

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



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Nano Physique

Thème :

**Élaboration et caractérisation des matériaux
nanostructurés (Fe₈₀Ni_{20-x})C_x**

Présenté par :

BENHADDA Meriem

BOUZOURINE Hind

Soutenu le 13 / 10 / 2020 devant le jury composé de :

Dr. RAMOU NAIM	MRA CRTI	Président
Dr. LASLOUNI WARDA	MCB USDB	Examineur
Dr. YOUNES ABDERRAHMANE	MRB CRTI	Encadreur
Dr. ABDELKADER HASSEIN-BEY	MCB USDB	Co-Encadreur

Blida 1-2019/2020

ملخص

أهداف هذه الدراسة هو فهم تأثير زمن الطحن الميكانيكي وتأثير نسبة الكربون على الخواص التركيبية و البنيوية و المغناطيسية لسبائك $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ النانومترية. تم صنع السبيكة عن طريق تقنية السحق الميكانيكي لخليط من بودرة الحديد والنيكل ثم اضافة الكربون. لقد قمنا بعدة تحاليل وبتقنية مختلفة نذكر منها :الأشعة السينية (XRD) ، والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) والاهتزاز مغناطيسي (VSM). أكد الدراسة بالأشعة السينية تشكيل سبيكة Fe-Ni بعد 5 ساعات من الطحن مع حجم بلوري متوسط قدره 13 نانومتر، في حين أن تحليل المغناطيسي كشفت أن الخواص المغناطيسية تحسنت: كخاصية التشبع المغنطيسي و المقاومة المغناطيسية. إضافة الكربون إلى سبيكة الحديد و النيكل حسن الخصائص البنيوية و المغناطيسية لهذه السبيكة

Résumé

Le but de cette étude est de comprendre l'influence du temps de broyage, et l'influence de la concentration de carbone sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ nanostructuré. La synthèse de ces alliages a été effectuée par mécanosynthèse d'un mélange de poudres de Fer, de Nickel ensuite l'ajoute du carbone. Les éléments produits (élaborés) ont été caractérisés par techniques de la diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB) et Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). L'étude par diffraction des rayons X a confirmé la formation de l'alliage Fe-Ni après 5h de broyage avec une taille moyenne des cristallites de 13 nm, tandis que l'analyse des courbes d'aimantation des alliages Fe-Ni, a révélé des propriétés magnétiques originales : comportement super paramagnétique, et surtout une aimantation à saturation et une coercitivité importante. L'ajout du carbone sur l'alliage de fer-nickel modifie les caractéristiques structurelles et le comportement magnétique de cet alliage.

Abstract

The objective of this study is to understand the influence of milling time, and the effect of carbon concentration on the structural, microstructural and magnetic properties of $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ nanostructured alloy. The synthesis of this nanostructured alloy was carried out by the mechanical alloying technique of iron and nickel powders mixture. The elements produced were characterized by X-ray diffraction techniques (DRX), Scanning Electron Microscope (SEM) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The X-ray diffraction study confirmed the formation of the Fe-Ni alloy after 5h of milling with an average crystallite size of 13 nm, while the analysis of the magnetization curves of the Fe-Ni alloys revealed original magnetic properties: super paramagnetic behavior, and especially saturation magnetization and significant coercivity. The addition of the carbon on the iron nickel alloy changes the structural characteristics and the magnetic behavior for this alloy.

Remerciements

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

Nous remercions tous les membres de jury, Dr. RAMOU Naim et Dr. LASLOUNI Warda qui nous avons fait l'honneur d'examiner et de juger notre travail.

Nous adressons nos respectueux remerciements à nos promoteurs, Dr.YOUNES Abderrahmane et Dr. HASSEIN-BEY Abdelkader qui ont accepté de nous avoir encadre dans leurs laboratoires pour la réalisation de ce mémoire, leurs connaissances et leurs expériences ont été pour nous une source constante de savoir.

Nous réservons une place particulière à tous nos enseignants du département de physique et les chercheurs du CRTI Chéraga qui ont contribué à notre formation.

Nos parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

N'oublions pas les encouragements et l'aide de tous nos amis. Nous tenons de présenter nos remerciements aux personnes qui nous ont aidés de loin et de près durant toute l'année.

Dédicaces

*Avec l'aide de Dieu clément et miséricorde on a pu réaliser ce mémoire
que je dédie:*

*Aux êtres les plus chers, mon père et ma mère pour leurs sacrifices
durant toute ma vie que Dieu les protège.*

A mes très chers frères Salah Eddine et Yacine, et ma sœur Zineb

A toute ma famille

Particulièrement mes tantes Zahira et Zohra

*A mon encadreur Dr.YOUNES Abderrahmane que j'admire beaucoup
pour ses valeurs humaines*

A tous mes amis

A toutes les personnes que j'aime

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :

Particulièrement à mon père Younes, pour le goût à l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur.

A la source de chaleur et de tendresse qui m'a éclairé et m'a préparée à affronter les difficultés, aussi reconnaissantes que je sois, je ne peux pas remplir son droit, ma chère mère, que Dieu vous protège.

A vous mon frère Abdelkader, et ma sœur Bassma, qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.

A ma très chères amies, Amina et Mahdjouba. Que Dieu prolonge votre vie et vous rende heureux selon votre amour et votre fidélité.

A mon binôme Meriem Benhadia qui m'a toujours soutenu et a pris mon humeur.

A tous les étudiants de Nano Physique un par un, et à mon estimé professeur, je vous dédie ce travail.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Morphologie des nanoparticules.....	3
Figure 1.2 : Représentation schématique d'une nano structure 3D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris).....	6
Figure 1.3 : Types de nanomatériaux répertoriés de la dimension de la phase ou des phases nanométriques.....	7
Figure 1.4 : Pulvérisation cathodique magnétron.....	11
Figure 1.5 : Pulvérisation par faisceau.....	12
Figure 1.6 : Dépôt chimique en phase vapeur.....	13
Figure 1.7 : Schéma d'un dispositif de frittage flash.....	14
Figure 1.8 : broyeur attriteur a) principe de fonctionnement b) modèle 1-S.....	16
Figure 1.9 : broyeur vibratoire.....	17
Figure 1.10 : broyeur planétaire.....	17
Figure 1.11 : Domaines d'application de l'alliage mécanique.....	19
Figure 1.12 : Distribution des dispersoïdes pendant la mécanosynthèse.....	21
Figure 1.13 : diagramme de phase schématique.....	23
Figure 2.1 : La maille élémentaire de la structure cubique centrée (CC) la structure cubique à face centrée(CFC) et hexagonal.....	27
Figure 2.2 : Diagrammes de phase de système Fe-Ni.....	28
Figure 2.3 : Variation de température de Curie en fonction de la quantité de Nickel	29

Figure 2.4 : Les paramètres de maille de la phase CFC et la phase CC en fonction de la teneur en fer.....	29
Figure 2.5 : Résistivité électrique des alliages Fe–Ni à diverses températures.....	30
Figure 2.6 : Variation de l'énergie magnétique libre par rapport à la constante du réseau à 200 K (a), 400 K(b) ,600 K (c) et 800 K (d) en état FM.....	31
Figure 2.7 : Broyeur planétaire PM 400.....	33
Figure 2.8 : Différentes jarres et billes.....	34
Figure 2.9 : Schéma représentatif d'un MEB équipé d un détecteur EDS	35
Figure 2.10 : l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.....	36
Figure 2.11 : Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon.....	37
Figure 2.12 : Schéma du principe de la loi de Bragg.....	38
Figure 2.13 : Photographie de l'appareil utilisé pour réaliser DRX.....	39
Figure 2.14 : Représentation schématique de VSM.....	39
Figure 2.15 : photographies de magnétomètre d'échantillon vibrant (VSM).....	40
Figure 2.16 : courbe de cycle d hystérésis.....	41
Figure 2.17 : Cycles d'hystérésis a) matériau magnétique dur b) matériau magnétique doux.....	42

Figure 2.18 : Classification des principaux types de matériaux ferromagnétiques doux	43
Figure 3.1 : Diffractogrammes aux rayons-X du $Fe_{80}Ni_{20}$ durant le broyage.....	45
Figure 3.2 : DRX FeNi zoom	46
Figure 3.3 : Évolution de la taille des cristallites et microdéformation en fonction temps de broyage pour la poudre $Fe_{80}Ni_{20}$ broyée	47
Figure 3.4 : Évolution du paramètre de maille de la poudre $Fe_{80}Ni_{20}$ broyée en fonction du temps de broyage	48
Figure 3.5 : Diffractogrammes aux rayons-X du $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ durant le broyage	49
Figure 3.6 : Évolution de la taille des cristallites et microdéformations de la poudre $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ broyée jusqu'à 20h.....	50
Figure 3.7 : Évolution du paramètre de maille de $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ broyée jusqu'à 20h	50
Figure 3.8 : Morphologie de la poudre $Fe_{80}Ni_{20}$ broyée à différent temps de broyage	51
Figure 3.9 : Analyse quantitative du $Fe_{80}Ni_{20}$ en fonction du temps de broyage	53
Figure 3.10 Morphologie de la poudre $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ broyée jusqu'à 20.....	55
Figure 3.11 : Analyse quantitative du $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ broyé durant 20h.....	56
Figure 3.12 : Cartographie de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20}$ broyé durant 20 h	57
Figure 3.13 : Cartographie de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ broyé durant 20.....	58
Figure 3.14 : les courbe d'hystérésis du mélange de poudre FeNiC broyées durant 20h.....	59
Figure 3.15 : Évolution de M_s et H_c du FeNiC broyées durant 20h	60
Figure 3.16 Évolution de M_r du FeNiC broyées durant 20h	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Domaines d'applications par type des nanomatériaux.....	9
Tableau 2.1 : les caractéristiques physiques du fer et du nickel et du carbone.....	25
Tableau 2.3 : Application industrielle de l'alliage Fe-Ni.....	26

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre1 :MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS	3
1.1. Introduction :	3
1.2. Historique des nanomatériaux :	3
1.3.Types des matériaux nanostructurés :	4
1.3.1.Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle :	4
1.3.2.Les couches multiples et les couches simples nanostructurées d'une ou deux dimensions :	4
1.3.3. Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels :	5
1.4. Classification des nano matériaux :	6
1.5. Catégories de matériaux nanostructurés :	7
1.6. Domaine d'application des nanomatériaux :	8
1.7. Comparaison entre les matériaux nanostructurés et les matériaux classiques	10
1.8. Différentes techniques d'élaboration :	10
1.8.1. Méthodes physiques :	10
1.8.2. Méthodes chimiques :	13
1.8.3 Méthodes mécaniques :	13
Chapitre2 : TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS	25
2.1. Introduction	25
2.2 Génialité sur le fer et le nickel et le Carbone	25
2-2-1 Structure Cristallographiques.....	26
2-3. Les Alliages Fer-Nickel	27
2-3-1 Diagramme de phase:.....	28
2-4. Propriétés physiques des alliages FeNi:.....	28
2-4-1. Température de Curie:	28
2-4-2. Paramètre de maille.....	29
2-4-3. Résistivité.....	29
2-5. Application industrielles des alliages Fe-Ni	30
2.6.Travaux de recherche sur Fe-Ni et FeNiC	31
2.7. Technique d'élaboration.....	33

2.7.1. Condition d'élaboration.....	33
2-8. Techniques de caractérisation.....	34
2.8.1. Microscopie électronique à balayage :	34
2.8.2. Diffraction des Rayons X	37
2.8.3. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) :	39
Chapitre 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	44
3.1. Introduction	44
3.2.1. Caractérisation structurale:	44
3.2.1.1. Caractérisation structurale du $Fe_{80}Ni_{20}$	44
3.2.1.2. Caractérisation structurale du $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$:	49
3.2.2. Morphologie de la poudre :	51
3.2.2.1. Morphologie de la poudre $Fe_{80}Ni_{20}$ broyée :	51
3.2.2.2. Morphologie de la poudre $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ broyée :	54
3.2.3. Caractérisation magnétique :	59
CONCLUSION.....	62

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux nanostructurés sont des matériaux à des cristallites à l'échelle comprise entre 1 et 100 nm. Grâce à leurs propriétés améliorées par rapport aux matériaux massifs obtenus par les méthodes conventionnelles, ces matériaux montrent un gain très important pour l'industrie et trouvent des applications dans des différentes areas telles que le spatiale, l'énergie...etc. ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines, comme le magnétisme, l'optique, la chimie et la mécanique,...etc [1].

Des caractéristiques physiques particulières sont obtenues en construisant des matériaux par des entités nanométriques. Un traitement de surface, par exemple, pourra conférer à un matériau ; une propriété hydrophobe et autonettoyante (effet feuille de lotus), une capacité d'adhésion (mimétique du gecko) et une augmentation de la dureté (anti-rayures) ou de résistance aux frottements (outil de coupe).

Des renforts nanométriques (particules, fils, tubes) introduits dans une matrice pourront améliorer les propriétés mécaniques, optiques, thermique et électrique d'un matériau. Les nanocomposites se différencient par le type de matrice : métallique, céramique, organique.

En raison de leurs propriétés physiques singulières, Les matériaux nanostructurés de type FeNi font l'objet de nombreuses recherches tant fondamentales qu'appliquées. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'élaboration des nanomatériaux, on cite : les méthodes chimiques (CVD, procédé sol-gel...), les méthodes physiques (PVD, pulvérisation cathodique...) et mécaniques (mécanosynthèse).

Dans ce travail de mémoire, nous sommes intéressés à l'élaboration par mécanosynthèse des poudres nanostructurés $Fe_{80}Ni_{20}$ ensuite on ajoute le carbone à ces alliages. L'objectif principal de cette étude est de comprendre le type de broyeur, le temps de broyage, la concentration sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage FeNi nanostructuré, et de suivre l'évolution de la formation de solution solide en fonction de la durée de broyage, et de déterminer l'effet du Carbone sur les particules FeNi.

Pour cette étude nous avons utilisé différentes méthodes de caractérisation à savoir : la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer les caractérisations structurales des alliages. La microscopie électronique à balayage (MEB) qui donne la morphologie de la poudre broyée. La technique de l'EDS permis de déterminer la concentration des éléments chimiques constituant le mélange de la poudre.

Ce travail de master s'articule en trois chapitres:

✓ **Le chapitre 1** : présente des généralités sur les matériaux nanostructurés et les différents procédés d'élaboration.

✓ **Le chapitre 2** : est consacré aux alliages FeNi et leurs propriétés physiques, chimiques, mécaniques... Ainsi les travaux de recherche menés sur les alliages FeNi et FeNiC, il comporte aussi les différents techniques de caractérisation utilisées : microscope électronique à balayage (MEB), caractérisation structural par diffraction des rayons X (DRX), mesure magnétique par magnétomètre a échantillon vibrant (VSM).

✓ **Le chapitre 3** : décrit les différents résultats expérimentaux obtenus sur les poudres $Fe_{80}Ni_{20}$ et $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ élaborées par broyage mécanique à haute énergie.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail de recherche et donne des perspectives sur le travail future qui pourra être effectué.

Chapitre 1

MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS

1. MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS

1.1. Introduction :

Nanomatériau est un matériau (sous forme de poudre, aérosol ou quasi-gaz, suspension liquide, gel) possédant des propriétés particulières à cause de sa taille et structure nanométrique (figure 1.1). Les nanomatériaux sont habituellement issus de la nanotechnologie, à la différence des nanoparticules qui peuvent être d'origine naturelle ou résulter de processus tels que le soudage, le broyage, le fumage, le polissage. Selon la définition de la commission européenne publiée en 2011 [2] : « on entend par nanomatériau un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm ».

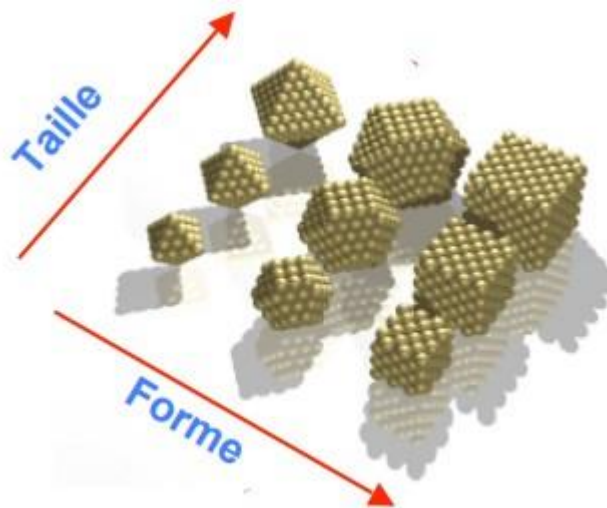


Figure (1.1) : morphologie des nanoparticules [3].

1.2. Historique des nanomatériaux :

L'utilisation des nanoparticules par l'humanité remonte au début des temps civilisés. En effet, de façon inconsciente, certaines civilisations ont eu du succès dans divers domaines (métallurgie et médecine), à l'aide des nanomatériaux. C'est d'abord par l'optimisation empirique de certaines technologies, sur plusieurs décennies, à travers un système d'artisan et d'apprenti, qu'ils ont mis à profit des nanostructures. Le succès des médecines traditionnelles chinoises, ou encore la production des aciers de Damas n'est rien de moins que l'œuvre d'un changement dans la matière à l'échelle nanométrique [4]. En

effet, à titre d'exemple illustrant ces faits, des nano-fils encapsulés dans des nanotubes ont été identifiés dans une épée originale du XVII^e siècle, identifiée comme étant faite de cet acier mythique. Les méthodes de fabrication avaient été modulées par les artisans de l'époque, jusqu'à la production d'acier qui avait des propriétés bien supérieures à celles de la cémentite [5].

1.3. Types des matériaux nanostructurés :

Un matériau nanostructuré est un matériau qui a une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être classifiés selon différents critères, Il convient de distinguer 4 grandes classes de nanomatériaux qui sont :

1.3.1.Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle :

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

1.3.2.Les couches multiples et les couches simples nanostructurées d'une ou deux dimensions :

Un matériau nanostructuré à 1D est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nano structure à 2D est constituée d'une monocouche poly cristalline d'épaisseur nanométrique. Il est important de noter qu'une couche nanométrique aura un comportement quasi bidimensionnel et ses propriétés seront étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface (phénomène de mismatch).

Pour des matériaux multicouches [7] composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives. En raison de leurs propriétés

spécifiques, telle que la magnéto-résistance géante, les multicouches revêtent un intérêt fondamental, notamment pour l'étude des mécanismes Quantiques élémentaires. En plus, elles trouvent de nombreuses autres applications pratiques dans divers domaines, par exemple l'optique ou la mécanique (capteurs, microprocesseurs pour conduire à des réalisations dites « intelligentes »...).

1.3.3. Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels :

Les matériaux nanostructurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase inter facial avec un arrangement désordonné communément appelé joint de grain [8,9]. A cause de la taille des grains une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique d'atome influençable est de l'ordre de $V_g = 3e/\langle d \rangle$, où e est l'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain et $\langle d \rangle$ est la taille moyenne des grains. Pour une épaisseur $e \sim 1$ nm et une taille de 10 nm, V_g est ainsi d'environ 30%. On distingue généralement une épaisseur de zone inter granulaire variable. Le matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif. L'élaboration de ces matériaux à nano grains repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe, la mécanosynthèse utilisée sur des alliages intermétalliques.

La caractéristique commune des systèmes est la forte influence des zones inter faciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé.

Il devient nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain : nombre de proches voisins et densité. Par ailleurs l'orientation cristallographique varie d'un grain à un autre. Sur la figure (1.2) ci-dessous nous avons schématisé un modèle de nanostructure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains.

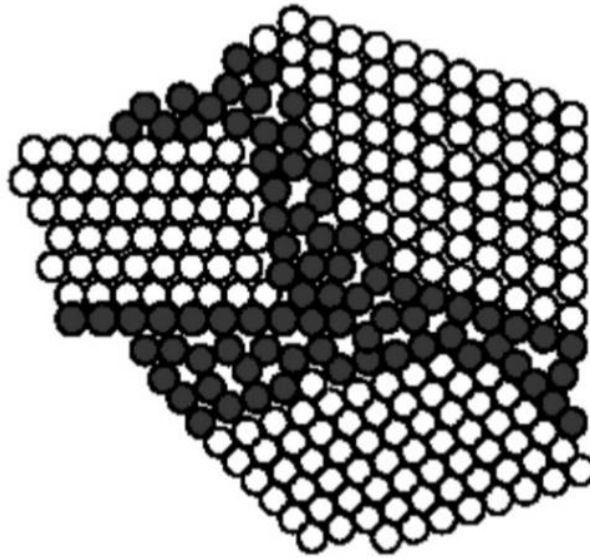


Figure (1.2): Représentation schématique d'une nano structure 3D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris). [10]

1.4. Classification des nano matériaux :

Les matériaux nanostructurés peuvent être classifiés selon différents critères (figure (1-3)) : La dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. On distingue :

- a) Matériaux de dimension 0 :** matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- b) Matériaux de dimension 1 :** matériaux sous forme de nano-fils ou nanotubes.
- c) Matériaux de dimension 2 :** matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

d) **Matériaux de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

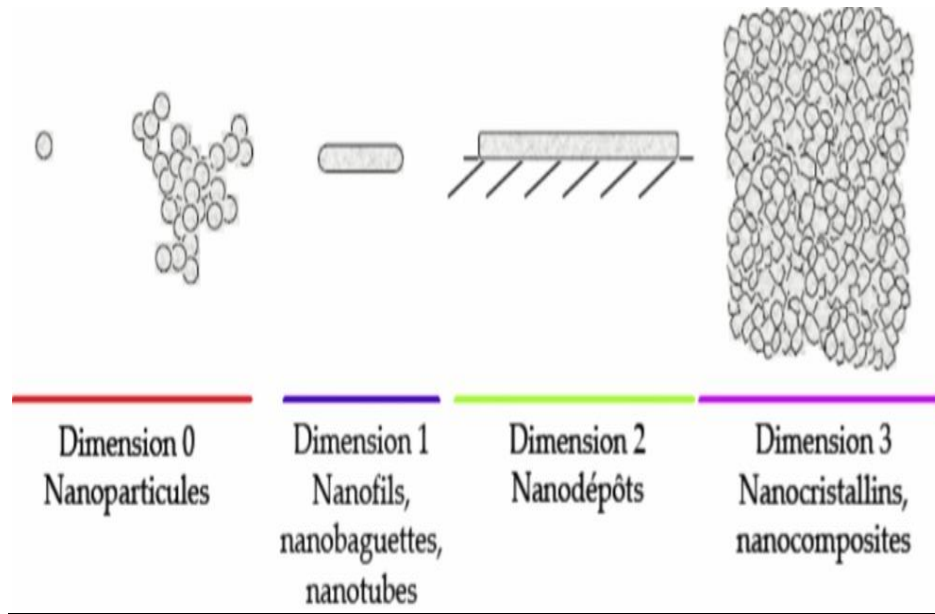


Figure (1.3):Types de nanomatériaux répertoriés de la dimension de la phase ou des phases nanométriques [11].

1.5. Catégories de matériaux nanostructurés :

Selon la norme ISO (organisation internationale de normalisation) [12], on distingue cinq catégories de matériaux nanostructurés :

- a) **Poudre nanostructuré** : une poudre nanostructurée est une poudre composée de :
- Agrégat nanostructuré.
 - Agglomérat nanostructuré.
 - Particule cœur-écorce nano structurée : particule composée d'un cœur et d'une ou plusieurs écorces, le diamètre du cœur ou l'épaisseur d'une écorce étant à l'échelle nanométrique.
 - Capsule nano structurée : coque dont l'épaisseur est à l'échelle nanométrique et qui peut enclure, fixer, transporter ou libérer des substances.
- b) **Nanocomposite** : un nanocomposite est un solide composé d'un mélange de deux ou plusieurs matériaux de phases distinctes, dont une ou plusieurs sont des nano phases (les nano objets incorporés dans une autre phase constituent une nano-phase).
On distingue :

- **Nanocomposite à matrice polymère** : il contient au moins une phase polymère majoritaire.
 - **Nanocomposite à argile polymère** : nanocomposite à matrice polymère qui contient une phase argileuse nanostructuré.
 - **Nanocomposite à matrice métallique** : il contient au moins une phase métallique majoritaire.
 - **Nanocomposite à matrice céramique** : il contient au moins une phase céramique majoritaire.
- c) **Nano-mousse solide** : une nano-mousse solide est une matrice solide remplie d'une seconde phase, gazeuse, ce qui produit généralement un matériau de masse volumique bien plus faible, comprenant une matrice nanostructurée.
- d) **Matériau nano-poreux** : un matériau nano-poreux est un matériau solide contenant des nano pores. Un nano pore est une cavité dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique et qui peut contenir un gaz ou un liquide. Quand les nano pores sont reliés entre eux, ils peuvent assurer un transport à travers le matériau (perméabilité).
- e) **Nano dispersion fluide** : une nano dispersion fluide est un matériau hétérogène dans lequel des nano-objets ou une nano-phase sont dispersés dans une phase fluide continue de composition différente.

1.6. Domaine d'application des nanomatériaux :

Les applications des nanomatériaux sont multiples, comme développé ci-après selon le rapport intitulé « Étude prospective sur les nanomatériaux » et réalisé pour le compte de la Direction générale de l'industrie, des technologies de l'information et des postes (DIGITIP) du ministère des Finances, par la société française Développement & Conseil (2004) [13].

Le Tableau 1.1, présente des exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important :

Tableau (1.1) : Domaines d'applications par type de nanomatériaux [13].

Nanocéramiques	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux composites structuraux ; • Composants anti-UV ; • Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique ; • Applications photo catalytiques ;
Nanométalliques	<ul style="list-style-type: none"> • Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse ; • Couches conductrices des écrans ; • les capteurs ou encore les matériaux énergétiques ;
Nanoporeux	<ul style="list-style-type: none"> • Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse ; • Domaine biomédical pour les applications de type vectorisation ou encore implants ;
Nanotubes	<ul style="list-style-type: none"> • Nano composites conducteurs électriques; • Matériaux structuraux; • Les nanotubes mono feuillets pour des applications dans le domaine de l'électronique, les écrans ;
Nanomatériaux massifs	<ul style="list-style-type: none"> • Revêtements durs ; • Composants structuraux pour l'industrie aéronautique, l'automobile, les conduites pour les industries pétrolières et gazières, le domaine sportif ou encore le secteur anticorrosion ;
Dendrimères	<ul style="list-style-type: none"> • Domaine médical (administration de médicaments, détection rapide) ; • Domaine cosmétique ;
Quanta Dots	<ul style="list-style-type: none"> • Applications optoélectroniques (écrans) ; • Cellules photovoltaïques ; • Encres et peintures pour applications de type marquage anti contrefaçon Fullerènes Secteurs du sport (nano composites) et des cosmétiques ;
Nanofils	<ul style="list-style-type: none"> • Applications dans les couches conductrices des écrans ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques ;

1.7. Comparaison entre les matériaux nanostructurés et les matériaux classiques :

- La principale différence entre les nanomatériaux et les matériaux classique est que les nanomatériaux ont leur taille dans la gamme de 1-100 nm dans une dimension, alors que les matériaux classiques ont leur taille supérieure à 100 nm dans toutes les dimensions [14].
- Un matériau classique doit avoir des propriétés physiques constantes quelle que soit sa taille, mais à l'échelle nanométrique ce n'est souvent pas le cas. Les nanoparticules présentent un certain nombre de propriétés particulières par rapport aux matériaux classiques.
- Les deux principales raisons pour lesquelles les matériaux à l'échelle nanométrique peuvent avoir des propriétés différentes sont l'augmentation de la surface relative et les nouveaux effets quantiques. Les nanomatériaux ont un rapport surface/volume beaucoup plus grand que leurs formes conventionnelles, ce qui peut conduire à une plus grande réactivité chimique et affecter leur résistance.

1.8. Différentes techniques d'élaboration :

Parmi les techniques utilisées dans la production des matériaux nanostructurés, il existe plusieurs procédés parmi lesquelles nous rappelons :

1.8.1. Méthodes physiques :

1.8.1.1. Ablation laser : C'est une technique utilisée pour la production de nanoparticules, certaines méthodes d'analyses de matériaux pour produire un dépôt en couche mince atomique.

❖ Quelques applications :

- Les supra conducteurs ;
- Les hétérostructures ;
- Les multiferroïques ;

1.8.1.2. Épitaxie par jet moléculaire :

C'est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale. Elle permet de faire

croître des échantillons nanostructurés de plusieurs cm^2 à une vitesse d'environ une monocouche atomique par second.

1.8.1.3. Pulvérisation cathodique :

C'est une technique dans lequel des particules sont arrachées à une cathode dans une atmosphère raréfiée. Elle est une des causes du vieillissement des anciens tubes électroniques, mais est également mise à profit comme méthode de dépôt de couche mince. Il s'agit dans ce cas d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat.

❖ Types de dépôt par pulvérisation :

a) **La pulvérisation cathodique magnétron** : un canon magnétron à pulvérisation montrant le montage de la surface d'une cible, le passage de l'alimentation en vide, l'alimentation de puissance et le système de refroidissement à eau. Ce système utilise une cible en forme de disque par opposition à la géométrie en anneau illustrée ci-dessus figure (1.4):

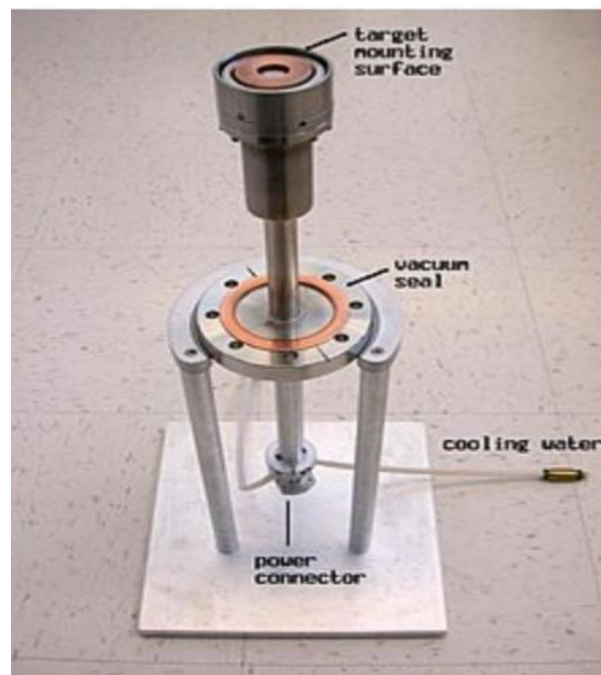


Figure (1.4) : Pulvérisation cathodique magnétron [15].

b) La pulvérisation cathodique triode (PCT) : pour faciliter l'alimentation du plasma en électrons additionnels, on peut ajouter un filament chaud jouant le rôle d'une cathode [16].

c) La pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance : une limitation de la pulvérisation cathodique conventionnelle est liée au refroidissement de la cible puisque la plupart de la puissance électrique apportée se transforme en énergie thermique [17].

d) La pulvérisation par cathode creuse (GFS) :

C'est une technique basée sur l'utilisation d'une cathode creuse et le transport des espèces ainsi pulvérisation par un flux gazeux [18]. La figure (1.5) présente une pulvérisation par faisceau :

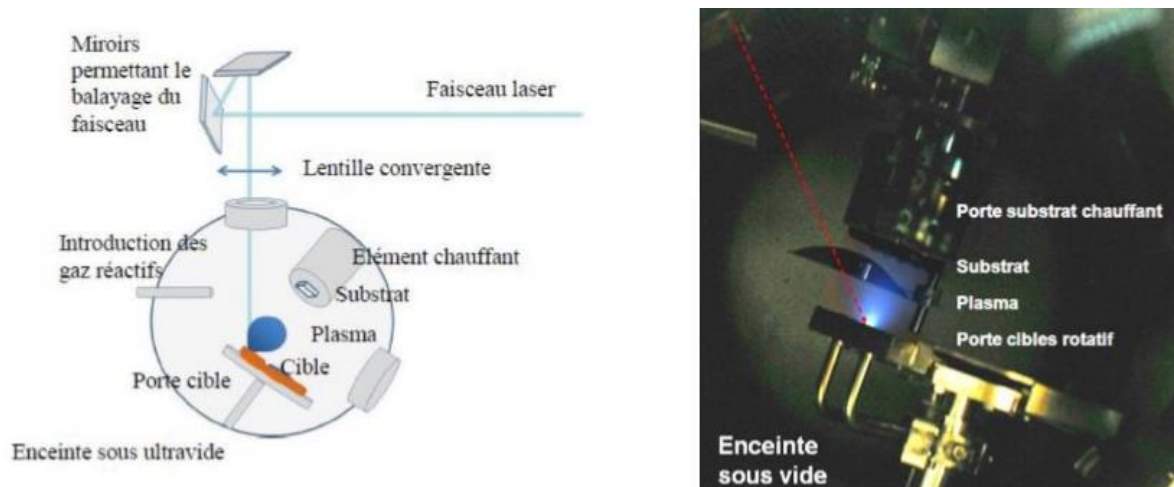


Figure (1.5) : Pulvérisation par faisceau [18].

1.8.1.4. Dépôt physique en phase vapeur :

Les vapeurs sont générées par diverses méthodes (évaporation, pulvérisation, ablation laser ou par faisceau d'ions), vapeurs qui sont après condensées sous un substrat. Cette méthode demande un vide très élevé (UHV) [19].

1.8.2. Méthodes chimiques :

1.8.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Dans cette technique, les espèces gazeuses réagissent chimiquement sur une surface chaude, dans le but de former un nouveau composé [20] il est clair dans la figure (1.6) :

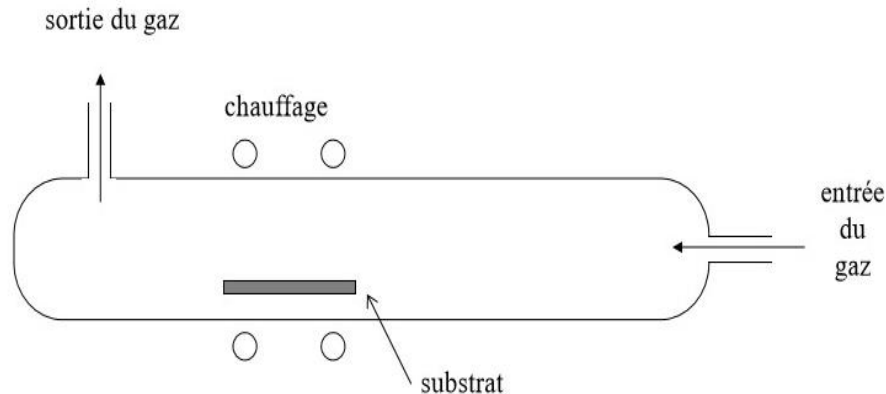


Figure (1.6) : Dépôt chimique en phase vapeur [21].

1.8.2.2. Procédé sol-gel : les procédés sol-gel permettent la production de matériaux vitreux, éventuellement microporeux à macroporeux par polymérisation sans recourir à la fusion. Il permet de fabriquer un polymère inorganique ou bien hybride inorganique-organique par encapsulation [22] des molécules biologiques (protéines, bio enzymes) [23] qui pourraient déboucher sur des solutions bio-inspirées [24], à un réseau de silice par une succession de réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C) puis du verre par cuisson.

1.8.2.3. Fluide supercritique avec réaction chimique : En chimie physique, on qualifie de fluide supercritique l'état de la matière soumise à une forte pression et à une forte température. On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique.

1.8.3 Méthodes mécaniques :

1.8.3.1. Consolidation et densification : les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semi-conducteurs et organiques). Actuellement, les procédés développés en

laboratoire et se situant dans une phase de transfert à l'échelle industrielle sont les procédés de frittage figure (1.7) mettant en œuvre les micro-ondes ou le frittage flash sous courant pulsé (milliseconde) de fortes intensités.

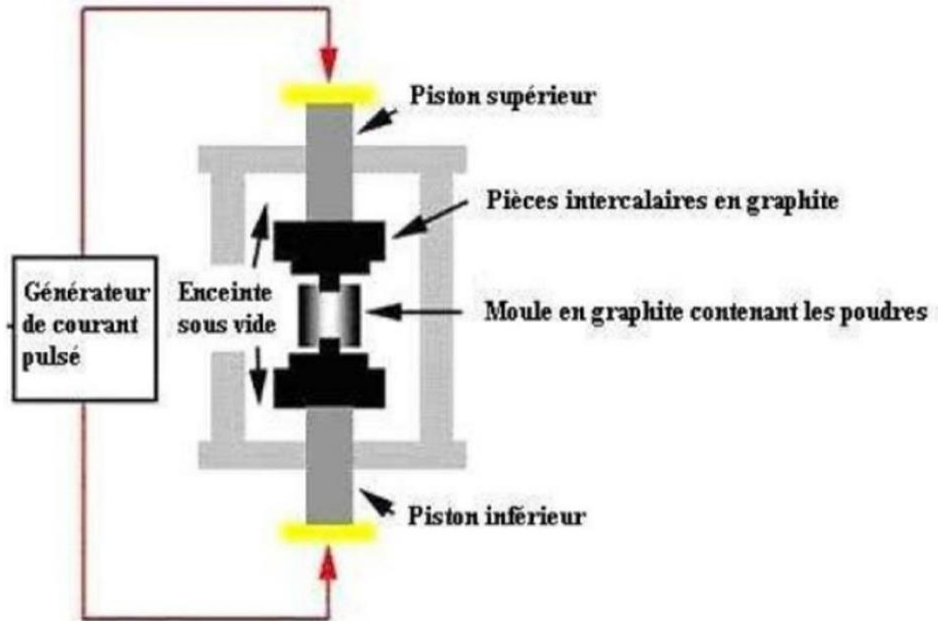


Figure (1.7) : Schéma d'un dispositif de frittage flash [25].

1.8.3.2. La mécanosynthèse : La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie est une méthode mécanique qui permet la fabrication de poudres à grains nanométrique. Par cette technique, il peut également y avoir des réactions chimiques entre des poudres co-broyées ou entre poudre et atmosphère de broyage, il en résulte des transformations chimiques ou structurales [26-27]. Durant le broyage à haute énergie, les particules de poudres sont prises au piège entre bille et bille ou entre bille et parois des jarres. Par conséquent, il se produit une déformation plastique et une élévation locale de la température. Les particules sont alors aplaties, fracturées puis soudées (collage-décollage). Lorsqu'un certain d'équilibre s'installe entre le taux de rupture et le taux de soudage, on parle d'état d'équilibre. Le collage (soudage) tend à augmenter la taille moyenne des particules. Par contre, la rupture tend à diminuer leur taille moyenne. Les petites particules résistent à la déformation sans être fracturées et tendent à être soudées sous forme d'agglomérat. Ces agglomérats tendent à atteindre une taille intermédiaire. A ce stade, chaque particule contient presque tous les éléments, avec la même proportion de départ [28].

- ❖ Les principales caractéristiques de broyage à haute énergie peuvent être résumées comme suit :
 - ✓ Production d'une fine dispersion de particules de seconde phase.
 - ✓ Extension des limites de solubilité solide.
 - ✓ Raffinement de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique.
 - ✓ Synthèse de nouvelles structures cristallines et quasi-cristallines.
 - ✓ Développement de phases amorphes.
 - ✓ Promotion des réactions chimiques à basse température.
 - ✓ Processus évolutif [29].

1.8.3.2.1. Historique de la mécanosynthèse :

Il est bien établi que les techniques de fusion et de coulée, utilisant de fines particules inertes ou des renforcements dits filamenteux avec des résistances à haute température combinées avec des métaux matriciels conventionnels mous peuvent produire des composites qui surpassent les superalliages. Au milieu de 1966, l'attention a été portée sur le procédé de broyage à boulets qui avait été utilisé pour fabriquer des poudres métalliques pour des études de mouillage comme moyen de fabriquer l'alliage lui-même par métallurgie des poudres. La raison a été attribuée à la capacité de ce procédé à revêtir des phases dures (par exemple, WC ou ZrO_2) avec une phase molle (Co ou Ni). Ce choix est attribué au fait que le procédé de broyage à boulets pourrait être utilisé pour revêtir des phases dures, telles que le carbure de tungstène ou l'oxyde de zirconium avec des phases molles telles que le cobalt ou le nickel.

Ces idées clés ont conduit au concept d'établir une action de malaxage qui affinerait la structure interne des poudres tout en maintenant leur granulométrie globale à un niveau relativement grossier, empêchant la pyrophoricité [30].

1.8.3.2.2. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par la mécanosynthèse :

Les paramètres qui influencent la nature des produits obtenus par mécanosynthèse sont :

- Durée de broyage.
- Matériaux constituant les containers ainsi que les billes :

- ✓ la dureté, cela va implicitement affecter la puissance de chocs par un facteur d'efficacité. Il faut toutefois noter qu'un matériau très dur – du type CW- est efficace en terme de critère d'efficacité de transfert de chocs, mais s'abrase très rapidement. Ce phénomène peut entraîner une contamination très importante.
 - ✓ Rapport (nombre de billes /masse de poudre)-fréquence de choc.
 - ✓ Masse de billes – puissance de choc.
 - ✓ Nature de la poudre.
 - ✓ La dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du container va affecter la taille finale des cristallites.
- Nature des gaz [31].

1.8.3.2.3. Les différents types de broyage :

1) **Broyeur attriteur** : Il est constitué d'un caisson vertical, d'un axe agitateur sur lequel sont fixés des barres perpendiculairement (figure 1.8). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre [32]. Les broyeurs attriteurs sont utilisés pour la synthèse d'une grande quantité de poudre de 0.5 à 40 Kg. Ce type de broyeur est utilisé pour le broyage à basse énergie, est commercialisé par Union Process, Akron, OH, Fritsch ou SPEX [33].

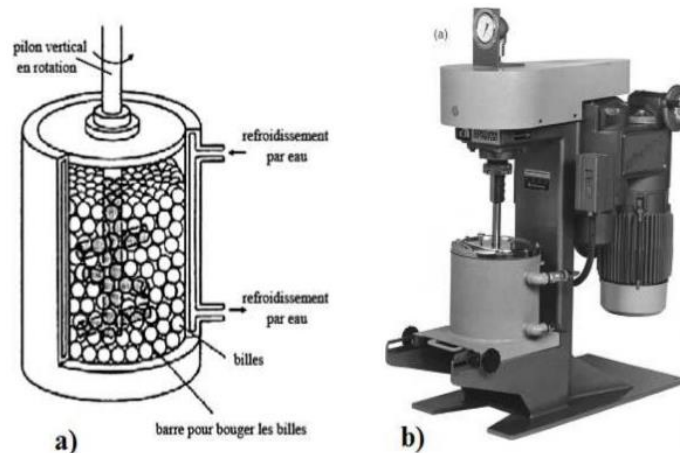


Figure (1.8): broyeur attriteur a) principe de fonctionnement b) modèle 1-S [33].

2) **Broyeur vibratoire** : Le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20 Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des

billes. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 40 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10 g (figure 1.9). Le broyage se fait uniquement par chocs [34].

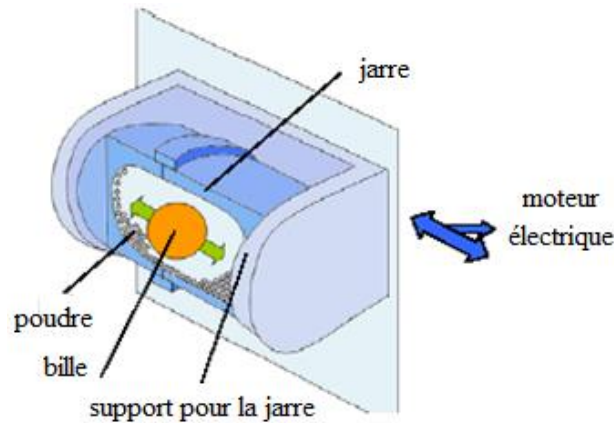


Figure (1.9) : broyeur vibratoire [35].

3) **Broyeur planétaire** : Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose des jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé (figure 1.10). La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc. Selon les cas, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut être observée. Pour éviter cela, il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que les matériaux à broyer. Divers matériaux sont disponibles tels que l'acier, le carbure de tungstène, l'agate ou la zircone [36].

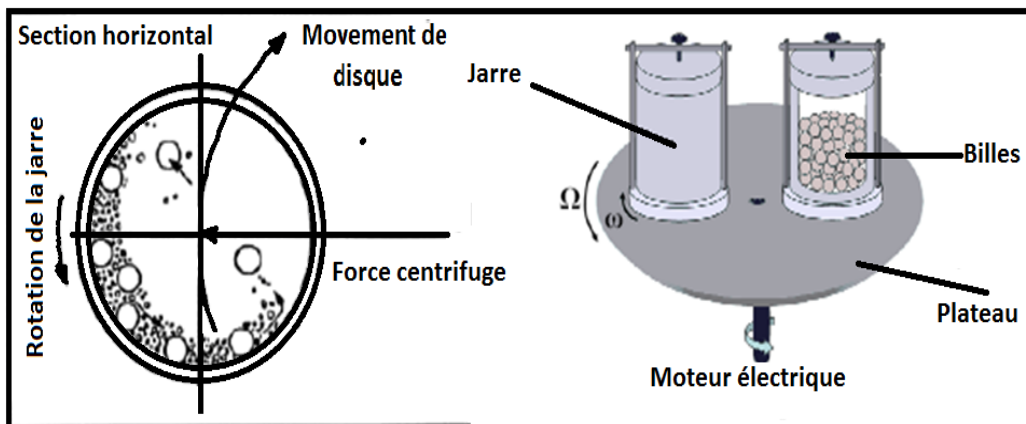


Figure (1.10) : broyeur planétaire [35].

1.8.3.2.4. Les Avantages de la mécanosynthèse :

Le processus broyage à haute énergie présente plusieurs avantages associés :

- ✓ L'homogénéité de la poudre fine est indépendante de la taille initiale de la poudre, ce qui évite les dangers des poudres fines.
- ✓ De fines dispersions homogènes peuvent être obtenues dans une granulométrie de 1 μm ou moins à une concentration élevée d'éléments d'alliage sans occlusion d'air, à condition que suffisamment de poudre de métal ductile puisse être introduite.
- ✓ Les temps de broyage sont réduits au 1/10 ou même moins par rapport à ceux requis dans un broyeur à boulets ou à galets conventionnel.

Les techniques de métal liquide sont les plus pratiques et les moins chères pour développer un alliage. Mais dans le cas où il n'est pas possible d'obtenir un alliage homogène par ces techniques, la métallurgie des poudres est adoptée. La valeur du mécanosynthèse devient évidente lorsque des tentatives de fabrication d'un alliage ne peuvent pas être faites par ces voies conventionnelles. Si les deux métaux forment une solution solide, mécanosynthèse peut être utilisé pour accomplir la même chose à des températures plus basses. Si les deux métaux sont insolubles à l'état solide, c'est-à-dire les solides non miscibles (par exemple Cu-Fe) ou à l'état liquide: c'est-à-dire les liquides non miscibles (par exemple Cu-Pb), une dispersion extrêmement fine de l'un des métaux dans l'autre peut être obtenue. Le broyage à haute énergie représente un processus d'alliage à froid, il convient donc aux opérations dangereuses. Avec des précautions appropriées, même les matériaux inflammables volatils peuvent être manipulés en toute sécurité.

Aujourd'hui, la mécanosynthèse a été utilisé pour développer des alliages à partir de liquides ou de solides non miscibles, dans des phases de fusion congruente, intermétalliques et métastables, et a émergé et s'est développé en une technologie capable de fournir des matériaux PM uniques avec des propriétés cohérentes pour des applications haute performance sur une large gamme. Divers domaines d'application ou la technologie mécanosynthèse a été utilisée sont illustrés dans la figure 1.11:

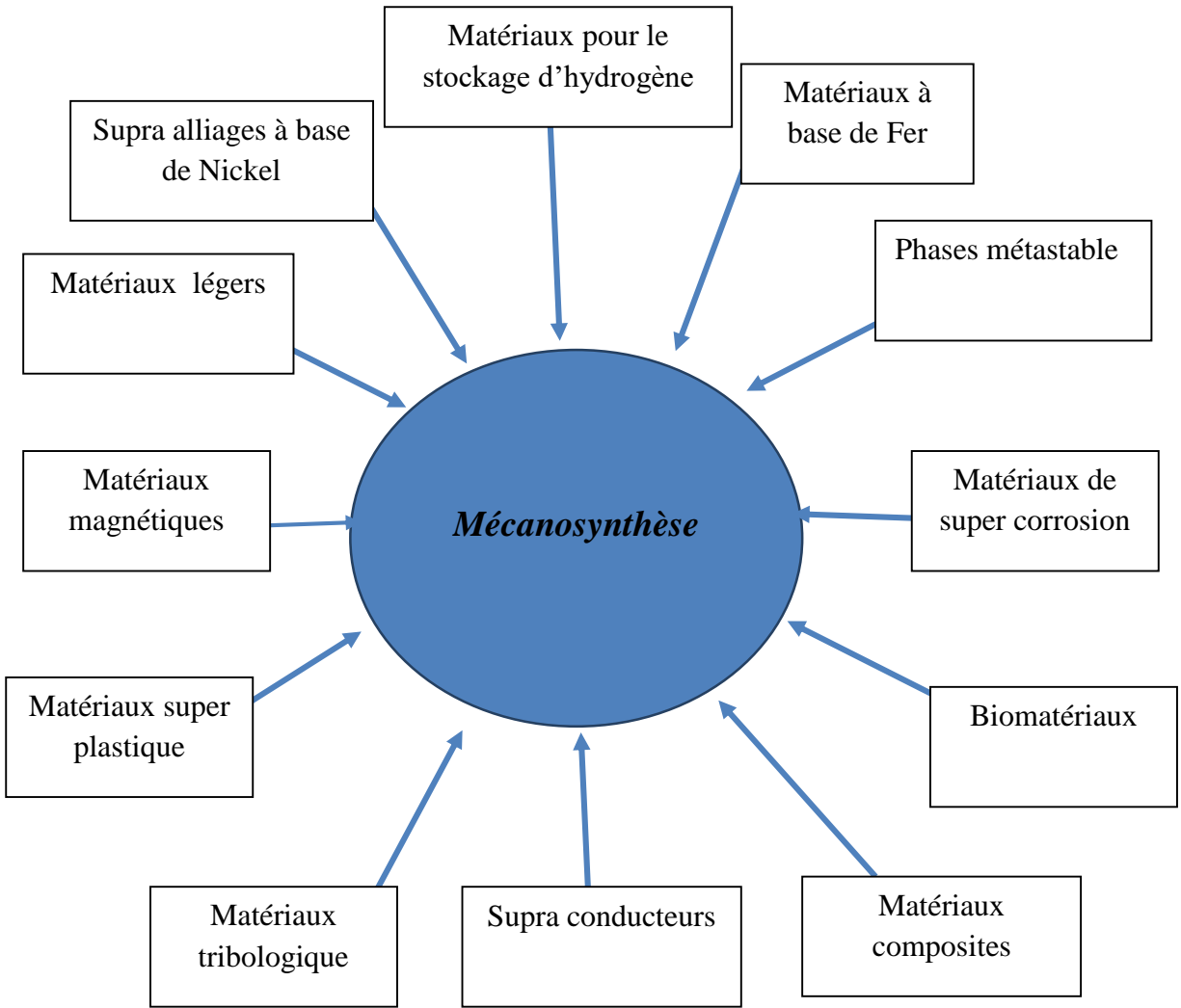


Figure (1.11) : Domaines d'application de l'alliage mécanique [37].

1.8.3.2.5. Les inconvénients de la mécanosynthèse :

Malgré les avantages et la simplicité mentionnée de la mécanosynthèse, la technique souffre de quelques problèmes. Ceux-ci peuvent être discutés en trois groupes, à savoir [38] :

a) Contamination de poudre :

La contamination des poudres est une préoccupation. La petite taille des particules de poudre, la disponibilité de grande surface, et formation de nouvelles surfaces pendant le broyage contribue tous à la contamination de la poudre. Dans de plus, les conditions de fraisage (milieu de broyage, heure de mouture, intensité de mouture) et l'atmosphère sous laquelle la poudre est broyée également contribuent au niveau de

contamination. Dans de nombreux cas, en particulier lorsque des métaux réactifs comme le titane et le zirconium sont broyés, les niveaux de contamination sont élevés et non acceptable. Ces niveaux augmentent avec le temps de fraisage. Plusieurs méthodes ont été suggérées pour diminuer le niveau de contamination de la poudre, les plus efficaces semblent être : - l'utilisation de métaux de haute pureté, - l'utilisation d'atmosphère de haute pureté, - utilisation de billes et de récipients même matériau qui est fraisé.

b) Contenu scientifique limité :

La base scientifique de la mécanosynthèse a été pauvre. Bien que l'on sache que la technique fonctionne et donc est utile, on ne sait pas très bien comment et pourquoi le technique travail. En effet, la mécanosynthèse est un processus stochastique complexe et le nombre de variables impliquées est trop grand. Parmi d'autres, ceux-ci incluent le type de moulin : taille, forme, et poids du milieu de broyage ; vitesse, angle et fréquence d'impacts médiatiques ; rapport pondéral balle/poudre ; atmosphère de fraisage sphère ; pureté, taille, forme et dureté des particules de poudre ; temps de fraisage ; température de broyage.

c) Applications limitées :

Les applications industrielles de la mécanosynthèse ont été rares. Les applications les plus importants semblent représenter environ 350 t de SAO matériaux, 200 t d'alliage de brasure et 5 t de cible PVD alliages par an. Même si d'autres applications potentielles ont été suggérées, beaucoup d'entre elles n'étaient pas industrielles réalités. L'utilisation de réactions mécano-chimiques dans la production des métaux purs, alliages et composés, alliages d'obturation dentaire. Les métaux catalytiques, les pigments inorganiques et les engrais sont connus depuis un certain temps mais doivent être exploités plus loin. Identification de quelques applications devrait accélérer le rythme de croissance dans ce domaine.

1.8.3.3. Mécanismes de la mécanosynthèse:

Le technique mécanosynthèse est principalement utilisée pour trois types de traitement :

- ✓ l'alliage ;
- ✓ la formation de phases métastables ;

- ✓ l'activation de réactions chimiques ;

1) L'alliage :

Pour discuter du mécanisme du mécanosynthèse, il est pratique de diviser la charge de poudre en trois systèmes :

- a) **Système Ductile-Ductile** : lorsque les deux composants sont ductiles, selon Benjamin et Volin, un équilibre entre la déformation plastique, le soudage à froid et le plomb de rupture [39].
- b) **Système Ductile-Fragile** : Dans les systèmes Ductile-Fragile, la mécanosynthèse se traduit généralement par une dispersion fine et homogène de la phase fragile dans la matrice ductile. Le processus de ce système suit également les cinq étapes des systèmes Ductile-Ductile, la seule différence étant que le dispersoïde présent dans le constituant est censé être piégé le long de l'interface soudée à froid [40,41] et sa concentration le long des cordons de soudure diminue progressivement à mesure que les soudures augmentent en nombre et obtenir un chiffre aléatoire. (Figure 1.12).

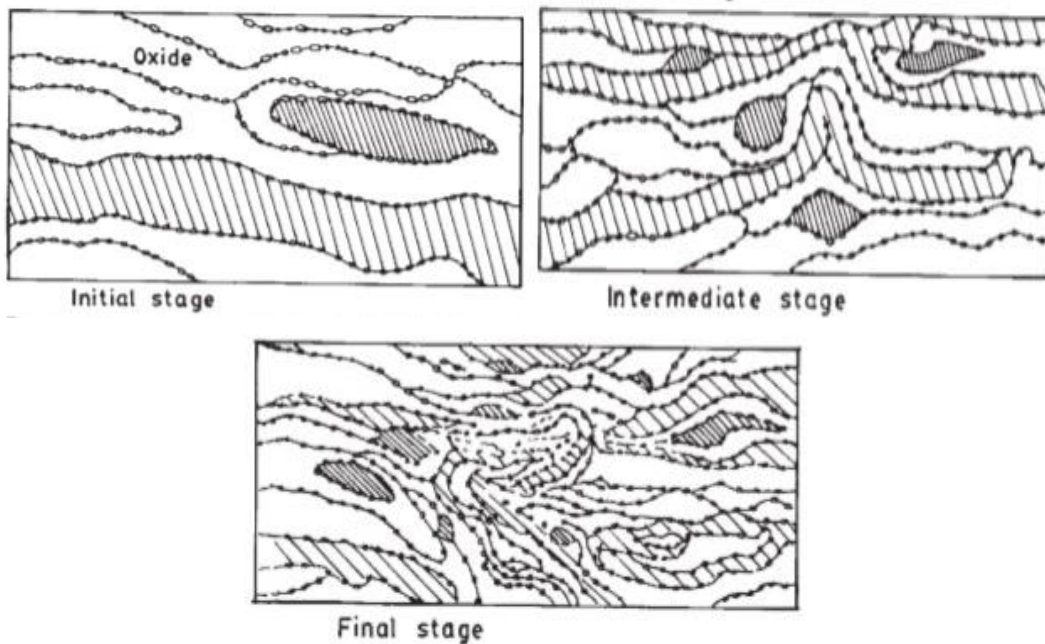


Figure (1.12) : Distribution des dispersoïdes pendant la mécanosynthèse. [42]

Lorsque le constituant fragile représente environ la moitié de la fraction volumique, la structure en couches caractéristique ne se développe pas, au lieu de cela les

constituants sont réduits en cristallites de taille nanométrique et sont uniformément répartis dans la poudre [42].

c) **Système Fragile-Fragile** : dans le cas des systèmes Fragile-Fragile, le mécanisme de broyage à haute énergie n'est pas encore bien compris. Une morphologie granulaire est observée dans le processus du mécanosynthèse [43]. Il y a une période initiale de traitement qui entraîne très peu de changement dans les paramètres du réseau change en finit par converger, indiquant la formation complète de l'alliage. La disparition de la morphologie de type granulaire et l'apparition de particules approximativement équiaxes, incorporées dans le constituant principal, avec une microstructure homogène se produisent au même moment de broyage ou l'alliage est terminé en fonction des résultats des paramètres du réseau.

2) **La formation de phases métastables** : La métastabilité est la propriété d'un état d'apparence stable mais qu'une perturbation peut faire aller rapidement vers un état encore plus stable [44].

a) **Amorphisation** : depuis les découvertes par C.C.Koch et al (1983) de l'alliage élémentaire $Nb_{40}Ni_{60}$ par la mécanosynthèse [45] et plus tard l'amorphisation intermétallique par MG 1986 [46], des travaux approfondis ont été consacrés à l'étude de la formation de phases amorphes par mécanosynthèse dans un passé récent (autres méthodes pour le solide l'amorphisation d'état est la dissolution de l'hydrogène une phase cristalline, l'inter diffusion de deux métaux cristallins accompagnée d'une grande chaleur négative de mélange et l'irradiation). Dans le cas de la mécanosynthèse, le développement structurel a lieu en raison du transfert de matériaux, mais dans le cas de la MG d'éléments ou intermétalliques, aucun transfert de matériaux n'accompagne les changements structurels lors du broyage à boulets.

b) **Nanocristallisation** : La cristallisation est le processus (naturel ou artificiel) par lequel un solide se forme, où les atomes ou les molécules sont hautement organisés en une structure connue sous le nom de cristal. Certaines des façons dont les cristaux se forment précipitent à partir d'une solution, gèlent ou, plus rarement, se déposent directement à partir d'un gaz. Les attributs du cristal résultant dépendent largement de

facteurs tels que la température, la pression atmosphérique et, dans le cas des cristaux liquides, le temps d'évaporation du fluide.

c) **Extension de solubilité solide (SSE)** : la réalisation de la phase métastable SSE peut être comprise à la lumière des discussions concernant la figure 1.13 :

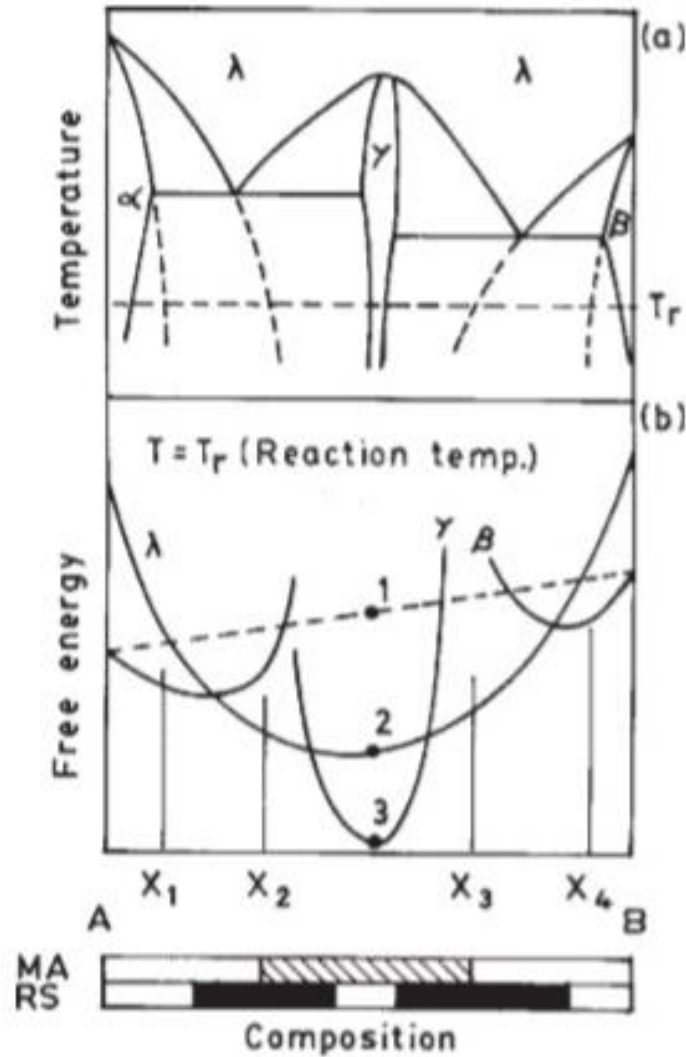


Figure (1.13) : diagramme de phase schématique :

- a) pour un système binaire, AB, avec une chaleur de mélange négative à l'état liquide et un diagramme d'énergie libre correspondant
- b) A la température T_r , les barres en bas de plages d'homogénéité de la phase amorphe pour un alliage préparé par mécanosynthèse. [15]

d) L'activation de réactions chimiques :

La plupart des réactions impliquent la formation d'une ou plusieurs phases de produit entre les réactifs, et le volume de réaction est continuellement diminué à mesure que les réactifs se séparent spatialement. Les vitesses de réaction sont donc influencées par les zones de contact initiales et donc la taille des particules et par la diffusion des espèces réactives à travers les phases du produit. Les facteurs qui influencent les taux de diffusion, y compris les structures et densités des défauts, les températures locales et la morphologie du produit, ont un effet important sur la cinétique de réaction.

La mécanosynthèse augmente considérablement les taux de réaction à l'état solide en maintenant dynamiquement des zones d'interface de réaction élevées [47] et en fournissant simultanément les conditions d'une diffusion rapide [48].

Chapitre 2

TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS

2. TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, On a fait une étude sur les éléments constituant le mélange de poudre utilisé pour la production de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$. Par la suite nous avons entamé une étude sur les techniques d'élaboration et caractérisation utilisées. Pour l'élaboration des échantillons nous avons réalisé des mélanges de Fe, Ni et C par la technique de La mécanosynthèse à des différents temps de broyage. L'étude structurale de la poudre obtenue durant le broyage a été caractérisée par le diffractomètre de la diffraction à rayons X. La morphologie, la forme et la taille des particules a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Une étude sur le comportement magnétique au cours du broyage a été déterminée en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

2.2. Généralités sur le fer, le nickel et le carbone :

Le fer fait partie du groupe des éléments à l'origine des métaux de transition, il montre des analogies caractéristiques avec le cobalt et le nickel. Le nickel est un corps simple, métal dense blanc argenté, plus dur et plus tenace que le fer. Le carbone est un élément chimique, corps simple, métalloïde qui se trouve dans tous les corps vivants. Les principales caractéristiques de ces trois éléments sont représentées dans le tableau (2.1) au-dessous:

Tableau (2.1): les caractéristiques physiques du fer et du nickel et du carbone [49].

Élément	Ni	Fe	C
Numéro atomique	28	26	6
Masse atomique (g/mol)	58,1	55,845	12
Structure électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	[He] 2s ² 2p ²
Masse volumique (g/cm ³)	8,9	7,874	1,8 à 2,1
Structure cristallographique	Cubique à face centrée	α (CC), γ (CFC),	Diamant : cubique Graphite : hexagonal
Rayon α (Å)	1,24	1,27	0,07

Température de fusion (°C)	1453	1535	3827
Dilatation à 20°C 10 ⁻⁶	13	12	1
Résistivité à 20°C 10 ⁻⁸ Ω.m	7,8	10	5 à 8
Etat magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique	diamagnétique
Couleur	blanc argenté	blanc argenté	noir

2.2.1. Structure Cristallographiques:

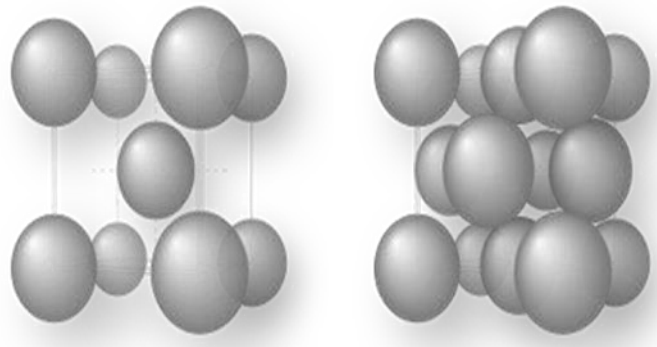
Les paramètres structuraux de fer, Nickel et carbone sont présentés sur le tableau (2.2) :

Tableau (2.2): Les éléments purs de Fe, de Ni, de C et leurs propriétés. [50]

	Fe	Ni	C
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[He] 2s ² 2p ²
Nombre atomique	26	28	12
Rayon atomique (Å°)	1.27	1.25	0.7
Paramètre cristallin de la structure	α, β, δ-cc (A2) γ-cfc (A2)	γ-cfc (A1)	cfc
Paramètre de maille (Å°) pour la phase γ-cfc	3.6468 (à 900 °C)	3.5243 (à 20 °C)	2.85
Point de fusion (°C, K)	1535.1808	1453.1726	3820
État magnétique	Ferromagnétique (α-Fe) ; Antiferromagnétique (γ-Fe)	Ferromagnétique	diamagnétique
Température du Curie (°C, K)	(cc α-Fe) 770.1043	350.623	/
Température de Néel (°C, K)	(cfc γ-Fe) -203.70		/

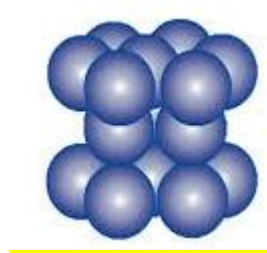
Moment atomique μ_B /atome	2.2	0.6	/
-----------------------------------	-----	-----	---

La figure (2.1) présente la structure cubique centrée de fer et la structure cubique à face centrée de Nickel



CC : Cubique centré

CFC : Cubique à faces centrées



Hyxagonal

Figure (2. 1): La maille élémentaire de la structure cubique centrée (CC) ,la structure cubique à face centrée(CFC) et hyxagonal [50].

2-3. Les Alliages Fer-Nickel

Les alliages binaires de métaux de transition $Fe_{1-x}Ni_x$, sont largement utilisés dans l'industrie et la technologie .L'étude de leurs propriétés est importante car elle nous permet de comprendre et de prévoir leurs comportant de base dans différentes circonstances [51].

2.3.1. Diagramme de phase:

La figure (2.2) illustre le diagramme de phases de système FeNi ; ce diagramme montre les différentes phases suivantes, La phase α (cc), La phase γ (cfc), γ_1 la phase paramagnétique de %Ni faible, γ' la phase ordonnée FeNi_3 et γ'' FeNi ordonne.

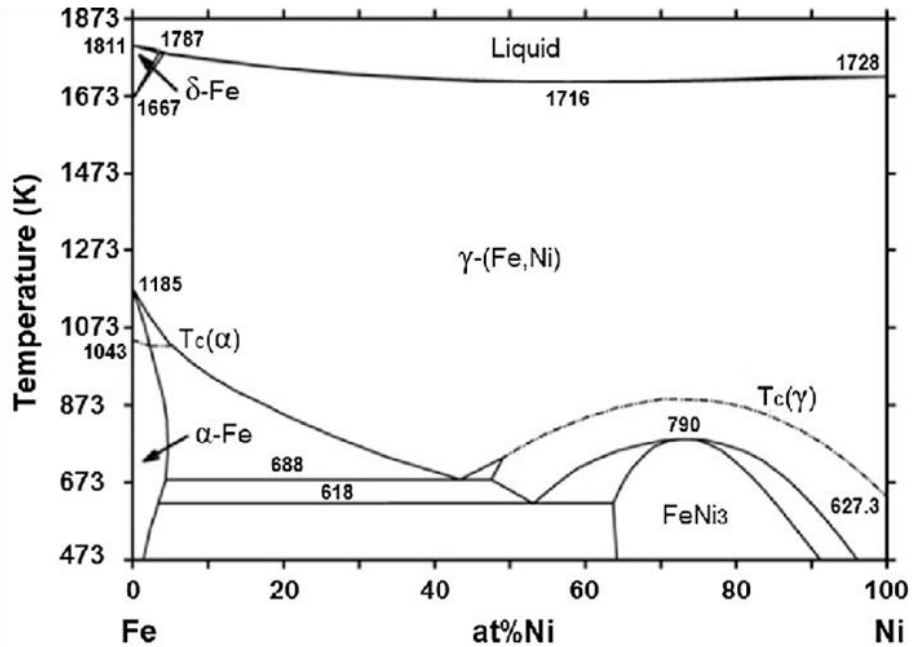


Figure (2.2):Diagrammes de phase de système Fe-Ni [52].

2.4. Propriétés physiques des alliages FeNi:

2.4.1. Température de Curie:

La figure (2.3) montre la variation de la température de Curie pour les compositions riches en fer descente avec l'augmentation de la quantité de nickel.

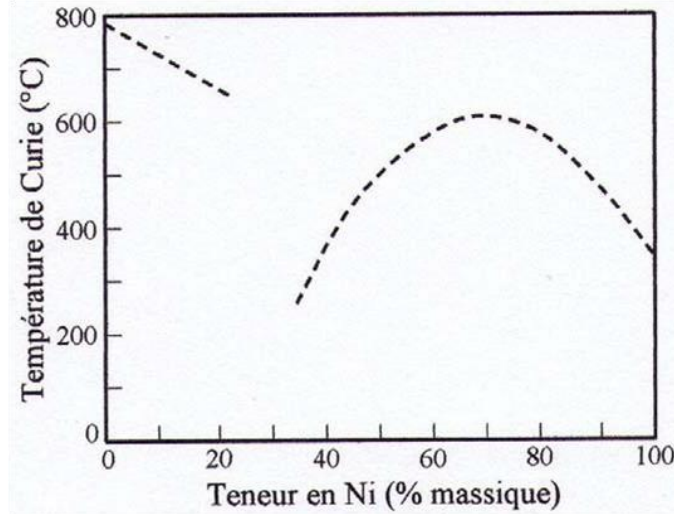


Figure (2.3):Variation de température de Curie en fonction de la quantité de Nickel [53].

2.4.2. Paramètre de maille:

La figure (2.4) montre L'évolution des paramètres de maille de la phase CFC et la phase CC des particules ultrafines des alliages Fe-Ni, on obtenus cette évolution par la méthode de réaction de plasma d'hydrogène en fonction de la teneur en fer.

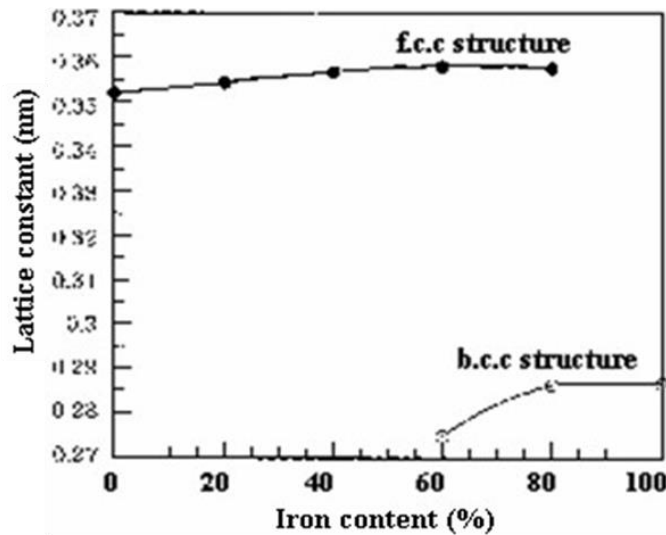


Figure (2.4):Les paramètres de maille de la phase CFC et la phase CC en fonction de la teneur en fer [54-55].

2.4.3. Résistivité: On remarque dans la figure (2.5), La résistivité électrique des alliages Fe-Ni augmente avec la température et avec la quantité des impuretés présentes dans l'alliage. La résistivité maximale est atteinte pour 36 % Ni, dans la région Invar.

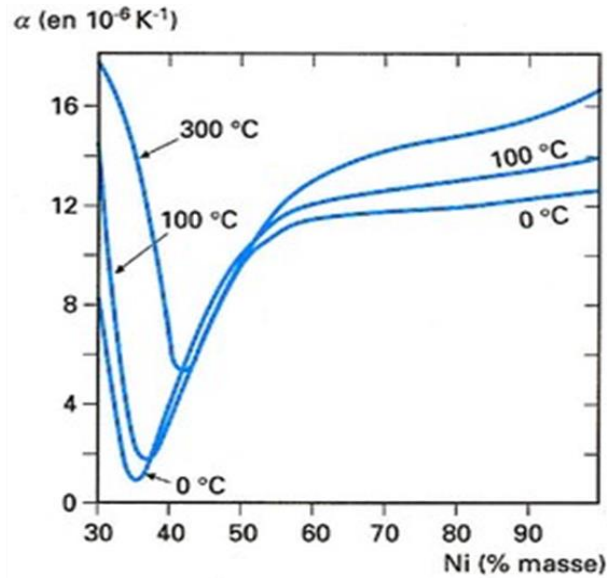


Figure (2.5) : Résistivité électrique des alliages Fe–Ni à diverses températures [56-57]

2.5. Application industrielles des alliages Fe-Ni:

Le tableau (2.3) résume quelques applications de l’alliage Fe-Ni.

Tableau (2.3):Application industrielle de l’alliage Fe-Ni [58].

Domaine	Type du FeNi, application, apport	Principales propriétés d’usage
Horlogerie	Le stator du moteur pas à pas est réalisé en alliage à 80 % de nickel	Excellente découabilité, faible champ coercitif, induction à saturation élevée
Blindage électromagnétique	Mumétal et Supra50 pour le blindage sous forme de composants. Des tôles sandwich associant des alliages FeNi.	Haute perméabilité magnétique
Domaine de l’automobile	Alliage Fe–50%Ni pour capteurs de couple pour une mesure précise du positionnement des roues	Induction à saturation élevée.
	Alliages réfractaires pour les joints de culasses	tenue à l’oxydation et également aux hautes températures.
	Alliages Maraging (aciers spéciaux FeNiMbCo) pour courroie de transmission variable.	Limites élastiques jusqu’à 2000 MPa avec des tenues à la «fatigue» très importantes
	Fe–36%Ni (Invar) pour injection automobile.	Dilatation

2.6. Travaux de recherche sur Fe-Ni et FeNiC:

Dao Cao et all. [59] ont utilisé des méthodes électrochimiques pour caractériser la performance des films d'oxyde sur les alliages Fe-Ni dans le sel $KFeAlF_3eAl_2O_3$ fondu à 700°C . Des films d'oxyde ont été préparés par oxydation de l'alliage de Fe-Ni dans l'air chaud. La formation de $NiFe_2O_4$ a considérablement amélioré la résistance de transfert des ions dans l'oxyde.

L'étude des propriétés magnétiques de l'alliage Fe-Ni par Chengrui Fu et all. [60] ont trouvé que le moment magnétique atomique est fortement corrélé avec l'environnement local. Et cela due à la richesse de ce dernier en Fe qui engendre un moment magnétique atomique plus petit de Fe. Mais le volume atomique de Ni n'est pas affecté par le moment magnétique de l'atome de Ni. Cette étude est précieuse pour mieux comprendre la relation entre les environnements locaux et le coefficient de dilatation thermique anormal dans l'alliage Invar.

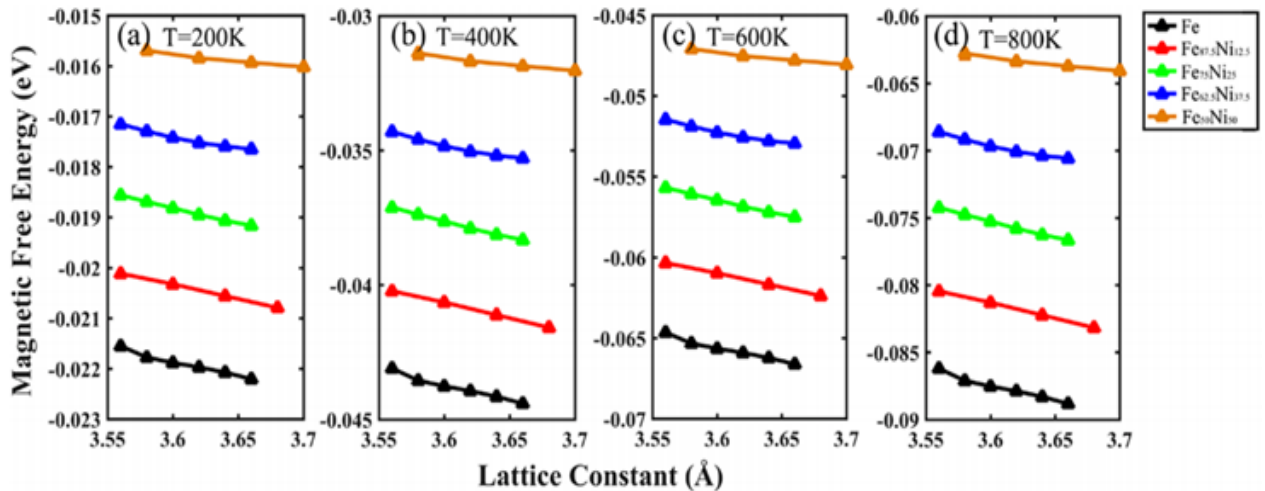


Figure (2.6): Variation de l'énergie magnétique libre par rapport à la constante du réseau à 200 K (a), 400 K (b), 600 K (c) et 800 K (d) en état FM. [60]

J.J. Suñol et all. [61] ont utilisé la technique de mécanosynthèse sur des rubans fondus-filés, et ils ont obtenu des alliages Fe-Ni à l'état amorphe. La phase amorphe montre quelques changements dans les paramètres magnétiques hyperfins comme l'augmentation du champ magnétique hyperfin moyen.

A. Djekoun et all. [62] ont utilisé la mécanosynthèse pour élaborer des alliages de FeNi à partir du de poudre de Fe et de Ni. À la température ambiante une coexistence de phases Fe-Ni avec une composition différente a été trouvé par le spectre Mössbauer, une phase magnétique correspondant à une phase Fe-Ni désordonnée et une phase paramagnétique attribuée à une solution solide Fe-Ni en raison du Fe-Ni (pauvre en Ni ~30%).

W.R Michael et all [63] ont fabriqué l'alliage Fe₈₀ Ni₂₀ par mécanosynthèse, ils ont trouvé qu'après 960 min la taille de cristallite est environ 11nm .les paramètres magnétiques montrent que la réduction de la taille et le soudage à froid des particules entraînent une augmentation de la rémanence et une diminution du coercivité ainsi qu'une augmentation des interactions magnétostatique.

S.D. Kaloshkina et all. [64] ont été préparés par la technique de mécanosynthèse (MA) pour synthétiser les alliages Fe–Ni. Les résultats obtenus sont montré un élargissement significatif des plages de concentration de la solution solide monophasée par rapport aux alliages obtenus par des méthodes conventionnelles. Le recuit subséquent des échantillons a montré un élargissement de la plage de concentration monophasée de FCC vers le basa 22 % de Ni. Ils ont constaté que la température de transition austénite-martensite diminue considérablement pour les poudres Fe-Ni mécaniquement alliées.

Daitao Kuanga et all.[65] ont été fabriqués des alliages FeNi-C à l'aide d'une méthode de dépôt chimique de vapeur métal-organique. Leurs travail offre une approche facile pour obtenir des nanoparticules de noyau FeNi-C ultra petits en grande quantité. La méthode devrait convenir aux autres types de NP métal-coque en carbone pour les applications potentielles dans les fluides magnétiques, catalyse, biotechnologie/biomédecine, imagerie par résonance magnétique, stockage de données et micro-ondes.

Yangang Wang et all. [66] ont démontré que les nanocomposites magnétiques FeNi/carbone graphitique avec différents rapports molaires Fe/Ni synthétisés par moulage. Les matériaux magnétiques de type FeNi/GCN obtenus possédaient des méso-structures uniformes avec une grande surface spécifique et un volume de pores relativement important,

qu'a un effet sur la diffusion des molécules organiques, le transfert dans les absorbants et ainsi entraîner l'amélioration des propriétés d'adsorption et de séparation.

L. Thuin et all. [67] ont utilisé un modèle de micro ségrégation de l'interaction entre plusieurs phases solides pendant la transformation péritectique, qui n'est pas possible avec les autres méthodes de calcul classiques. Le modèle utilisé pour les alliages Fe–Ni–C montre que la régression de la ferrite pendant la transformation péritectique est très important car les différents comportements des solutés C et Ni à l'interface affectent l'évolution de la composition des solutés dans le liquide pendant la solidification.

2.7. Technique d'élaboration

2.7.1. Condition d'élaboration

Un broyeur planétaire PM 400 (figure 2.7) au niveau de laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux de Mécanique de Blida a été utilisé pour l'élaboration des poudres nanostructurés à base de fer, nickel et carbone. Le broyeur utilisé contient deux jarres en WC (figure 2.8). La vitesse de broyage a été fixé à 380 tr/min réalisée pour un cycle de 15 min de marche, suivi de 15 min de repos afin d'éviter une élévation trop importante de la température à l'intérieur de jarres.



Figure (2.7): Broyeur planétaire PM 400.

L'alliage $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ a été élaboré à partir des éléments purs de Fe, Ni et C. la masse de chaque échantillon est 20 g, ces échantillons sont placés dans la jarre qui contient 28 billes en carbure de tungstène, de diamètre de 5 mm. Le rapport RBP = (Masse des Billes) / (Masse des Matériaux) utilisé dans ce travail est 1:10.



Figure (2.8): Différentes jarres et billes.

2.8. Techniques de caractérisation :

Pour suivre l'évolution de la morphologie des échantillons obtenus après broyage, nous avons caractérisé ces échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB), le changement structural est analysé par diffraction des rayons X (DRX), le comportement magnétique a été déterminé à l'aide d'une magnéto-métrie à échantillons vibrants (VSM).

2.8.1. Microscopie électronique à balayage :

La caractérisation par microscope électronique à balayage MEB (figures 2.9 et 2.10) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la morphologie d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des particules élémentaires ou agglomérats avec différents grossissements.

Cette technique est basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un d'électrons. On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

✓ **Les électrons rétrodiffusés** : ils sont issus de l'interaction élastique des électrons

incidents avec l'échantillon et possèdent des énergies comparables à ses électrons primaires. Un élément lourd donnera donc un signal intense (clair), un élément léger un signal faible (sombre). Ces électrons possèdent une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm.

- ✓ **Électrons secondaires** : Ils sont issus de l'interaction inélastique des électrons incidents avec les électrons de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles à la topographie de la surface et proviennent de la surface de l'échantillon (0.5 à quelques nm).
- ✓ **Les rayons X et les électrons Auger**: lors d'une collision des électrons primaires avec des atomes du solide, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes: en émettant un photon X ou en émettant un électron Auger (effet Auger). En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

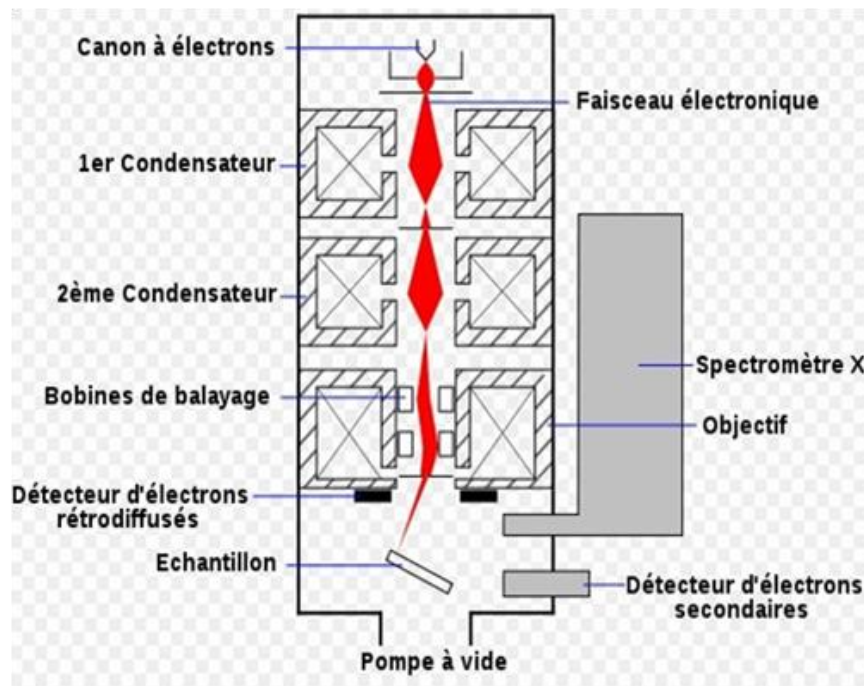


Figure (2.9) : Schéma représentatif d'un MEB équipé d'un détecteur EDS [68].

a) Appareillage

La figure (2.10) montre une photo de microscope électronique à balayage (Gemini SEM 300) avec tension d'accélération de 30 kV équipé d'un spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDS).



Figure (2.10) : l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS

La Figure (2.11) illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

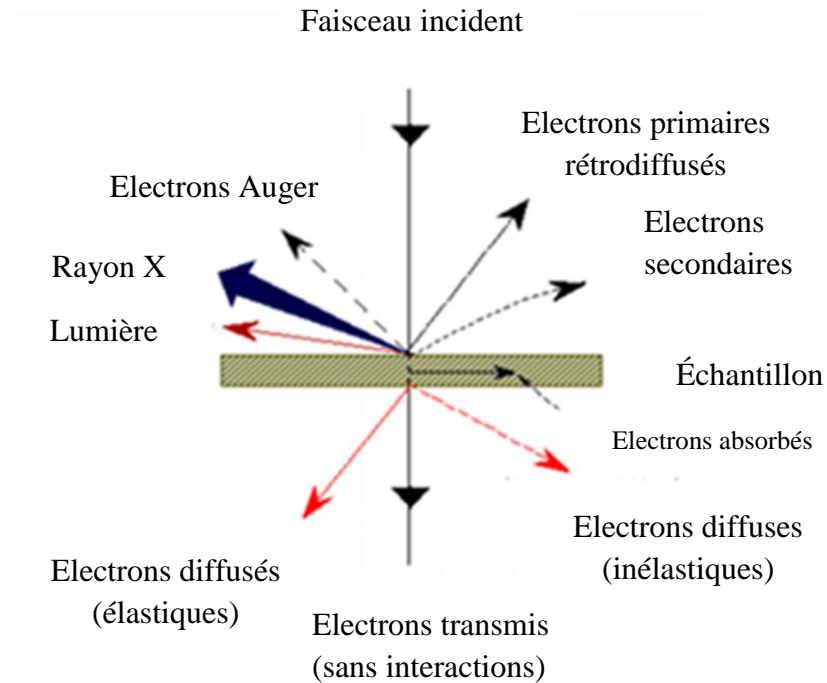


Figure (2.11): Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon [69].

2.8.2. Diffraction des Rayons X:

La diffraction des rayons X est une technique permettant de caractériser des matériaux monocristallins et poly cristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. Cette technique consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ ; ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde (diffusion Thomson). Pour que l'intensité du rayonnement X réfléchi dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté, matérialisé par la figure. La figure 2.12 montre le schéma descriptif de principe de la loi de Bragg [70]. Dont cette loi s'exprime sous la forme suivante:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur);

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X ;

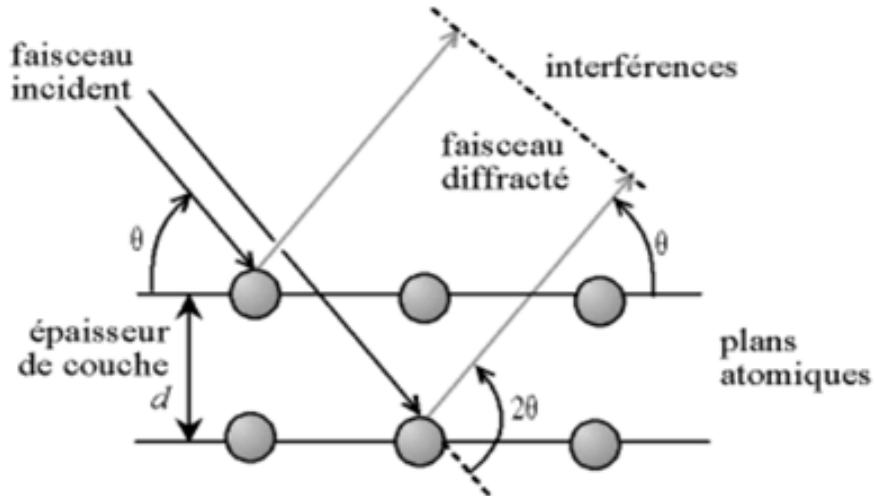


Figure (2.12): Schéma du principe de la loi de Bragg [71].

b) Appareillage

La figure (2.13) présente une photographie diffractomètre XPERT PRO. Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cobalt Co k ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$; 40 kV, 30 mA). L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre un angle de diffraction 2θ compris entre 10° et 110° , avec un temps d'acquisition de 15 s/pas et un pas de mesure de $0,02^\circ$. Les poudres ont été dispersées sur des porte-échantillons en aluminium.



Figure (2.13) : Photographie de l'appareil utilisé pour réaliser DRX.

2.8.3. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) :

Le principe de VSM est basé sur la mesure de la variation d'induction magnétique d'un solénoïde due à la présence de l'échantillon. Cela implique la mesure de la tension induite dans une bobine de détection par le changement du flux magnétique, lorsque l'on fait varier le champ magnétique extérieur ou la position de l'échantillon (figure 2.14).

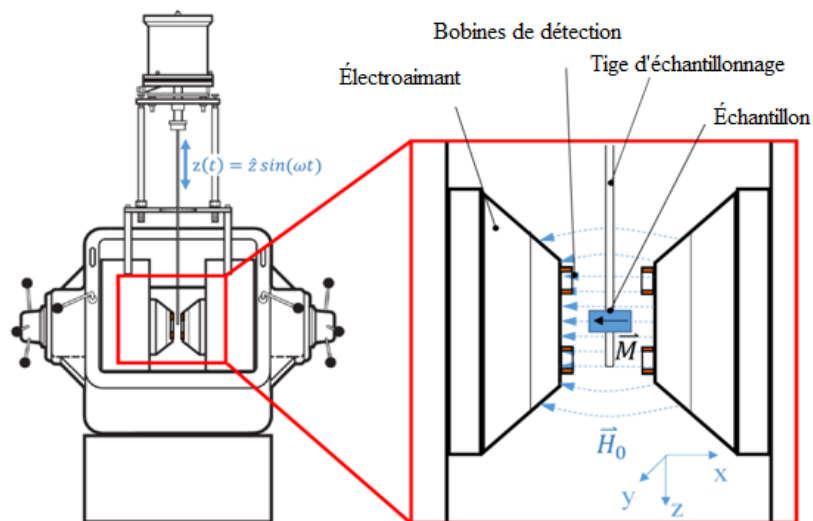


Figure (2.14): Représentation schématique de VSM. [72]

c) Appareillage :

La Figure (2.15) présente la photographie de magnétomètre d'échantillon vibrant (VSM). Le comportement magnétique des différents échantillons est étudié en traçant des cycles d'hystérésis qui caractérisent les variations de l'aimantation statique en fonction du champ magnétique appliqué, $M(H)$.



Figure (2.15) : photographies de magnétomètre d'échantillon vibrant (VSM)

a) Le cycle d'hystérésis:

La figure (2.16) illustre la courbe de cycle d'hystérésis qui représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. D'un point de vue pratique, on trace le cycle d'hystérésis pour remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation rémanente (M_R), l'aimantation à saturation et le champ coercitif (H_C).

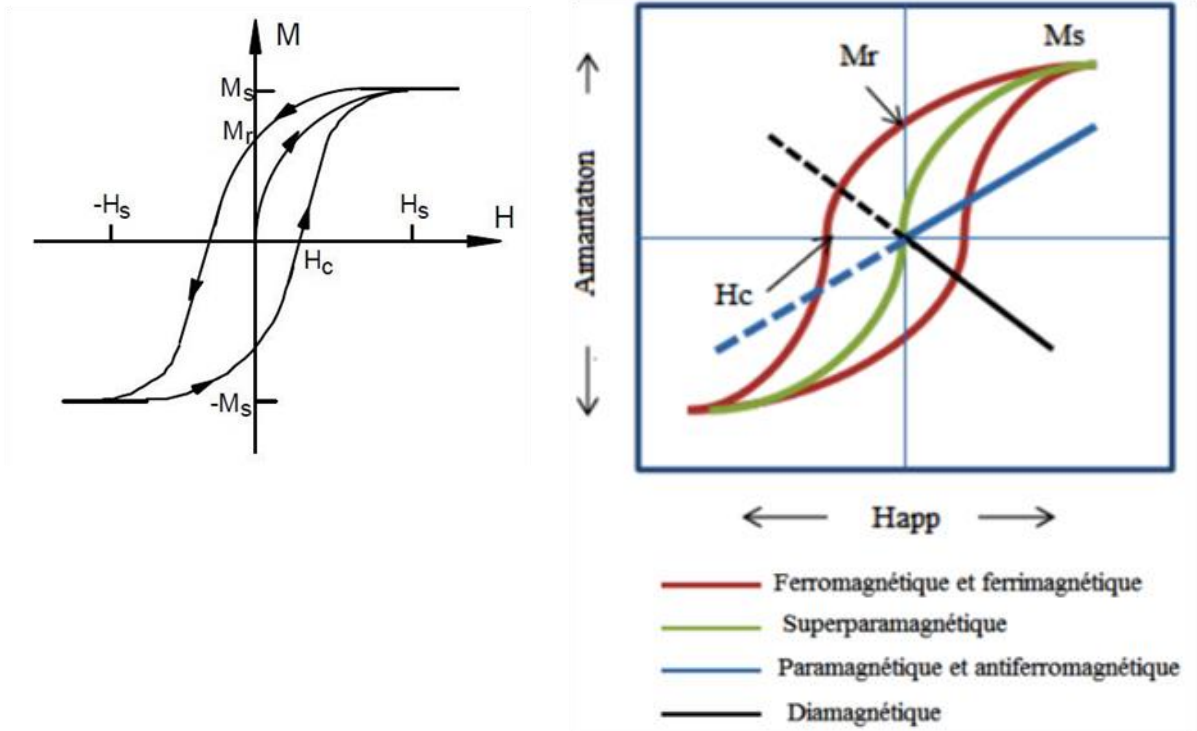


Figure (2.16): courbe de cycle d hystérésis [73]

M_s : aimantation de saturation pour $H > H_s$; $M_s(H) = \text{constant}$.

M_r : aimantation rémanente (ou résiduelle) lorsque le champ H est ramené à 0.

H_c : champ coercitif = intensité du champ magnétique H inversé, nécessaire pour annuler l'aimantation.

H_s : champ de saturation correspondant à M_s .

b) Classification des matériaux magnétiques:

Les propriétés magnétiques intrinsèques d'un matériau sont la température de Curie dans les corps ferromagnétiques, l'aimantation et l'anisotropie magnétique. La température d'ordre doit être supérieure à l'ambiante pour la plus part des applications, ce qui explique l'intérêt porté aux matériaux qui sont à base d'éléments de transition (Fe, Co, Ni et éventuellement Mn) [74]. Cependant, la recherche d'une forte aimantation à saturation tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou de Co. Une autre caractéristique importante des matériaux magnétiques est la coercivité. Celle-ci est de nature extrinsèque et est étroitement liée à la microstructure. Selon le domaine d'application, les matériaux magnétiques sont classés en trois grandes catégories: matériaux durs, matériaux pour l'enregistrement magnétique et matériaux magnétiquement doux [75-76].

➤ **Matériaux magnétiques durs :**

Les matériaux magnétiquement durs s'aimantent et se désaimantent difficilement. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont: une aimantation rémanente notable, une coercivité supérieure à 125Oe [77], une forte énergie d'anisotropie magnétocristalline et de magnétostriction [76] et une température de Curie élevée [74]. Ces matériaux sont utilisés pour la fabrication d'aimants permanents et se répartissent en trois familles : les céramiques en ferrites durs, les métalliques alnico et les intermétalliques à base de terres rares [78].

➤ **Matériaux magnétiques doux:**

Les matériaux magnétiquement doux s'aimantent et se désaimantent facilement. Ils sont caractérisés par une forte aimantation à saturation, une faible coercivité (inférieure à 12.5 Oe) [76], et une perméabilité importante. Le principal paramètre, souvent utilisé comme un facteur de mérite pour les matériaux magnétiques doux, est la perméabilité relative, qui n'est autre qu'une mesure de la façon dont le matériau répond facilement au champ magnétique [79].

Ces matériaux magnétiques sont utilisés dans des applications variées (blindage, disjoncteurs différentiels, transformateurs d'impulsion et HF, filtres, amplificateurs magnétiques) [80].

Dans la figure (2.17) on fait une comparaison entre le cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur et matériau magnétique doux :

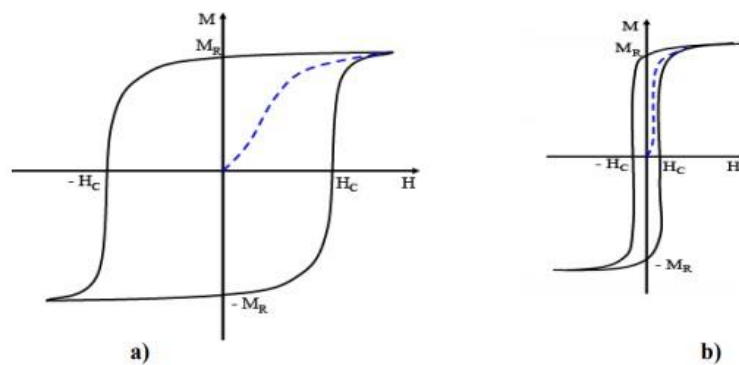


Figure (2.17) : Cycles d'hystérésis a) matériau magnétique dur b) matériau magnétique doux [81].

➤ **Matériaux Ferromagnétique:**

La figure (2.18) montre les principaux types de matériaux ferromagnétiques :

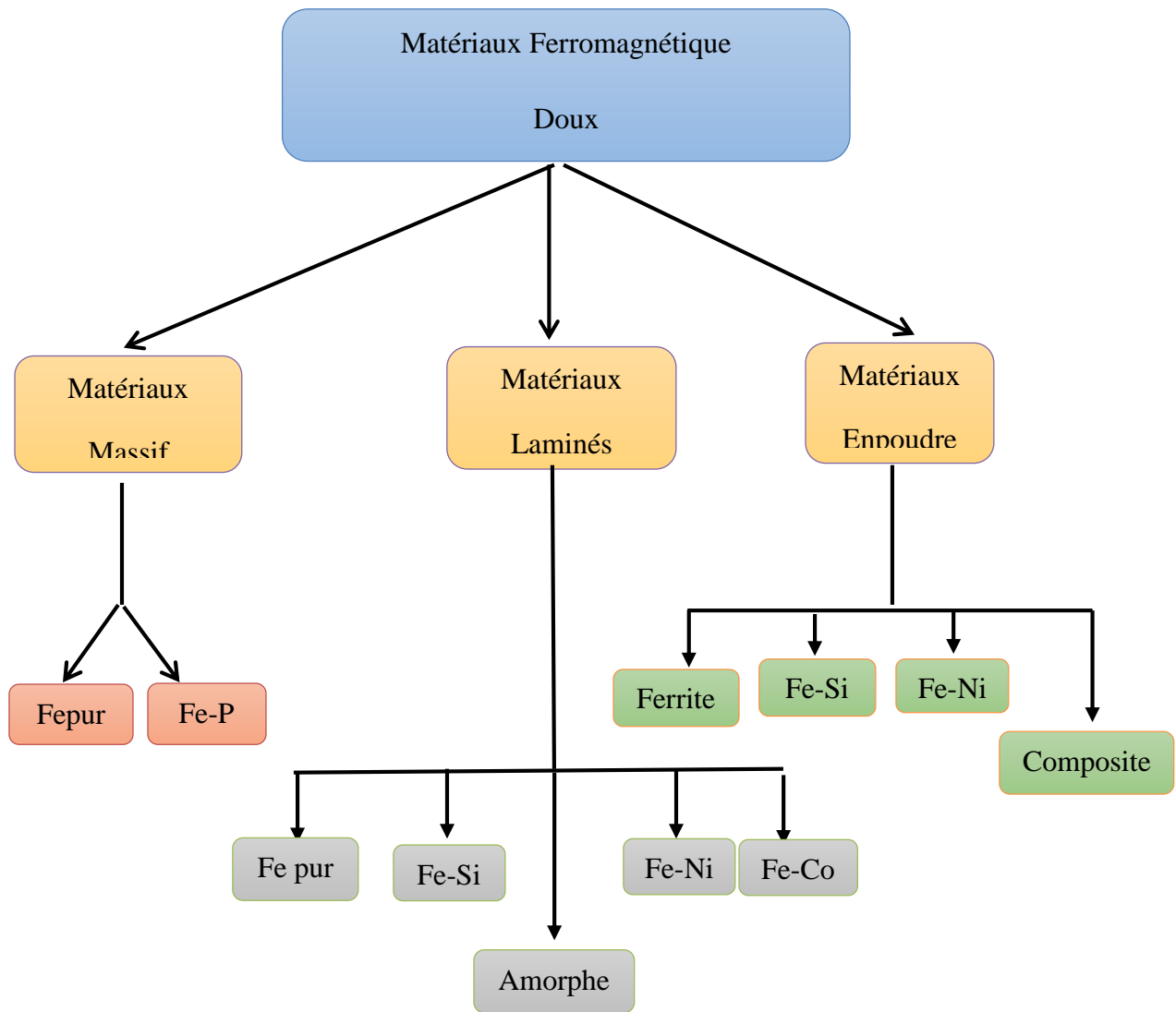


Figure (2.18): Classification des principaux types de matériaux ferromagnétique doux [82].

Chapitre 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Introduction:

Au cours de ces dernières décennies, plusieurs techniques de diffractions ont été développées de façon significative pour déterminer la structure et l'étude des propriétés microstructurales de matériaux cristallins de différentes symétries. On peut citer entre autres la diffraction de rayons X.

Dans ce chapitre, nous traitons les résultats obtenus à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) et le Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). La détermination de la caractérisation structurale, magnétique et la morphologie des poudres FeNi et FeNiC broyées.

3.2. Résultats et discussion :

3.2.1. Caractérisation structurale:

3.2.1.1. Caractérisation structurale du Fe₈₀Ni₂₀:

La figure (3.1) montre les diffractogrammes aux rayons X du la poudre Fe₈₀Ni₂₀ broyé durant le broyage jusqu'à 30h. L'apparition d'une structure cubique centrée de Fe et cubique a face centrée de Ni dans le spectre de la poudre non broyé. Cette méthode est utilisée pour la détermination, l'identification, et suivre l'évolution des phases cristallines durant le broyage, pour cela, nous avons analysé nos échantillons avec un diffractomètre du type XPERT PRO utilisant un rayonnement Co K α de longueur d'onde $\lambda=1,7889 \text{ \AA}$ dans la plage 2θ de 20° à 120° .

Les diffractogrammes présentés sur la figure (3.1) montrent l'évolution de la structure cristalline relative au composé Fe₈₀Ni₂₀, en fonction de la durée du broyage. Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre non broyée (marqué 0h dans la figure (3.1) indique la présence de tous les pics de diffraction correspondants au Ni (CFC) et au Fe (CC). A partir de 5h de broyage, nous avons remarqué que les pics de diffraction s'élargissent de façon progressive indiquant ainsi une diminution continue de la taille des grains et une introduction des contraintes internes. Cet élargissement dans les pics de diffraction est attribué au second ordre de contraintes internes, qui agit à un niveau macroscopique dans les cristallites [83,84].

Après 20h de broyage, nous avons remarqué que les pics du Fer sont déplacés légèrement et les pics du Nickel disparaissent complètement. Cette disparition de Ni est due à l'insertion des atomes de Ni dans la matrice de Fe, qui forme une nouvelle solution solide α FeNi de structure cubique centrée (cc) [85]. Ce décalage des pics de diffraction est dû au premier ordre de contrainte interne introduit au cours du broyage. Ces contraintes ont un effet sur les paramètres de maille et le décalage des pics de diffraction de rayon X [83].

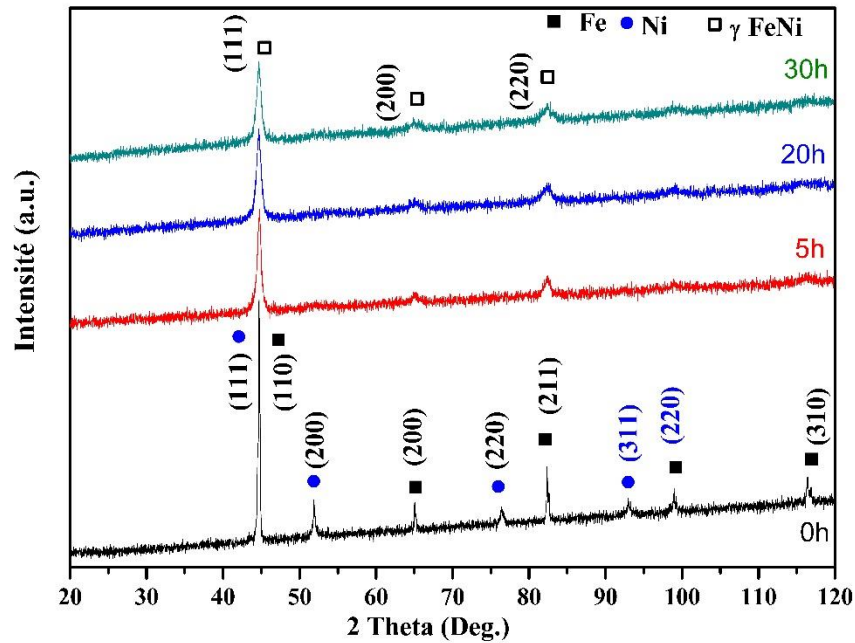


Figure (3.1) : Diffractogrammes aux rayons-X du Fe₈₀Ni₂₀ durant le broyage.

La formation de la solution solide Fe(Ni) dans le cas du composé Fe₈₀Ni₂₀ obtenu par mécanosynthèse a été déjà observée par plusieurs chercheurs utilisant différentes techniques. On peut citer, à titre d'exemple, P. Gorria et al. et R. Hamzaoui et al [86,87] qui ont montré que la solution Fe(Ni) du type cubique centré est formée après 24h de broyage. Par contre R. Koohkan et al. [88], qui ont découvert que la solution solide de FeNi est formée après 45h de broyage.

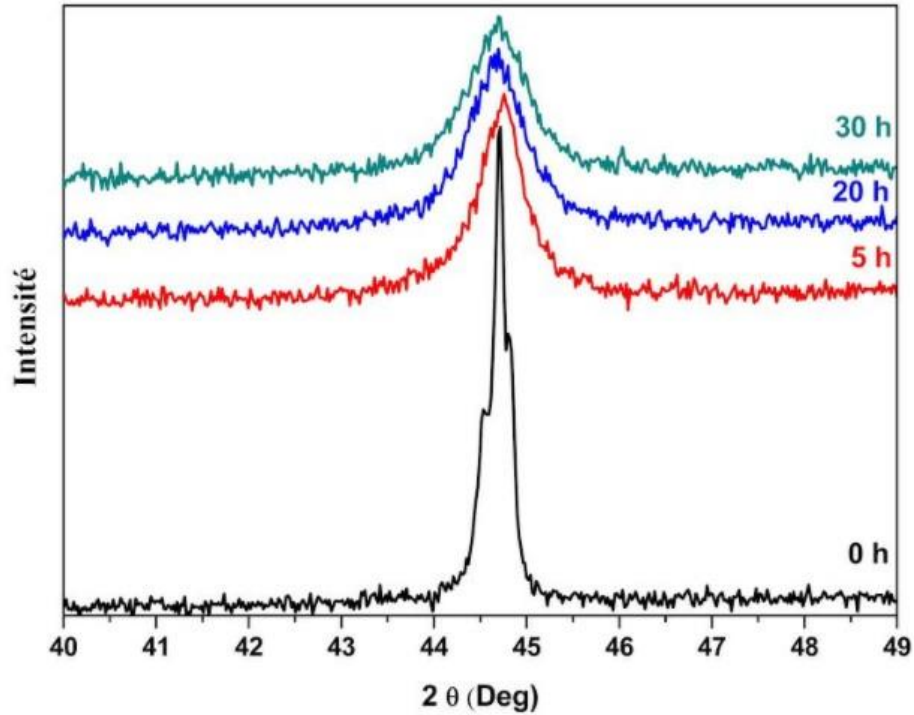


Figure (3.2) : DRX FeNi zoom

a) Évolution de la taille des grains et des micro-distorsions :

La taille moyenne des cristallites, D (nm), et le taux de microdéformation, $\varepsilon(\%)$, ont été déterminés à partir des spectres de diffraction de rayon X. Cette opération a été effectuée à l'aide du logiciel X'Pert high Score plus [89]. La largeur à mi-hauteur β des raies spectrales ont été déterminées pour chaque pic de diffraction. La taille moyenne des cristallites a été obtenue à l'aide de la relation de Scherrer en utilisant le logiciel High Score Plus et qui est donnée par l'équation suivante [90] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \mathbf{3.1}$$

K : constante de Scherrer dont la valeur est généralement proche de 1 ;

λ : longueur d'onde en nm de la raie $K\alpha_1$ du rayonnement X ;

θ : angle de diffraction ;

β : contribution de la Lorentzienne à la largeur à mi-hauteur ;

Le taux moyen de microdéformation a été déterminé par la relation suivante [90] :

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4 \tan \theta} \quad 3.2$$

B_G : contribution de la Gaussienne à la largeur à mi-hauteur.

La figure (3.4) présente la variation de la taille des cristallites et la microdéformation durant broyage.

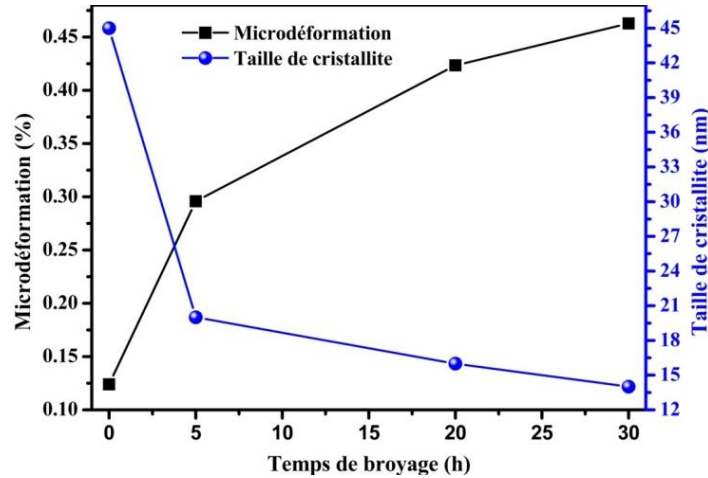


Figure (3.3) : Évolution de la taille des cristallites et microdéformation en fonction du temps de broyage pour la poudre $Fe_{80}Ni_{20}$ broyée.

On a remarqué que pendant 5h de broyage le taux de microdéformation augmente rapidement de 0.125% jusqu'à 0.295%, Par contre, après 5 h de broyage le taux de microdéformation atteint 0.462% après 30h de broyage, cette augmentation est due à la déformation plastique sévère engendré au cours de broyage.

En effet, la taille moyenne des cristallites diminue de 45nm (0h) jusqu'à 13 nm après 30h de broyage, cette diminution est due au phénomène de fracture qui est due aux collisions des billes avec la poudre durant le broyage mécanique.

b) Évolution de paramètre de maille :

La distance inter réticulaire donnée par logiciel, a été utilisée pour le calcul du paramètre de maille. Dans le cas d'un système cubique, la relation qui relie les deux grandeurs est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.3)$$

Où :

$d_{h,k,l}$: distance inter réticulaire ;

a : paramètre de maille ;

(h,k,l) : indices de Miller .

La figure (3.4) présente l'évolution du paramètre de maille de la poudre $Fe_{80}Ni_{20}$ broyée en fonction du temps de broyage. On remarque que la valeur du paramètre de maille passe par deux variations, une augmentation rapide de 0h jusqu'à 5h de broyage et une augmentation lente après 5h de broyage, cette augmentation rapide est due à la formation de la solution solide $FeNi$, après 5h de broyage, une variation légère du paramètre de maille qui est due à la petite différence entre les rayons atomiques du Fe et Ni et qui sont de 0.127 et 0.124 nm respectivement [91-92].

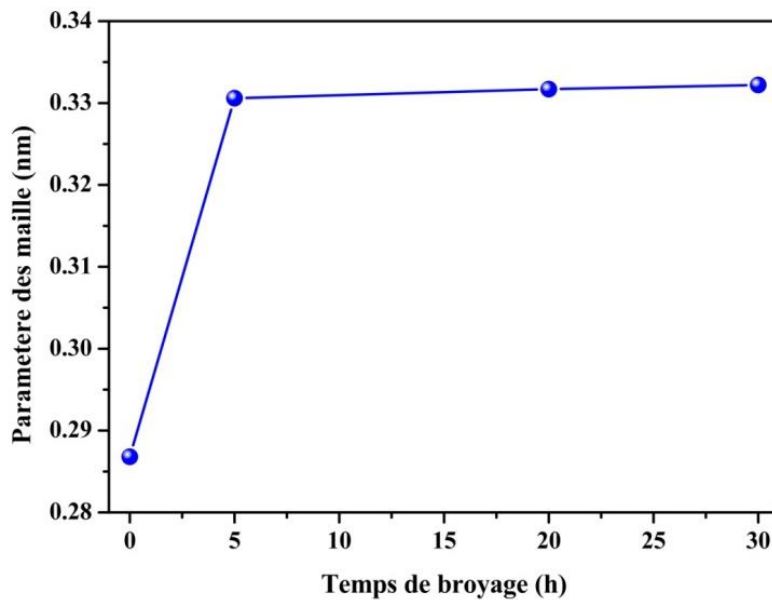


Figure (3.4) : Évolution du paramètre de maille de la poudre $Fe_{80}Ni_{20}$ broyée en fonction du temps de broyage.

3.2.1.2 Caractérisation structurale du $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20-x}\text{C}_x$:

La figure (3.5) présente le diffractogramme aux rayons X de la poudre $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20-x}\text{C}_x$ broyé jusqu'à 20 heures de broyage.

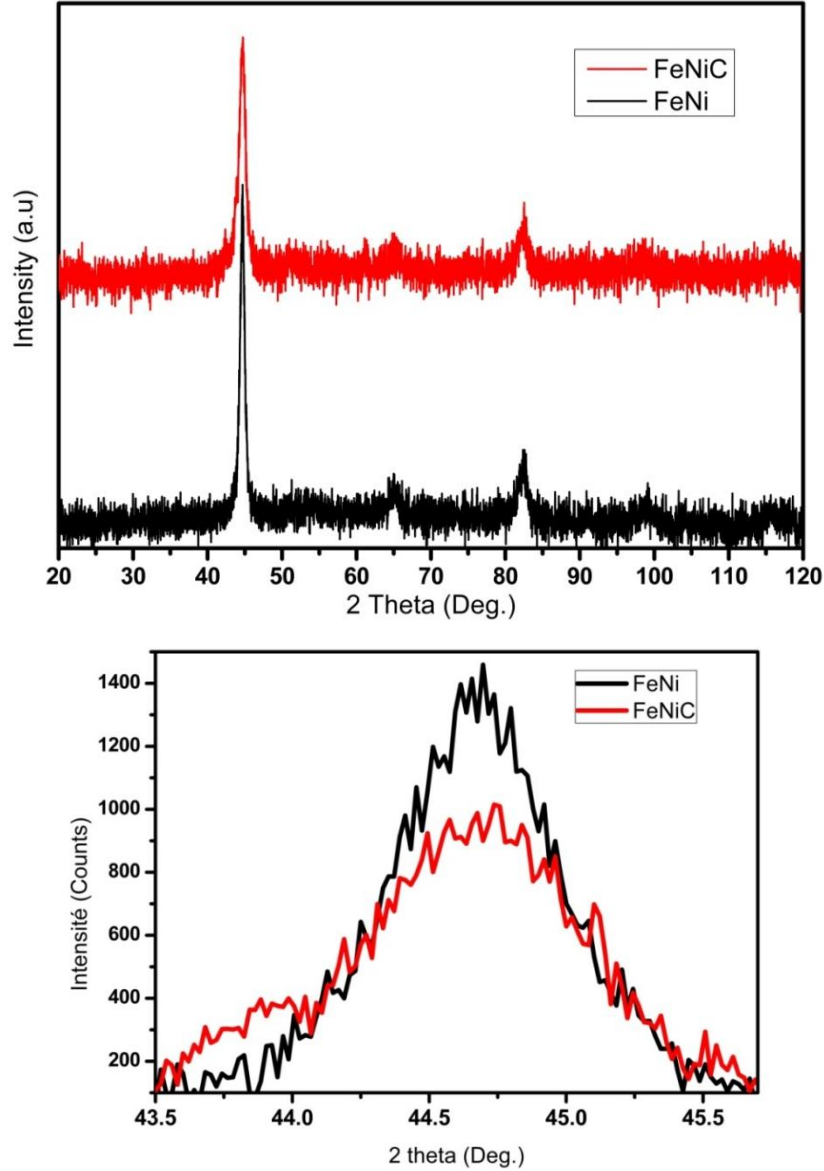


Figure (3.5):Diffractogrammes aux rayons-X du $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20-x}\text{C}_x$ durant le broyage.

La figure (3.5) montre une différence de l'intensité et l'élargissement entre le pic de FeNi (900 counts) et le FeNiC (1400 counts) à 44.7° , le pic de FeNiC est plus large que le pic de FeNi, cette différence est due que la taille de cristallite de FeNiC est moins que de celle de FeNi.

La figure (3.6) montre l'évolution de la taille des cristallites et microdéformation en fonction du temps de broyage pour la poudre $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20-x}\text{C}_x$ broyée jusqu'à 20h.

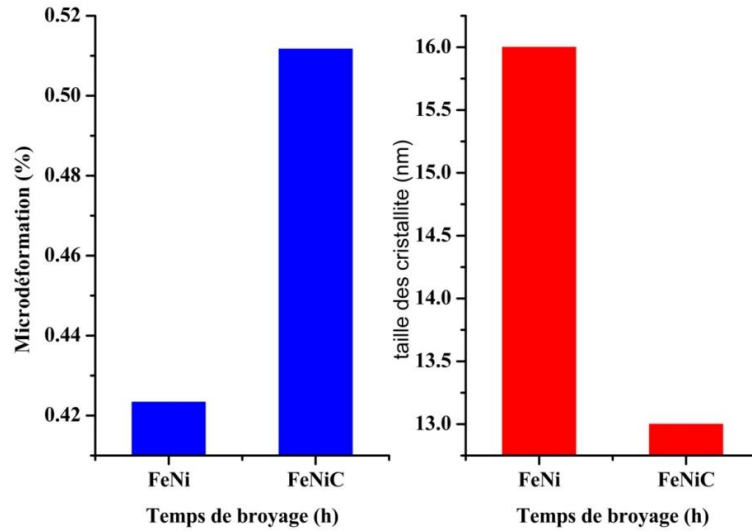


Figure (3.6): Évolution de la taille des cristallites et microdéformations de la poudre $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20-x}\text{C}_x$ broyée jusqu'à 20h

On remarque que lorsqu'on ajoute le carbone à la poudre broyée de fer nickel, la microdéformation augmente de 0.423% à 0.51%, et la taille des cristallites diminue de 16nm à 13nm. Cette variation est due à la diffusion du carbone à la maille de FeNi pour former FeNiC.

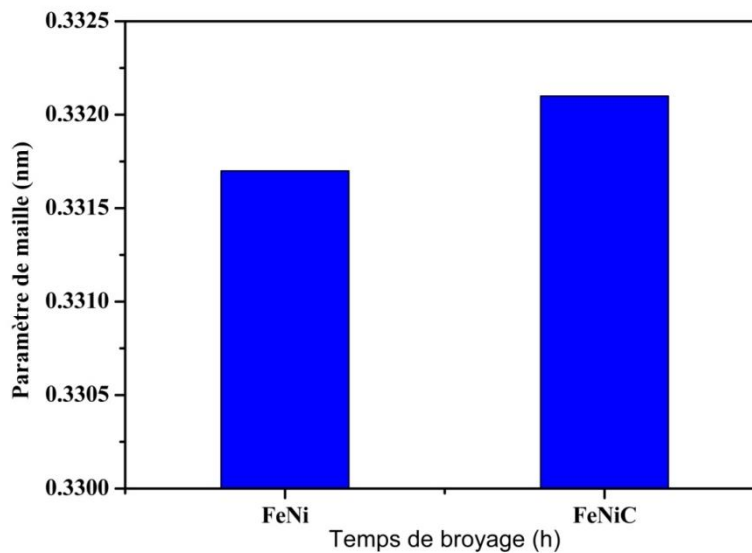


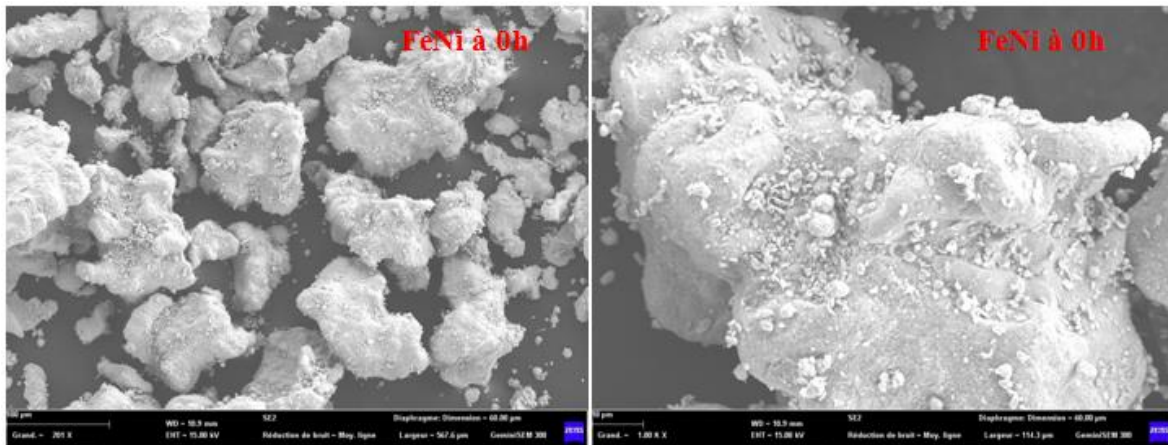
Figure (3.7): Évolution du paramètre de maille de $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20-x}\text{C}_x$ broyée jusqu'à 20h.

Pour la figure (3.7) on observe une augmentation de paramètre de maille qui est plus important pour le FeNiC comparant à celle du FeNi. Cette augmentation est liée aux variations dans les distances interatomiques dues aux contraintes internes, aux dislocations et autres formes de défauts et au grand désordre crée dans le réseau cristallin. Ainsi probablement causée à la diffusion du C dans le FeNi et aussi la distorsion du réseau cristallin sous l'effet des déformations plastiques importantes induites par le broyage mécanique à haute énergie.

3.2.2. Morphologie de la poudre :

3.2.2.1 Morphologie de la poudre Fe₈₀Ni₂₀ broyée :

La morphologie des échantillons de poudres Fe₈₀Ni₂₀ élaborés pour différents temps de broyage a été observée par microscopie électronique à balayage figure (3.9). Les micrographies obtenues nous renseignent sur les processus qui régissent le broyage, la forme des particules, leurs tailles et leurs homogénéisations. L'analyse chimique a été effectuée par EDS. Ces analyses nous ont permis de vérifier la pureté des échantillons broyés.



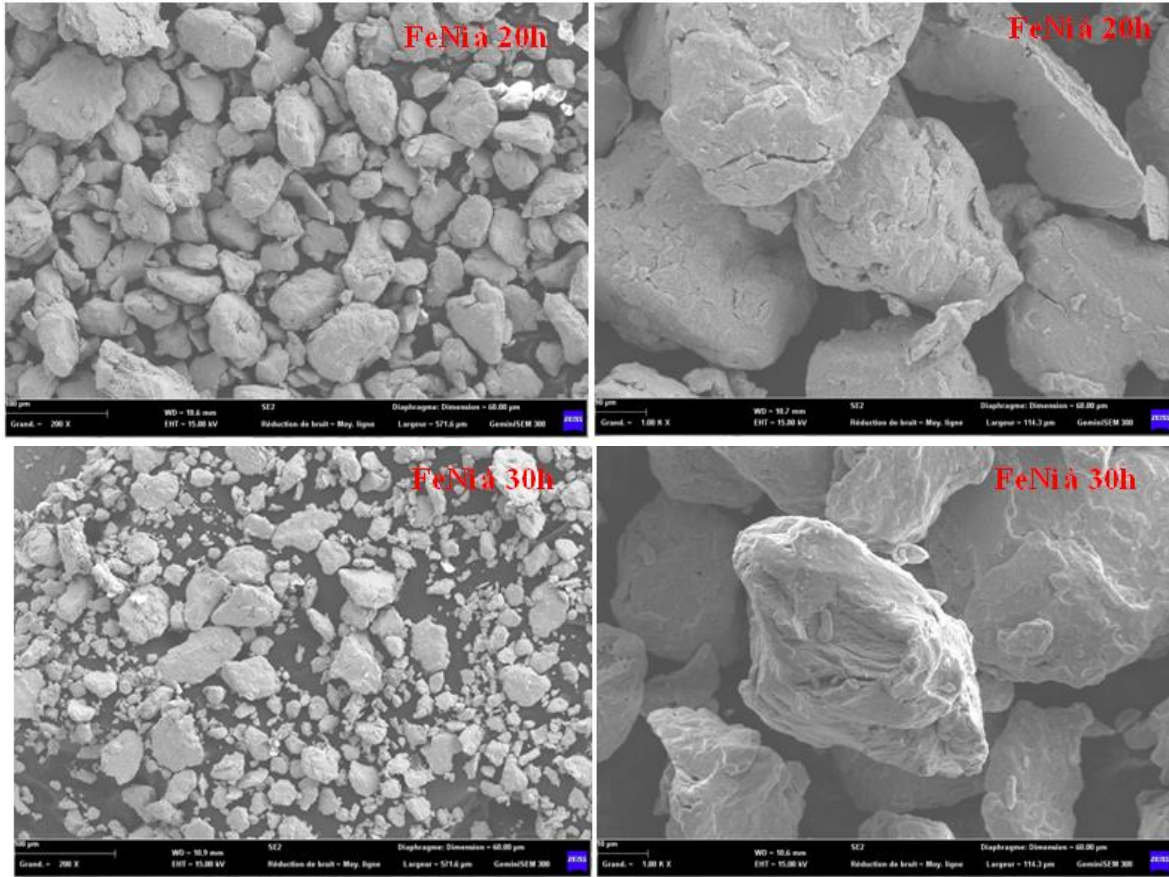


Figure (3.8) : Morphologie de la poudre $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ broyée à différent temps de broyage.

Pour le mélange non broyé (0h) (figure 3.8), on peut clairement voir les particules de grand de taille et de forme quelconque. Après 5 h de broyage, les phénomènes de fracture et soudage des particules sont très dominants et la taille des particules semble moins petite par rapport au stade initial (0h). Nous avons noté que la majorité des particules possèdent une forme plus ou moins arrondies avec une réduction considérable de leurs tailles, et le processus d'affinement de ces derniers, continu durant les 20 h.

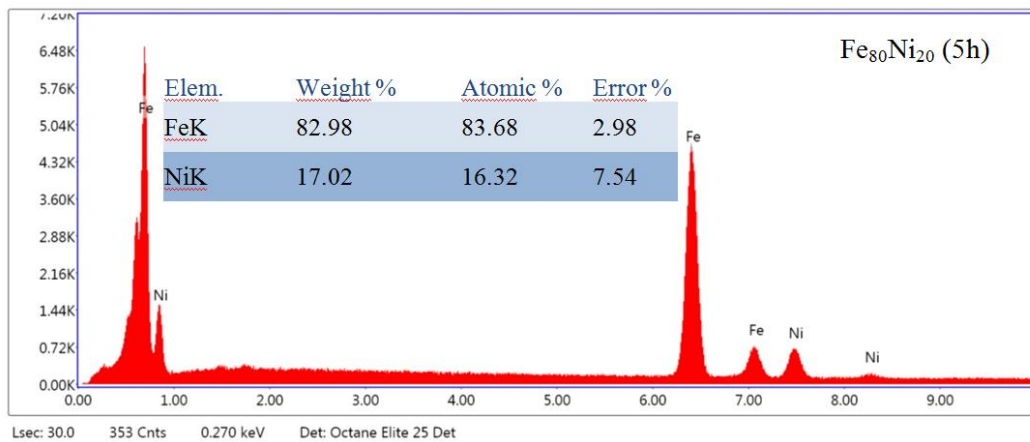
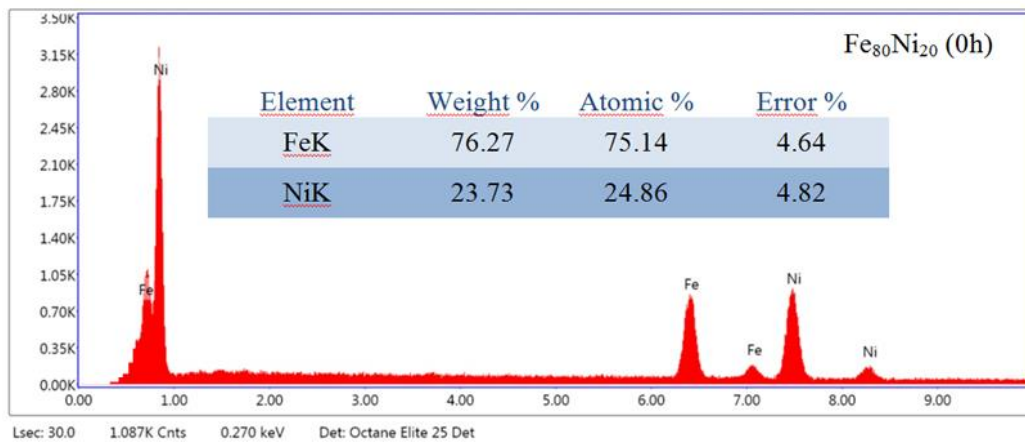
De plus, nous avons remarqué l'existence de deux types de particules : des particules de forme aplaties relativement grandes et des particules plus petites qui commencent à s'arrondir. Pour les particules aplaties, une structure lamellaire est visible. Cette structure est typique des matériaux ductiles ou fragiles préparés par mécanosynthèse [93].

Pour la plus longue durée de broyage (30h), la majorité des particules possèdent une forme arrondie. Cependant, on peut encore observer la présence de grosses particules

possédant une forme aplatie. Il semblerait ainsi que, pour les longues durées de broyage, le mode utilisé ainsi que les conditions de broyage favorisent l'existence des particules de forme ronde.

a) Analyse par EDS :

La figure (3.9) présente l'analyse par EDS pour les échantillons de FeNi broyé à différent temps de broyage. Les résultats de la quantification des spectres EDS montrent la présence de tous les éléments constituant le mélange initiale, on remarque aussi la présence de toutes les impuretés et le mélange reste contaminer de l'atmosphère ou des outils de broyage (jarre et billes) respectivement.



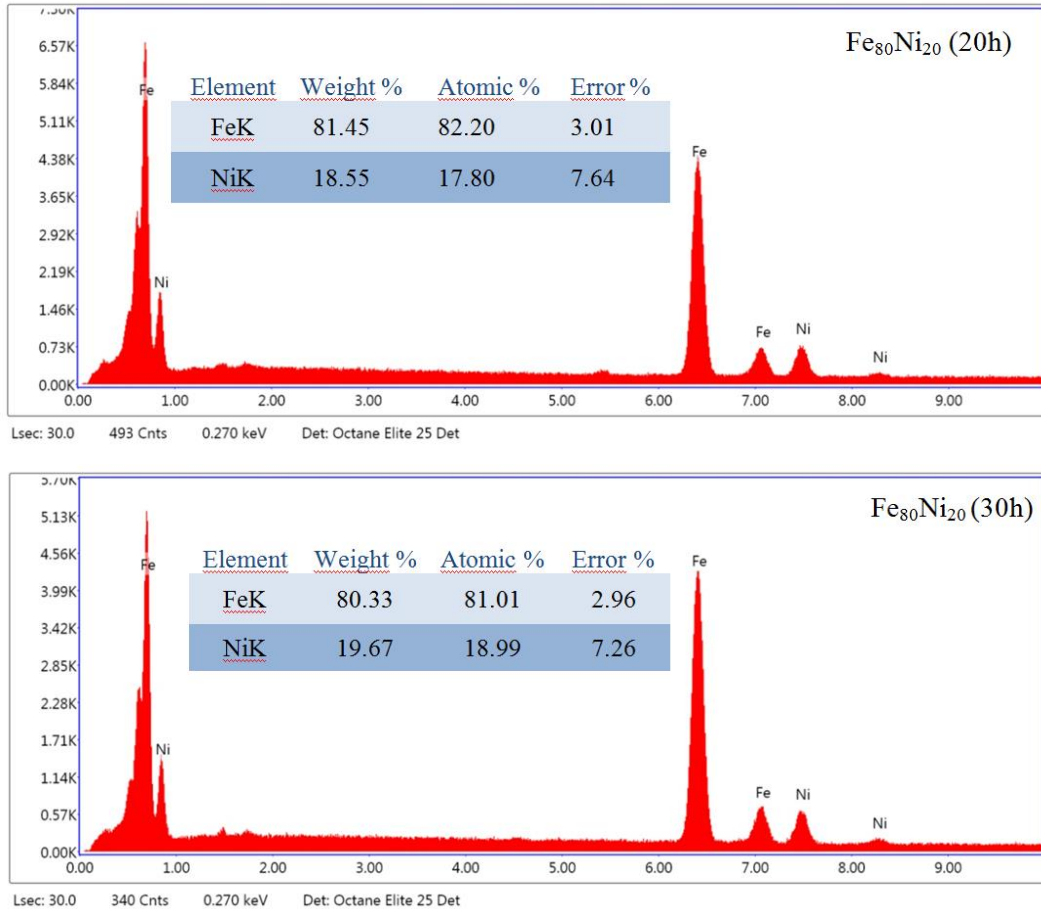


Figure (3.9) : Analyse quantitative du Fe₈₀Ni₂₀ en fonction du temps de broyage.

3.2.2.2 Morphologie de la poudre Fe₈₀Ni_{20-x}C_x broyée :

La figure (3.10) montre la morphologie des poudres FeNi et FeNiC broyées pendant 20h. On remarque que pour la même période de broyage, la forme des particules de la poudre FeNiC est plus affinées et arrondies par rapport à la poudre broyée de FeNi.

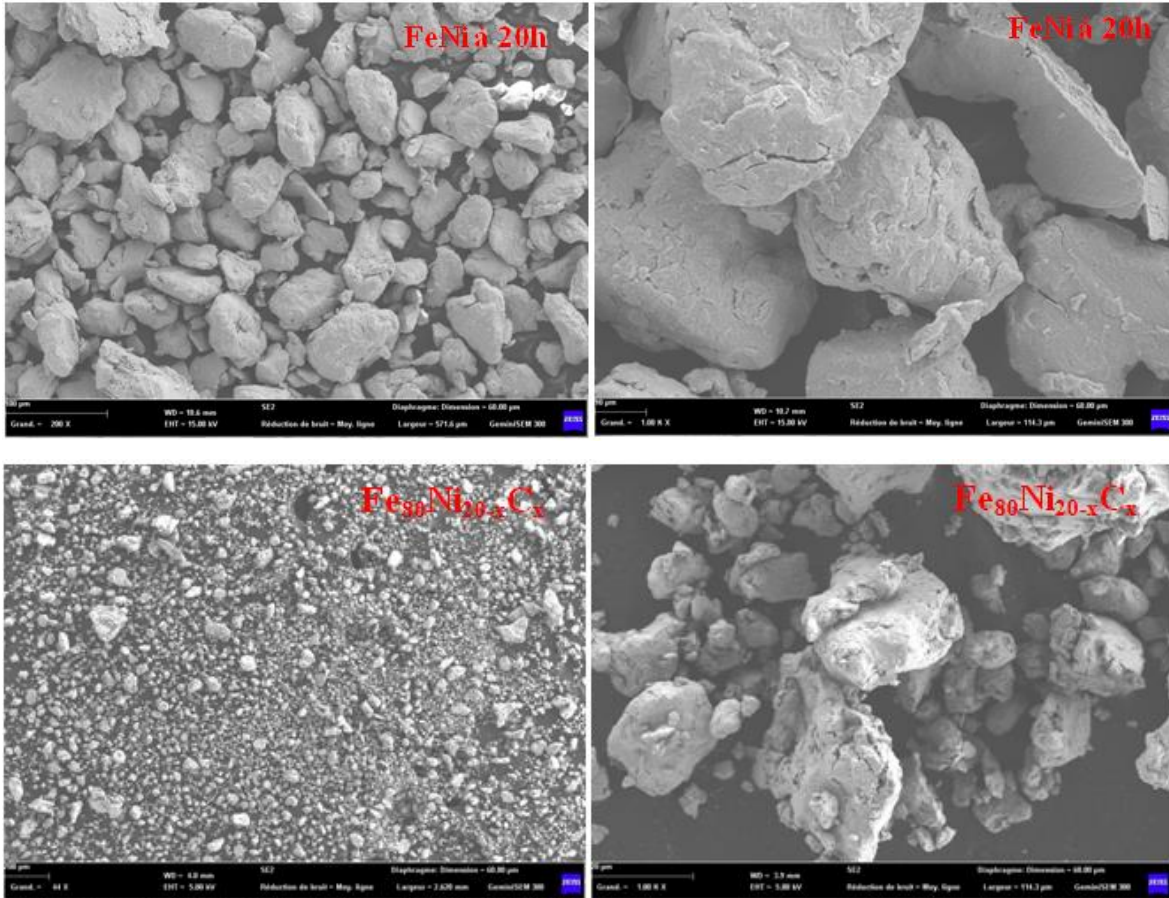


Figure (3.10) : Morphologie de la poudre Fe₈₀Ni_{20-x}C_x broyée jusqu'à 20h.

On en déduit, que le fait de combiner le carbone avec le FeNi, accélère le processus de broyage par sa dureté la plus élevée qui lui aussi joue le rôle des billes de broyage, l'ajout de carbone à la poudre FeNi a un avantage de plus à la poudre, la forme arrondie et affinée pour une morphologie homogène.

La figure (3.11) montre clairement l'effet de l'ajout de carbone dans la composition finale de FeNi. On observe l'existence des autres pics autres que ceux des éléments de la poudre initiale, ceci montre qu'il y a des impuretés et contamination éventuellement introduite lors de la mécanosynthèse.

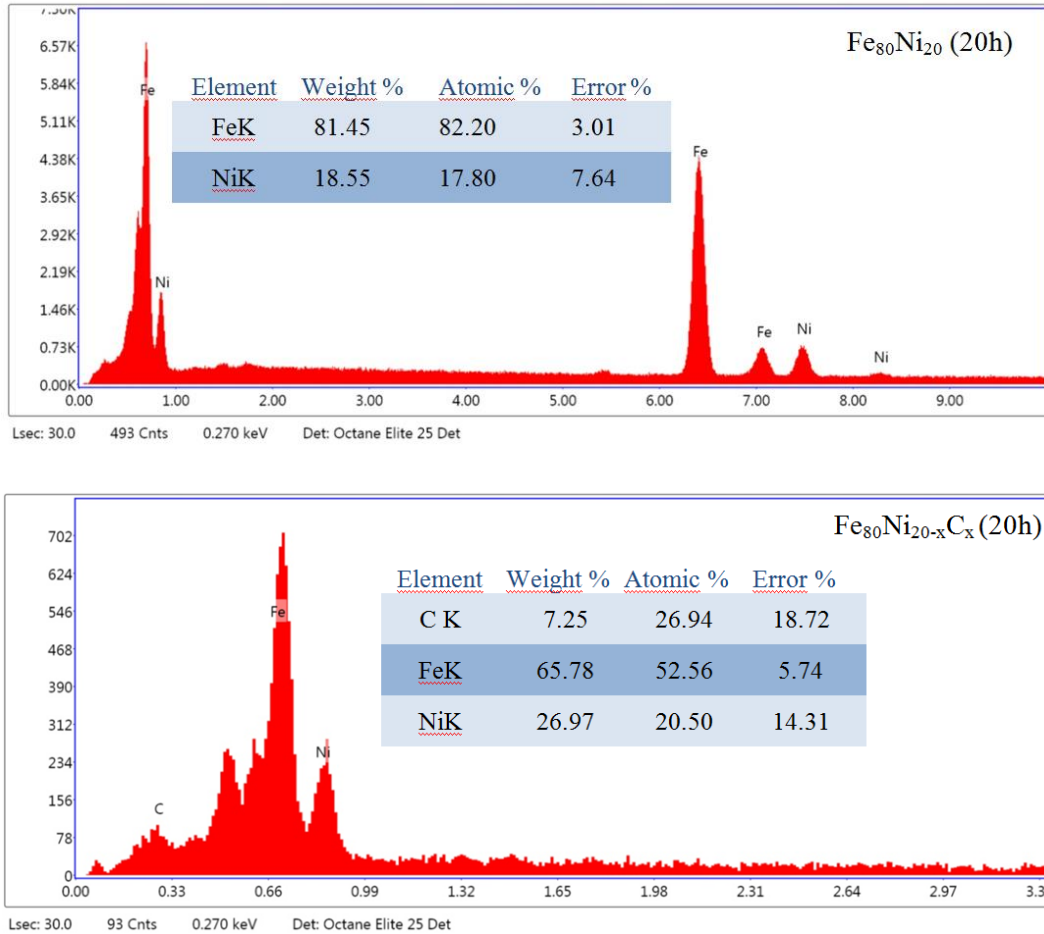


Figure (3.11) : Analyse quantitative du Fe₈₀Ni_{20-x}C_x broyé durant 20h.

d) Cartographie de l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ :

L'homogénéité des poudres fabriquées par broyage mécanique est un facteur vital. En effet, il est important de connaître, pour un composé donné, si la composition initiale est similaire de celle du mélange finale. De ce fait, pour suivre la formation de la solution solide et de vérifier l'homogénéité des poudres Fe₈₀Ni₂₀ produit par mécanosynthèse, nous avons effectué des cartographies des éléments Fe et Ni par l'EDS.

La figure (3.12) présente la cartographie de l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ broyé durant 20h. Une cartographie élémentaire a été réalisée sur les particules de mixture de la poudre broyée durant 20 heures représentant une distribution homogène de ces éléments. Ceci indique que

le composé FeNi est complètement formé. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par la diffraction des rayons X.

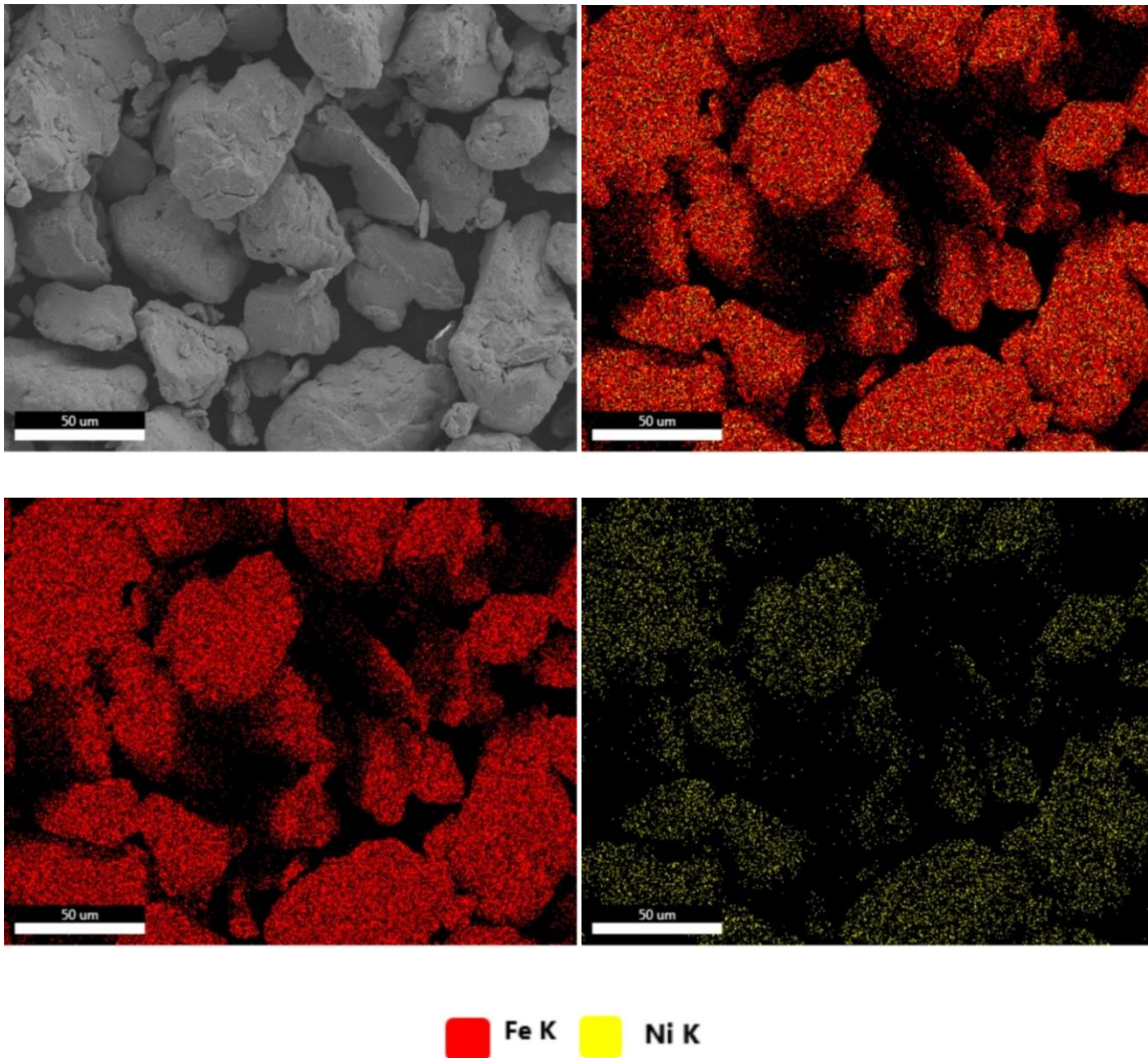


Figure (3.12): Cartographie de l'alliage Fe₈₀Ni₂₀ broyé durant 20 h.

La cartographie élémentaire a été effectuée sur les particules de mélange Fe₈₀Ni_{20-x}C_x broyé durant 20h a été représentée dans la figure (3.14). Cette figure montre la présence des éléments chimiques présents dans le mélange Fe₈₀Ni_{20-x}C_x. On remarque que le carbone existe sous forme de traces comparant aux d'autres éléments.

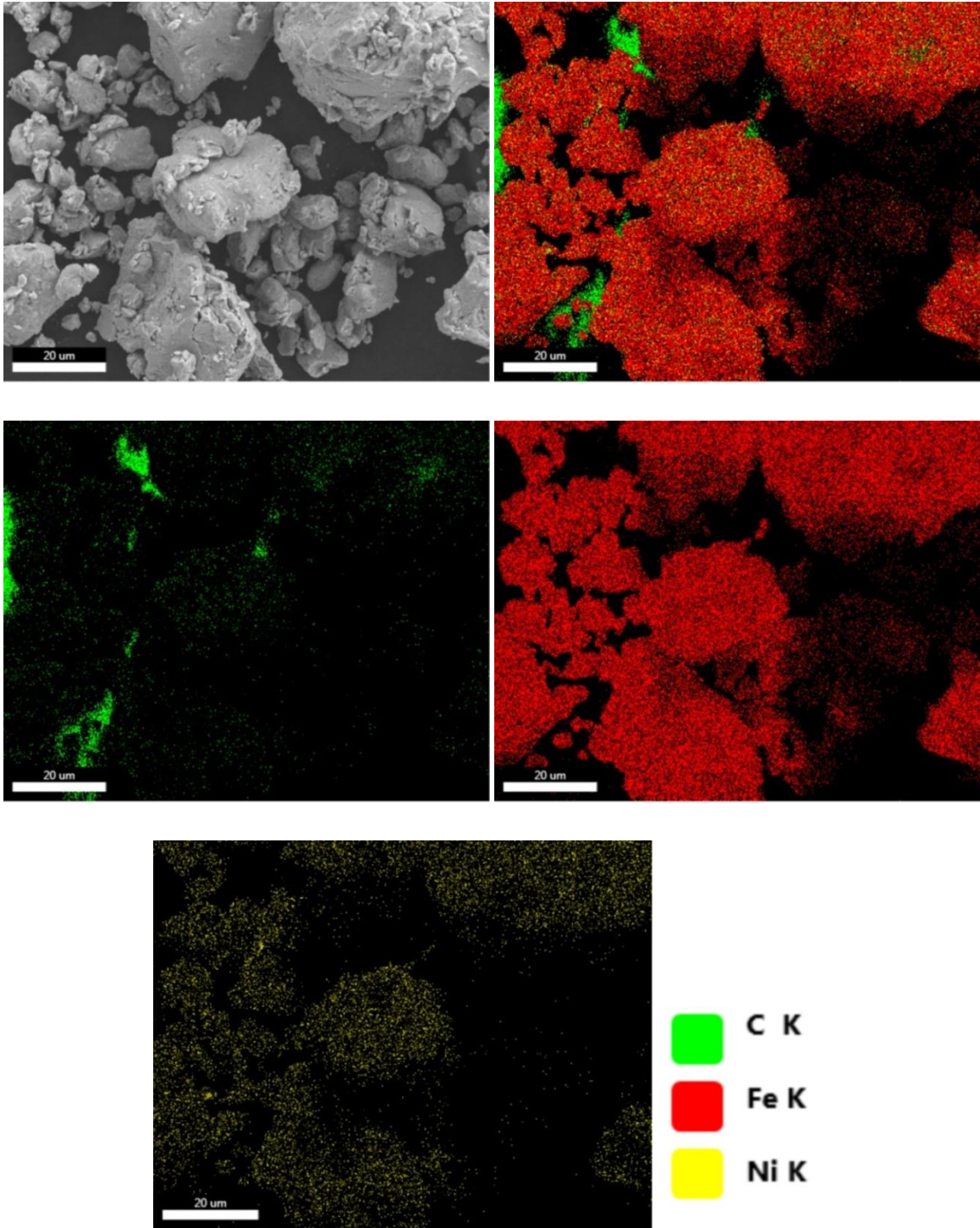


Figure (3.13): Cartographie de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20-x}\text{C}_x$ broyé durant 20 h.

3.2.3. Caractérisation magnétique :

Le point de départ de toute étude des propriétés magnétiques d'un matériau est la détermination du leur cycle d'hystérésis qui lui est associé, dans les conditions opératoires choisies. Dans la figure (3.15), tous les paramètres importants sont extraits, comme le champ coercitif (H_c), l'aimantation à saturation (M_s) et le champ rémanent (M_r). Les cycles d'hystérésis obtenus pour les différents temps de broyage, ont été enregistrés pour un champ magnétique appliqué variant de -25000 (Oe) à +25000 (Oe).

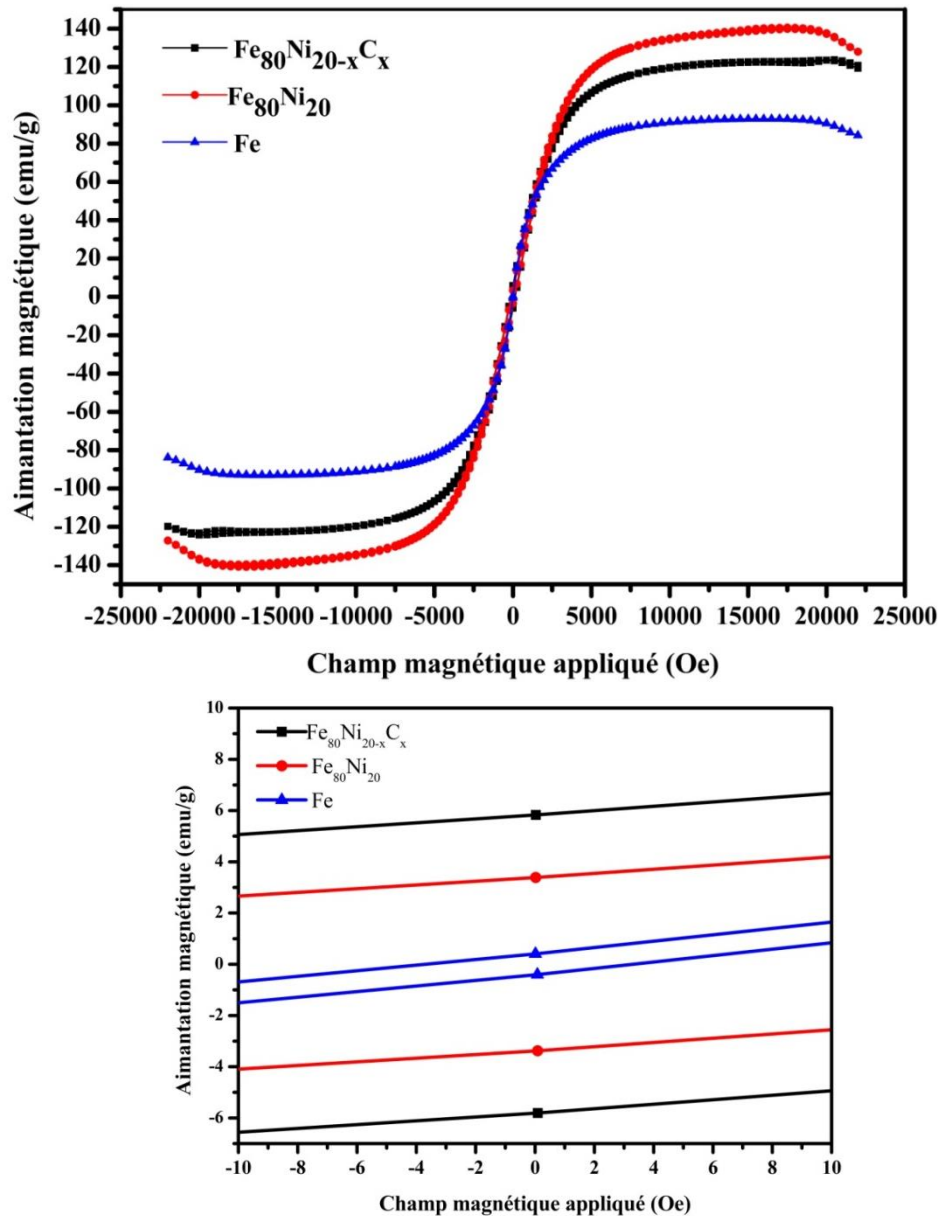


Figure (3.14) : les courbe d'hystérésis du mélange de poudre FeNiC broyées durant 20h

La figure (3.14) montre l'évolution de l'aimantation des échantillons en fonction du champ magnétique appliqué broyé pendant 20h. La poudre $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ destinées pour les mesures de cycles ont été pesées à l'aide d'une microbalance à quartz. La masse des poudres varie de 20 mg à 40 mg pour un temps de 20h.

Dans la figure (3.15) nous avons représenté l'évolution de H_c et M_s en fonction de l'ajout de carbone.

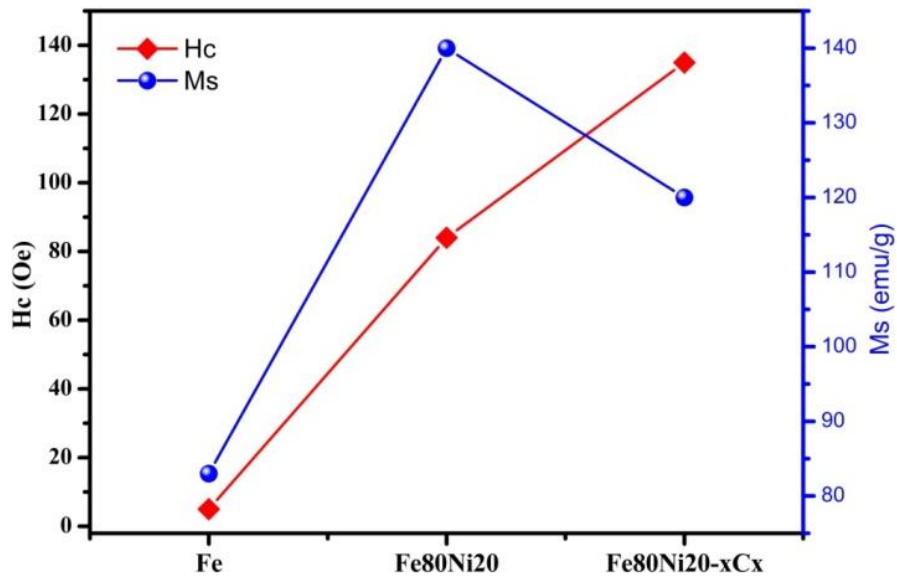


Figure (3.15) : Évolution de M_s et H_c du FeNiC broyées durant 20h.

À partir du Fe, jusqu'à l'atteinte de l'alliage FeNi, il y a une augmentation du H_c , et qui continue à progresser pour atteindre son seuil maximal une fois l'alliage FeNiC acquis, cette augmentation est due à l'introduction des contraintes internes dans les matériaux [94].

Par contre M_s augmente de manière progressif en passant du Fe au FeNi, une fois qu'on ajoute le Carbone, le M_s diminue au fur et à mesure de l'évolution de la formation de l'alliage FeNiC, car le carbone est un élément non magnétique, ce qui explique cette baisse lorsqu'on ajoute le carbone à l'élément ferromagnétique.

La figure (3.16) montre l'évolution de l'aimantation rémanente (M_r) de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ broyé durant 20h. L'augmentation rapide de M_r est causée par l'anisotropie magnétique induite. L'origine de cette aimantation rémanente s'explique par le fait que les

domaines qui constituent le matériau ne suivent pas un comportement réversible [34]. En effet, l'anisotropie magnétique est présente lorsque les propriétés magnétiques d'un système sont orientées selon des axes privilégiés. En général, l'anisotropie s'affaiblit quand on augmente la température, avec une décroissance souvent plus rapide que celle de l'aimantation spontanée.

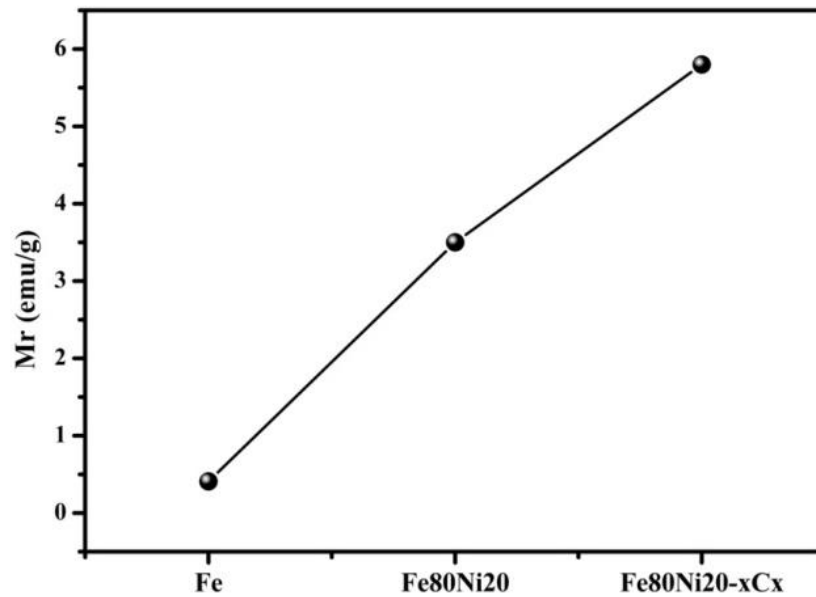


Figure (3.16): Évolution de M_r du FeNiC broyées durant 20h.

CONCLUSION

Le mécanisme de formation de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ a été étudié par broyage mécanique à haute énergie à partir des poudres élémentaires de fer, nickel et de carbone en fonction du temps de broyage.

Les alliages Fe-Ni sont des matériaux ferromagnétiques doux pour lesquels les propriétés magnétiques et structurales sont fortement corrélées. Cette étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des matériaux nanocristallins métalliques à base de fer, nickel et carbone obtenus par la voie mécanique qui est la mécanosynthèse ou broyage haute-énergie.

À l'aide d'un variobroyeur, nous avons réalisée avec succès des poudres nanostructurées de type FeNi et FeNiC à différents temps du broyage. Les poudres obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et le magnétomètre à échantillon vibrant.

L'analyse par DRX, a montré qu'à partir de 5h de broyage la formation de la solution solide Fe(Ni) se forme. La formation totale a été mise en évidence à partir de 30h de broyage.

L'étude de la morphologie des poudres nous a permis d'observer le changement de la forme ainsi que la taille des particules après le broyage. Cependant le FeNi prend sa finale forme après 30h de broyage, et le FeNiC après 20h.

Concernant le FeNiC broyé durant 20h, le paramètre de maille augmente au cours du broyage pour atteindre 0.3322 nm. La taille des cristallites diminue pour atteindre une valeur minimale de 13nm. Parallèlement à cela, le taux de micro-distorsion augmente jusqu'à 0.423 %. Dès que nous ajoutons le carbone, le pourcentage de la microdéformation augmente jusqu'à 0.51%.

La distribution des particules FeNi est homogène, par contre le carbone est distribué de forme des traces. Ont été révélé par la cartographie (Mapping)

L'étude magnétique signifie :

- L'augmentation de H_c des poudres est due à l'introduction des contraintes internes dans les matériaux.
- La diminution de M_s à cause du Carbone est diluée le moment magnétique de FeNi.
- L'augmentation rapide de M_r est causée par l'anisotropie magnétique induite.

En perspective, nous espérons d'étudier le changement structural et magnétique du système $Fe_{80}Ni_{20-x}C_x$ en faisant varier le pourcentage massique de carbone.

Nous espérons aussi utiliser d'autres techniques plus puissantes pour mieux suivre le mécanisme de formation et leur comportement physique de l'alliage Fe-Ni-C telles que le MET (Microscopie électronique a Transmission), et faire une étude nano-magnétique par Mössbauer.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

σ :	Contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau.
σ_0 :	Contrainte initiale.
K:	Constantes dépendant du matériau.
D:	Taille moyenne des grains.
Ω :	Vitesse du plateau et des jarres.
CC:	Cubique centrée.
CFC:	Cubique a face centrée.
Hc:	Hexagonal compacte.
D.R.X:	Diffraction aux rayons-X.
M.E.B:	Microscope électronique à balayage.
EDS :	Analyse dispersive en énergie.
a:	Paramètre de la maille.
c:	Paramètre de la maille.
λ_x	: La longueur d'onde des rayons-X
d_{hkl}	: La distance inter réticulaire d'une famille de plan.
d_0 :	La distance inter réticulaire.
θ	: L'angle d'incidence.
$\Delta 2\theta$: La variation de position du pic.
$\Delta 2\theta_0$: La variation de position du pic de référence.
ε_x :	La déformation de la maille.
M.A:	Mécanosynthèse (Mechanical alloying).
Ω_1 :	vitesse angulaire du jarre.
Ω_2 :	vitesse angulaire du plateau.
Fr :	Force centrifuge due à la rotation du plateau.
Fp :	Force centrifuge due à la rotation du bol.
R.M.B:	Rapport masse billes sur masses poudres.
bottom-up:	Ascendante.
top-down:	Descendante.
M:	L'aimantation magnétique.
H:	Le champ d'excitation magnétique.
W_{mt} :	Énergie magnétostrictive.
χ :	La susceptibilité magnétique.
χ_r	La susceptibilité magnétique relative.
μ_0 :	La perméabilité à vide.
μ_r :	La perméabilité relative.
μ_i :	perméabilité initiale.
ρ :	La résistivité.
Hc :	Champ coercitif.
Hd :	Champ démagnétisant.
Mr :	Aimantation rémanente.
Ms:	Moment de saturation.
H_m :	Le champ correspondant au maximum du pic.
Hs	: Le champ de saturation.
δ :	

ω :	L'intensité des courants de Foucault.
β :	La profondeur de pénétration standard.
λ_s :	La pulsation.
H_σ :	Le Déphasage des courants de Foucault
T_c :	Amplitude du pic.
T_N :	Coefficient de magnétostriction à saturation.
Z :	Température de Curie.
f :	Température de Néel.
i :	Impédance.
v :	Fréquence.
ε :	Courant.
$\varepsilon \rho$:	Tension.
φ :	Permittivité du milieu.
λ_0 :	Permittivité relative.
θ_{hkl} :	Déphasage
n :	Longueur d'onde dans l'air
Co :	L'angle d'incidence des rayons: X
PVD :	L'ordre de diffraction.
He :	Cobalt
N_2 :	Dépôt chimique en phases vapeurs
H_2 :	Helium
$SPEX$:	Azote
R :	hydrogène
Fe :	Sample Prep Accessoires pour agitateur / broyeur Mill
Ni :	rayon du plateau
H :	Fer
e :	Nikel
m :	constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} Js$)
Mn :	charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19} C$),
C :	masse de l'électron ($9,11 \cdot 10^{-31} kg$)
T :	manganèse
Cu :	la constante de Curie
TR :	la température
RBP :	cuivre
φ :	métaux de terre rare
	(Masse des Billes) / (Masse des Matériaux)
	Le flux magnétique

REFERENCES

- [1] H. Yue et al, "Scientific matériau" .Reports 5 (2015).
- [2] Recommandation de la Commission du 18 octobre 2011, " relative à la définition des nanomatériaux", Journal officiel de l'Union européenne, 20 octobre 2011, p.40.
- [3] Noël Jakse "laboratoire SIMaP – Grenoble INP" «Approche multi-échelles pour le design des nanomatériaux».
- [4] R.Vajtai, "Springer Handbook of Nanomaterials", Springer, 2012.
- [5] Reibold M, Paufler P, Levin AA, Kochmann W, Pätzke N, Meyer DC, "Materials :carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre", Nature, vol. 444, n° 7117, 2006, p.286.
- [6] K.L, Mandich,W.D. Reents," Atomic and Molecular Clusters ", ed. Bernstein E.D. Ameterdam Elsevier (1990), pg69.
- [7] L.L., Chang, B.C., Giessen, " Synthetic Modulated Structures ", Orlando, FL: Academic (1985).
- [8] D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkaoui, E.Tronc, F. Lucari, F. D. Orazio, L.Spinu, M.Noguès, H.Kachkachi, J.P.Jolivet, "From pure superparamagnetism to glass collective state in γ -Fe₂O₃ nanoparticle assemblies", Journal of Magnetism and Magnetic Materials.Vol 203, Issues 1–3 (1999), Pg 23-27.
- [9] S. Morup, F. Bodker, P. V. Hendriksen and S. Linderoth, "Spin-glass-like ordering of the magnetic moments of interacting nanosized dmagemite particles". Phys. Rev. B 52, 287 (1995).
- [10] Moussa GRAFOUTE, " étude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurés de fer obtenues par broyage mécanique ". Thèse de doctorat .L'université du Maine spécialité physique des matériaux et des surfaces (2004).
- [11] C. Suryanarayana, " Nanocristalline materials, International Mater". Reviews, vol. 40, 41-64 (1995).
- [12] ISO/TS 80004-1 :2015, Nanotechnologies –Vocabulaire – Partie 1 : Termes « cœur ».
- [13] <http://www.industrie.gouv.fr/enjeux/pdf/synthesenanomateriaux.pdf>.
- [14] « Nanomaterials » Wikimedia Foundation, 19 July 2018.
- [15] Metal Powder Report 43 (4) 231, Elsevier Science (1988).
- [16] G.Golan, A. Axelevitch, Novel method of low vacuum plasma triode sputtering, Microelectronics Journal 33 (2002) 651-657.
- [17] UIF Helmersson, Martina Lattemann, Johan Bohlmark, Arutiun P. Ehiasarian, et Jon Tomas Gudmundsson," Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications", Thin Solid Films 513 (2006), 1-24.
- [18] K.Ishii, S.Handa, H.Terauchi, "Sputtering of Cu in a high pressure atmosphere", Appl.Surf.Sci.33-34 (1988) 1107-1113.

- [19] S. C. Tjong, H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", Mater. Sci. Eng. R 45 1-88 (2004).
- [20] S.C. Tjong, H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings ", Mater. Sci. Eng. R 45 (2004) 1-88.
- [21] Nathalie VIART, "Méthodes d'élaboration des matériaux – GDR MICO".26-31 (mai 2014).
- [22] Gill, I. et Ballesteros, A." Encapsulation of biological within silicate, siloxane, and hybrid sol-gel polymers: an efficient and generic approach", Journal of the American Chemical society, 120(34), 8587-8598 (1998).
- [23] Livage, J., " Bioactivity in sol-gel glasses". Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie, 322(5), (1996) 417-427.
- [24] Sanchez, C., Arribart, H. and Guille, M. M. G. ,"Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems, Nature Materials", (2005), 4(4), 277-288.
- [25] Omar BAJJOU."Méthodes de synthèse des nanomatériaux".Mémoire de Magistère. (2012).
- [26] Baviera, P, Harel, S, Garem,H et Grosbras,M, "Titre".Laboratoire de Métallurgie physique UMR6630 (1999).
- [27] S. Begin-Colin, F. Wolf, G. LeCaer, " Mécanosynthèse d'oxydes nanocristallins".Journal de physique III (1997)pg 473.
- [28] A. Guittoum, 'Étude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi ', thèse de Doctorat, université de Sétif (2008).
- [29] Nikolay A. Yefimov, "in Handbook of Non-Ferrous Metal Powders", Second Edition (2019).
- [30] C. Suryanarayana ."Mechanical alloying and milling".Progress in Materials Science volume 46, Issues 1-2, (January 2001), Pages 1-184.
- [31] Nathalie VIART, "Méthodes d'élaboration des matériaux". GDR MICO 26-31 (mai 2014).
- [32] K. Akkouch, "Étude des propriétés structurales et magnétiques des nano particules Fe₅₀Co₅₀ élaborées par mécanosynthèse", mémoire de magistère. Université de Boumerdes (2010).
- [33] C. Suryanarayana," Mechanical alloying and milling", Prog. Mater. Sci. 46-1 (2001).
- [34] LAMRANI Sabrina, "propriétés structurel et spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux Fe₈₀Ni₂₀ élaboré par mécanosynthèse", Mémoire de Magister. Ecole Doctorale (2011).
- [35] S. Lamrani, N. Maddache, "mémoire d'ingénieur", Université de Tizi-Ouzou, (2008).
- [36] A. Guittoum, 'Étude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi ', thèse de Doctorat, université de Sétif (2008).

- [37] P.R. Soni, "Functionally graded nanocrystalline silicon powders by mechanical alloying". Department of Metallurgical Engineering Malaviya Regional Engineering College, Jaipur, India. (2018).
- [38] C. Suryanayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev " The George S. Ansell Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401-1887, USA, Tosoh SMD, Inc, Grove City, OH 43213-1895, USA"
- [39] J.S. Benjamin and T.E. Volin, "The mechanism of mechanical alloying" *Met. Trans*, 5, 1930 (1974).
- [40] J.S. Benjamin and M.J. Bomford, "Metal Powder Report" *Met. Trans*, 21A, 2787 (1990).
- [41] J.H. Weber, SAMPE Qly, "Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy", 11 35 (1980).
- [42] G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "Process modeling of the mechanics of mechanical alloying", *Met. Trans*, 21A, 2787 (1990).
- [43] R.M. Davis, B. Mc Dermott and C.C. Koch, " Mechanical alloying of materials " *Met. Trans*, 19A, 2867 (1988).
- [44] Charles Guillaud, "Propriétés magnétiques des ferrites", *J. Phys. Radium*, 1951, 12 (3), pp.239-248.
- [45] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and Y.O. Scarborough, "Application of surface active substances in mechanical alloying". *Appl. Phys. Lett* 43, 1017 (1983).
- [46] R.B. Schwarz , C.C. Koch, "Formation of amorphous by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", *Appl. Phys. Lett*, 49, 146 (1986).
- [47] G.B. Schaffer and P.G. McCormick, *Met, and Mater.* "Displacement reactions during mechanical alloying" *Trans*, 21A, 2789 (1990).
- [48] G.B. Schaffer and P.G. McCormick, *Met, and Mater.* "Deformation of a super-elastic NiTiNb alloy with controllable stress hysteresis", *Trans*, 22A, 3019, (1990).
- [49] Mousbah DAAMOUCHE, "Étude magnétique et structurale des alliages électrolytiques de type $Ni_{1-x}Fe_x$ ", Thèse de doctorat. Université El hadj Lakhdar. Batna(2017).
- [50] Naouam Boudinar, " Élaboration et étude structurales et microstructurales des poudres nanostructurées a base de Fer thèse de doctorat .Université Badji Mokhtar Annaba(2011).
- [51] A.J. Panas,D.Panas "DSC investigation of binary iron-nickel alloys".*High temperatures High Pressures* .38(2009) pg 63.
- [52] K B Reuter, D.B. Williams, J.I Grolstein, "Ordering in the Fe-Ni system under electron irradiation", *Met Trans* 20 pg 719 (1989).
- [53] M.Bozorth, "Ferromagnetism", D Van Nostrand Company, INC, princeton, New jersey .Tronto, NewYork, London (1951).

- [54] A. Younes, N. Dilmi, M. Khorchef, A. Bouamer, N-E. Bacha, M Zergoug, "Structural and magnetic properties of FeCuNi nanostructured produced by mechanical alloying", *Applied Surface Science* 446, 258-265, 2018
- [55] E.P. Wohlfarth, "Ferromagnetic Materials .A handbook on the properties of magnetically ordered substances", vol 2 ,North Holland publishing company ,Amsterdam ,New –York .Oxford,(1980).
- [56] G.Beranger, F.Duffaut, J.Morlet, J.F.tiers , "A hundred Years after the discovery of invar .the iron –nickel alloy ", Interceptlimites Andover, Uk,(1996).
- [57] T.Waeckerle, H.fraisse,J.Hill."Nouveaux alliages magnétique FeNi pour la cuisson par induction avec autorégulation de temperature", *Materiaux*. Dijon(2006).
- [58] Oualid Messal," Caractérisation et modélisation du comportement thermomagnétique de l'alliage FeNi pour prototypage virtuel".*Énergie électrique* .université Claude Bernard-lyon I(2013).
- [59] Dao Cao , Yunfei Ma , Zhongning Shi , JunliXu , Xianwei Hu , Zhaowen Wang," Performance of protective oxide films on Fe-Ni alloy anodes in molten $KFeAlF_3eAl_2O_3$ salts at 700 °C ". *Electrochimica Acta*, (2020).
- [60] Chengrui Fu, Xingfan Zhang, Yunrui Duan, Xinyue Dai, Tao Li, Yujie Xia, Yanyan Jiang , Hui Li." Influence of local surrounding on magnetism in Fe-Ni alloy: A first principles study". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2019).
- [61] J.J. Suñol a, A. González a, T. Pradell b, P. Bruna b, M.T. Clavaguera-Mora c, N. Clavaguera." Thermal and structural changes induced by mechanical alloying in melt-spun Fe–Ni based amorphous alloys ". *Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004).
- [62] A. Djekoun a, B. Bouzabata a, A. Otmani a, J.M. Greneche." X-ray diffraction and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying". *Catalysis Today* 89 (2004) 319–323.
- [63] Michael, W.R. Volk, Michael, IR. Wack, Bernd J.Maier, "Monitoring the alloying process of mechanically synthesized $Fe_{80}Ni_{20}$ through changes in magnetic properties", *Journal Alloys and Compounds* .Volume 732, 25 January 2018, Pages 336-342
- [64] S.D. Kaloshkina, V.V. Tcherdyntseva, I.A. Tomilina, Yu.V. Baldokhinb, E.V. Shelekhova, " Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures", *Physica B* 299 (2001) 236–241.
- [65] Daitao Kuang , Shiliang Wang, Lizhen Houd , Heng Luo , Lianwen Deng , Min Song , Jun He , Han Huang ." Facile synthesis and influences of Fe/Ni ratio on the microwave absorption performance of ultra-small FeNi-C core-shell nanoparticles". *Materials Research Bulletin* 126 (2020).
- [66] Yangang Wang , Mingcui Yao, Yuting Chen, Yuanhui Zuo, Xiaodong Zhang, Lifeng Cui ." General synthesis of magnetic mesoporous FeNi/graphitic carbon nanocomposites and their application for dye adsorption" *Journal of Alloys and Compounds* 627(2015).

- [67] L. Thuinet, H. Combeau." A new model of micro segregation for macro segregation computation in multicomponent steels. Part II: Application to Fe–Ni–C alloys". *Computational Materials Science* 45 (2009).
- [68] Chermahini, M. D., Zandrahimi, M., Shokrollahi, H., & Sharafi, S." The effect of milling time and composition on microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe–Co alloys". *Journal of Alloys and Compounds*, 477(1), (2009). 45-50.
- [69] SAHLI, Mounir., "élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène", *Synthèse* (2015).
- [70] Chermahini, M. D., Sharafi, S., Shokrollahi, H., & Zandrahimi, M. "Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and Fe 50 Co 50 powders prepared by mechanical alloying". *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1), 18-22. (2009).
- [71] Hamdaoui karim Ahmed," Travail de recherche documentaire –MI rayons X Haute", *Ecolespecialise de suisse occidentale* (2009).
- [72] Arai, K.I, Ohoka, Y. Ishiyama, K. and Kang, H.W., "Magnetic properties of alumite magnetic films", *LeJ.Phys.Colloq.vol.49, No,C8, (Dec.1988), Pq.C8-1977-C8-1978*.
- [73] Villars, P., Calvert, L. D., & Pearson, W. B."Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases". Vol 1, 2, 3. American Society for Metals, (1985), 3258.
- [74] D. Givord, "Matériaux à propriétés spécifiques : les Matériaux magnétiques", *Rapport du laboratoire Louis Néel, CNRS de Grenoble* (2000).
- [75] M. E. McHenry and D. E. Laughlin, "Nano-scale materials development for future magnetic applications". *Acta materialia* 48 (2000) 223-238.
- [76] D. C. Jiles, "Recent advances and future directions in magnetic materials" *Acta Materialia* 51 (2003) 5907–5939.
- [77] J. M. D. Coey, J. Alloys. "Magnetic materials". *Journal of Alloys and Compounds* 326 2–6 (2001).
- [78] J. Degauque, A. Lebouc, D. Givord et P. Tenaud,"Matériaux magnétiques durs", *laboratoire Louis Néel, CNRS de Grenoble* (2000).
- [79] H. Le Gal, "Mémoire magnétique", *laboratoire Louis Néel, CNRS de Grenoble* (2000).
- [80] A. Williams, " Matériaux magnétiques ", *University of Birmingham*, (2007).
- [81] J. M. D. Coey, J. Alloys, *Compd.*326 (2001) 2.
- [82] Ennassiri, Hamza, "Analyse magnéto-vibroacoustique des machines synchrones discoïdes à commutation de flux dédiées aux véhiculés électriques hybrides". (2018).
- [83] L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprauel," Détermination de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X", vol. 22, *publications scientifiques et techniques de l'ENSAM, Paris*, Vol. 22, (1981), pp. 51-60.
- [84] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J. M. Le Breton, J. Juraszek, "Technical University of Cluj-Napoca", *J. Alloys Comp* 352 34-40 (2003).

- [85] M. Krajewski, M. Tokarczyk, T. Stefaniuk, H. Słomińska, A. Małolepszy, G. Kowalski, S. Lewińska, A. Ślawska Waniewska, "Magnetic-field-induced synthesis of amorphous iron-nickel wire-like nanostructures, "Materials Chemistry and Physics Volume 246, (2020).
- [86] R. Hamzaoui, S. Guessasma, and O. ElKedim, "Analysis of structure and magnetic properties of nanocrystalline milled alloys", J. Alloys Compd. 462 (1-2) 29 (2008).
- [87] R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi and K. Janghorban, J. Magn. Magn., "Preparation of nanocrystalline Fe-Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites" Mater. 320(8) 1089 (2008).
- [88] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, "Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-10% Ni and Fe-20% Ni". Mater. Sci. Eng. 360 (2003) 299.
- [89] G. Béranger, F. Duffaut, J. F. Tiers, « Les alliages de fer et de nickel », édition lavoisier TEC & DOC, 1996.
- [90] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling ". Progr. Sci. 46 (2001) 1.
- [91] L. Sabrina, "Propriétés structurel et spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux Fe₈₀Ni₂₀ élaboré par mécanosynthèse", Mémoire de Magister. (2011).
- [92] N. Dilmi, N.E. Bacha, and A. Younes, Structural and magnetic properties of Fe_{60-x}Ni_x(ZnO)₄₀ nanocomposites produced by mechanical milling and coated by thermal spraying on a steel substrate, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 59, Nos. 1-2, May, 2020.
- [93] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, "Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured Fe₅₀Ni₅₀". Catalysis Today 113 (2006) 235.
- [94] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, "Structure, magnetic and Mössbauer studies of mechanically alloyed Fe-20%Ni powders" J. Comp. 417 (2006) 32- 38.