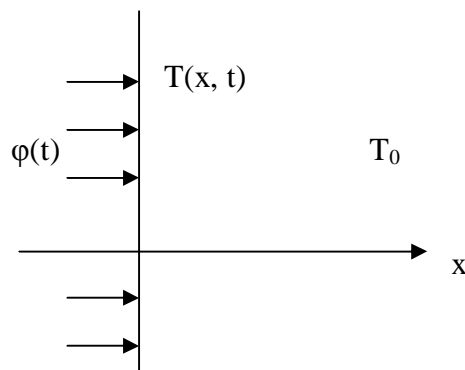


Figure 2 : Modèle du mur semi-infini.

Les équations de la chaleur pour ce modèle sont :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1.1)$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = \varphi_0 \quad (1.2)$$

$$T(x \rightarrow \infty, t) = T_0 \quad (1.3)$$

$$T(x, t=0) = T_0 \quad (1.4)$$

L'utilisation de la transformée de Laplace permet de trouver la solution en termes de flux de chaleur :

$$\varphi(x,t)=\varphi_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \quad (1.5)$$

La solution en terme de température se déduit immédiatement de la loi de Fourier:

$$T(x,t)=T_0 + \frac{2\varphi_0\sqrt{\alpha t}}{k} \operatorname{ierfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right] \quad (1.6)$$

Le contact entre deux corps selon le modèle du mur semi-infini sera gouverné par le rapport des effusivités. L'effusivité $\sqrt{k\rho c}$ caractérise la réponse du système aux instants qui suivent immédiatement une perturbation. Un système de grande effusivité verra sa température plus faiblement perturbée qu'un système de faible effusivité.

Dans le cas de la mécanosynthèse, on modélise le processus de transfert de chaleur à la surface de contact de la bille par un milieu semi-infini avec un flux de chaleur q_1 sur une surface circulaire de rayon r_0 . Cette approximation est raisonnable du fait que la surface de contact pendant l'impact est très petite comparée à la surface de la bille.

Initialement à $t = 0$, le flux de chaleur fourni est constant et valant q_1 donné par la relation suivante :

$$q_1 = \frac{(1-\delta)Q}{\pi r_0^2 \Delta \tau} \quad (1.7)$$

On suppose que la fraction δ de la chaleur représente l'écoulement de chaleur produit dans la poudre compacte et de ce fait la fraction $(1-\delta)$ celle produite dans la bille. Q représente une quantité moyenne engendrée par le processus de déformation totale après une période $\Delta \tau$.

La température de contact T_c :

$$T_c = T_0 + \frac{2q_1\sqrt{\alpha_s \Delta \tau}}{K} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \operatorname{ierfc} \frac{r}{2\sqrt{\alpha_s \Delta \tau}} \right] \quad (1.8)$$

Où α_s et k_s sont respectivement la diffusivité thermique et la conductivité thermique de la bille et T_0 la température ambiante.

La durée de l'impact $\Delta \tau$ et le rayon de contact r_0 se calculent selon l'analyse hertzienne par les relations suivantes :

$$\Delta \tau = 2.787 V^{-0.2} \left[\frac{\rho_s}{E} \right]^{0.4} R \quad (1.9)$$

$$r_0 = 0.9731 V^{-0.4} \left[\frac{\rho_s}{E} \right]^{0.2} R \quad (1.10)$$

Où : E et R sont respectivement le module de Young et le rayon de la bille.

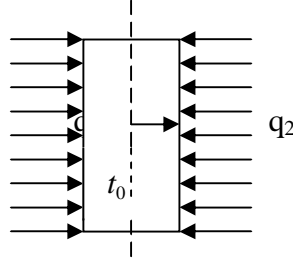


Figure 3 : Assimilation de la poudre compacte à une plaque plane à une dimension.

La géométrie de l'écoulement de chaleur dans la poudre compacte peut être modélisée par une plaque plane à une dimension avec un flux de chaleur q_2 sur la surface $x=t_0/2$, donnée par la relation :

$$q_2 = \frac{\delta \cdot Q}{\pi r_0^2 \Delta \tau} \quad (1.11)$$

La distribution de température à la fin de l'impact est :

$$T(x) = T_0 + \frac{2q_2 \Delta \tau}{pc_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left[\frac{12x^2 - t_0^2}{6t_0^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2 \pi^2 \alpha_c \Delta \tau}{t_0^2}\right) \cdot \cos\left(\frac{2n\pi x}{t_0}\right) \right] \quad (1.12)$$

Où : l'indice c se réfère aux quantités connexes à la poudre compacte.

La température de contact en $x=t_0/2$ est égale à :

$$T_c = T_0 + \frac{2q_2 \Delta \tau}{pc_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left[\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2 \pi^2 \alpha_c \Delta \tau}{t_0^2}\right) \cdot \cos(n\pi) \right] \quad (1.13)$$

La fraction δ de la chaleur partagée entre la poudre compacte et la bille est calculée en tenant compte de la continuité du champ de température.

2.2 Modèle de la source plane instantanée

Considérons maintenant l'approche ou le flux de chaleur causé par la dissipation de l'énergie plastique agit instantanément à l'instant $t=0$ à la surface de contact. Dans ce cas

on négligera les effets de la présence de la poudre compacte et de ce fait, on modélisera le système par une source plane instantanée de rayon r_0 dans le plan $z = 0$ à l'instant $t = 0$.

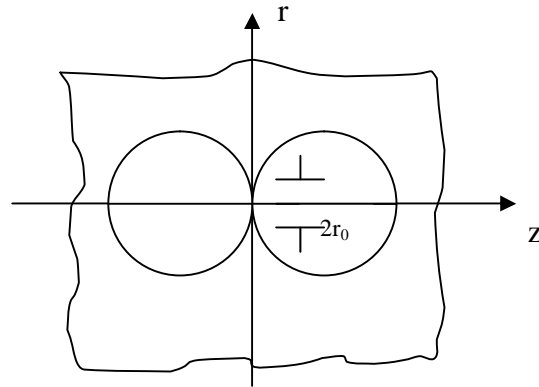


Figure 1.4 : Assimilation du système à une source plane instantanée.

Dans ce cas, la température de contact T_c à la fin de l'impact est :

$$T_c = \frac{Q}{2\pi r_0^2 \rho_x c_{ps} \sqrt{\pi \alpha_s \Delta \tau}} \left[1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{4\alpha_s \Delta \tau}\right) \right] \quad (1.14)$$

Où : ρ_s et c_{ps} sont respectivement la densité volumique et la chaleur spécifique de la bille.

3 Modèle de Schwarz et al.

Ces auteurs estiment que l'élévation de température joue un rôle prépondérant sur la structure des phases induites par broyage et qu'une cristallisation partielle est possible ; les particules constituant la poudre sont déformées par un cisaillement localisé au cours de leur piégeage entre les billes et la surface de la jarre. La contrainte normale développée à l'instant du choc est :

$$\sigma_n = \rho_b V_s V_r \quad (1.15)$$

Où : V_r , V_s représentent respectivement la vitesse relative des billes dans la jarre et la vitesse de l'onde thermique dans le matériau des billes.

L'élévation de température des poudres durant le processus de mécanosynthèse est pendant un laps de temps :

$$\Delta t = \frac{2d}{V_s} \quad (1.16)$$

égale à :

$$\Delta T = \sigma_n * V_r \sqrt{\frac{\Delta t}{\pi K \rho_p C_p}} \quad (1.17)$$

4 Conclusion

Dans le cas du broyage, les températures calculées indiquent que le modèle présenté par Bhattacharya et Arzt est le plus proche des résultats expérimentaux. Par contre, le modèle de Schwarz, sous-estime l'élévation de la température moyenne au niveau de la poudre.

APPENDICE C
PROPRIETES CHIMIQUES DU FER ET COBALT

Propriétés	Fer	Cobalt
Numéro atomique	26	27
Masse atomique en g. mol ⁻¹	55,85	58,93
Masse volumique en g. cm ⁻³	7,8	8,9
Température de fusion	1536 °C	1495 °C
Température d'ébullition	2750 °C	2900 °C
Paramètre de maille en nm	0,287	0,251
Configuration électronique	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²
Découverte	préhistoire	par Brandt vers 1735

APPENDICE D
PRINCIPAUX TYPES DE COMPORTEMENTS
MAGNETIQUES DES MATERIAUX

1 Le Diamagnétisme

Le diamagnétisme est un phénomène de très faible intensité. Il est engendré par une modification des orbitales électroniques dues à l'application d'un champ magnétique induit et extrêmement faible, il est orienté en sens contraire du champ appliqué, qu'il tend à annuler (figure 1). La perméabilité relative μ_r d'un matériau diamagnétique solide est donc légèrement inférieure à 1, sa susceptibilité magnétique est négative, ce qui signifie que la densité de flux B dans un tel matériau est inférieure à celle du vide.

Tous les matériaux sont diamagnétiques jusqu'à un certain point. Mais à part quelques exceptions, le diamagnétisme ne présente aucun intérêt magnétique parce qu'il s'agit d'un phénomène de très faible intensité, observable seulement en l'absence des autres formes de magnétisme.

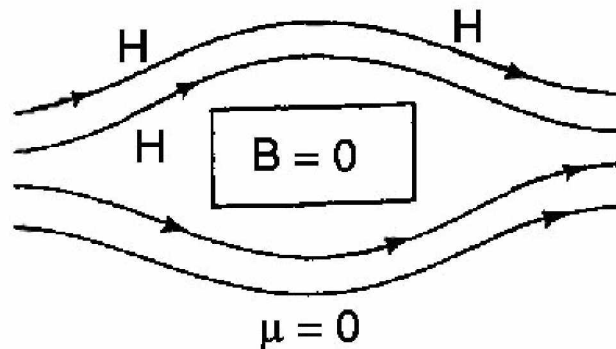


Figure 1 : Comportement d'un matériau diamagnétique placé dans un champ magnétique

2 Paramagnétisme

Le paramagnétisme traduit la présence d'électrons non appariés dans la matière qui conduit à l'existence de moment magnétique de spin permanent. Il est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive et supérieure en valeur absolue à celle issue du

diamagnétisme. Un composé paramagnétique, dans lequel il n'y a ni interaction entre les spins, ni contribution arbitraire présente une susceptibilité qui varie en fonction de la température en suivant une loi de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T_c} \quad (2.1)$$

Où : χ : susceptibilité magnétique.

C : constante de Curie

T_c : Température de Curie

La saturation ne peut être observée qu'à très basse température et à l'aide de champs magnétiques intenses. En générale, les matériaux diamagnétiques ou paramagnétiques ne sont pas considérés comme des matériaux magnétiques parce qu'ils présentent une aimantation uniquement lorsqu'on leur applique un champ H. En outre, dans ces matériaux, la densité B du flux induit par un champ H est presque égale à B_0 , soit la valeur de la densité de flux dans le vide.

3 Ferromagnétisme

Dans le cas des phénomènes que nous venons de décrire, l'apparition d'une aimantation macroscopique est induite par l'application d'un champ magnétique externe. Dès que ce champ magnétique est coupé, un solide diamagnétique ou paramagnétique ne présente plus d'aimantation macroscopique, les moments magnétiques locaux étant inexistant dans le premier cas ou totalement découplés et orientés aléatoirement dans le second cas.

Néanmoins, certains matériaux en raison de l'existence d'aimants permanents, présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur et en dessous d'une certaine température. Pour expliquer cela, il est nécessaire indépendamment de toute influence extérieure de faire intervenir un phénomène coopératif de mise en ordre de ces moments.

Ainsi, le ferromagnétisme est dû à l'existence d'interactions de nature ferromagnétique entre ces moments magnétiques locaux. Il est caractérisé expérimentalement par l'apparition d'une aimantation spontanée dans le matériau étudié en dessous de la température de Curie. A cette température, la longueur de corrélation des spins du système considéré tend vers l'infini, induisant ainsi un ordre magnétique à longue

distance (la longueur de corrélation est définie comme étant la distance à laquelle deux spins sont corrélés).

Dans le cas du ferromagnétisme, cet ordre à longue distance se réalise en orientant de façon parallèle tous les spins du système. Un moment magnétique en résulte.

Au-dessus de la température T_c de Curie, l'agitation thermique l'emporte sur les interactions entre spins, les moments magnétiques locaux se trouvent découplés et le comportement magnétique du matériau devient celui d'un composé paramagnétique. Sa susceptibilité magnétique suit alors en première approximation une loi de Curie Weiss:

$$\chi = \frac{K}{T_c - \theta} \quad (2.2)$$

Où : K et θ sont des températures et θ est positive dans le cas de l'instauration de couplages de nature ferromagnétique entre les spins du système.

On pourrait se demander pourquoi seuls certains éléments (Fe, Co, Ni) sont des métaux ferromagnétiques. Ils possèdent tous des électrons non appariés dans la bande de conduction. Qu'ont donc de spécial ces éléments ? Ce n'est pas leur structure cristalline; ils ont tous des structures différentes et ces structures sont similaires à celles des autres métaux non ferromagnétiques. En revanche, le fer, le cobalt et le nickel ont tous les trois une bande 3d étroite et presque pleine.

Les orbitales 3d sont moins diffuses que les orbitales 4s et 4p, c'est à dire qu'elles sont plus concentrées au voisinage du noyau. Cela entraîne un moindre recouvrement et la bande 3d est beaucoup plus étroite que la bande 4s / 4p. De plus, il y a cinq orbitales 3d, si bien que dans un cristal de N atomes, la bande comporte $5N$ niveaux. Avec davantage d'électrons et une bande plus étroite, la densité d'états doit être plus grande que dans les bandes ns/np. En particulier, la densité d'état au voisinage du niveau de Fermi est élevée. Dans ce cas, il est énergétiquement favorable d'avoir un nombre appréciable d'électrons non appariés au prix du peuplement de niveaux d'énergie plus élevée. Ainsi, ces éléments ont un grand nombre d'électrons non appariés, même en l'absence de champ magnétique.

Pour le fer par exemple, dans un cristal de N atomes, il y a jusqu'à $2,2 N$ électrons non appariés ayant tous leurs spins parallèles. Cela contraste avec un solide paramagnétique contenant des complexes d'éléments de transition ou chaque ion peut avoir jusqu'à cinq électrons non appariés mais, en l'absence de champ magnétique, les électrons des différents ions sont orientés au hasard.

Ainsi, le ferromagnétisme provient de l'alignement des spins des électrons à travers le solide et il se manifeste lorsque des bandes partiellement remplies possèdent une forte densité d'états au voisinage du niveau de Fermi (figure 2). Les orbitales 4d et 5d, plus diffuses que les orbitales 3d, forment des bandes plus larges si bien que le ferromagnétisme n'est pas observé pour les éléments de la seconde et de la troisième série des éléments de transition.

Les orbitales 3d elles-mêmes deviennent moins diffuses en progressant dans une série de transition et leur énergie s'abaisse.

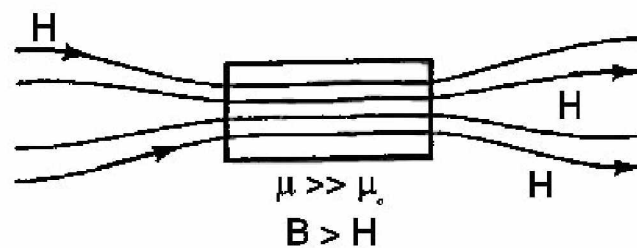


Figure 2 : Comportement d'un matériau ferromagnétique dans un champ magnétique H.

APPENDICE E
PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES DIELECTRIQUES

L'amélioration des câbles coaxiaux a été rendue possible par l'élaboration d'excellents diélectriques dont le tableau ci-après donne les principales caractéristiques.

Nature du diélectrique	Constante diélectrique à 20 °C	Facteur de pertes à 20 °C
Polyéthylène	2,26 de 1 à 3000 MHz	0,0002 à 1 MHz 0,0005 à 3000 MHz
Chlorure de polyvinyle à 100 %	3,2 à 2,8 de 60 à 3000 MHz	0,008 à 100 MHz 0,006 à 3000 MHz
Polystyrène	2,56 de 60 à 3000 MHz	0,0001 à 100 MHz 0,003 à 3000 MHz
Polytétrafluoréthylène (Téflon)	2,1 de 60 à 3000 MHz	0,002 à 100 MHz 0,00015 à 3000 MHz

APPENDICE F
DESCRIPTION DES COMPOSANTS DU BANC HYPERFREQUENCE
PM 7000X

1 Oscillateur Gunn

La source hyperfréquence dans le banc PM 7000X est un oscillateur Gunn. On réalise un oscillateur gunn en plaçant un semi-conducteur dans une cavité du guide d'ondes et on lui applique une tension continue (6 à 15 Volts) afin de provoquer l'effet gunn, la fréquence d'oscillation est ajustée en déplaçant un piston ou une vis d'accord, la puissance hyperfréquence fournie est de l'ordre du mW (10 à 100 milliWatts).

Lorsque l'effet gunn est provoqué, les électrons ont un mouvement aléatoire. Le modulateur permet de les grouper en paquet en faisant subir à leurs vitesses des variations suivant une loi périodique, on parle de modulation de la vitesse des électrons. En général, une fréquence de 1 KHz générée par le module est largement suffisante pour moduler la puissance hyperfréquence générée.

Enfin, un isolateur à ferrites est utilisé pour empêcher tout retour de la puissance hyperfréquence vers le générateur gunn, il absorbe donc, toute puissance réfléchie pour protéger la source.

2 Système d'analyse

Le système d'analyse disponible, est le Tos-mètre . Il est raccordé à un détecteur à cristal, ce dernier pénètre dans le guide d'ondes à travers une sonde, détecte la puissance hyperfréquence disponible, et la mesure.

3 Autres Composant

- Fréquencemètres

Le fréquencesmètre comporte une cavité résonnante qui permet d'indiquer la fréquence dans le guide d'ondes par couplage à celui-ci.

- Atténuateur

L'atténuateur comporte une lame absorbante qui permet d'atténuer la puissance dans un sens. Ce dernier est utilisé car, la source hyperfréquence ne possède pas de réglage de la puissance générée. L'atténuateur calibré est plus précis.

- Charge adaptée

C'est un tronçon du guide d'ondes muni d'un matériel absorbant approprié, la charge adaptée absorbe pratiquement toute la puissance incidente.

- Adaptateur

L'adaptateur est utilisé pour réaliser l'adaptation de la ligne de transmission avec un circuit désadapté (pas de réflexion).

- Court-Circuit

Il est utilisé pour obtenir une réflexion élevée.

REFERENCES

- [1] Van Damme H, "Nanotechnologie et Nanomatériaux: Quand la Matière Devient Système, Machine ou Dispositif", Galerie Matériaux Nanostructurés, septembre 2002, pp 1-13.
- [2] Chakravorty D. and Giri A.K, "Nanomaterials", Chemistry of advanced Materials, V. 2, (1994), pp 217-235.
- [3] Gleiter H., "Nanostructured Materials: State of the art and Perspectives" Nanostructured Materials, V. 6, n° 1, (1995), pp 03-14.
- [4] Schwarz R.B and Koch C.C, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", Applied Physics Letters, V. 49, n° 3, (1986), pp 146-148.
- [5] Niihara K., Suzuki Y., "Strong Monolithic and Composite MoSi₂ Materials by Nanostructure Design", Materials Science Engineering: A, V.261, n° 1, (1999), pp 6-15.
- [6] Menning M., Schmitt M. and Schmidt M., "Synthesis of Ag-Colloids in Sol-gel Derived SiO₂-Coatings on Glass", Journal of Sol-Gel Science and Technology, V. 8, n° 1-3, (1997), pp 1035-1042.
- [7] Komarneni S., "Nanocomposites", Journal Materials Chemistry, V. 2, n° 12, (1992), pp 1219-1230.
- [8] Doremus R.H, "Switchable rewritability of Ag-TiO nanocomposite films", Journal Chemistry Physics, V. 42, (1965), pp 414-417.
- [9] Huang B.L and Lavernia E.J, "Materials synthesis by mechanical alloying", Journal of Materials Synthesis and Processing, V.3, n° 1, (1995), pp 1-10 .
- [10] Chatterjee A. and Chakravorty D., "Glass Metal Nanocomposites Synthesis by Metal Organic Route", Journal of Physics: Applied Physics, V. 22, (1989), pp 1386-1392.
- [11] Abeles B., Sheng P., Coutts M.D and Arie Y., "Structural and Electrical properties of Granular Metal-Films", Advantage Physics, V. 24, (1975), pp 407-461.
- [12] Fecht H.J, "Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition" Metallurgical Transactions, V. 9, n° 11, (1992), pp 125-130.
- [13] Ambrose T., Gavrin A. and Chien C.L, "Formation and Magnetic Properties of Nanocomposites Fe-Al using High-Energy Ball Milling", Journal Magnetism and Magnetic Materials, V. 116, n° 3, (1992), pp L 311-L 314.

- [14] Dormann J.L, Djega-Mariadasso C. and Jove J., "Magnetic Structure of Fine Fe Particles Included in an Alumina Matrix", *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, V. 104, (1992), pp 1567-1568.
- [15] Murali S., "Assembling Nanoparticles and biomacromolecules Using Electrostatic interactions", *Pure Applications Chemistry*, V. 74, n° 9, (2002), pp 1621-1630.
- [16] Bakker H., Zhou G.F and Yang H. "Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys", *Progress in Materials Science*, V.39, (1995), pp 159-241.
- [17] Lu K., "Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties", *Materials Science and Engineering*, V. 16, n° 4, (1996), pp 161-221.
- [18] Xiao T.D, Zhang Y.D and Strutt P, "Synthesis Of $Fe_x N/BN$ [$x = 3$ or 4] Magnetic Nanocomposite Via Chemical Processing", *Nanostructured Materials*, V. 2, n° 3, (1993), pp 285-294.
- [19] Manaf A., Buckley R.A and Davies H.A, "New Nanocrystalline High-Remanence Nd-Fe-B by Alloys Rapid Solidification", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V. 128, n° 3, (1993), pp 302-306.
- [20] Allia P., Barrico M., Knobel M., Tiberto P. and Vinai F., "Nanocrystalline $Fe_{75.3} Cu_1 Nb_3 Si_{13.5} B_9$ Obtained By Direct Current Joule Heating: Magnetic and Mechanical Properties", *Phil. Magnetic B*, V. 68, n° 3, (1993), pp 853-860.
- [21] Lu K., Luck R. and Predel B., "The Temperature Versus Time Transformation (T.T.T) Diagram For a Transition From The Amorphous To The Nanocrystalline State", *Acta Metallurgica Materials*, V. 42, n° 7, (1994), pp 2303-2311.
- [22] Adkins N.J.E and Tsakiroopoulos P., "Rapid Solidification of Al-Cr-Zr-Mn Alloys", *Materials Science and Engineering A*, V. A134, (1991), pp 1158-1161.
- [23] Lyons S.W, Shirley W., Wang L.M and Kostas T.T, "Nanophase Oxide-Formation by Intraparticle Reaction", *Nanostructured Materials*, V. 1, n° 4, (1992), pp 283-291.
- [24] Bermajo E., Lacour C. and Querton M., "Cryochemical Procedure for Preparing Ultrafine Li-Zn Ferrite Powder", *Journal of Materials Science Letters*, V. 14, n° 19, (1990), pp 1346-1348.
- [25] Lenarda M., Ganzerla R. , Storaro L., Frattini R. and Enzo S., " Structural Studies of Al-Based Powders Prepared by Chemical Methods", *Journal Materials Research*, V.7, n° 9, (1992), pp 2418-2423.
- [26] Yang H. and Mc Cormick P.G, "Mechanochemical reduction of V_2O_5 ", *Journal Solid State Chemistry*, V. 110, n° 1, (1994), pp 136-141.
- [27] Zimmerman F.X and Smith. C.W, "Sinter/ HIP : Equipment For The Powder Metal Process", *World Ceramics*, V. 2, (1985), pp 66-71.

- [28] Benjamin J.S, "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying", Metallurgical Transactions, V. 1, (1970), pp 2943-2951.
- [29] Benjamin J.S and Volin T.E, "The Mechanism of Mechanical Alloying for Composite Metal Powder particles", Metallurgical transactions, V. 5, (1974), pp 1929-1934.
- [30] Weber J.H and Schelleng R.D, "Mechanical Alloying of Dispersion Strengthened Aluminium: a retrospective review; Dispersion Strengthened Aluminum Alloys; Arizona, Phoenix; USA; 25-29 Janvier 1988", Metals & Materials Society , (1988), pp 467-482.
- [31] Takahashi T. and Hashimoto Y., "Preparation of NbC and TaC Dispersion-Strengthened coppers by the application of Mechanical Alloying, Journal of the Japan of Metals, V.54, n° 1, (1990), pp 67-75.
- [32] Benjamin J.S, "Mechanical Alloying", Scientific American, V. 234, n° 2, (1976), pp 40-48.
- [33] Kimura H., "Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling", Solids State Phen., V. 8-9, (1989), pp 47-60.
- [34] Gaffet E , Bernard F., Niepce J.C, Charlot F., Gras C., Le Caër G., Guichard J.L, Delcroix P., Mocellin A. and Tillement O., "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis", Journal of Materials Chemistry, V. 9, (1999), pp 305-314.
- [35] Michel D., Faudot F., Gaffet E. and Mazerolles L., "Elaboration d'Oxydes Céramiques par Voie Mécanochimique", Powder Metallurgy Materials Featuring Specific Physical Properties Colloquium, Paris, (1992).
- [36] Li Feng., Ishihara K.N and Shingu P.H, "The Formation of Metastable Phases by Mechanical Alloying in the Aluminum and Copper System", Metallurgical Transformations A, V. 22 A, n° 12, (1991), pp 2849-2854.
- [37] Matteazzi P., Basset D. and Le Caer G., "Mechanosynthesis of Nanophase Materials, Nanostructured Materials", V. 2, n° 3, (1993), pp 217-229.
- [38] Yan X., Bois N. and Cizeron G., "Parameters Controlling the Milling to the Production of Al-Cu-Mg-Si alloys (2224) by Mechanical Alloying", Journal of Physics III, V 4, (1994), pp 1913-1928.
- [39] Gleiter H., "Materials With Ultrafine Microstructures: Retrospectives and Perspectives", Nanostructure Materials, V. 1, n° 1, (1992), pp 1-19.
- [40] Koch C.C, "The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition", Nanostructured Materials, V. 2, (1993), pp 109-129.
- [41] Schlump W. and Grewe H., "Nanocrystalline Material by Mechanical Alloying", Technische Mitteilungen: Germany, V. 2, (1989), pp 69-72.

- [42] Palumbo G., Thorpe S.J and Aust K.T, "On the Contribution of Triple Junctions to the Structure and Properties of Nanocrystalline Materials", *Scripta Metallurgica*, V. 24, n° 7, (1990), pp 1347-1350.
- [43] Hahn H., "Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides", *Nanostructured Materials*, V. 2, (1993), pp 251-265.
- [44] Komarneni S., "Nanocomposites", *Journal of Material Chemical*, V. 2, n° 12, (1992), pp 1219-1230.
- [45] Mayo M.J, Hague D.C and Chen D.J, "Processing Nanocrystalline Ceramics for Applications in Superplasticity", *Elsevier Science*, V. 52, n° 10, (1997), pp 38-38.
- [46] Baudalet B., Languillaume J., Kapelski G. "Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafin-Grained Materials", *Engineering Materials*, V. 97-98, (1995), pp 125-140.
- [47] Bakker H. and Di L.M, "Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high energy ball milling", *Materials Science*, V. 88-90, (1992), pp 27-34.
- [48] Gaffet E., Abdallaoui M. and Malhouroux N., "Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processings", *Materials Transactions*, V 36, n° 2, (1995), pp 198-209.
- [49] Koch C.C, "Materials Synthesis by Mechanical Alloying", *Review of Materials Science*, V. 19, (1989), pp 121-143.
- [50] Osso D., "Elaboration de Nanocomposite Alumine-Métal (Fe, Cr, Ni) par Mécanosynthèse", *Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux*, Chapitre 1, (1995), pp 11-13.
- [51] Martin G. and Bellon P., "Non Equilibrium Phases Transitions in Intermettals", *Metallurgical Science and Technology*, V. 9, (1991), pp 61.
- [52] Thiessen K.P, "On The Origin of Increased Activity in Mecanochemistry of Solids", *Journal de Chimie Physique*, V. 63, (1986), pp 717-720.
- [53] Aikin B.J.M, Courtney TH. and Maurice D R., "Reaction Rates During Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering A*, V. A 147, n° 2, (1991), pp 229-237.
- [54] Bhattacharya A.K and Arzt E., "Temperature Rise During Mechanical Alloying", *Scripta Metallurgica*, V. 27, n° 6, (1992), pp 749-754.
- [55] Schaffer G.B and McCormick P.G, "On the Kinetics of Mechanical Alloying", *Metallurgical Transformations Transactions A*, V. 23 A, (1992), pp 1285-1290.
- [56] Schaffer G.B and McCormick P.G, "Combustion Synthesis By Mechanical Alloying", *Scripta Metallurgica*, V. 23, (1989), pp 835-838.

- [57] Paradiso E., Iasonna A., Magini M., Martelli S. and Padella F., "On the Energy Transfer Mechanism in the Ball Milling Powder Processing", "Ordering and Disordering in Alloys", Ed. By A.R. Savari, (1992).
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] Maurice D.R and Courtney T.H, "The Physics of Mechanical Alloying", Metallurgical Transactions A, V. 21A, n° 2, (1990), pp 289-303.
- [61] Mechakou K. et Mahdi Amel, "Etude de Nanocomposites Fe-Co, Elaboration et Etude Magnétique", Thèse d'Ingénieur en Aéronautique, Chapitre 1, (2005), pp 12-14
- [62] Sundaresan R. and Froes. F.H, "Mechanical Alloying", Journal of Metals, V 39, n° 8, (1987), pp 22-27.
- [63] Qi M., Zhu M., Li G.B, and Yang D.Z, "The Formation of Nanometer Crystalline Intermetallics Compounds in the Ti-fcc Metal (Ni, Cu, Al)", Journal of Materials Science Letters, V. 11, (1992), pp 1117-1147.
- [64] Calka A. and Radlinski A.P, "Formation of TiB₂ by Mechanical Alloying", Journal of the Less-Common Metals, V. 161, n° 1, (1990), pp L23-L26.
- [65] Hashimoto H. and Watanabe R., "Model Simulation of Energy Consumption During Vibratory Ball Milling of Metal Powder", Materials Transactions, V. 31, n° 3, (1990), pp 219-224.
- [66] Chen Y., Le Hazif R. and Martin G., "Influence of Milling Conditions on the Formation of Metastable Phases: The Crystal to Amorphous Transition", Solid State Phenomena, V. 23/24, (1992), pp 271-284
- [67] Eckert J., Schultz L. and Urban K., "Amorphization Reaction During Mechanical Alloying Influence of the Milling conditions", Journal of Materials Science, V. 26, n° 2, (1991), pp 441-446.
- [68] Gaffet E., Yousfi L., "Crystal to Non-Equilibrium Phase Transition Induced by Ball Milling", Materials Sciences, V. 88-90, (1992), pp 51-58.
- [69] Davis R.M, McDermott B. and Koch C.C, "Mechanical Alloying of Brittle Materials", Metallurgical Transactions A, V. 19 A, n° 12, (1988), pp 2867-2874.
- [70] Wang K.Y, Shen T.D, Wang J.T and Quan M.X, "Amorphization Reaction During Mechanical Alloying: Influence of Milling Atmospheres", Scripta Metallurgica et Materialia, V. 25, n° 10, (1991), pp 2227-2231.

- [71] Fecht H.J, Han G., Fu Z. and Johnson W.L, “Metastable Phase Formation in the Zr-Al Binary System Induced by Mechanical Alloying”, *Journal of applied Physics*, V. 67, n° 4, (1990), pp 1744 -1748.
- [72] Gilman P.S and Benjamin J.S, “Mechanical Alloying”, *Annual Review of Materials Science*, V. 13, (1983), pp 279-300.
- [73] Calka A. and Williams J.S, “Synthesis of nitrides by mechanical alloying”, *Materials Science Forum*, V. 88-90, (1992), pp 787-794.
- [74] Fultz B., Le-Caer G. and Matteazzi P., “Mechanical Alloying of Fe and V Powders Intermixing and Amorphous Phase Formation”, *Journal of Materials Research*, V.4, n° 6, (1989), pp 1450-1455.
- [75] Koch C.C, Cavin O.B, McKamey C.G and Scarbrough J.O, “Preparation of Amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by Mechanical Alloying”, *Applied Physics Letters*, V. 43, n° 11, (1983), pp 1017-1019.
- [76] Burgio N., Iasonna A., Magini M., Martelli. S. and Padella. F., “Mechanical Alloying of the Fe-Zr System in different Milling Conditions”, *Journal de Physique (France)*, V. 51, C 4, (1990), pp 265-271.
- [77] Yermakov A.E and Maykov VV., “Magnetic Properties of Rapidly-Quenched Ordering Alloys Based on Colt and Felt” , *Physics Metallurgica Metallographics (USSR)*, V. 60, n° 4, (1985), pp 113-121.
- [78] Zdujic M.V, Kobayashi K.F and Shingu P.H, “Structural Changes During Mechanical Alloying of Elemental Al and Mo Powders”, *Journal of Materials Science*, V. 26, n° 20, (1991), pp 5502-5508.
- [79] Suzuki T.S and Nagumo H., “Mechanochemical Reaction of Ti-Al with Hydrocarbon During Mechanical Alloying”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, V. 27, (1992), pp 1413-1418.
- [80] Suryanarayana C., Guo-Hao C.and Froes F.H, “Millings Maps for Phase Identification during mechanical alloying”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, V. 26, (1992), pp 1727-1732.
- [81] Gaffet E., Louison C., Harmelin M. and Faudot F., “Metastable Phase Transformations Induced by ball-milling in the Cu-W system”, *Materials Science and Engineering A*, V. A134, (1991), pp 1380-1384.
- [82] Chicinas I., Pop V., Isnard O., “Synthesis of the Superalloy Powders by Mechanical Alloying”, *Journal of Materials Science*, V. 39, n° 16-17, (2004), pp 5305-5309.
- [83] Jiang J.Z, Gente C. and Bormann R., “Mechanical Alloying in the Fe-Cu System” *Materials Science and Engineering: A*, V. 242, n° 1-2, (1998), pp 268-277.
- [84] Gupta R. and Gupta A., “Mechanical Alloying of Fe-B Powders”, *Materials Science and Engineering A*, V. 304-306, (2001), pp 442-445.

- [85] Takasaki A., "Mechanical Alloying of the Ti-Ni System", *Journal Physics Solid A*, V. 169, n° 2, (1998), pp 183-191.
- [86] Panagopoulos C.N, Georganakis K.G and Petroutzakou S., "Sliding Wear Behaviour of Zinc-Cobalt Alloy Electrodeposits", *Journal of Materials Processing Technology*, V. 160, n° 2, (2005), pp 234-244.
- [87] Ma E. and Atzmon M., "Phase Transformations Induced by mechanical Alloying in Binary Systems", *Materials Chemistry and Physics*, V. 39, n° 4, (1995), pp 249-267.
- [88] Yelsukov E.P, Ulyanov A.L and Dorofeev G.A., "Comparative Analysis of Mechanisms and Kinetics of Mechanical Alloying in Fe-Al and Fe-Si systems", *Journal Acta Materialia*, V. 52, n° 14, (2004), pp 4251-4257.
- [89] Lemoine C., Fnidiki A., Lemarchand D. and Teillet J., "Mössbauer and TEM Study Fe-Cr Powders Elaborated by Mechanical Alloying", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V. 203, n° 1, (1999), pp 184-186.
- [90] Yoo Y.G, Yang D.S, Yu S.C, Kim W.T and Lee J.M, "Structural and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ Solid Solution", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V. 203, n°1, (1999), pp 193-195.
- [91] Bobet J.L, Akiba E. and Nakamura Y., "Study of Mg-M (M = Co, Ni and Fe) Mixture Elaborated by Reactive Mechanical Alloying: Hydrogen Sorption Properties", *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 25, n° 10, (2000), pp 987-996.
- [92] Li-Hui Z. and Qing-Wei H., "Study on Martensitic Transformation of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Fe-Ni", *Materials Letters*, V. 57, n° 24-25, (2003), pp 4070-4073.
- [93] Ravishankar N., Abinandanan T.A and Chattopadhyay K., "Application of Effective Potential Formalism to Mechanical Alloying in Ag-Cu and Cu-Fe Systems", *Materials Science and Engineering*, V. A 304-306, (2001), pp 413-417.
- [94] Socolovsky L.M, Sanchez F.H and Shingu P.H, "Magnetic Structure of Fe Cu Magnetoresistive Alloys Produced by Mechanical Alloying", *Hyperfine interactions*, V. 133, n° 1-4, (2001), p 47-52.
- [95] 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.
- [96] Mechakou K. et Mahdi Amel, " Etude de Nanocomposites Fe-Co, Elaboration et Etude Magnétique", *Thèse d'Ingénieur en Aéronautique*, Chapitre 1, (2005), pp 12-14
- [97] Jang J.S.G and Koch C.C, " The HALL-PETCH Relationship in Nanocrystalline Iron Produced by ball milling", *Scripta Metallurgica*, V. 24, n° 8, (1990), pp 1599-1604.
- [98] Fougere G.E, Weertman J.R and Siegel R.W, "On the Hardening and Softening of Nanocrystalline materials", *NanoStructured Materilas*, V. 3, (1993), pp 379-384.

- [99] Rice A., Volpp T., Goring E., Kuschke W.M and Arzt E., "Grain Size Determination and Limits to HALL-PETCH Behavior in Nanocrystalline NiAL Powders", *NanoStructured Materials*, V. 8, n° 7, (1997), pp 855-865.
- [100] Carter G.C, Bennett L.H and Kahan D.J, "Metallic Shifts in NMR", Pergamon Press, V. 2, (1989), pp 965-967.
- [101] Massalski T.B, Murray J.L, Bennett B.H and Baker H., "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for metals, V. 1, (1990), pp 761-765.
- [102] Villars P. and Calvert L.D, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", American Society for metals, V. 2, (1990), pp 851-854.
- [103] 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.
- [104] EL - Eskandarany M.S, " Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, N.Y. U.S.A, V. 1, (2001).
- [105] Harris J.R, Wattis J.A.D and Wood J.V, "A Comparison of Different Models for Mechanical Alloying", *Acta Materialia*, V. 49, n° 19, (2001), pp 3991-4003.
- [106] Schwarz R. B, "Introduction to the viewpoint set on : Mechanical Alloying", *Scripta Materialia*, V. 43, n° 1, (1996), pp 1-4.
- [107] Bormann R., Schultz L., Freyhardt H.C and Mordike B.L, "Powder Metallurgical Preparation of Nb₃Sn Composite Superconductors", *Zeitschrift Metallkunde*, V. 70 , n° 7, (1979), pp 467-476.
- [108] Morris M.A and Morris D.G, "Ball-Milling of Elemental Powders-Compound Formation and/or Amorphization", *Journal Materials Science*, V. 26, (1991), p 4687-4696.
- [109] Schaffer G.B and McCormick P.G, "Displacement Reactions During Mechanical Alloying", *Metallurgical Transactions A*, V. 21 A, n° 10, (1990), pp 2789-2794.
- [110] 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.
- [111] Bégin-Colin S., LeCaër G. and Girot T., " Les Nanomatériaux : Une caractérisation Difficile", *Journal of Physics*, V. 12, (2002), pp 441-453.
- [112] 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.
- [113] Pekala M., Oleszak D., Jartych E. and Zurawicz J.K, " Structural and Magnetic Study of Mechanical Alloyed Fe-Ni", *Nanostuctured Materials*, V. 11, n° 6, (1999), p. 789-796.

- [114] 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.
- [115] 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.
- [116] 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.
- [117] Cullity B.D, “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison-Wesley, 2nd edition, (1978), pp 356- 360.
- [118] Kuhrt C. and Schultz L., “Formation and Magnetic Properties of Nanocrystalline Mechanically Alloyed Fe-Co”, *Journal Applied Physics*, V. 71, n° 4, (1992), pp 1896-1900.
- [119] Sorescu M. and Grabias A., “Structural and Magnetic Properties of Fe₅₀Co₅₀ system”, *Intermetallics*, V. 10, n° 4, (2002), pp 317-321.
- [120] Fenineche N.E., Hamzaoui R. and EL Kedim O., “Structure and Magnetic Properties Of Nanocrystalline Co-Ni and Co-Fe mechanically alloyed”, *Materials Letters*, V. 57, n° 26, (2003) pp 4165-4169.
- [121] Moumeni H., Alleg S., Djebbari C. and Bentayeb F.Z, “Synthesis and Characterisation Of Nanostructured FeCo Alloys”, *Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, V. 39, n° 16-17, (2004), pp 5441-5443.
- [122] Lee B.H, Su Ahn B., Kim D.G, Oh S.T, Jeon H., Ahn J. and Do Kim Y., “Microstructure and Magnetic Properties of Nanosized Fe-Co Alloys Powders Synthesized by Mechanochemical and Mechanical Alloying Process”, *Materials Letters*, V. 57, (2003), pp 1103-1107.
- [123] Veale C.R, “Fine Powders, Preparation, Properties and Uses”, *Materials Science Series*, Halsted Press, London, (1972), pp 5-36.
- [124] Sourmail T., “Evolution of Strength and Coercivity During Annealing of FeCo Based Alloys”, *Scripta Materialia*, V. 51, (2004), pp 589-591.
- [125] Jordan K.R and Stoloff N.S, “Plastic Deformation and Fracture FeCo-2%V”, *Transformation Metals*, V. 245, (1969), pp 2027-2034.
- [126] Cohen N.S, Pankhurst Q.A and Barquin L.F, “Structural and Magnetoresistive Properties of Mechanically Alloyed Fe-Co-Ag”, *Journal of Physics: Condensation Matter*, V. 11, (1999), pp 8893-8853.

- [127] Fenineche N.E, El Kedim O. and Gaffet E., "Magnetic Properties Study Of Nanocrystalline Cobalt and Cobalt-Based Alloys", *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, V. 2000, (2000), pp 41-48.
- [128] Liu Y., Zhang J., Yu L., Jia G., Zhang Y., Wang X. and Cao S., "Frequency and Magnetic Properties in the Range of 10 KHz to 100 MHz for Nanocrystalline Fe-Co Alloy", *Current Applied Physics*, V. 4, (2004), pp 455-460.
- [129] Le Brun P., Gaffet E., Froyen L. and Delaey L., "Structure and Properties of Cu, Ni and Fe Powders Milled in a Planetary Ball Mill", *Scripta Metallurgica et Materialia*, V. 26, (1992), pp 1743-1748.
- [130] Collins Gary S. and Meeves Bruce H., "Formation of FeCo by Mechanical Alloying", *Scripta Metallurgica et Materialia*, V. 29, (1993), pp 1319-1323.
- [131] Nakamura M. and Tsuya K., "The Mechanical Properties of Fe-Co Heterogeneous Alloys Fabricated by Powder Metallurgy Techniques", *Journal of Materials Science*, V. 12, (1977), pp 1463-1471.
- [132] Taffat A., Azzaz M., Kaoua S. and Bergheul S., "Modélisation de l'Energie, Fréquence et Puissance de Choc dans l'Elaboration des Nanomatériaux par Mécanosynthèse. Cas d'un Broyeur Planétaire", 3^{ème} Congrès International en Sciences & Génie des Matériaux CISGM3-3rd ICMSE ; Jijel, 25-27 Mai 2004.
- [133] Eckert J., Schultz L., Urban K., "Formation of quasicrystals by Mechanical alloying", *Applied Physics letters*, V. 55, (1988), pp 117-119.
- [134] Bruning R., Samwer K. , Kuhrt C. and Schultz L., "The mixing of Iron and Cobalt During Mechanical Alloying", *Journal Applied Physics*, V 72, (1992), pp 2978-2983.
- [135] Schwarz R.B and Koch C.C, " Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", *Applied Physics letters*, V. 49 , n° 3, (1986), pp 146-148.
- [136] Bergheul S., Taffat A. and Azzaz M., "Ball-Milling of Fe-Co Compound", *EUROMAT 2005 - FEMS (Prague)*, 5-8 September 2005, pp 74-75.
- [137] Hall W.H., "X-ray line broadening in metals", *Physics society (London)*, V. 62, (1949), pp 741-743.
- [138] Eberhart J.P, "Analyse Structurale et Chimique des Matériaux", *Dunod*, 1^{er} édition, pp 191-253.
- [139] Bergheul S., Taffat A. and Azzaz M., "Formation and Magnetic Properties of nanocrystalline Fe₆₀ Co₄₀ Alloys Produced by Mechanical Alloying", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2006.
- [140] 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.

- [141] Arago 27, "Nanomatériaux", OFATA (Paris), (2002), pp 149-158.
- [142] Aigus B. and Fromet M., "Surface interfaces et films minces-Observations et Analyses", Edition Bordas, (1990), pp 22-30.
- [143] Guigue-Millot N. and Nièpce J.C, "Etat Cruistallin et Transitions de Phases dans les Nanocristaux", Galerne 2002 "Matériaux Nanostructurés", Chabon Sur Lac, (2002), pp 1-25.
- [144] Benjamin J.S and Volin T.E, "The Mechanism of Mechanical Alloying", Metallurgical Transactions, V. 5, (1974), pp 1929-1934.
- [145] Easterling K.E and Tholen A.R, "Surface Energy and Sintering", Physics of Sintering, V. 77, (1971), Special issue.
- [146] Davis R.M, McDermott B. and Koch C.C, "Mechanical Alloying of Brittle Materials", Metallurgical Transactions, V. 19A, (1988), pp 286.
- [147] Petzow G. and Carle V., "Metallographic Etching", 2nd Edition, Metallograpy Ceramography Plastography, (2000), pp 75-79.
- [148] Masumura R.A., Hazzledine P.M. and Pande C.S, "Yield Stress of Fine-Grained Materials", Acta Materialia, V. 46, (1998), pp 4527-4534.
- [149] Bailar J.C, Emelius M.J, Nyholm D. and Trotman-Dickenson A.F, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon press, V. 3, (1973), pp 1009-1040.
- [150] Wijn H.P.J, "Magnetic properties of metals, Data in science and technology", edition Poerschke. R. O., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1991).
- [151] Hylton T.L, Parker M.A and Howard J.K, "Preparation and magnetic properties of epitaxial barium ferrite thin films on sapphire with in-plane, uniaxial anisotropy", Applied Physics Letter, V. 61, n° 7, (1992) , pp 867-869.
- [152] Maissel L.I and Glang R., "Hand Book of Thin Film Technology", McGraw-Hill Book Company, (1970), pp 23-35.
- [153] Surinach S., Sunol J.J and Baro M.D, "Preparation of Fe-Ni based metal amorphous powders by mechanical alloying", Materials Science Engineering , A181-A182, (1994), pp 1285-1290.
- [154] Hamzaoui R., "Etude de Corrélation entre la Microstructure et les Propriétés Physiques des Alliages Fe-Co Obtenus par Mécanosynthèse", Thèse de Magister en Physique - U.S.T.H.B, Chapitre 1, (2001), pp 19-21.
- [155] Yu R.H, Basu S., Zhang Y. and Xiao J.Q., "Magnetic Domains and Coercivity in FeCo soft Magnetic Alloys", Journal of Applie Physics, V. 85, n° 8, (1999), pp 6034-6036.
- [156] Astie P., Peyrade J.P and Groh P., "Microdeformation Linked With the Relaxation of Screw Dislocations in Iron", Scripta Materialia, V. 15, n° 5, (1981), pp 477-482.

- [157] Rawers J. and Cook. D., "Influence of Attrition Milling on Nano-grain Boundaries", *Nanostructured Materials*, V. 11, n° 3, (1999), pp 331-342.
- [158] Chikazumi S., "Physics of Ferromagnetism", Second Edition, OXFORD University press, Chapitre 12, (1996), pp 250-298.
- [159] Legrand J., "Synthèse, Caractérisation et Organisation de Nanocristaux de Nickel et de Cobalt. Etude des Propriétés Magnétiques Collectives à deux et trois Dimensions", Thèse de Doctorat en Matière Condensée - Paris VI, Chapitre 2, (2001), pp 24-29.
- [160] Herzer G., "Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys", *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier Science, V. 10, Chapitre 3, (1997), pp 415-462.
- [161] Abdellaoui M., "Transitions de Phases sous Chocs Mécaniques : Mécanosynthèse du Système Magnétique Fe-Si", Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux – Paris VI, Chapitre 3, (1994), pp 101-107.
- [162] Cunha M.A. and Johnson G.W, "Observation of Magnetic Domains in 6.06 % Si-Fe by Lorentz Microscopy", *Journal of Materials Science*, V. 26, n° 21, (1991), pp 5717-5724.
- [163] Gaffet E., Malhouroux N. and Abdellaoui M., "Far From Equilibrium Phase Transition Induced by Solid State Reaction in the Fe-Si system", *Journal of Alloys and Compounds*, V.194, n° 2, (1993), pp 339-360.
- [164] George E.P, Gubbi A.N, Baker I. And Robertson L., "Mechanical Properties of Soft Magnetic FeCo Alloys ", *Materials Sciences Engineering A*, V. 329-331, (2001), pp 1451-1457.
- [165] Gangopadhyay S., Hadjipanayis G.C, Dole B., Sorensen C.M. and Klabunde, "Magnetic Properties of Ultrafine Iron particles", *Nanostructured Materials*, V.1, (1992), pp 9778-9787.
- [166] Sourmail T., "Near Equiatomic FeCo Alloys: Constitution, Mechanical and Magnetic Properties. Review Article", *Progress in Materials Science*, V.50, n°7, (2005), pp 812-880.
- [167] Hocheplied J.F. and Pileni M.P, "Magnetic Properties of Mixed Cobalt-Zinc Ferrite Nanoparticles", *Journal Applied Physics*, V. 87, n° 5, pp 2472-2478.
- [168] Degauque J, *Journal de Physique IV*, Colloque C3, supplément au journal de physique III, V.2, (1992), pp 1-13.
- [169] Ren L., Basu S., Yu R.H, Xiao J.Q and Parvizi-Majidi A., "Magnetic Properties of Fe-Co soft magnets", *Journal Materials Sciences*, Vol. 36, (2001), pp 1451-1457.
- [170] 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.

- [171] Moumeni H., Alleg S. and Greneche J.M, “Structural Properties of Fe-Co nanostructured Powder Prepared by Mechanical Alloying”, Journal of Alloys and Compound, Vol. 386, n° 1-2, (2005), pp 12-19.
- [172] Bouaouadja N., “Matériaux: Matériaux Métalliques, Tome1”, Office des Publications universitaires, (1992), pp 134-135.
- [173] Zergoug M., “Caractérisation non Destructive par Courant de Foucault de Couches de Rechargement et de Revêtement dans les matériaux Conducteurs”, Communication au First Arab Mechanics Congress CAM 97 Damas, (1997).
- [174] Combes P. F., “ Micro-ondes : Lignes, guides et cavités”, Tome 1, Dunod, Chapitre I & II, (1996), pp 2-44.
- [175] Pérez J.P., “ Electromagnétisme, vide et Milieux Matériels”, 2^{ème} Editions, Masson, (1991), pp 5-65.
- [176] Pérez J.P., Carles R. et R. Fleckinger, “ Electromagnétisme : Fondements et applications”, 3^{ème} Editions, Masson, (1997) , pp 340-364.
- [177] Gardiol F., “ Hyperfréquence”, Edition Dunod- Paris, Chapitre I,II & III, (1987), pp 1-370.
- [178] Othamne F., “ Hyperfréquence en Aéronautique”, Polycopié de Travaux Pratiques, Département D’aéronautique de Blida , (2003), pp 1-20.
- [179] Bergheul S., Bouneder M., Rezoug T. and Azzaz M. “Aspect Thermique du Processus de Mécanosynthèse ”, 3^{ème} Congrès International en Sciences & Génie des Matériaux CISGM3-3rd ICMSE, Jijel, (2004).