

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 : **Physique des Matériaux**

Thème :

***Caractérisation par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  des nanomatériaux binaires  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$***

Présenté par :

Hamel Romaïssa

Soutenu 29 / 09 / 2019 devant le jury composé de

Dr. SIDOUMOU Mohamed	Maitre de conférence A	USDB	Président
Dr. HEMMOUS Messaoud	Maitre de Recherche B	CRNA	Encadreur
Dr. CUITTOUM Abderahime	Directeur de Recherche	CRNA	Examineur

Blida 1 -2018/2019-

## *Remerciements*

*Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de spectroscopie Mössbauer au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.*

*Nous tenons, en premier lieu, à remercier Allah, le tout puissant, de nous avoir donné autant de patience, courage et force pour réaliser ce modeste travail. Dieu Merci.*

*Nos plus sincères remerciements vont à Monsieur Dr. HEMMOUS Messaoud maître de recherche au centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), de nous avoir proposé ce sujet. Nous tenons à lui exprimer toute nos gratitude pour la qualité de son encadrement, pour la confiance qu'il nous a prodigué pour la direction de ce travail, sans jamais cesser de nous encourager et nous pousser vers les horizons de la recherche scientifique. Encore merci pour nous avoir faire bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses conseils et sa disponibilité.*

*Nous adressons aussi nos remerciements à Monsieur Dr. GUITTOUM Abderahime, directeur de Recherche au centre de Recherche Nucléaire d'Alger qui a accepté d'être examinateur de ce modeste travail.*

*Nous adressons nôtres profonde reconnaissance à Monsieur Dr. SIDOUMOU Mohamed, Maître conférence A à l'Université Saad Dahlab de Blida qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*On n'oublie pas nos collègues avec qui on a partagé des bons moments, nos amis qui ont toujours été présents lorsque on a eu besoin et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin pour achever ce modeste travail.*

*Enfin, nous ne saurons trouver les mots exacts pour remercier toute notre famille, surtout nous chers parents –que Dieu les protèges– pour la confiance et le soutien qu'ils nous ont toujours apporté. Nous avons toujours voulu qu'ils soient fiers de nous, nous espérons réussir notre pari. A eux, nous dédions ce modeste travail.*

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques de l'introduction générale .....	3
<b><i>Généralités et état de l'art sur les alliages FeCr</i></b>	
I. Introduction.....	4
II. Généralités sur les matériaux magnétiques.....	4
II.1.classification des matériaux magnétiques.....	4
II.1.1. Le diamagnétisme.....	4
II.1.2. Le paramagnétisme.....	5
II.1.3. Le ferromagnétisme.....	5
II.1.3.1 Cycles d'hystérésis.....	6
II.1.3.2. Classification des matériaux ferromagnétique.....	6
III. Les nanomatériaux.....	8
III.1. Définitions.....	8
III.2 Classement et application des nanomatériaux.....	9
III.2.1 Classement des nanomatériaux.....	9
III.2.2. Application des nanomatériaux.....	10
III.3. Elaboration des poudres nanostructures.....	11
III.3.1. La technique mécanosynthèse.....	11
III. 3. 2. Les différents types de broyeurs.....	11
III. 3. 3. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse.....	13
IV. Le système FeCr.....	15
IV.1. Propriétés physiques.....	15
IV. 2. Diagramme d'équilibre des alliages FeCr.....	15
V. Travaux antérieurs sur le système binaire FeCr.....	16
VI. Conclusion.....	18
Références bibliographiques du chapitre I.....	19
<b><i>Elaboration et étude microstructurale des poudres FeCr</i></b>	
I. Introduction.....	21
II. Elaboration des alliages nanocristallins Fe <sub>100-x</sub> Cr <sub>x</sub> .....	21
II. 1. Description du broyeur planétaire P4.....	21
II. 2. Description de la boîte à gants.....	23
II. 3. Préparation des échantillons et conditions de broyage.....	24
III. Etude microstructurale des poudres FeCr par la microscopie électronique à balayage. ....	25
III. 1. Principe de fonctionnement.....	26
III. 2. Types d'interactions électron-matière.....	28
III. 3. Résultats et discussion.....	29
IV. Conclusion.....	33
Références bibliographiques du chapitre II.....	34
<b><i>.La spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux FeCr</i></b>	
I. Introduction.....	35
II. Aspect théorique.....	35
II. 1. Généralités sur le phénomène de résonance $\gamma$ nucléaire.....	35
II. 2. Phénomène de résonance gamma nucléaire.....	35

---

III. Influence de l'environnement sur le niveau nucléaire.....	37
III. 1. Interaction monopolaire électrique (déplacement isomérique DI).....	37
III. 2. Interaction quadripolaire électrique : paramètre séparation quadripolaire.....	38
III. 3. Interaction magnétique hyperfine (l'effet Zeeman nucléaire).....	39
IV. Dispositif expérimental.....	40
IV.1. Source Mössbauer.....	42
IV. 2. Absorbeur (échantillon).....	42
IV. 3. Porte échantillon.....	42
IV.4. Détecteur proportionnel.....	43
IV. 5. Chaîne électronique.....	43
IV. 6. Transducteur.....	43
IV.7. la carte d'acquisition.....	44
V. Mise en œuvre expérimental.....	44
V. 1. L'acquisition des spectres Mössbauer.....	45
V. 2. Calibration du spectromètre.....	45
V.3. Préparation des échantillons pour l'acquisition.....	46
V.4 Traitement des spectres Mössbauer.....	47
VI. Etude des propriétés hyperfines.....	48
VII. Conclusion.....	54
Références bibliographiques du chapitre III.....	55
Conclusion générale.....	56

*Introduction*

*générale*

## *Introduction générale*

Un intérêt particulier a été porté à l'étude des nanomatériaux (ou matériaux nanostructurés) magnétiques, vu les nombreuses applications de ces structures en technologie. Il est intéressant de noter que les nanomatériaux magnétiques présentent des propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition. Ces spécificités sont dues à la taille nanométrique des cristallites et du volume important d'interfaces (jusqu'à 50 %), qui confèrent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des nouveaux champs d'application [1]. Parallèlement à cela, le développement de nouveaux procédés de synthèse de ces nanomatériaux, tels que le broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse), a connu un véritable essor.

Le vario-broyeur planétaire « pulverisette 4, P4 » à haute énergie du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) est idéal pour la synthèse des nanomatériaux [2]. En effet, contrairement aux broyeurs planétaires conventionnels, avec le pulverisette 4, il est possible de paramétrer les vitesses de rotation des jarres de broyage et du disque porteur de façon toute à fait individuelle. Cette propriété du P4 a permis d'obtenir, récemment, de nouvelles propriétés des matériaux nanostructurés et qui n'ont pas pu être trouvés à l'aide des broyeurs classiques [3-6].

Il est important de noter que le procédé mécanosynthèse est considéré comme la méthode la plus utilisée pour l'étude et la synthèse de divers matériaux avec leurs différents états; solutions solides désordonnées et/ou ordonnées, phases amorphes et/ou nanocristallines, alliages intermétalliques, composites... etc. [7-9]. Par conséquent, le procédé mécanosynthèse est une voie qui souvent utilisé pour la préparation des alliages à base de Fe. En effet, de nombreuses études sur des alliages FeCr ont été rapportées dans la littérature [10-14]. Cependant, les alliages FeCr ont attiré l'attention de l'industrie en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles telles que la bonne résistance à haute température, la résistance mécanique et les transformations de phase. Par exemple, les aciers contenant 2 à 20 at.% Cr sont considérés comme de bons candidats pour la conception de composants structurels dans des installations à énergie nucléaire avancée telle que les réacteurs de quatrième génération.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'élaboration des composés binaires FeCr. Puis, étudier l'évolution des propriétés microstructurales et hyperfines de ces composés ternaires. Il est nécessaire de noter que les conditions du broyage, telles que le temps, la vitesse, le nombre des billes, le rapport  $M_{\text{bille}}/M_{\text{poudre}}$  et le cycle du broyage, ont été optimisées dans des travaux précédents [1-6]. D'autre part, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour élaborer des nanomatériaux de FeCr. Nous avons utilisé, pour élaborer nos échantillons, un vario-broyeur planétaire « pulverisette 4, P4 » à haute énergie qui a un effet significatif sur les caractéristiques des poudres telles que la taille des cristallites, la forme, la distribution et le degré d'agglomération ce qui influe sur la microstructure et les propriétés magnétiques des poudres élaborées.

Ce mémoire de Master II est consacré à l'étude des propriétés microstructures et hyperfines des poudres  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  ( $x= 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20$  et  $25 \text{ \% .at}$ ) par la mécanosynthèse. Ce travail de Master se décompose en trois chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les matériaux magnétiques, classification des matériaux ferromagnétiques et les nanomatériaux. En plus d'un résumé de l'ensemble des travaux de recherches publiés récemment sur les propriétés microstructurales et hyperfines des alliages nanocristallins FeCr élaborés par mécanosynthèse.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental de la méthode d'élaboration (mécanosynthèse) et de caractérisation (microscopie électronique à balayage) des poudres FeCr. En plus de l'étude de l'influence de la teneur en Cr (2.5, 7.5, 12.5, 17.5 20 et 25 % .at) sur les propriétés microstructurales de ces poudres.
- ✓ Le troisième chapitre est dédié, en premier, à un rappel théorique ainsi que l'aspect expérimental détaillé de la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  en mode transmission. Puis, les résultats expérimentaux extraits, après ajustement des spectres Mössbauer, sont présentés. L'effet de la teneur en Cr sur les propriétés hyperfines est discuté.

Enfin, ce manuscrit de mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus à travers notre étude.

## **Références bibliographiques**

- [1] A. Guittoum, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2008.
- [2] Manuel d'utilisation du Vario-broyeur planétaire, Fritsch « pulvérisation 4 », édition 2005.
- [3] M. Hemmous , A. Guittoum , M. Kezrane, N. Boukherroub, D. Martínez-Blanco, P. Gorria , J.A. Blanco, N. Souami , N. Fenineche, J. Magn. Mater. 439 (2017) 188.
- [4] M. Hemmous, A. Guittoum, SPIN, 7 (2017) 1750002.
- [5] M. Hocine, A. Guittoum, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, B. Rahal, J.A. Blanco, J.J. Sunol, A. Laggoun, J. Magn. Mater. 422 (2017) 149–156
- [6] N. Boukherroub, A. Guittoum, A. Laggoun, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, J.A. Blanco, N. Souami, P. Gorria, A. Bourzami, O. Lenoble, J. Magn. Mater. 385 (2015) 151-159.
- [7] A. Wederni, R. Lachheb, J. J. Suñol, J. Saurina, L. Escoda, M. Khitouni. Mater. Charact. 148 (2019) 272–279.
- [8] J. Eckert, J. C. Holzer, C.E. Krill, W. L. Johnson, J. Appl. Phys. 73 (6) (1993) 2794.
- [9] E. Jartych, J. Magn. Mater. 265 (2003) 176-88.
- [10] Yu. V. Baldokhin and V. V. Cherdynstsev. Inorg. Mater. 54 (2018) 537–545.
- [11] Yu.T. Pavlyukhin, Yu.E. Manzanov, E.G. Avvakumov, V.V. Boldyrev. Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, 1981, no. 6, pp. 84–88.
- [12] E. P. Elsukov, A. L. Ul'yanov, V. E. Porsev, D. A. Kolodkin, A. V. Zagainov, and O. M. Nemtsova. Phys. Metals. Metallog. 119 (2018) 2.
- [13] A. Fnidiki<sup>1</sup>, C. Lemoine and J. Teillet. J. Metastable. Nanocrystalline. Mater. 12 (2002) 37-46.
- [14] A. Fnidiki C. Lemoine, J. Teillet. / Physica B 357 (2005) 319–325.



# *Chapitre 1*

## *Généralités et état de l'art sur les alliages FeCr*

## **I. Introduction**

Dans ce chapitre nous allons, dans un premier temps, faire un rappel de la classification des matériaux magnétiques (ferromagnétiques, paramagnétiques et diamagnétiques). Une classification des matériaux magnétiques doux, durs et matériaux supports de l'enregistrement, qui sont déterminés principalement par le champ coercitif, est brièvement rappelée. Ensuite une définition et une classification des matériaux nanocristallins sont données. Puis on parlera de la méthode de préparation (Mécanosynthèse) utilisée pour la fabrication des alliages en poudre d'une façon générale et les différents paramètres expérimentaux qui influent sur les propriétés des poudres préparées. Par la suite, nous nous intéresserons aux propriétés physiques fondamentales du système FeCr. Une recherche bibliographique intense a été effectuée et une synthèse des travaux théoriques et expérimentaux a été présentée.

## **II. Généralités sur les matériaux magnétiques**

Le magnétisme reste toujours un secteur très important qui attire et excite la curiosité des scientifiques. Au cours de ces dernières années, les matériaux magnétiques ont, à l'échelle mondiale, une grande importance économique. Dans la matière, une nouvelle grandeur vectorielle, l'aimantation  $M$ , apparaît pour traduire la réaction du milieu au champ électromagnétique. Ce comportement macroscopique résulte d'un comportement magnétique collectif au niveau atomique. Le mouvement des électrons autour du noyau crée un moment magnétique appelé moment orbital et chaque électron porte un moment magnétique intrinsèque appelé moment magnétique de spin. La somme vectorielle des moments magnétiques orbital et de spin de chaque électron est donne le moment magnétique total d'un atome. D'un point de vue magnétique, les matériaux se classent en trois grandes catégories.

### **II.1.classification des matériaux magnétiques**

#### **II.1.1. Le diamagnétisme**

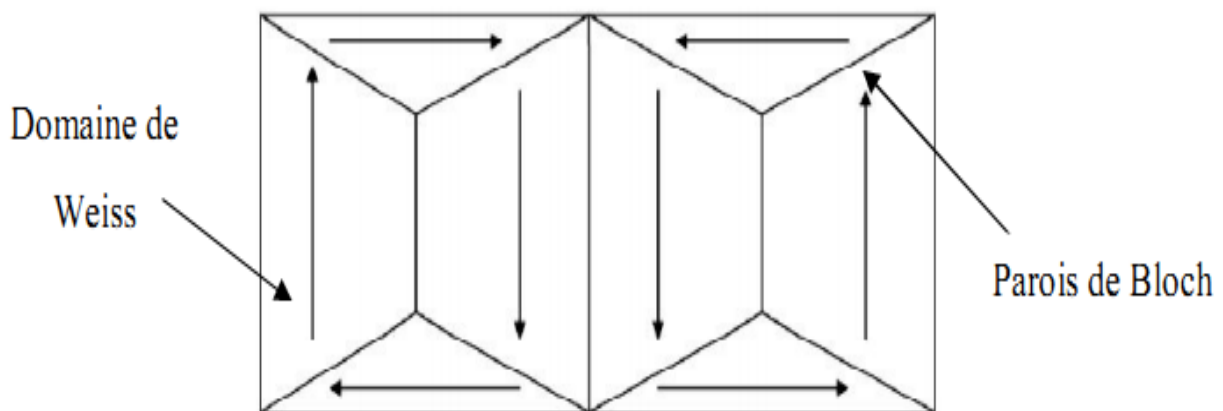
Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques. Pour les matériaux diamagnétiques, l'aimantation, induite par le champ magnétique appliqué, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité dans les matériaux diamagnétiques est négative et habituellement de l'ordre de  $10^{-5}$  [1].

### II.1.2. Le paramagnétisme

Le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction. Donc, on parle dans ce cas de paramagnétisme des atomes libres. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, l'orientation des moments est modifiée et une aimantation, de très faible valeur, induite parallèlement au champ appliqué. La susceptibilité diminue en fonction de la température et sa valeur comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  à température [1]. A titre d'exemple, le Chrome (Cr) est un matériau paramagnétique avec une susceptibilité de  $9.9 \cdot 10^{-6}$  [2].

### II.1.3. Le ferromagnétisme

Un matériau ferromagnétique est un matériau magnétique ordonné c.-à-d., que même en l'absence d'un champ appliqué, les moments magnétiques s'alignent parallèlement les uns par rapport aux autres dans des domaines magnétiques appelés les *domaines de Weiss* qui sont séparés par les parois appelées les *parois de Bloch* (Figure II.4) [3]. Par conséquent, les matériaux ferromagnétiques, tels que le Fer, le Cobalt, le Nickel et leurs alliages, présentent une aimantation rémanente en l'absence d'un champ magnétique extérieur [1,4]. Cette caractéristique donne des propriétés importantes trouvant dans nombreux domaines de recherche et dans des applications industrielles à savoir la protection radar, le stockage des informations et le matériel de télécommunications.

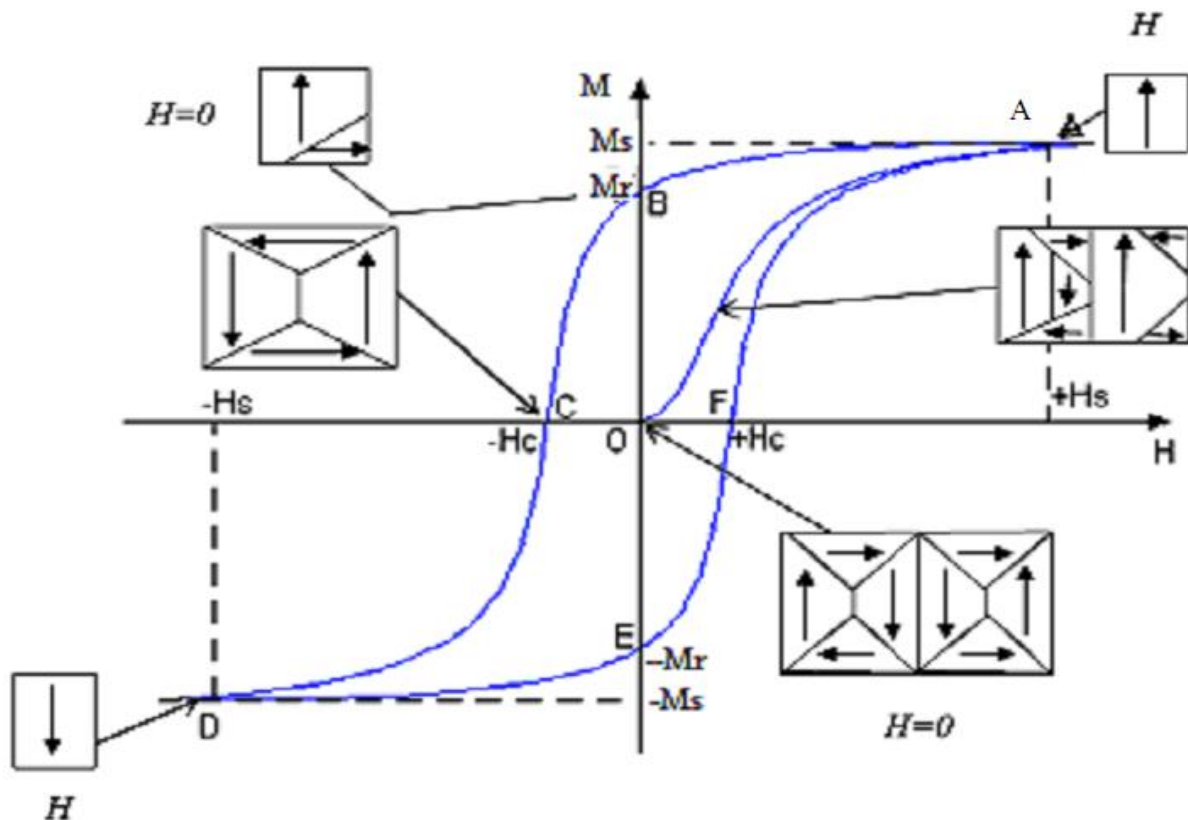


**Figure I.1.** Orientation des domaines magnétique d'un monocristal ferromagnétique en l'absence de champ magnétique extérieur.

### III.1.3.1 Cycles d'hystérésis

Les Cycles d'hystérésis sont des courbes qui présentent la variation de l'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique extérieur appliqué  $H$  [5]. Dans cette courbe on trouve :

- (i) l'aimantation à saturation,  $M_s$ , qui est l'aimantation maximale obtenue dans le matériau.
- (ii) Le champ de saturation,  $H_s$ , qui est le champ magnétique appliqué nécessaire pour orienter l'ensemble des moments dans la même direction.
- (iii) L'aimantation rémanente,  $M_r$ , qui est l'aimantation résiduelle en champ magnétique appliqué nul.
- (iv) Le champ coercitif,  $H_c$ , qui est la valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule [6]. Il est important de noter que l'aire de la courbe d'aimantation représente l'énergie (énergie dépensée par unité de volume) nécessaire pour réorienter les moments magnétiques des domaines, au cours d'un cycle complet de variation de champ magnétique extérieur appliqué.



**Figure I. 2.** Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique en fonction d'un champ magnétique extérieur qui varie de  $+H_s$  à  $-H_s$ .

### III.1.3.2. Classification des matériaux ferromagnétique

Parmi les propriétés intrinsèques d'un matériau ferromagnétique, nous avons la température d'ordre magnétique, l'aimantation spontanée et l'anisotropie magnétique. La recherche, par ailleurs, d'une forte aimantation spontanée tend à privilégier les matériaux à

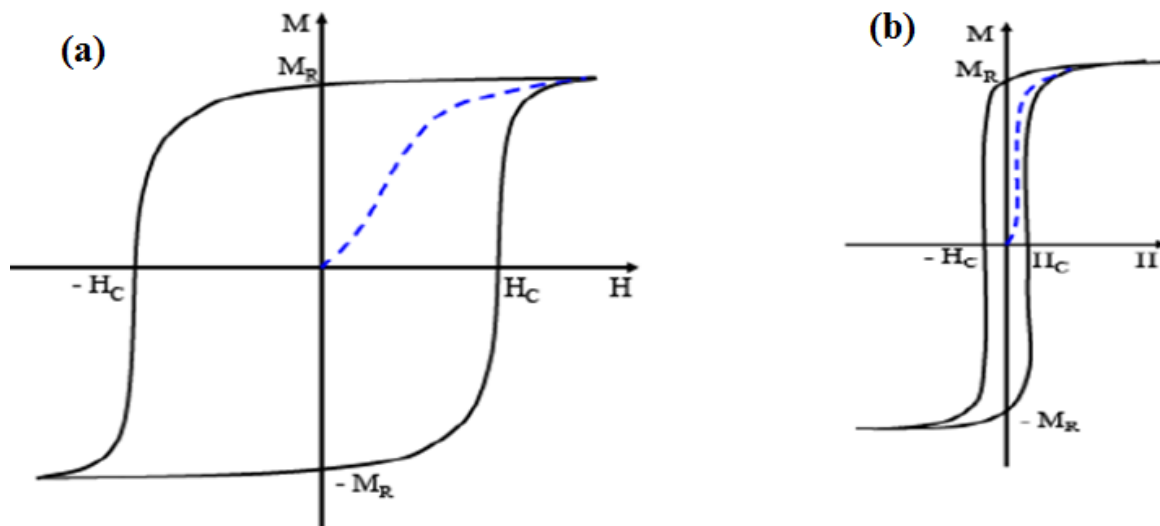
base de Fe. Une autre propriété essentielle est la coercivité. A partir de la valeur de la coercivité, on distingue trois grandes catégories de matériaux :

- **Matériaux magnétique durs**

Les matériaux magnétiques sont caractérisés par un Champ coercitif  $H_C$  élevé c.-à-d. un cycle d'hystérésis extrêmement larges (supérieur à 10 KA/m), une aimantation rémanente difficile à désaimanté et une faible perméabilité. Ces derniers temps, les efforts de recherche principaux visent la fabrication de matériaux nanostructurés, associant une phase qui procure la coercivité et une phase qui procure l'aimantation pour l'obtention de matériaux de haute rémanence.

- **Matériaux magnétique doux**

La propriété fondamentale des matériaux doux est la capacité à réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité. Ce type des matériaux magnétiques présente des très faibles valeurs du champ coercitif c.-à-d. un cycle d'hystérésis étroit ( $H_C$  inférieur à 12.5 Oe dans les matériaux les plus performants [7]), une très grande perméabilité (supérieure à  $10^3$ ) et une résistivité électrique  $\rho$  élevées. D'autre part, pour avoir un bon matériau magnétique doux, les parois de domaine doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué, donc ils doivent avoir une faible quantité d'impuretés et de défauts.



**Figure I. 3.** (a) cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur, (b) cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique doux.

- **Matériaux supports de l'enregistrement**

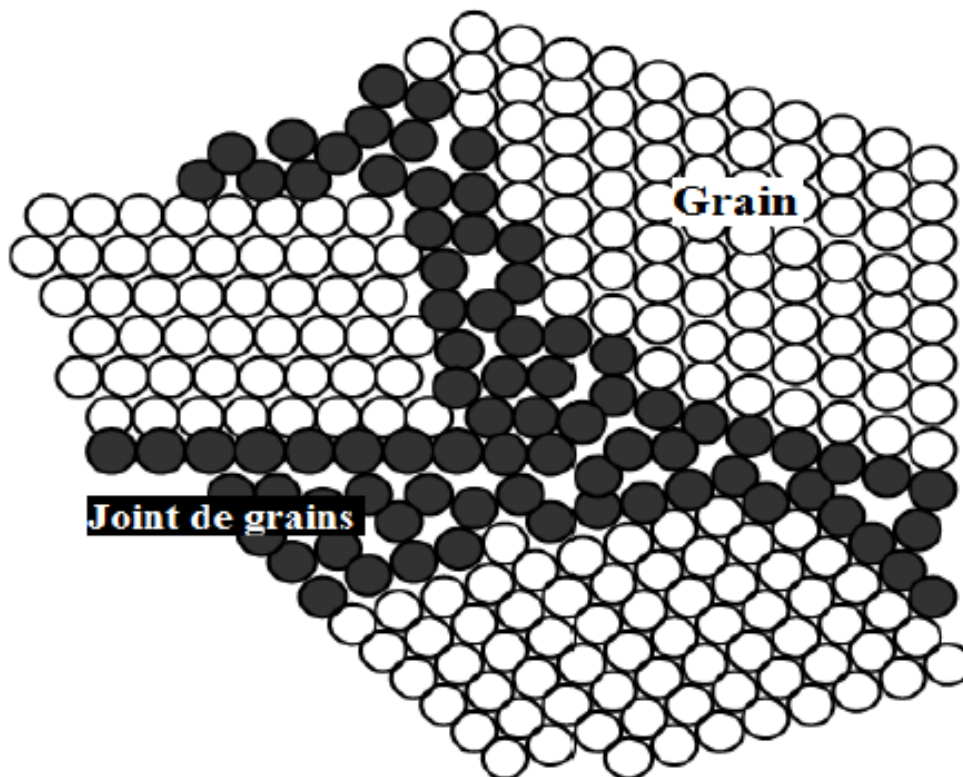
Les matériaux supports de l'enregistrement sont utilisés pour l'enregistrement audio, vidéo et de stockage sur ordinateur [8,9]. Les matériaux supports de l'enregistrement (milieu magnétique) doivent présenter une aimantation rémanente suffisante, une inversion rapide de

l'aimantation et aussi une coercivité suffisamment élevée pour résister aux effacements dus aux effets des champs démagnétisant mais limitée pour permettre ainsi d'autres enregistrements [10,11]. Dans un stade plus futuriste, les nanostructures magnétiques ont ouvert des perspectives entièrement nouvelles tant dans le domaine fondamental que dans celui des applications pour les mémoires à super densité de stockage.

### III. Les nanomatériaux

#### III.1. Définitions

Les nanomatériaux sont des matériaux composés de nano-objets ayant une taille des cristallites comprise entre 1 et 100 nm, et qui, de par leur taille, présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques. Cette caractéristique, la taille nanométrique [12]. Les nanomatériaux contiennent une fraction importante des atomes associée à une zone interfaciale avec une répartition désordonnée appelée joint de grains (Figure III.1), cette fraction peut leur donner des propriétés bien spécifiques, ce qui le distingue par rapport aux alliages massifs équivalents [13,14].



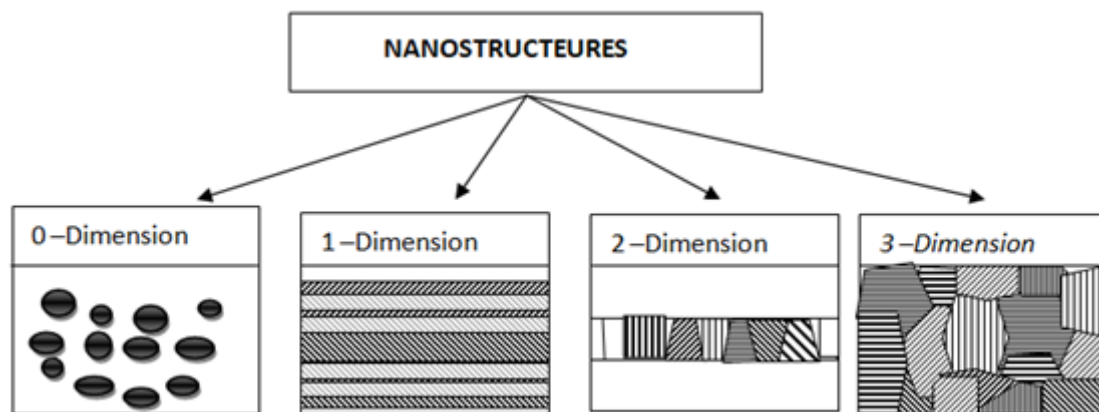
*Figure I.4. Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau [15].*

## III.2 Classement et application des nanomatériaux

### III.2.1 Classement des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés, selon la dimension de leur nanostructure en quatre familles (voir Figure III.2) [16-18].

- Matériaux de dimension zéro : Une dimension zéro signifie que les matériaux est nanométrique dans les trois directions de l'espace (cluster d'atome), comme dans les fluides magnétiques ou les cristaux colloïdaux pour l'optique
- Matériaux de dimension 1 : ce sont des matériaux sous forme des nanofils et des nanotubes.
- Matériaux de dimension 2 : ce sont des matériaux sous forme des couches minces.
- Matériaux de dimension 3 : ce sont des matériaux sous forme des particules nanocristallines, comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.



*Figure I. 5. Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure, d.après NR.W.Siegel.*

### III.2.2. Application des nanomatériaux

Les applications des nanomatériaux sont multiples (voir le tableau).

**Tableau I.1.** Tableau représentant les applications des nanomatériaux [19].

Nanomatériaux	Domaines d'applications
Nanocéramiques	Matériaux composites structuraux, composants anti-UV, polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique, applications photocatalytiques.
Nanométralliques	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse, couches conductrices des écrans, les capteurs ou encore les matériaux énergétiques.
Nanoporeux	Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse, domaine biomédical pour des applications de type vectorisation ou encore implants.
Nanotubes	Nanocomposites conducteurs électriques, matériaux structuraux, les nanotubes monofeuillets pour des applications dans le domaine de l'électronique, les écrans.
Nanomatériaux massifs	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 Quantum dots	Domaine médical (administration de médicaments, détection rapide), domaine cosmétique, applications optoélectroniques (écrans), cellules photovoltaïques, encres et peintures pour applications de type marquage anti-contrefaçon.
Fullerènes	Secteurs du sport (nanocomposites) et des cosmétiques.
Nanofils	Applications dans les couches conductrices des écrans ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs Electroniques.

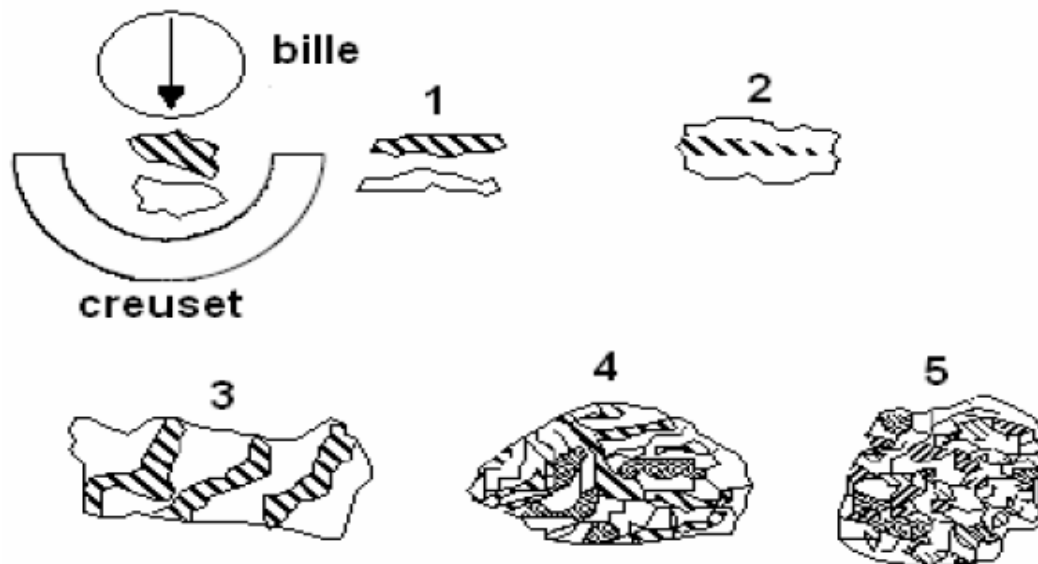


### III.3. Elaboration des poudres nanostructures

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la fabrication des poudres nanostructurées telles que la méthode sol-gel, la technique hydrothermale et la technique mécanosynthèse.

#### III.3.1. La technique mécanosynthèse

La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie (Mechanical alloying) a été développée en premier par Benjamin et al, à la fin des années 1960 [20]. La mécanosynthèse est une méthode mécanique consiste généralement à broyer des poudres micrométriques. Elle permet l'obtention des poudres à grains nanométrique. Par cette technique, il peut avoir des réactions chimiques entre des poudres co-broyées ou entre poudre et atmosphère de broyage. Il en résulte des transformations chimiques ou structurales [21]. 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). Les phénomènes de soudage et de fracture des poudres assurent l'échange de la matière entre les particules durant le broyage, conduisant à un mélange intime.



**Figure I. 6.** Poudres A (blanc) et B (hachuré) montrant les phénomènes de déformations plastiques (1, 3), fractures (1, 2) et collages (2, 3) [22].

#### III. 3. 2. Les différents types de broyeurs

Tous les broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres contenant des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre. Les jarres et les billes ou barres sont

construites en matériaux qui possèdent une forte résistance à l'usure dans le but d'éviter la contamination. En effet, il existe Plusieurs types de broyeurs, tels que le broyeur attriteur, planétaire, vibratoire et horizontal.

- **Le broyeur de type attriteur**

L'attriteur est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes (figure I.7) [23]. Le broyage se fait uniquement par frottement des billes sur la poudre. La température moyenne de ce type de broyeur peut atteindre 150°C. Leur capacité est comprise entre 0,5 et 40 kg [24], mais l'énergie fournie à cette poudre est faible ; l'attriteur est un broyeur de faible énergie.

- **Broyeur de type horizontal**

Dans ce type de broyeur, les poudres et les billes (on utilise parfois des barreaux à la place des billes) sont mis dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre en général (figure I.7). Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inférieure à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Le broyeur horizontal permet de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre d'une tonne avec un ajout de 10<sup>6</sup> billes [25].

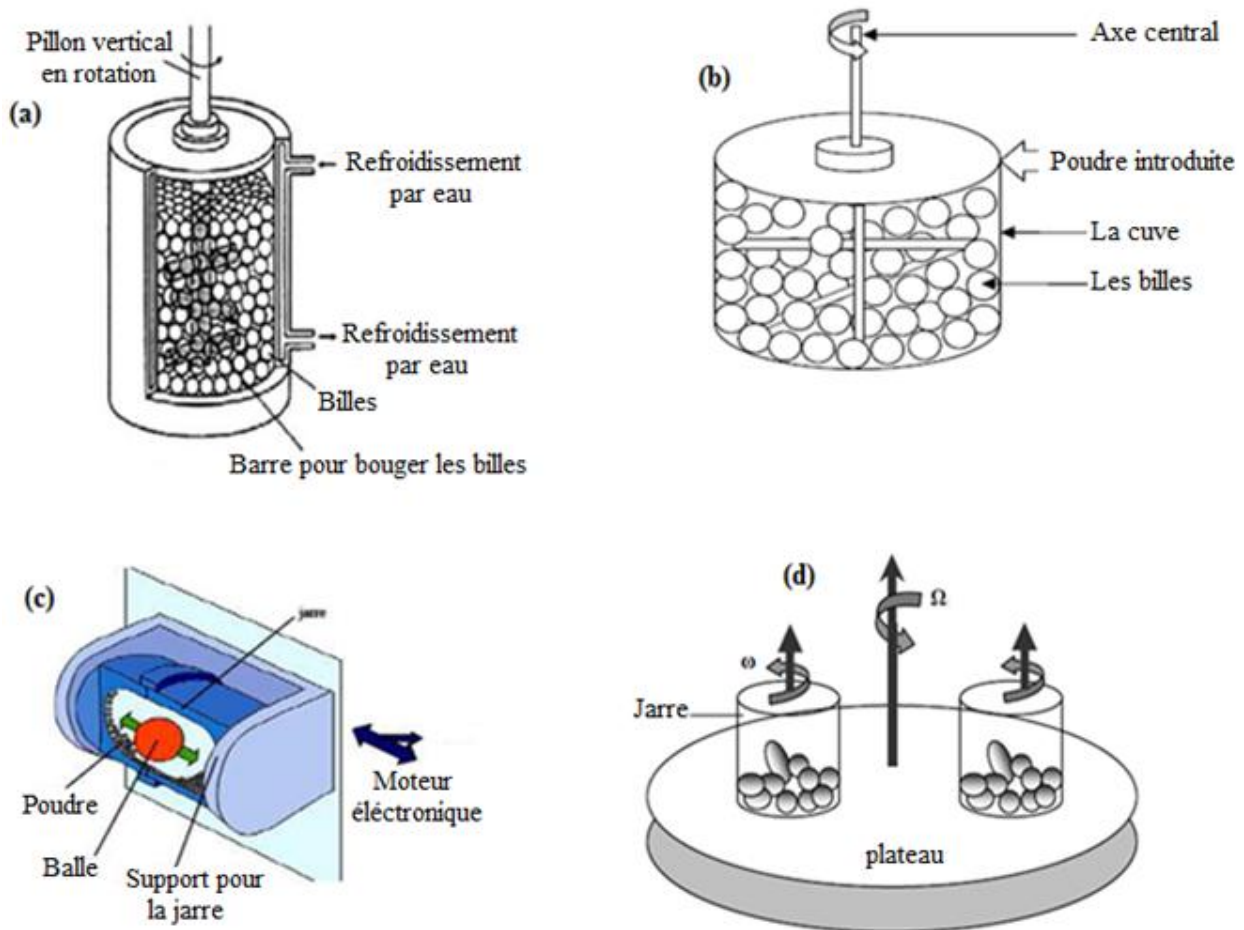
- **Broyeurs à vibrations**

Le broyeur à vibrations est composé d'une jarre dans laquelle sont contenue des billes (figure I.7). Le principe de ce broyeur réside dans la mise en mouvement du contenu de la jarre (poudres + billes) dans trois directions orthogonales (x, y, z). Selon la direction du mouvement, on peut distinguer deux types de broyeurs vibratoires [26]. L'agitateur SPEX qui contient six billes d'un diamètre de 1cm qui fonctionne uniquement en mode chocs [27], avec une vitesse de rotation de l'ordre de 1200 tr/mn, mais plus prononcé dans une direction avec une fréquence de l'ordre de 20 Hz (modèle Spex 8000) [28]. Le broyeur à vibrations verticales qui contient une seule bille d'un diamètre de 2 à 7 cm, et agite la poudre dans un sens vertical à l'aide d'un électroaimant qui fait bouger la bille dans le socle du broyeur [29].

- **Broyeur planétaire**

Les broyeurs planétaires sont les plus utilisés dans les laboratoires, car ils nécessitent une petite quantité de poudre (de l'ordre de quelques grammes) (figure I.7). Dans ce type de broyeurs, les jarres dans lesquelles on place des billes de 1 ou 2 cm de diamètre avec la poudre, sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant. Les jarres de rayon r tournent avec une vitesse angulaire  $\omega$ , le plateau de rayon R tourne avec

une vitesse  $\Omega$ . Le broyage agit soit en mode chocs, soit en mode frottements. La température moyenne des jarres est comprise entre 50°C et 120°C. Selon la vitesse des billes, l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300°C [30]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.



**Figure .1.7.** (a). Broyeur Attriteur, (b). Broyeur horizontale, (c). Broyeur vibratoire et (d). Broyeur planétaire [16, 4].

### III. 3. 3. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse peuvent influencer sur la nature des poudres nanostructurées pendant le broyage. On peut citer par exemple :

- L'énergie du broyeur qui est dépend de chaque type de broyeur. En principe, une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [31]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important qui est la vitesse de broyage. Une vitesse trop

grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final [23].

- La nature des billes et des jarres (leur dimension et leur nombre) qui a des influences sur l'efficacité du broyage [23, 28].

- Le rapport masse bille/masse poudre qui influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1. La croissance de ce rapport permet de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [23, 28].

- Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus. Cependant, un taux optimal de remplissage est trouvé entre 50 et 60 % du volume de la jarre. Par conséquent, le produit final dépend du taux de remplissage de la jarre avec les billes [23,28].

- L'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature et la taille du produit final. En général, des gaz inertes (Ar, He) ont été utilisés pour éviter la contamination et d'autres atmosphères tels que l'air, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> ont été utilisés pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, ... etc. [23].

- Le temps de broyage est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [28].

- Le mode du broyage, continu ou séquentiel. Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [32]. L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [23].

- La température de broyage a une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente, mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [23].

- La contamination est le grand défi de la mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à la contamination, comme les billes, les jarres l'atmosphère du broyage.

## IV. Le système FeCr

### IV.1. Propriétés physiques

Les principales propriétés physiques des éléments purs du Fe et du Cr sont rassemblées dans le tableau suivant :

*Tableau .I.2. Propriétés physiques des éléments purs du Fe et du Cr [33,34].*

Propriétés physiques	Eléments	
	Fr	Cr
N° atomique	26	24
Rayon atomique (nm)	0,172	0,185
Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	55,847	51,996
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	7,87	7,19
Electronégativité	1,8	1,6
Structure à 300K	Cc	Cc
Structure haute température	Cfc	Cc
Paramètre de maille (nm)	0,2866	0,2884
Structure Magnétique	Ferromagnétique	Antiferromagnétique

### IV. 2. Diagramme d'équilibre des alliages FeCr

Le diagramme d'équilibre du système binaire FeCr a été déterminé expérimentalement par Williams pour les basses températures [35]. L'addition du Cr au Fe entraîne une modification du diagramme d'équilibre (figure 8).

Le diagramme de phase d'équilibre du système FeCr comporte différentes phases. La phase  $\alpha$  (cubique centré) est la solution solide riche en fer. La phase  $\alpha'$  (cubique centré) est la solution solide riche en chrome. La phase  $\gamma$  (cubique à face centrée) qui s'étend sur le domaine de température de 830-1390°C, et qui est une solution solide du Fe contenant 12 à 13 % Cr. La phase complexe  $\sigma$  de groupe d'espace P42/mnm contenant 30 atomes par maille élémentaire. Elle est une phase fragilisant qui se forme très lentement [34].

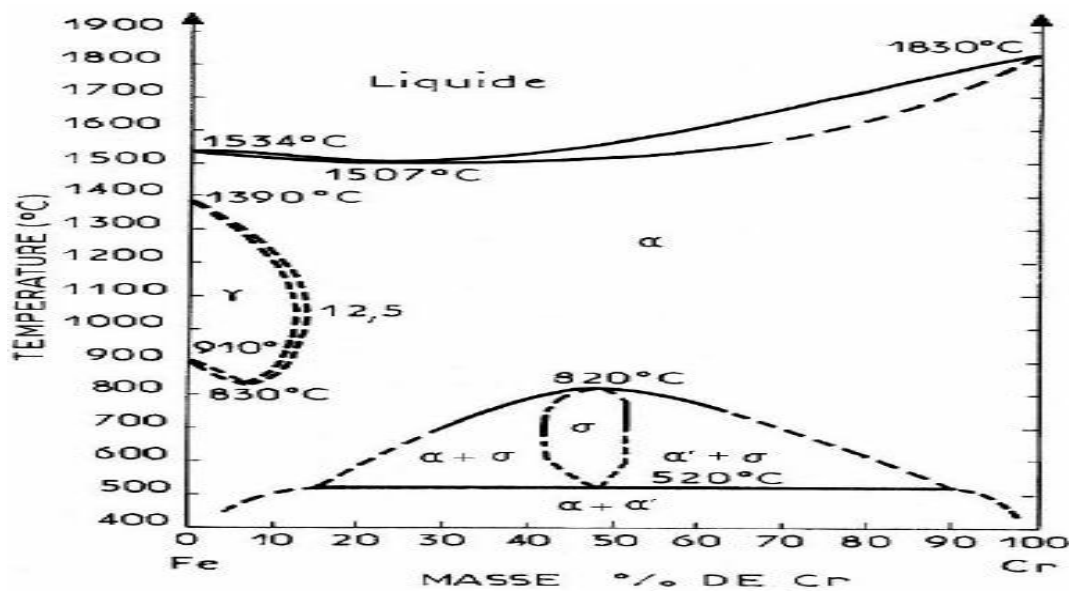


Figure I. 8. diagramme d'équilibre du système fer-chrome [36].

## V. Travaux antérieurs sur le système binaire FeCr

Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été publiés sur le système nanostructure FeCr. Ces travaux ont démontré que les propriétés physiques des composés binaires FeCr peuvent être améliorées en fonction du temps de broyage et aussi de la teneur en Cr. Dans ce qui suit, un récapitulatif des différents travaux publiés sur le système FeCr est présenté.

Fnidiki et al. [36] ont étudié l'effet du temps et l'influence de broyage (0 à 30 heures) sur les poudres FeCr préparées par un broyeur planteur Fritsch (P5). Les auteurs trouvent que les résultats de Mössbauer sont influencés par la contribution des noyaux nano-grains et à la contribution associée à la région granulaire volatile et magnétique-faible. Ils ont conclu que les noyaux nano-grains ont des propriétés proches de celles des alliages massifs. Les joints de grains sont désordonnés par l'oxygène et l'azote et sont paramagnétiques à 300 K. D'autre part, dans un autre travail, Fnidiki et al. [37] ont trouvé que, au cours de broyage mécanique, l'oxygène et l'azote sont absorbés dans les noyaux de grains de la poudre et contribués à créer une structure de joint de grains (FeCrON) très désordonnée ou amorphe paramagnétique. Ces résultats montrent qu'une étude détaillée des propriétés de la poudre nanostructurée élaborée par broyage mécanique doit prendre en compte l'influence des gaz résiduels.

Y.-V. Baldokhin et al. [38] ont étudié l'effet de la teneur en Cr sur les propriétés structurales des alliages  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  ( $x = 5, 10, 20, 35, 50$  and  $90$  %at) préparés par

mécanosynthèse. Les auteurs ont trouvé que tous les alliages sont monophasés et sont constitués d'une solution solide bcc. D'autre part Pavlyukhin et al. [39] ont étudié la structure locale des alliages  $Fe_{100-x}Cr_x$  par spectroscopie Mössbauer. Ils ont trouvé que les alliages  $Fe_{100-x}Cr_x$  sont monophasés et ont une structure bcc dans toute la gamme de composition. Les résultats Mössbauer montrent que certains alliages sont chimiquement et structurellement non homogènes. Les poudres contenant des teneurs en Cr inférieures à 10 % at sont constituées d'une solution solide désordonnée homogène. Alors que pour des teneurs supérieures à 20 % at de Cr, une inhomogénéité structurelle significative a été trouvée. D'autre part, les alliages contenant 35 à 50 % at de Cr suggèrent la coexistence d'une solution solide désordonnée presque homogène enrichie en Cr et d'une structure hautement désordonnée enrichie en Fe contenant une quantité considérable de gaz dissous.

E. P. Elsukov et al. [40] ont étudiée l'influence de la teneur en Cr, de 20 % à 48 %, sur les propriétés structurales et magnétiques des poudres  $Fe_{100-x}Cr_x$ . Ils ont constaté que la dissolution unidirectionnelle du Cr dans le Fe a été observée au long du processus de broyage pour des teneurs de Cr supérieures à 30 % at. Alors que pour des teneurs inférieures à 30 % at, la dissolution du Cr dans le Fe a été observée au début du broyage, cependant, après 2 h du broyage, un processus inverse, à savoir la dissolution du Fe dans le Cr est susceptible de dominer. Les auteurs ont montré que les échantillons broyés sont caractérisés par l'existence d'inhomogénéités de concentration de Cr et de Fe dans les particules de poudre. D'autre part, le degré d'inhomogénéité augmente avec l'augmentation de la teneur en Cr dans le mélange de départ.

## VI. Conclusion

La littérature fait apparaître de nombreux accords entre les travaux expérimentaux et les études théoriques, spécialement en ce qui concerne les propriétés magnétiques et structurales des alliages ternaires à base de Fer du système FeCr. Nous avons l'occasion d'étudier la méthode mécanosynthèse utilisée pour la préparation des alliages et aussi le broyage à haute énergie qui permet de stabiliser des phases métastables non prévues par le diagramme d'équilibre de phases thermodynamique. En fin, et en fonction des différents résultats trouvés dans les nombreux travaux de recherches sur les alliages FeCr, dans le chapitre suivant, nous avons essayer de préparer des alliages ternaire à base de Fer en fonction de la teneur en Cr dans le système  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$ , avec  $x= 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20$  et  $25$  % at. Une fois la préparation réalisée, il est indispensable de les caractériser à fin de connaître certaines propriétés. Ce qu'on va exposer dans la suite de ce travail en utilisant le Microscope Electronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie Mössbauer à température ambiante.



**Références bibliographiques**

- [1] M. Cyort et J. P Yonnet, *Magnétisme I-Fondements*, édition EDP Science (2000) 90
- [2] M. L. NÉEL. Institut de Physique de Strasbourg.
- [3] H.M. Rietveld ,J .Appl. Cryst .2 (1969) 65-71.
- [4] S. Lamrani, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougherra Boumerdes, 2011.
- [5] S. Min, J. A. Bain, D. W. Greve et J. Appl. Phys. 91 (2002) 6824-6826.
- [6] Mechanical alloying and milling USA 2004, Nanostructured material 2007, Sci. Eng R16 (1996) 161-221.
- [7] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, the science and engineering of materials, 6<sup>th</sup>, cengage learning,(2010).
- [8] H. Gleiter, Acta. Mater. 48 (2000) 1-29.
- [9] M. E. McHenry, M. A. Villard, D. E. Laughlin, Prog. Mater. Sci. 44 (1999) 291-433.
- [10] D. C. Jiles, Acta Materialia 51 (2003) 5907–5939.
- [11] A. Guittoum, Thèse doctorat, Université Farhat Abbas de Setif, 2008.
- [12] K. Lu, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-22.
- [13] H. Gleiter, Acta. Mater. 48 (2000) 1-29.
- [14] J. M. Grenèche, Hyperfine Interactions 144/145(2002) 151-160.
- [15] N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2015
- [16] AFSSET (agence française de sécurité de l'Environnement et du travail), « les nanomatériaux », France, 2006
- [17] Y.D. Kim, J.Y. Chung, J. Kim, H. Jeon, Mater. Sci. Eng. A 291 (2000) 17–21
- [18] A. Zelenakova, D. Oleksakova, J. Degmova, J. Kovac, P. Kollar, M. Kusy, P. Sovak, J. Magn. Mater. E 316 (2007) 519–522
- [19] E. Gaffet, C. R. Physique 12 (2011) 648–658
- [20] J. S. Benjamin, Metall.Trans.1 (1970) 2943-2951.
- [21] E. Gaffet, M. Tachikart, O. El Kedim and R. Rahouadj, Mater. Charact. 36 (1996) 190
- [22] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, Appl. Phys. Lett. 55 (1988), 117-119.
- [23] C. suryanarayana, Progress. Mater. Sci. 46(2001)1-184
- [24] C. Suryanarayana, International Mater. Rev, 40 (1995) 41-64
- [25] M. Abdellaoui et E. Gaffet, J. Alloys. Comp. 209 (1994), 351-361
- [26] D. C. Jiles, Chapman and Hall, (1998)
- [27] C. C. Koch, Annu. Rev. Mater. Sci. 19 (1989), 121-143
- [28] E. Gaffet and G. Le Caër, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, (2004) 1-39

- [29] Y. Chen, Thèse de Doctorat, Université de Paris XI Centre D'orsay, CEA R-5620 (1992)
- [30] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, J. K. Zurawicz, *Nanostruct. Mater.* 11 (6) (1999) 789.
- [31] C. C. Koch, D. Whittenberger, *Intermetallics* 4 (1996) 339-355.
- [32] Z. Sparchez. Ichicinas. *Proceedings of European. Congress .On Powde Metallurgy*, Vienna. Austria 1 (2004) 213-218
- [33] C. Lemoine, Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen 2000
- [34] S. K. Burke, J. F. Cywinski, J. F. Davies and R. D. Rainford, *J. Phys.*, F13 (1983) 451.
- [35] E. Gaffet, *Master Sci* , A 132 (1991) 181\_193.
- [36] A.Finidiki,C.Lemoine,J.Teillet. *Physica.B.*357(2005) 319-325
- [37] A.Finidiki,C.Lemoine,J.Teillet.*Metastable and nanocrystalline materials.* 12(2002) 37-46
- [38] V. Yu. Baldokhin, V. V. Cherdyntsev. *Inorg. Mater.* 54 (2018) 564-573.
- [39] Y. T. Pavlyukhin, Y. E. Manzanov, Avvakumov, E.G., V.V. Boldyrev, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 6 (1981) 84–88.
- [40] E. P. Elsukov, A. L. Ul'yanov, V. E. Porsev, D. A. Kolodkin,A. V. Zagainov, O. M. Nemtsova. *Phy. Met. Metallog.* 119 (2018) 153-160.

# *Chapitre II*

## *Elaboration et étude microstructurale des poudres FeCr*

## I. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux des méthodes d'élaboration (mécanosynthèse avec les différents paramètres impliqués dans ce processus) et de caractérisation (microscopie électronique à balayage) des poudres préparées. En plus de l'étude de l'influence de la teneur en Cr (2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20 et 25 %at) sur les propriétés microstructurales des poudres nanostructurées  $Fe_{100-x}Cr_x$  élaborées par mécanosynthèse à l'aide du vario-broyeur planétaire «Pulverisette 4, P4».

## II. Elaboration des alliages nanocristallins $Fe_{100-x}Cr_x$

Les nanomatériaux (ou matériaux nanostructurés) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition. Parallèlement, le développement de nouveaux procédés de synthèse de ces nanomatériaux, tels que le broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse), a connu un véritable essor. Dans ce travail expérimental, nous avons utilisé un vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4, P4 » du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) pour la synthèse des poudres nanostructurées  $Fe_{100-x}Cr_x$ .

### II. 1. Description du broyeur planétaire P4

Le broyeur planétaire Pulverisette 4 peut être utilisé en tant que broyeur planétaire classique pour le broyage de volumes de 10 à 450 ml, en deux emplacements de broyage, avec un niveau de finesse  $< 1 \mu m$  [1]. Ce type de broyeur est constitué d'un plateau mobile avec un mouvement de rotation  $\Omega$  sur lequel sont disposées deux jarres tournent autour d'un axe dans le même ou dans le sens opposé au mouvement du plateau avec une vitesse de rotation  $\omega$  [2]. La poudre est introduite dans les jarres en acier chromé contenant des billes en acier chromé aussi, qui sont poussées d'abord dans le sens de la rotation des jarres et sont séparées du mur sous l'effet de la force centrifuge. Le rapport entre les deux vitesses,  $\Omega/\omega$ , est appelé facteur de multiplicité. Sa valeur nous a permis de choisir le mode de broyage utilisé et ce pour la vitesse choisie. En effet, si  $\Omega/\omega > 1$ , le broyage est en mode choc, alors que si  $\Omega/\omega < 1$  on dit que le broyage est en mode friction [3]. Le processus de broyage est réalisé de façon discontinue, il est interrompu toutes les 30 minutes pendant 15 minutes, pour limiter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres, ainsi que pour éviter les problèmes de colmatage de la poudre sur les parois des jarres qui empêche la poursuite du broyage.

Le control du processus du broyage est effectué via l'ordinateur, en utilisant un logiciel « P4\_CONTROL » livré avec l'appareil, qui permet de programmer les cycles de broyage (durées de pause et de broyage), les vitesses de broyage ainsi que le type de broyage.



*Figure II. 1. Broyeur planétaire « Pulverisette 4 ».*

## II. 2. Description de la boîte à gants

Pendant l'opération du broyage, les différentes fractures et soudures produisent de nouvelles surfaces facilement contaminables par l'atmosphère qui existe à l'intérieur des jarres [4]. Par conséquent, le choix d'une atmosphère du broyage est très important dans ce cas. Pour ceci, nous avons mis les jarres contenant des poudres à l'intérieur de la boîte à gants sous l'atmosphère d'argon en évitant tout type de contamination (telle que l'oxygène) pendant la réaction chimique pendant le processus du broyage. Cette boîte à gants est une enceinte étanche en plexiglas transparente de forme rectangulaire, contenant deux orifices pour fixer les gants qui servent à manipuler les outils utilisés pendant cette opération. Elle est également munie d'une sortie reliée à une pompe pour provoquer un vide de  $10^{-3}$  mbar et une entrée pour injecter l'argon [5].



*Figure II. 2. Boîte à gants.*

### II. 3. Préparation des échantillons et conditions de broyage

Pour préparé des échantillons  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  ( $x= 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20$  et  $25 \text{ \% .at}$ ), nous avons utilisée des poudre de qualité commercial de Fer et de Cr, de granulométrie moyenne inférieure à  $100 \mu\text{m}$  et de pureté supérieure à  $99 \text{ \%}$ .

La pesée des matières premières ou bien les précurseurs pour des proportions désirées se fait à l'aide d'une microbalance (voir Figure II. 3), en basant sur des critères de pureté, granulométrie et aussi les proportions stœchiométriques de la composition souhaitée à élaborer. La masse totale de la quantité de poudre (mélange de Fe et Cr), selon les différentes proportions, est de  $10.87 \text{ g}$ .

Le mélange de poudres obtenu a été introduit dans les jarres, qui ont été placées dans la boîte à gants. Nous avons ensuite lancé le pompage à l'aide d'une pompe primaire et injecté de l'Ar à l'intérieur de la boîte à gants. La circulation du gaz est maintenue jusqu'à ce qu'on soit sûr que l'atmosphère régnante dans les jarres est inerte. Les jarres sont soigneusement fermées à l'aide des serres joints et par la suite transférées de la boîte à gants vers le broyeur pour être fixées sur le support de rotation.

Enfin, nous avons réglés les différents paramètres du broyage dans logiciel « P4\_CONTROL ». Le tableau II. 1 récapitule tous les paramètres impliqués dans le processus de broyage.



**Figure II. 3.** Microbalance en quartz.

**Tableau II. 1.** Paramètres de broyage des alliages  $Fe_{100-x}Cr_x$  au moyen du Vario-broyeur planétaire « Pulvérisette 4 ».

Vitesse de rotation du disque $\Omega$ en tours par minute (tr/mn)	250
Vitesse de rotation des jarres $\omega$ en tours par minute (tr/mn)	-500
Rapport de multiplicité	-2
Durée de broyage en heures (h)	72 h
Rapport de masse billes-poudre	15:1
Nombre de billes	05
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	10.87
Cycle de broyage	30/15

### III. Etude microstructurale des poudres FeCr par la microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy, SEM en anglais) peut être utilisé pour l'étude analytique des poudres sous fort grossissement. Par rapport au microscope optique, il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante [6], mais en plus, le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse. L'analyse des signaux émis au cours de l'interaction permet de découvrir tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques et distance entre proches voisins [7].





**Figure II. 4.** Microscopie électronique à balayage MEB de type JEOL JSM-5600

### III. 1. Principe de fonctionnement

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [8]. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Voir la Figure. II. 5).

Dans le MEB, l'échantillon est soumis à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV. Suivant le système de détection disponible, l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé [9]. En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon d'énergie dispersive (EDX). Lorsque les électrons de hautes énergies

frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes  $\lambda$  comprises entre 0.1 et 100 Å. [10].

Les micrographies MEB obtenues dans notre travail ont été enregistrées sur un microscope à balayage type JEOL JSM-5600 (Figure II. 4) de l'université de Gijon (Espagne). Ce type de microscope à balayage est doté d'un détecteur d'électron secondaire pour l'imagerie de contraste topographique et d'un système Oxford EDX pour l'analyse de composition.

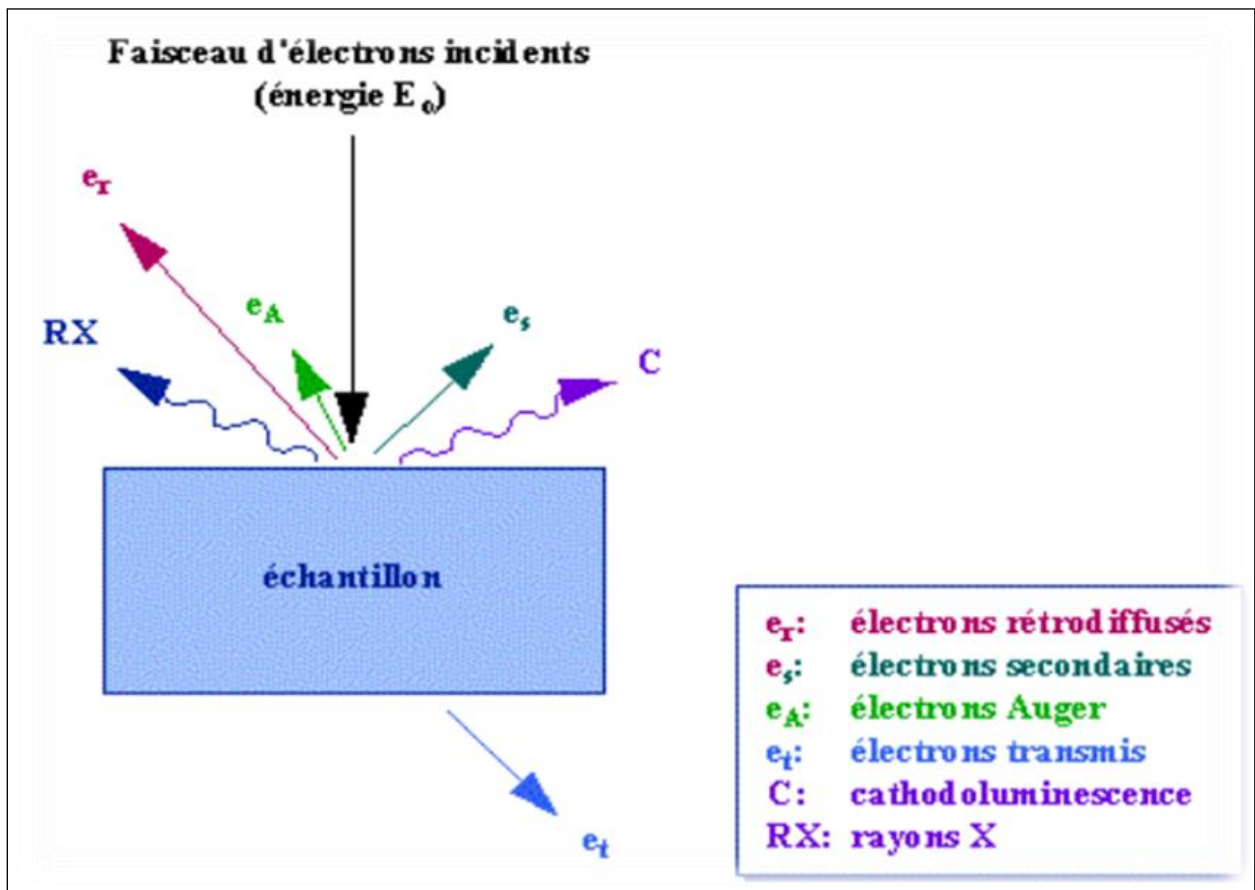


Figure II. 5. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon.

### III. 2. Types d'interactions électron-matière

#### a. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par des chocs inélastiques (avec perte d'énergie) entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon (Figure II. 6 a) [11]. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV et proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Ces électrons fournissent une information sur la topographie de l'échantillon. La détection de ces électrons permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu de renseignements sur le contraste de phase [12].

#### b. Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre les électrons incidents et les noyaux d'atomes de l'échantillon (figure II. 6 b). Il ressort sans perte d'énergie, c'est un processus d'interaction élastique. Leur énergie est beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires et allant jusqu'à 30 KeV. En outre, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes composant l'échantillon. Les atomes les plus légers (ceux ayant un nombre faible de protons) réémettront moins d'électrons que les atomes plus lourds. Cette caractéristique permettra une analyse qualitative d'un échantillon en électrons rétrodiffusés [12].

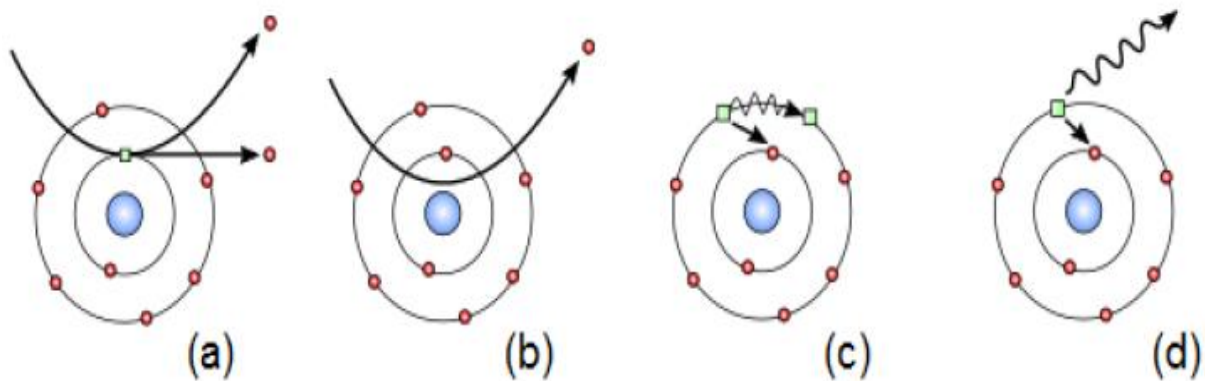
#### c. Les électrons Auger

Les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome (figure II. 6. c). La désexcitation peut se produire lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. L'énergie des électrons Auger est utilisée pour faire des analyses chimiques présentes à l'extrême surface de l'échantillon. L'émission de ces électrons n'est pas utilisée dans les microscopes à balayage usuels [11].

#### d. Les rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne proche de noyau, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune (figure II. 6. d). Ce remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'étude de ces

rayons suivant leurs énergies (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) permet d'obtenir des informations quantitatives de la composition chimique de l'échantillon [12].



**Figure II.6.** (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) électron Auger, (d) rayon X.

### III. 3. Résultats et discussion

Sur la figure II.7 et II.8, nous avons montré quelques exemples des micrographies MEB et des spectres EDX des poudres broyées  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  ( $x = 2.5, 12.5, 17.5, 20$  at. %) obtenues après 72 h de broyage. A partir des micrographies, on peut clairement voir la présence de différentes morphologies durant les stades de formation de l'alliage. Nous remarquons que les particules de ces alliages sont divisées en deux catégories; l'une contient de grosses particules et l'autre est constituée de particules de petites tailles qui forment des agrégats.

Les micrographies des composés  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  (de 2.5 à 20 % at de Cr) montrent clairement les phénomènes de fracture et soudage propres à la mécanosynthèse. Deux types de particules ont été observé; des particules de forme aplatie relativement grosses et des particules plus petites qui commencent à s'arrondir. Pour les particules aplaties, une structure lamellaire est visible. Pour toutes les teneurs en Cr, nous avons noté que la majorité des particules possèdent une taille grande et une forme presque aplatie, cependant, on note toujours la présence des particules de petites tailles possédant des formes presque sphériques.

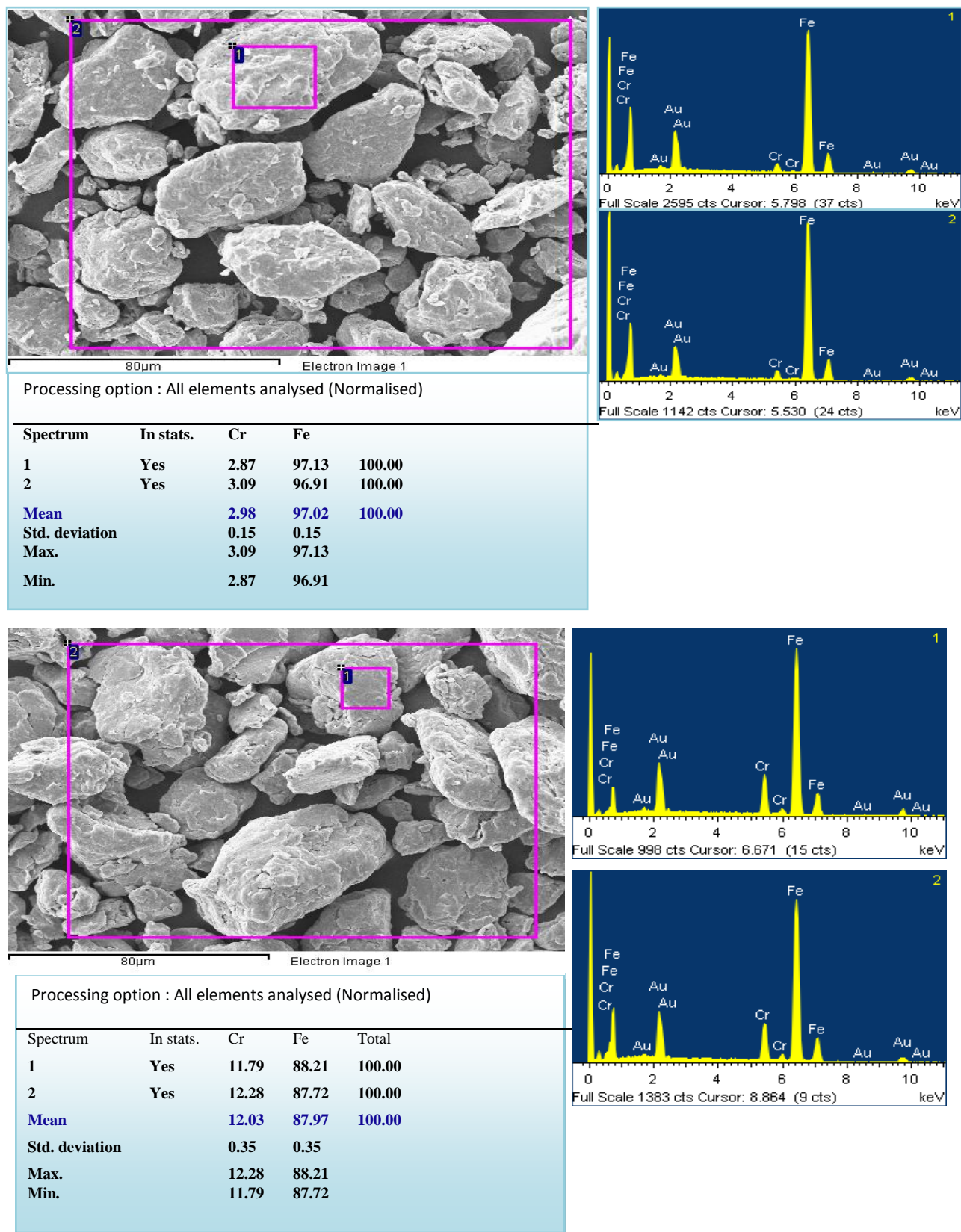


Figure .II. 7. Exemples des micrographes MEB et spectres EDX des poudres FeCr pour  $x=2.5$  et  $12.5$  %at.

Nous avons aussi effectué des quantifications par EDX sur toutes les poudres élaborées. Le but est d'identifier la stœchiométrie des composés  $Fe_{100-x}Cr_x$ . Sur les figures II.7 et II.8, nous avons montré les spectres EDX relatifs aux poudres avec des teneurs en Cr 2.5, 12.5, 17.5 et 20 %at dans différentes zones d'analyses. Nous avons montré que la composition finale est très proche, dans la limite du pouvoir de détection de l'expérience, à celle de la composition de départ. Par ailleurs, nous avons remarqué l'absence, pour tous les échantillons comme exemple l'oxygène ( $O_2$ ) en provenance des outils et du milieu de broyage. La présence de l'élément d'or (Au) est due à l'utilisation d'une couche de Au à cause de leur facilité à émettre des électrons secondaires.

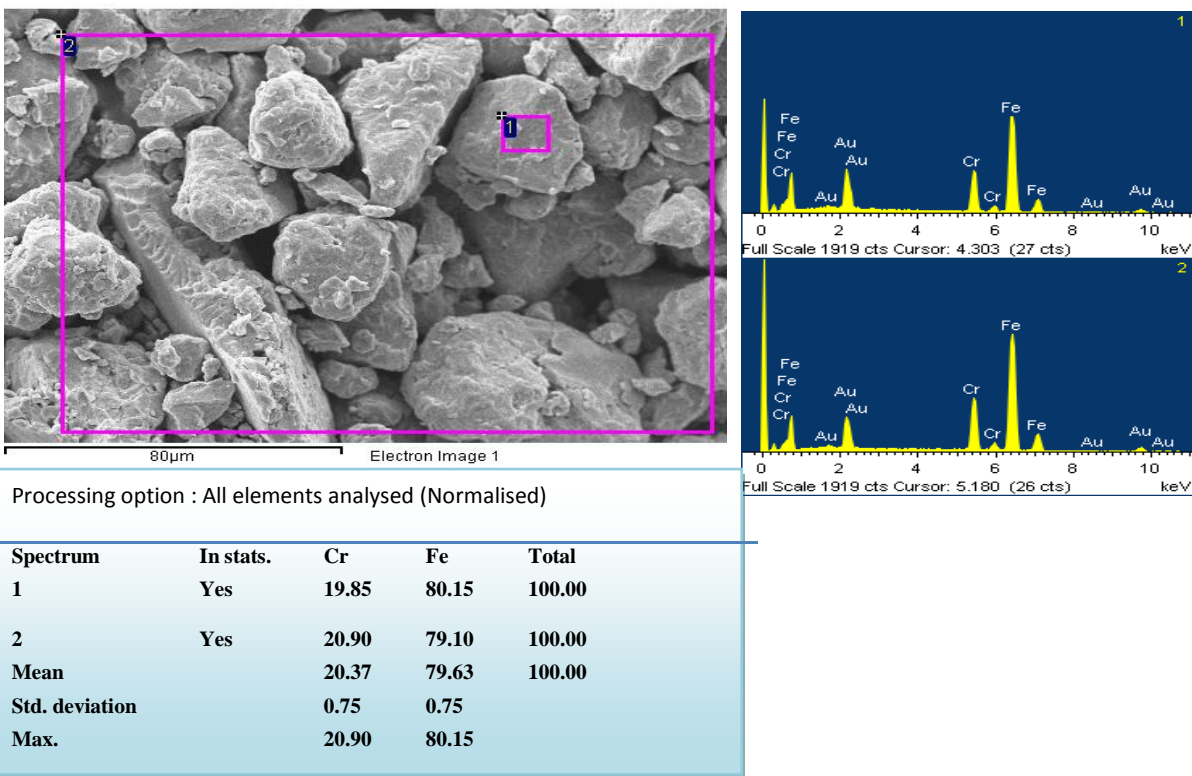
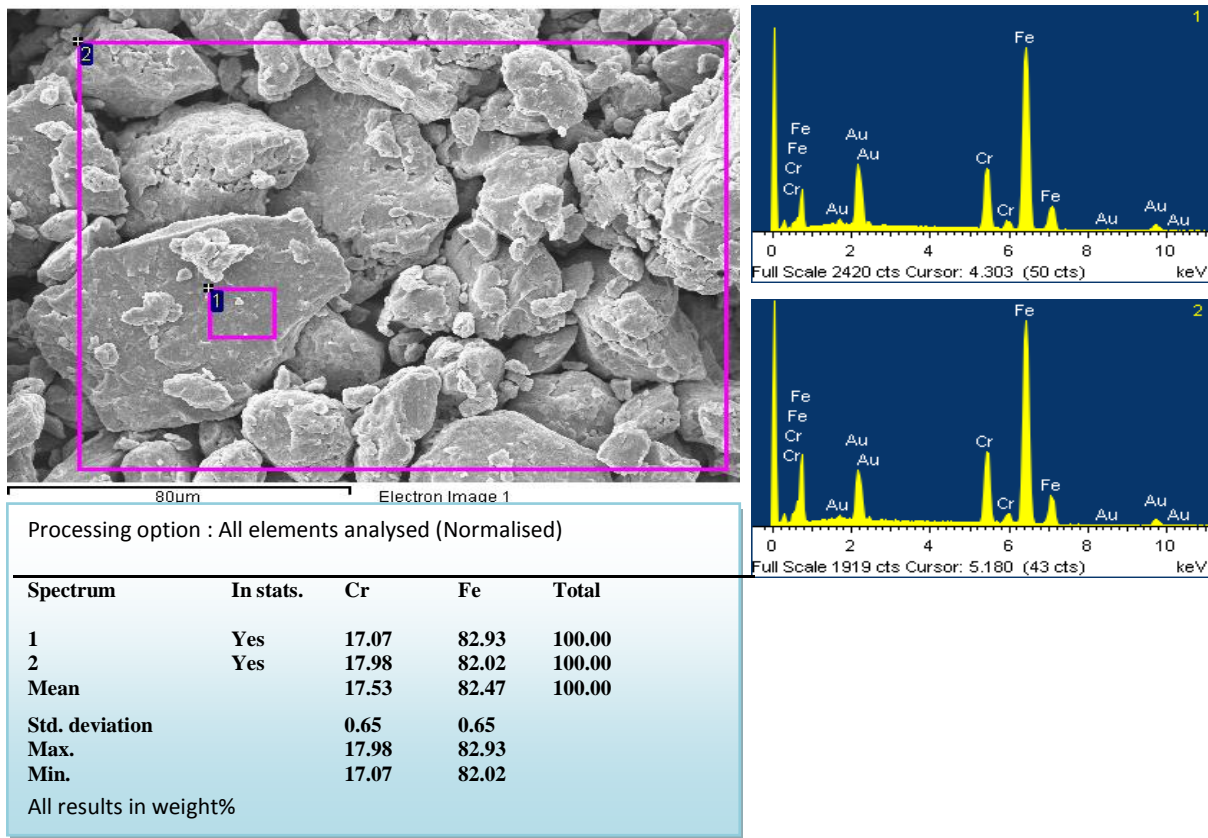


Figure. II. 8. Micrographes MEB et spectres EDX des poudres FeCr pour x= 17.5 et 20 %.at.

#### IV. Conclusion

L'élaboration des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  a été réalisée avec succès, à l'aide du vario-broyeur planétaire P4, pour une durée 72 h de broyage et avec différents teneurs en Cr ( $x= 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20$  et  $25 \text{ \% .at}$ ). Les poudres obtenues ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.

L'étude microstructurale nous a permis d'observer le changement de la forme ainsi que la taille des particules après l'addition de Cr. Il semblerait que pour la teneur en Cr, le mode utilisé ainsi que les conditions de broyage favorisent l'existence des particules de formes lamellaire, aplatie et arrondie. Les spectres EDX nous ont permis de vérifier la composition chimique des poudres élaborées et de renseigner sur l'état de contamination des alliages.



**Référence bibliographique**

- [1] <http://www.france-scientifique.fr/>.
- [2] M. Hocine, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2018.
- [3] N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2015.
- [4] S. Lamrani, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougherra Boumerdes, 2011.
- [5] F. Popa, Thèse de Doctorat, Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie, Université Joseph-Fourier Grenoble I, 2008
- [6] C. Cornet et J-P. Deville, Physique et ingénierie des surfaces, EDP Sciences (1998)
- [7] J. P. Eberhardt, Analyse structural et chimique des matériaux, Dunod 1999
- [8] C. Richardt. A Evans, Encyclopedia of materials characterizations, Divison of read publishing USA
- [9] S. Bodea, Thèse de doctorat. Université Josèphe Fourier de Grenoble I (2000)
- [10] J. L. Martin. A George, caractérisation expérimentale des matériaux II, P.P UNIV Romandes .1998
- [11] Y. LU, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2012.
- [12] M. P. BASSEZ, les microscopes électroniques, Université de Strasbourg, 2012.

# *Chapitre III*

## *La spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux*

*FeCr*

## I. Introduction

La spectroscopie Mössbauer est une technique de caractérisation non destructive basée sur un phénomène physique observé dans les solides, qui est l'effet Mössbauer. L'effet Mössbauer a été découvert à l'origine sur  $^{191}\text{Ir}$ , il a été observé dans plus de 100 isotopes jusqu'à ce jour. Cet effet peut fournir des informations sur l'environnement magnétique et électronique local des noyaux de Mössbauer dans un échantillon. Il consiste en l'émission d'un rayon  $\gamma$  par un atome radioactif, se trouvant à l'état lié, sans perte d'énergie du rayonnement  $\gamma$  par effet de recul, et dans l'absorption résonnante de ce même rayon  $\gamma$  par un noyau d'un atome stable de même nature, se trouvant également à l'état lié.

Ce chapitre s'articule en deux parties, la première partie est consacrée à l'aspect théorique et expérimental de l'effet Mössbauer. La seconde partie est dédiée à la présentation des résultats obtenus après l'analyse des spectres par le logiciel Recoil et discuter l'effet de la teneur en Cr sur la structure hyperfine des alliages  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$ .

## II. Aspect théorique

### II. 1. Généralités sur le phénomène de résonance $\gamma$ nucléaire

L'effet Mössbauer a été découvert en 1958 par Rudolf Ludwig Mössbauer, prix Nobel de physique en 1961 [1, 2]. Cet effet est caractérisé par l'émission et l'absorption résonnante nucléaire des photons  $\gamma$ . A cause de la largeur naturelle de la raie de ce rayonnement gamma ( $\gamma$ ), l'effet Mössbauer est observable sur des échantillons solides dans la gamme d'énergie 10-100 KeV [3]. Cette technique est de plus limitée à un certain nombre d'éléments, tels que  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{161}\text{Dy}$  ... etc. Notons que, le  $^{57}\text{Fe}$  présente une énergie de  $E_0 = 14.4$  KeV, à température ambiante. Il est parmi les éléments les plus utilisés à cause de son importance technologique et son abondance dans la nature [4, 5].

### II. 2. Phénomène de résonance gamma nucléaire

Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit quand un photon gamma émis par un noyau émetteur, S, lors de la désexcitation de ce noyau est absorbé par un noyau absorbeur, A, identique, qui passe alors dans un état excité (Figure III.1). La distribution spectrale des photons émis et absorbés  $N(E\gamma)$  est une Lorentzienne de largeur énergétique  $\Gamma$  appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité d'équation [4] :

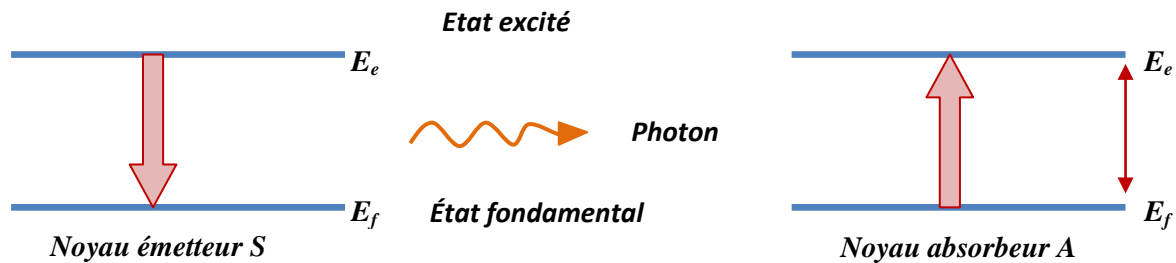
$$N(E\gamma) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\Gamma}{(E\gamma - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right] \quad (\text{III.1}).$$

Avec :  $E_0 = E_e - E_f$

$E_0$  : énergie de transition ;

$E_e$  : énergie de l'état excité ;

$E_f$  : énergie de l'état fondamental.



**Figure III.1.** Réalisation théorique d'une absorption résonnante.

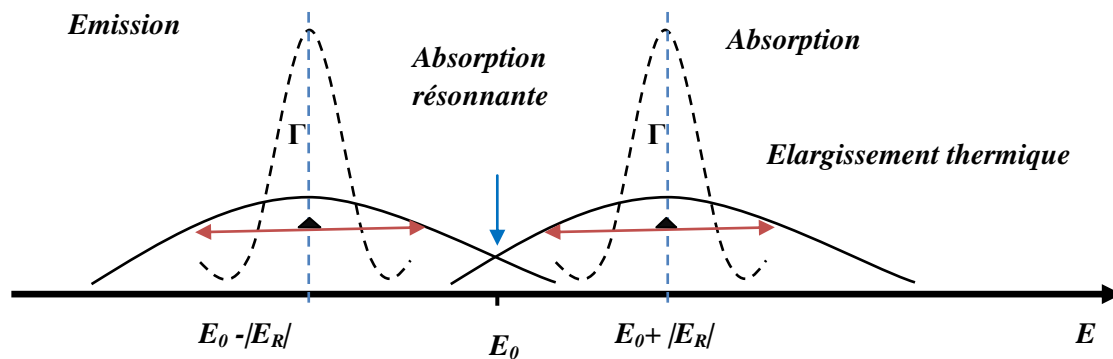
La conservation de l'impulsion implique, lors de l'émission d'un photon  $\gamma$  par un atome libre au repos, que le noyau doit reculer. L'énergie du photon émis s'avère donc plus petite que l'énergie de la transition nucléaire, et ce d'une quantité correspondant à l'énergie de recul  $E_R$ . Le photon émis n'est donc plus assez énergétique pour être réabsorbé par le noyau d'un atome identique, qui devrait lui aussi reculer avec  $E_R$ . La largeur de la transition nucléaire étant beaucoup plus petite que  $E_R$  ( $\Gamma \ll E_R$ ), il ne peut y avoir d'absorption résonnante [6]. D'autre part, le phénomène de résonance nucléaire est possible dans le cas de moduler l'énergie du rayonnement  $\gamma$  par l'utilisation de l'effet Doppler. De ce fait, il faut faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser les différentes résonances, ce que l'on obtient par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à la cible à une vitesse  $v$  [7]; on a alors :

$$E_e = E_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right) \quad (\text{III.2}).$$

Avec :  $C$  la vitesse de la lumière.

En général, pour les atomes libres, l'émission et l'absorption de photons s'accompagnent d'un effet de recul, ainsi l'énergie d'un photon émis n'est pas l'énergie de la transition  $E_0$  mais  $E_0 - E_R \pm 2\Gamma$  où  $E_R$  est l'énergie de recul. Pour que ce photon soit par la suite absorbé il faudrait qu'il possède l'énergie  $E_0 + E_R \pm 2\Gamma$ . Comme cette énergie de recul est beaucoup plus élevée, un recouvrement des raies d'émission et d'absorption peut être,

obtenue par agitation thermique. Cependant, sa faible étendue rend difficile l'observation de la résonance nucléaire comme le montre la figure III.2 [8].



**Figure III.2.** Illustration des conséquences de l'effet de recul et de l'effet Doppler lors de l'émission et l'absorption d'un rayon  $\gamma$  par les noyaux libres.

### III. Influence de l'environnement sur le niveau nucléaire

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

- ✓ interaction monopolaire électrique ;
- ✓ interaction quadripolaire électrique ;
- ✓ interaction magnétique hyperfine.

#### III. 1. Interaction monopolaire électrique (déplacement isomérique DI)

C'est un effet de taille du noyau dû à l'interaction électrostatique entre les protons du noyau et les électrons "s" atomiques (interaction monopolaire) qui ont une probabilité de présence non nulle dans le volume nucléaire [9]. Ceci entraîne un déplacement des niveaux d'énergie nucléaire fondamental et excité de quantité  $\Delta E_f$  et  $\Delta E_e$  ; donc changement de la taille de noyau (le noyau dans l'état fondamental n'a pas la même taille qu'à l'état excité). Il en résulte un changement d'énergie de photon  $\gamma$  donné par [10 ,11] :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) \quad (\text{III.3}).$$

Avec :

$\epsilon_0$  : permittivité électrique du vide ;

$Z_e$  : charge nucléaire ;

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

$\langle r_e^2 \rangle$  et  $\langle r_f^2 \rangle$  : rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et dans l'état fondamental (constants pour un noyau donné).

Si les environnements électroniques des noyaux émetteur,  $S$ , et absorbeur,  $A$ , sont différents, la raie d'absorption est décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité [4] :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2) \quad (\text{III.4}).$$

$\delta$  est appelé déplacement isométrique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur. Il est défini comme le décalage en énergie du barycentre du spectre d'absorption.

### III. 2. Interaction quadripolaire électrique : paramètre séparation quadripolaire

Cette interaction est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau Mössbauer. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. Elle est caractérisée par la grandeur tensorielle  $(V_{ij})$  gradient de champ électrique au noyau (GCE) définie par [12 ,4].

$$[V_{ij}] = \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right] \quad (\text{III.5}).$$

Avec :

$V$  : potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges ;

$x_i, x_j$  : directions  $x, y$  ou  $z$ .

Pour l'isotope de  $^{57}\text{Fe}$ , l'état excité de spin  $I = 3/2$  s'éclate en deux sous niveaux qui se traduit, dans le spectre Mössbauer, par un doublet séparé par une distance appelée séparation quadripolaire (SQ) et donnée par l'expression [12] :

$$SQ = \Delta E_Q \frac{eQV_{zz}}{2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{III.6}).$$

Avec :

$Q$  : moment quadripolaire électrique ;

$e$  : charge de l'électron ;

$V_{zz}$  : composante du GCE suivant l'axe principal Oz du GCE ;

$\eta$  : paramètre d'asymétrie du GCE.

Tandis que l'état fondamental n'est pas affecté (Figure III.3.b). La mesure de la séparation quadripolaire permet d'obtenir des informations sur la symétrie locale du site ainsi que sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome de Fe.

### III. 3. Interaction magnétique hyperfine (l'effet Zeeman nucléaire)

Cette interaction est causée par l'induction magnétique hyperfine ( $B_{hf}$ ) créée au noyau par son environnement électronique à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique extérieure ( $B_{app}$ ). L'induction totale est appelée induction magnétique effective ( $B_{eff}$ ). Elle n'est généralement obtenue que pour des états magnétiques ordonnés (ferro, ferri ou antiferromagnétisme).

L'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique,  $B$ , lève totalement la dégénérescence et scinde chaque niveau nucléaire de spin  $I$  en  $(2I+1)$  sous niveaux différents et équidistants de  $\Delta E_m$  [13].

$$\Delta E_{m=} = -g_n \mu_B H_{eff} \cdot m_I \quad (III.7).$$

Avec :

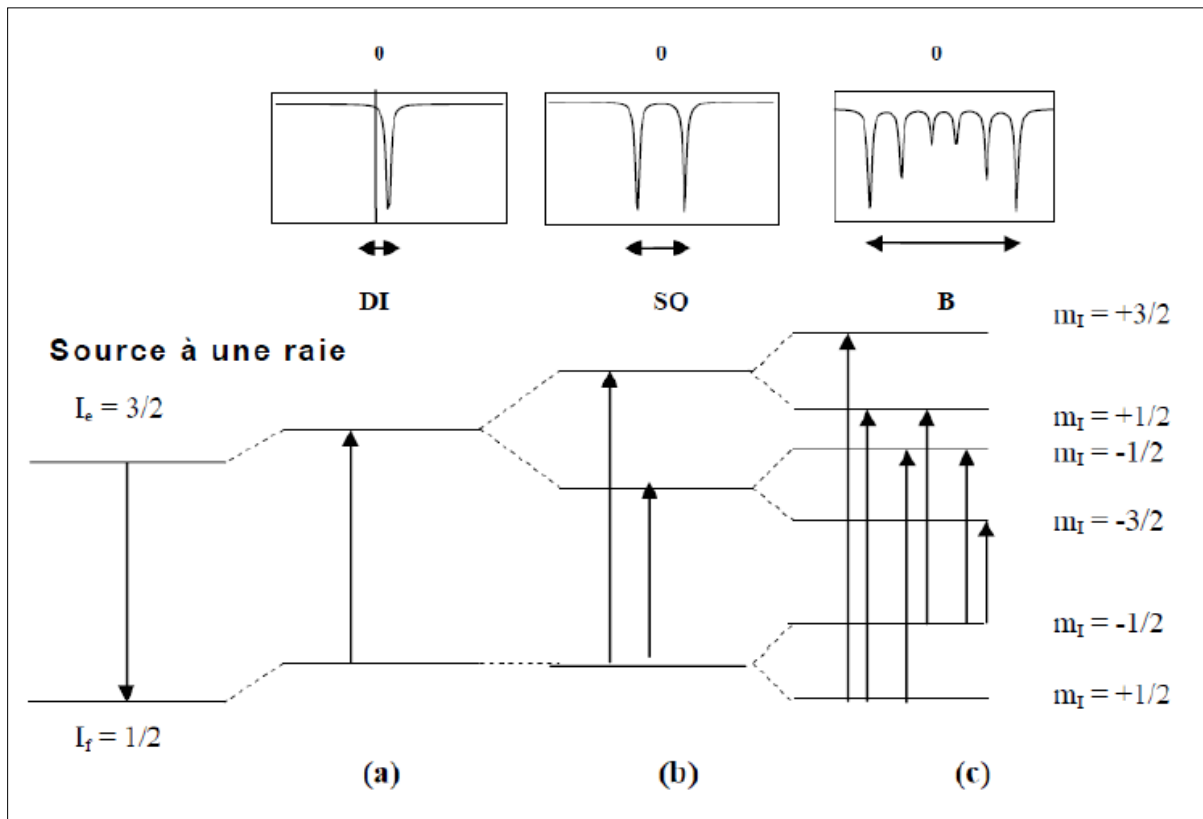
$g$  : le facteur de Lande nucléaire ;

$\mu_B$  : le magnétron de Bohr nucléaire;

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

$m_I$  : le nombre quantique magnétique.

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



**Figure III. 3** Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des interactions hyperfines [14]

#### IV. Dispositif expérimental

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectromètre Mössbauer du type « WISSEL » en mode transmission. Cette géométrie permet l'enregistrement d'un signal proportionnel au nombre de photons non absorbés par l'échantillon (absorbeur). La géométrie en transmission est préconisée dans le cas des poudres et les matériaux massifs.

Le spectromètre classique comporte un transducteur constitué d'une tige porte-source animée d'un mouvement périodique. Après avoir traversé l'échantillon, le flux de photons non absorbés est recueilli par un compteur proportionnel ou compteur à gaz dont le but est de créer un signal en forme d'impulsion de tension. Les impulsions en sortie sont préamplifiées, calibrées puis amplifiées. Les impulsions sélectionnées sont ensuite converties en signaux logiques via un convertisseur analogique-digital et adressées à une carte d'acquisitions de données [15]



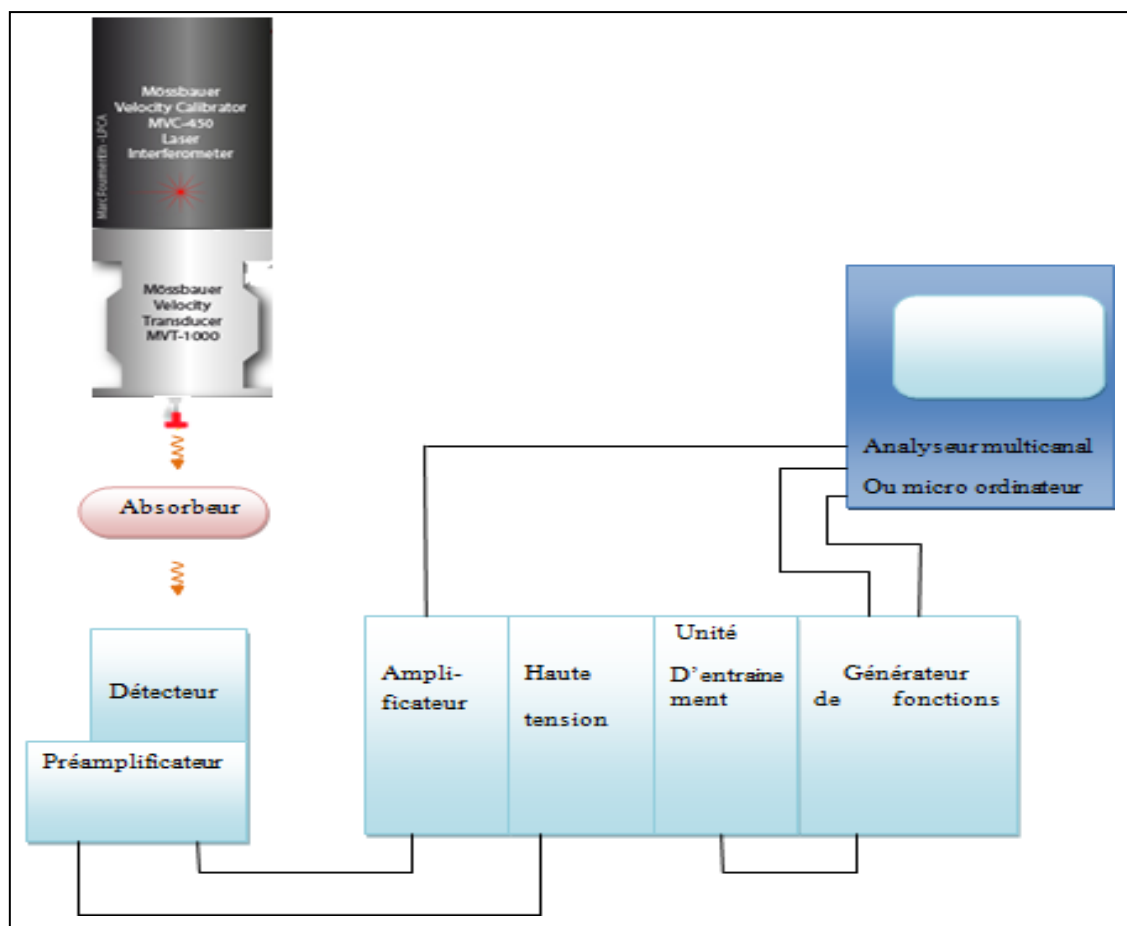
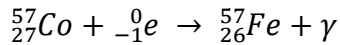


Figure III. 4 Principe d'un spectromètre Mössbauer en mode transmission.

#### IV.1. Source Mössbauer

La source de  $^{57}\text{Co}$  est noyée dans une matrice de rhodium afin de ne pas compliquer inutilement les spectres. De plus, cette source est animée d'une vitesse décrivant un signal périodique triangulaire afin d'exploiter l'effet Doppler. La fréquence et l'amplitude sont variables. Le  $^{57}\text{Co}$  est le parent radioactif du  $^{57}\text{Fe}$ , qui produit le noyau émetteur dans l'état excité  $I = 5/2$  par capture d'un électron selon la réaction :



Le rayonnement  $\gamma$  correspond à la transition  $3/2 \rightarrow 1/2$  et possède une énergie de 14.4 KeV (figure III.5) [16].

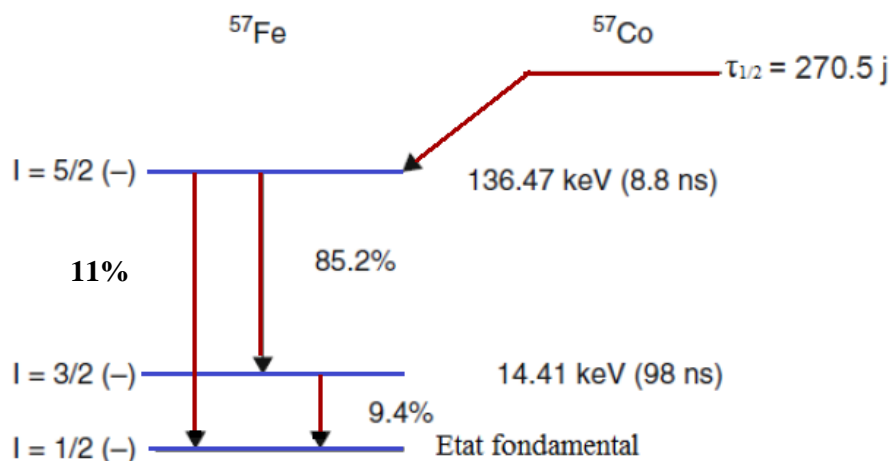


Figure III. 5. Schéma de la désintégration de la source  $^{57}\text{Co}$ .

#### IV. 2. Absorbeur (échantillon)

Les échantillons se présentent sous forme de poudres très fines afin d'éviter toute orientation cristallographique des grains. L'épaisseur de l'échantillon ne doit pas être ni trop fine (aucune absorption) ni trop épaisse (aucune transmission), Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , l'épaisseur optimale de l'échantillon à étudier est de 25  $\mu\text{m}$ , correspond à une masse surfacique des poudres de 30 à 40  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

#### IV. 3. Porte échantillon

Le porte échantillon utilisé est de forme cylindrique. Il contient un orifice circulaire de même diamètre que la source et la fenêtre du compteur proportionnel (détecteur). Il est muni dans sa partie inférieure de deux supports réglables qui permettent, d'une part, de le fixer à une plaque coulissante pour ajuster la distance entre la source et le détecteur et d'autre part de centrer en hauteur l'échantillon avec la source et la fenêtre du détecteur (Fig. III. 9).

#### IV.4. Détecteur proportionnel

Nous avons utilisé en géométrie de transmission un compteur du type proportionnel scellé rempli de gaz Kr-CO<sub>2</sub> (Figure III.6). Ce type de détecteur repose sur le phénomène d'ionisation des molécules d'un gaz placées dans un champ électrique. Il est polarisé positivement à travers un préamplificateur qui est alimenté à son tour par le biais d'un générateur de tension positive placé dans un rac d'alimentation. Une fois polarisé, le signal énergie du préamplificateur est directement connecté à un amplificateur.

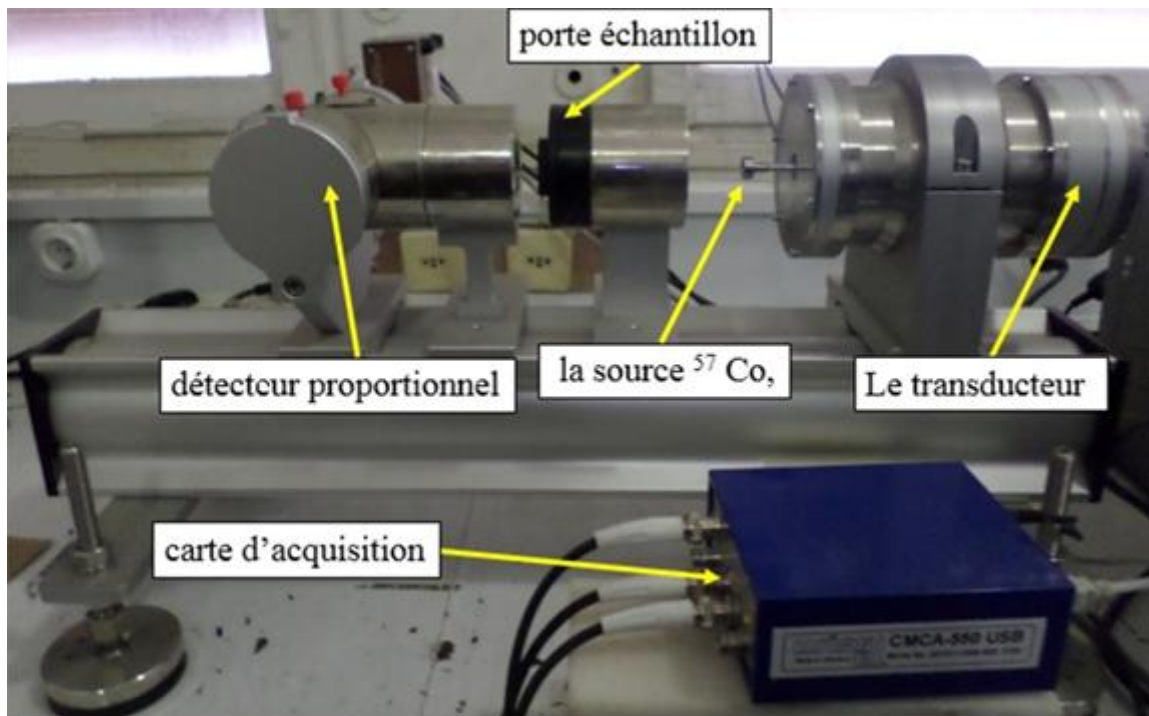
#### IV. 5. Chaîne électronique

La Chaîne électronique d'un rac d'alimentation NIM (Nuclear Instrumental Measurements), comprenant quatre modules électroniques :

- Un générateur de tension positive de type Ortec, qui sert à alimenter le détecteur (à travers le préamplificateur).
- Un amplificateur qui amplifie le signal de sortie du détecteur et le transmet vers l'entrée de la carte d'acquisition incorporée dans le micro-ordinateur.
- Un générateur de fonction digitale qui génère un signal triangulaire (mouvement à accélération constante) ou encore sinusoïdale qui sera imposé à la source.
- Une unité d'entraînement qui est relié au DFG et impose une variation de vitesse comprise entre deux valeurs extrêmes (-v, +v).

#### IV. 6. Transducteur

Le transducteur est un générateur d'oscillations mécaniques qui transforme une certaine forme d'onde (entre 5 et 50 Hz) en mouvement mécanique dont le vibreur est leur unité principale. Ce vibreur génère un mouvement (vitesse) triangulaire qui varie d'une façon linéaire et pour une demi-période à partir d'une vitesse maximale négative ( $-V_{\max}$ ) jusqu'à la même vitesse maximale mais positive ( $+V_{\max}$ ). Ensuite, la même vitesse diminue de nouveau de la même pente jusqu'à ( $-V_{\max}$ ) pour la deuxième demi-période.



*Figure III. 6. Vue de la source  $^{57}\text{Co}$  supporté par le transducteur et du porte échantillon l'absorbeur et de détecteur polarisé par le biais du préamplificateur.*

#### IV.7. la carte d'acquisition

La carte d'acquisition utilisée dans ce travail est de type CMCA 550, gérée par le logiciel Wissoft 2000. Cette carte possède trois modes d'acquisition : Mode PHA (Pulse Hight Analysis), Mode MCS (Multi Canal Scaling) et Mode MCS widow.

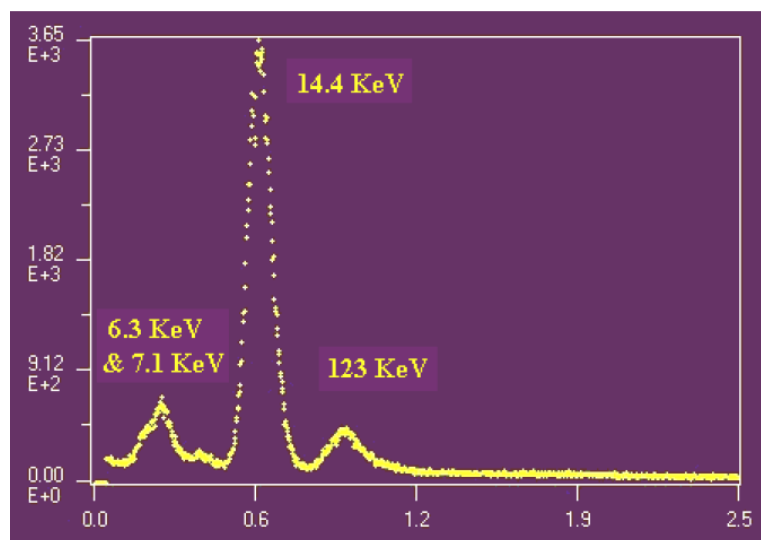
#### V. Mise en œuvre expérimental

Le spectromètre Mössbauer utilisé, dans ce travail de master, fonctionne en mode à accélération constante. La modulation en énergie des photons émis par la source est effectuée par le transducteur qui est lui-même piloté par l'unité d'entraînement et le générateur de fonction. Le spectre Mössbauer ainsi enregistré est constitué par une collection de  $N$  canaux, contenant chacun  $N(i)$  impulsions correspondant à la vitesse  $v_i$ . La carte d'acquisition des spectres Mössbauer est du type CMCA 550 contrôlée par un logiciel sous Windows. Cette carte permet de faire une collection des spectres selon les trois modes d'acquisition (PHA, MCS et MCS window). Le mode MCS window nouvellement incorporé dans le mode d'acquisition permet de se passer du sélecteur monocanal qui est généralement associé au mode MCS classique.

## V. 1. L'acquisition des spectres Mössbauer

Pour collecter un spectre Mössbauer d'un échantillon donné, nous commençons tout d'abord par faire une acquisition en mode PHA du spectre de la source  $^{57}\text{Co}$  (figure III. 7) à vitesse du transducteur nulle, c'est-à-dire la source est immobile. Ce spectre comprend en plus des raies X 6.3 KeV et 7.1 KeV, la raie 14.4 KeV (raie Mössbauer) et la raie 123 KeV.

La deuxième étape consiste à sélectionner la raie Mössbauer 14.4 KeV du  $^{57}\text{Fe}$ , c.-à-d., seule la région contenant la raie Mössbauer sera délimitée alors que toutes les autres raies seront ignorées. Une fois la sélection faite, nous passerons en mode MCS Window pour ensuite lancer l'acquisition du spectre expérimental de l'échantillon sur un nombre de canaux choisis et qui dans notre cas est de 1024.

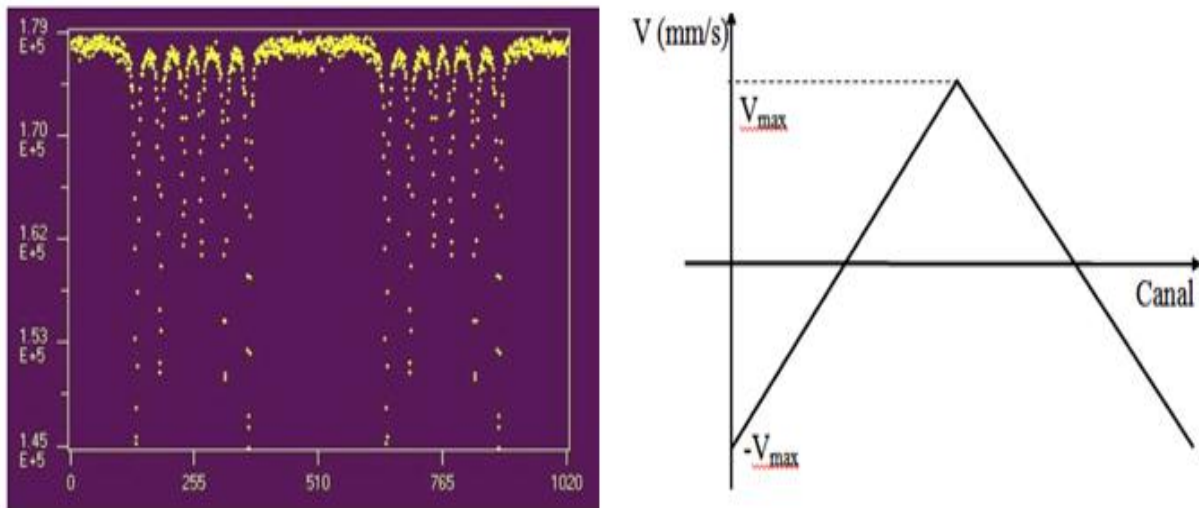


**Figure III.7.** Spectre de la source de  $^{57}\text{Co}$  montrant les différentes raies apparues dans le spectre de la source.

## V. 2. Calibration du spectromètre

La calibration est une étape obligatoire et très importante d'un spectromètre. Elle permet d'attribuer à chaque canal une valeur de la vitesse de la source en mm/s. La calibration de notre spectromètre Mössbauer est réalisée à l'aide d'une feuille du standard de fer métallique ( $\alpha\text{-Fe}$ ) qui possède une haute pureté et une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  [17]. L'acquisition du spectre se fait en mode MCS window. Le spectre de  $\alpha\text{-Fe}$  obtenu contient deux sextuplets, chacun de ces derniers correspond au mouvement de la source entre deux vitesses extrêmes –  $V_{\text{max}}$  et  $+V_{\text{max}}$  (signal triangulaire) [3]. Les deux sextuplets ont l'image miroir l'un de l'autre puisque sur une période, la source possède deux fois la même vitesse mais à deux distances différentes de l'échantillon (Figure. III. 8). Pour le  $\alpha\text{-Fe}$ , la position des raies est

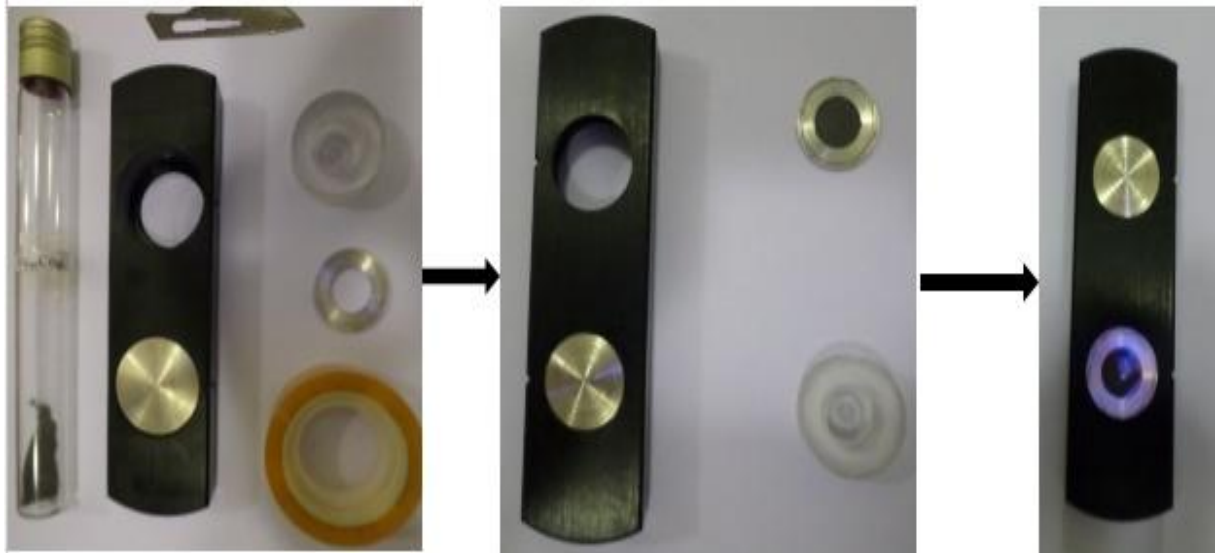
théoriquement connue et la différence entre les raies extrêmes qui égale à 10,6246 mm/s correspond à une valeur du champ hyperfin égale à 33 T. ainsi que la valeur du déplacement isomérique est pratiquement nulle. La vérification de la linéarité du mouvement de la source faite à l'aide de logiciel dit MOSMOD [15]. Ce dernier permet de superposer le spectre expérimental sur le spectre théorique et d'avoir l'allure du mouvement de la source et les valeurs des deux pentes.



**Figure III. 8.** Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante).

### V.3. Préparation des échantillons pour l'acquisition

La préparation des échantillons destinés aux expériences de la spectroscopie Mössbauer consiste à déposer une petite quantité ( $\sim 25$  mg) de poudre  $Fe_{100-x}Cr_x$  dans le porte échantillon pour fabriquer un film mince et uniforme. Ce film mince est étalé de façon uniforme sur du scotch collé sur un anneau circulaire de dimension d'un  $(1)$   $cm^2$ . La dimension de l'anneau est dans l'ordre de grandeur de la fenêtre du détecteur proportionnel.



**Figure. III. 9.** Préparation de l'échantillon destiné aux expériences Mössbauer.

#### V. 4. Traitement des spectres Mössbauer

L'ajustement des spectres Mössbauer se fait à l'aide du logiciel Recoil [18]. Dans un premier temps, nous avons commencé par plier le spectre par rapport au canal du milieu, à fin d'obtenir un seul sextet. Cette étape se fait en prenant comme référence le spectre du standard de fer calibré. La simulation est bonne lorsque le spectre théorique est bien superposé sur l'expérimental donnant ainsi une valeur de la variance réduite,  $\chi^2$ , proche de l'unité.

Le logiciel Recoil contient en général deux méthodes pour l'analyse d'un spectre Mössbauer et l'extraction des paramètres hyperfins. (i). La première est une analyse des sites par des lorentziennes (« lorentzian site analysis », en Anglais). (ii). La seconde dite méthode de fit basée sur la fonction Voigt («Voigt based fitting method (VBF)», en Anglais).

Dans notre cas nous avons utilisé la méthode VBF. Celle-ci permet d'avoir les valeurs moyennes des paramètres hyperfins ainsi que leurs distributions. La méthode VBF offre la possibilité de choisir des sites indépendants (distribution discrète) ou un site contenant plusieurs composantes (distribution continue). Ce logiciel nous permet d'avoir les paramètres hyperfins suivants : le déplacement isomérique  $CS$  (mm/s), l'éclatement quadripolaire  $QS$  (mm/s), la largeur à mi-hauteur FWHM (mm/s) de la raie, le champ magnétique hyperfin  $H_{hyp}$  (Tesla), et la contribution de chaque composante (%).

## VI. Etude des propriétés hyperfines

Après l'enregistrement des spectres Mössbauer à température ambiante des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  ( $x=2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20$  et  $25$  at.%) broyées pendant 72 h, nous avons suivi l'évolution de la formation de l'alliage en fonction de la teneur en Cr. Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel Recoil en utilisant la méthode (VBF-HFD). Pour  $x$  inférieur à 17.5 %at, les spectres obtenus présentent un caractère ferromagnétique (les spectres sont sous forme d'un sextuplet), avec la présence d'une asymétrie des raies d'absorption et qui est principalement attribuée au désordre magnétique [19]. Alors que pour  $x$  supérieur à 17.5 %at, une compétition entre une phase ferromagnétique et une autre paramagnétique a été remarquée.

L'ajustement des spectres a été effectué avec un seul sextuplet présentant différentes composantes ayant une valeur moyenne du champ hyperfin  $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ . Cet ajustement des spectres Mössbauer par plusieurs composantes montre l'existence de différents environnements des atomes proches voisins d'un site. Les figures III. 10 et 11 représentent les spectres Mössbauer obtenus ainsi que les distributions du champ correspondantes pour les différentes teneurs en Cr. Les valeurs des paramètres hyperfins extraites à partir de l'ajustement des spectres sont données dans le tableau III. 1.

La figure III. 10 représente les spectres Mössbauer des poudres  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  avec  $x= 2.5, 7.5$  et  $12.5$  %at. Nous avons effectué l'ajustement de spectre de ces composés avec un site ; un sextuplet. Le sextuplet présent plusieurs composantes avec des valeurs moyennes du champ hyperfin  $\langle H_{\text{hyf}} \rangle$  varient ente 32.3 et 29.7 T. Il est clair, dans ce cas, qu'une seule phase a été existée. En effet, ce sextuplet est attribué à la phase ferromagnétique désordonnée riche en Fer de la structure cubique centrée Fe(Cr). Il est important de noter que lorsque la teneur en Cr augmente,  $2.5 < x < 12.5$ , la largeur à mi-hauteur des raies d'absorption HWHM (*half-width at half-maximum*) augmente de 0.128 jusqu'à 0.133 mm/s. Cette augmentation de (HWHM) traduit le désordre structural causé par l'insertion des atomes de Cr dans la matrice du Fe [20].



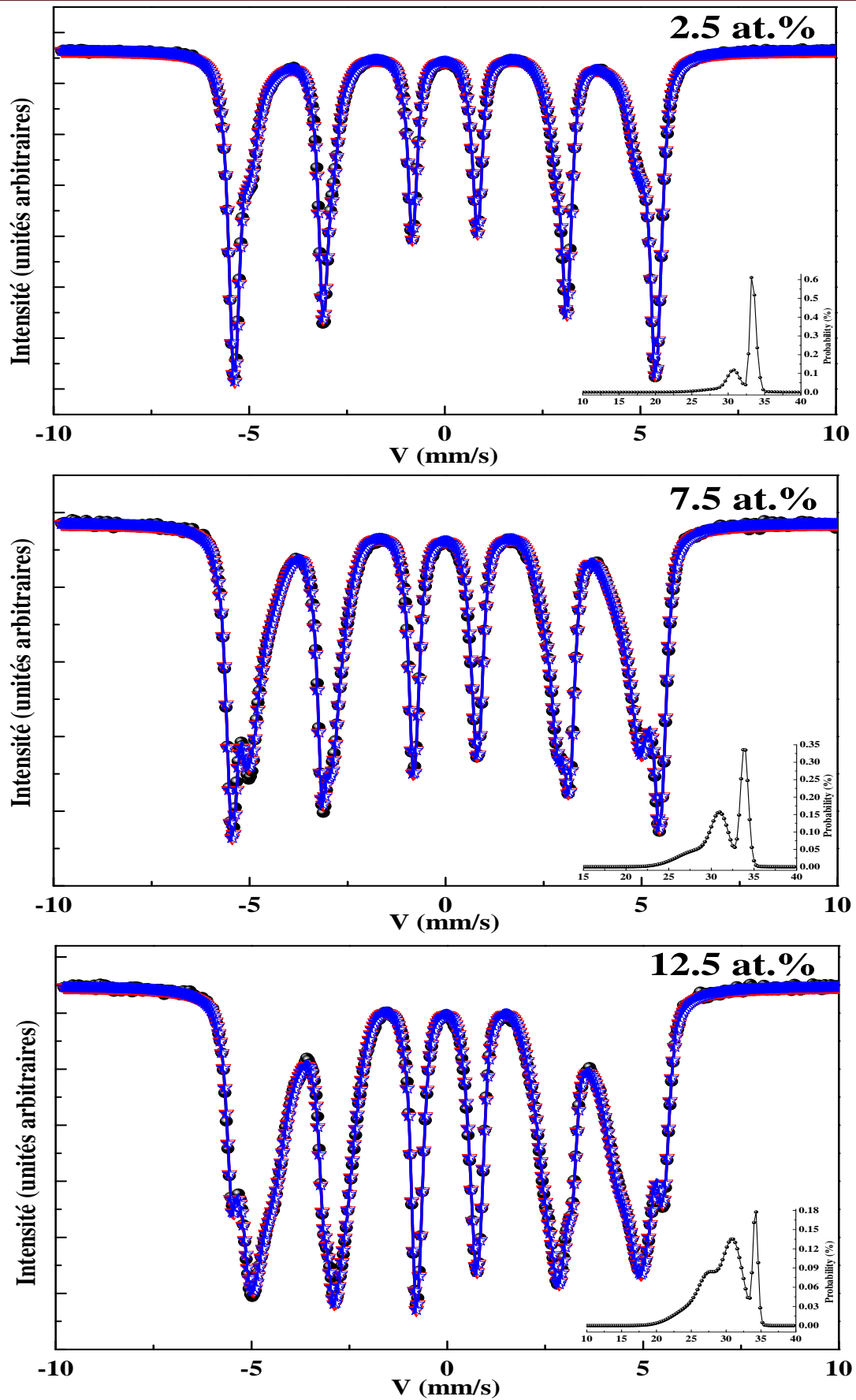


Figure.III.10. Spectres Mössbauer des poudres Fe<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> avec x = 2.5, 7.5 et 12.5 %.at.

Concernant les composés  $\text{Fe}_{82.5}\text{Cr}_{17.5}$ ,  $\text{Fe}_{80.5}\text{Cr}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{25}$  ( $x = 17.5, 20$  et  $25 \text{ \% .at}$ ), le traitement des spectres a été fait avec deux sites ; un sextuplet et un doublet (voir figure III. 11). Le sextuplet est attribué à une phase ferromagnétique désordonnée riche en Fe de la structure cubique centrée Fe(Cr) [21]. Alors que le doublet est attribué à une phase paramagnétique riche en Cr. Cependant, pour ces teneurs en Cr, nous avons remarqué une diminution du champ hyperfin traduisant le changement dans tous les spectres Mössbauer par rapport au spectre de  $\text{Fe}_{97.5}\text{Cr}_{2.5}$  ( $x = 2.5 \text{ \% .at}$ ). Ce changement est dû à la diffusion en substitution des atomes du Cr dans la maille du Fe. Le champ hyperfin moyen,  $\langle H_{\text{hyf}} \rangle$ , diminue de 32.3 T pour le composé binaire  $\text{Fe}_{97.5}\text{Cr}_{2.5}$  ( $x = 2.5 \text{ \% .at}$ ) jusqu'à 25.3 T pour le composé de  $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{25}$  (25 % .at). La diminution du champ hyperfin est due à l'effet des électrons S de l'élément paramagnétique (Cr) qui influent ceux de Fe [22]. Ce qui provoque des changements dans la structure électronique des atomes de Fe, par conséquent, les interactions d'échange ferromagnétiques deviennent de plus en plus faibles avec l'augmentation de la teneur de l'élément paramagnétique [23].

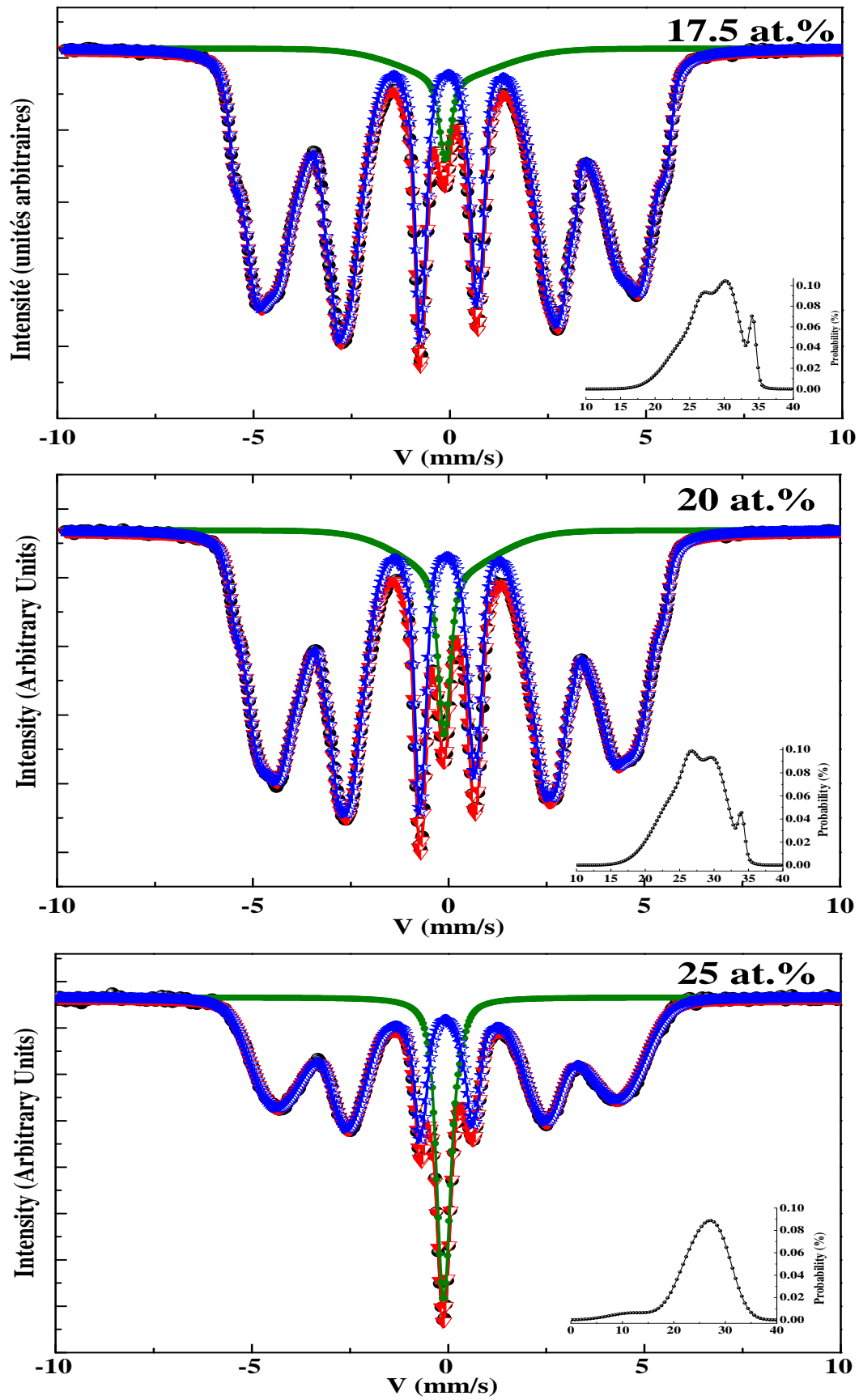


Figure III.11. Spectres Mössbauer des poudres Fe<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> avec x = 17.5, 20 et 25%.at.

**Tableau III. 1.** Paramètres hyperfins des poudres nanocristallins  $Fe_{100-x}Cr_x$  obtenus par la méthode VBF.

x (at.%)	comp	Intensité relative (%)	Largeur A mi –Hauteur HWHM (mm/s)	Déplacement Isomérique <Cs> (mm/s)	Eclatement Quadripolaire <Qs> (mm/s)	Champ hyperfins moyen <H <sub>hyf</sub> > (T)
2.5	Sextets	100%	0.128	0.003	-0.0004	32.3
7.5	Sextet	100%	0.130	-0.0009	-0.000001	31.4
12.5	Sextet	100%	0.133	-0.01	0.003	29.7
17.5	doublet	6.90	0.119	0.01	0.25	**
	Sextet	93.10		-0.01	0.005	28.2
20	doublet	10.30	0.117	-0.05	0.12	**
	Sextet	89.70		-0.015	0.005	27.3
25	doublet	17.2	0.124	0.09	-0.40	**
	Sextet	82.8		-0.02	0.004	25.3

Généralement, les propriétés magnétiques des éléments purs du Fe et du Cr sont différentes. En effet, le Fe est ferromagnétique en dessous de 770 °C, tandis que le Cr est antiferromagnétique à température ambiante, RT. Ainsi, pour une concentration en Cr supérieure à 70 %.at, les alliages FeCr sont paramagnétiques à température ambiante [24]. En effet, l'addition du Cr au Fe entraîne une modification du diagramme d'équilibre comme a été déterminé expérimentalement par Williams [25]. D'autre part, Il a été montré que le broyage, à RT, de la phase FeCr entraîne sa transformation en une solution solide de structure cubique centrée du Cr dans le Fe. Cette transformation n'est pas due à l'augmentation de la température locale, mais à l'augmentation du désordre atomique. En effet, les études expérimentales ainsi que les considérations théoriques ont montré que durant le broyage, les matériaux sont chauffés localement à des températures de l'ordre de 100 à 200 °C [26].

Dans notre cas, l'addition du Cr entraîne une transformation en une solution solide FeCr, c.-à-d. l'addition du Cr provoque l'apparition de deux phases ferromagnétique et paramagnétique. La figure III. 12 représente la compétition entre les deux phases obtenues (ferro et para) en fonction de la teneur en Cr. nous observant que l'intensité de la phase paramagnétique augmente quand la teneur en Cr augmente.

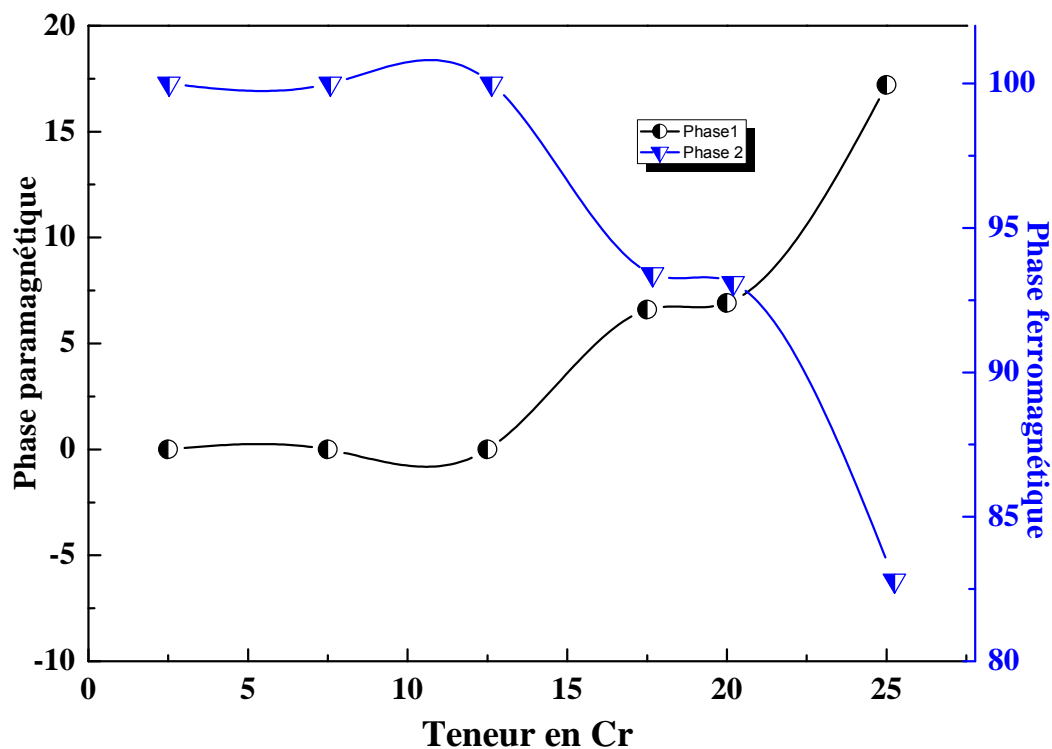


Figure III. 12. Evolution des phases paramagnétique et ferromagnétique en fonction de la teneur en Cr.

## VII. Conclusion

La spectrométrie Mössbauer, nous a permis de suivre l'effet de la teneur en Cr sur l'évolution de propriétés hyperfines des alliages nanostructurés  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  élaborés par broyage mécanique à haute énergie. Cette analyse nous a permis de suivre la formation, à l'échelle locale, de la solution solide FeCr pour les différentes teneurs en Cr. Nous avons remarqué, dans cette étude, l'apparition d'une phase ferromagnétique riche en Fe indépendamment du pourcentage du Cr ajouter. En plus de la phase riche en Fe, une autre phase paramagnétique relative riche en Cr, dans un milieu dilué, a été mise en évidence pour des teneurs en Cr supérieures à 17.5 %.at. La réduction du ferromagnétique, clairement observée par une diminution de l'intensité de la phase ferromagnétique et l'augmentation de la phase paramagnétique et qu'est due, principalement, à l'augmentation de la teneur en Cr, de nature paramagnétique, dans la solution solide.

**Référence bibliographique**

- [1] R.L.Mössbauer, Z.Phys.151 124 ,1958.
- [2] R.L.mossbauer, Naturwissenschaften. 45 538 ,1958.
- [3] H. Guérault,thèse de doctorat,physique des matériaux et des surfaces, université du maine 2000.
- [4] J.P.Eymer er J.Teillet , "spectrométrie mÖssbauer",technique d'ingénieur,Paris,2006.
- [5] C. Dupeyrat, Etude théorique de la spectrométrie Mössbauer, Rapport de stage, Université de Rouen, 2005.
- [6] traveau avancé en physique université de sherbrooke mai ,1999 .
- [7] S. Lamrani, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougherra Boumerdes, 2011.
- [8] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Choice of Collimators for Crystal Spectrometers for Neutron Diffraction, Nuclear Instruments and Methods, 3, 1958,223-228.
- [9] J. Danon, "Lectures on the Mössbauer effect", Scientific Publishers New York-London-Paris, 1968.
- [10] C. Dupeyrat, Etude théorique de la spectrométrie Mössbauer, Rapport de stage, Université de Rouen, 2005.
- [11] O. Ould Fella, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, 2009.
- [12] E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Nagy, K. Nomura, Mössbauer Spectroscopy, Handbook of Nuclear Chemistry, 2nd edition, Springer US , 2011, 1381-1422.
- [13] V. V. Ovchinnikov, "Mössbauer analysis of t he atomic and magnetic structure of alloys", Cambridge Internattional Science Publishing, 2006.
- [14] M. Hocine, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2018
- [15] A. Guittoum, "Étude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi", Thèse de Doctorat, Université de Sétif (Algérie), 2008.
- [16] E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Nagy, K. Nomura, Mössbauer Spectroscopy, Handbook of Nuclear Chemistry, 2nd edition, Springer US, 2011,1381-1422.
- [17] F. Popa, Thèse de Doctorat, Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie, Université Joseph-Fourier Grenoble I, 2008
- [18] K. Lagarek and D. Rancourt, Recoil Software, Physics Department, University of Ottawa, 1998.
- [19] E. Jartych, J. K. Zurawics, D. Oleszak, M. Pekala, J. Magn. Mater. 294 (2005). M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, J. K. Zurawics, Nanostruct. Mater. 11 (6) (1991) 789
- [20] M.B.Steaens, J. Phys. Rev. 129 (1963) 1136-1144.

- [21] Shafranovsky, E. A., Petrov, Y. I., Gich, M., Racka, K., Ślawska-Waniewska, A., Roig, A., & Molins, E. (2006). *Journal of Alloys and Compounds*, 416(1-2), 51–57 .
- [22] M. E. Elzain, A. A. Yousif, H. H. Sutherland, J. Hyperfine Interac. 68 (1991) 425-428. T. Nakazawa, Y. Kaji, J. Comp. Mater. Sci. 68(2013)350-360
- [23] N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougherra, Boumerdas, 2015.
- [24] S. K. Burke, J. F. Cywinski, J. F. Davies and R. D. Rainford, J. Phys., F13 (1983) 451
- [25] R.O. Williams, Trans. Met. Soc. AIME., 212(1958) 497
- [26] H. Bakker, G. F. Zhou and H. Yang, Progr. Mat. Sci., 39 (1995) 159



*Conclusion  
générale*

## Conclusion générale

Dans ce mémoire de Master II, nous avons étudié l'effet de la teneur en Cr sur les propriétés microstructurales et hyperfines des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  ( $x=2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20$  et  $25$  % .at), élaborées par mécanosynthèse pour un temps de broyage égal 72 h.

La synthèse des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  a été réalisée avec succès, à l'aide du vario-broyeur planétaire P4, pour différentes teneurs en Cr (de 2.5 à 25 % .at). Les poudres obtenues ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  en mode transmission.

L'étude microstructurale, faite par MEB, nous a permis de mettre en évidence la forme aplatie relativement grosse des particules et aussi des petites particules qui commencent à s'arrondir avec l'augmentation de la teneur en Cr. Les spectres expériences EDX ont montré qu'aucune contamination n'a été détectée et en plus que la composition des échantillons FeCr élaborés est très proche de celle de départ.

L'étude des propriétés hyperfines des échantillons  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  a été faite par la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  en mode transmission. Cette analyse nous a permis de suivre la formation, à l'échelle locale, de la solution solide FeCr pour les différentes teneurs en Cr. En effet, nous avons montré que l'apparition d'une phase ferromagnétique riche en Fe (FeCr) à partir de 2.5 % .at de Cr. En plus de la phase riche en Fe, une autre phase paramagnétique relative riche en Cr, dans un milieu dilué, a été mise en évidence. Dans le cas de nos composés  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$ , la réduction du ferromagnétique, clairement observé par une diminution de l'intensité de la phase ferromagnétique et l'augmentation de la phase paramagnétique et qu'est due, principalement, à l'augmentation de la teneur en Cr, de nature paramagnétique, dans la solution solide.

Dans nos travaux futurs, nous pensons à (i) suivre les propriétés structurales en fonction de la teneur en Cr, à l'aide de la diffraction des rayons X. (ii) Effectuer des mesures de cycles d'hystérésis afin de suivre l'évolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction de la taille des grains et de la teneur en Cr. L'effet du recuit sur les propriétés structurales, hyperfines et magnétiques des nanomatériaux  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  serait une bonne continuité à ce travail de recherche

## ملخص

تم تحضير مساحيق السبائك النانوية  $Fe_{100-x}Cr_x$  (2.5 ، 7.5 ، 12.5 ، 17.5 ، 20 ، 25) .at بطريقة السحق الميكانيكي العالي الطاقة. وأُعقب تشكيل المحلول الصلب وكذلك تطور الخواص المجهرية والفائقة الدقة كدالة لمحتوى الكروم عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (SEM) وتقنيات التحليل الطيفي Mössbauer. أظهرت فحوصات SEM وجود جزيئات من الأشكال الصفائحية ، المسطحة والمستديرة. من ناحية أخرى ، لم يتم الكشف عن أي تلوث بالإضافة إلى أن تكوين عينات FeCr الموضحة قريب جداً من تكوين البداية. أتاحت نتائج التحليل الطيفي لموسباور إظهار الطور FeCr المضطرب مغنطيسياً و الغني بال الحديد و أيضاً وجود طور مغنطيسي غني بالكروم لمحتويات التي تزيد عن 17.5% كروم.

*الكلمات الرئيسية: سبائك FeCr. مساحيق متناهية الصغر. صناعة السبائك الميكانيكية. SEM. مطياف موسباور.*

## Résumé

Des poudres d'alliage  $Fe_{100-x}Cr_x$  (2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20, 25 % .at) nanostructurées ont été préparées par moyen de mécanosynthèse à l'aide d'une broyeuse planétaire haute énergie. La formation de la solution solide ainsi que l'évolution des propriétés microstructurales et hyperfines en fonction de la teneur en Cr a été suivie par des techniques de Microscopie électronique à balayage (MEB) et Spectroscopie Mössbauer. Les examens de micrographes MEB ont montré l'existence des particules de formes lamellaire, aplatie et arrondie. D'autre part, aucune contamination n'a été détectée et en plus que la composition des échantillons FeCr élaborés est très proche de celle de départ. Les résultats de spectroscopie Mössbauer ont permis de mettre en évidence la formation de phase désordonnée ferromagnétique FeCr riche en Fe en présence d'une phase paramagnétique riche en Cr pour des teneurs supérieures à 17.5 % .at de Cr.

*Mots clés : alliages FeCr ; Poudres nanostructurées ; Mécanosynthèse ; MEB ; spectroscopie Mössbauer.*

## Abstract

Nanocrystalline  $Fe_{100-x}Cr_x$  (2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 20, 25 % .at) powders were prepared by the mechanical alloying process using planetary high-energy ball mill. The formation of the solid solution and the evolution of the microstructural and hyperfine properties as a function of the Cr content was followed by scanning electron microscopy (SEM) and Mössbauer spectroscopy techniques. SEM micrographs examinations show the existence of particles of lamellar shapes, flattened and rounded. On the other hand, no contamination was detected and the FeCr samples elaborated is very close to that of the starting one. The results of Mössbauer spectroscopy allowed identifying the formation of the ferromagnetic disordered FeCr phase rich in Fe characteristic of our alloy in the presence of a paramagnetic phase rich in Cr for contents greater than 17.5% Cr.

*Keywords: FeCr alloys; Nanostructured powders; Mechanical alloying; SEM; Mössbauer spectroscopy*

