

Université 20 Août 1955-Skikda
Faculté des Sciences
Département : Sciences de la matière
Ref :D012115008D



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
كلية العلوم
قسم: علوم المادة
المرجع: D012115008D

Année : **2015**

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Spécialité Chimie

**Etude morphologique,
microstructurale et magnétique
d'un alliage nanostructuré
 $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$**

Présentée par :

Nesrine AMMOUCHI

Directeur de thèse: **Amara OTMANI** Professeur Université de Skikda

Devant le jury :

Président : **D. OMEIRI** Professeur Université de Skikda
Examineurs : **A. MEFTAH** Professeur Université de Skikda
L. BECHIRI Professeur Université de Annaba
M. BENABDESLAM Professeur Université de Annaba
N.E. BENSLIM Professeur Université de Annaba

Dédicace

A la mémoire de mon père

Remerciements

Louange à Allah pour m'avoir permis de mener à terme ce travail de thèse qui a été réalisé au laboratoire de recherche en physico-chimie des surfaces et interfaces (LRPCSI) de l'université 20 Août 1955 de Skikda.

Je tiens tout d'abord à adresser mes profonds remerciements à Monsieur le Professeur Amara OTMANI pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir confié un sujet de recherche passionnant. Je lui témoigne toute ma gratitude pour son aide, son amabilité et sa rigueur scientifique. Ses encouragements constants et son amical soutien m'ont grandement aidé à achever ce travail. Je suis fier d'avoir été l'une de ses thésards.

Je remercie le Professeur J. M. GRENECHE Directeur de recherche CNRS au laboratoire de physique de l'état condensé (LPEC) de l'université du Maine, le Mans (France) pour les mesures de Spectrométrie Mössbauer. Je tiens aussi à remercier le Dr. Mohamed BOUODINA Directeur du centre de Nanotechnologie de l'université de Bahreïn pour les mesures magnétiques et pour sa collaboration fructueuse.

Mes remerciements vont à Mr. Djamel OMEIRI professeur à l'université 20 Août 1955-Skikda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie également Mr. Ali MEFTAH Professeur à l'université 20 Août 1955-Skikda, et membre de l'académie algérienne des sciences et des technologies d'avoir accepter de faire partie du jury de thèse.

Que Mr. Lakhdar BECHIRI, Mr. Mohamed BENABDESLAM et Mr. Noureddine BENSLIM Professeurs à l'université Badji Mokhtar de Annaba, trouvent ici mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de thèse.

Je tiens également à adresser un remerciement spécial au Dr. Sonia AZZAZA Maitre de conférences-A-à l'université 20 Août 1955 de Skikda, avec qui j'ai eu l'occasion d'effectuer le travail de cette thèse. Je la remercie pour tout ce qu'elle m'a appris, pour son enthousiasme scientifique, mais je tiens également à remercier l'amie pour qu'elle m'a fait partager. Sonia, Merci pour cette bonne humeur qui t'anime et que tu distribues largement autour de toi.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes camarades de bureau, à tous les membres du laboratoire, à mes amies et à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de cette thèse. Je ne cite pas les noms de peur d'en oublier certains car ils sont nombreux.

Mes plus tendres remerciements seront pour mon époux Makram, qui m'a soutenu tout au long de ma thèse et surtout dans les moments difficiles. Mes tendres bisous vont directement à mes enfants : Achraf, Dayaa eddine et Amani qui ont su en ces moments me remonter le moral.

Enfin, que les efforts et l'apport continue de mes parents durant toute ma vie soient couronnés par ce travail. Que ma mère trouve dans ce mémoire un reconfort sur un plan plus personnel. Mon père repose maintenant en paix.

À Tous, Merci !

ملخص

المساحيق النانومترية $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ تم تحضيرها عن طريق تقنية السحق الميكانيكي باستعمال ساحق مستوي. الخصائص المورفولوجية البنيوية و المغناطيسية للمساحيق المتحصل عليها بعد ازمة مختلفة من السحق تمت دراستها على التوالي بواسطة المجهر الالكتروني الماسح حيود الاشعة السينية التحليل الطيفي موسبور و جهاز المقاطومتر.

الدراسة المورفولوجية بينت وجود حبيبات ذات أشكال و أبعاد مختلفة على نطاق واسع. البعد المتوسط للحبيبات يتناقص تدريجيا مع تطور عملية السحق الميكانيكي.

المزيج المتحصل عليه بعد 3 ساعات من عملية السحق يتكون من محلولان صلبان (~ 29 nm) cc Fe(Si) و بلورية نانومترية الأبعاد (19-23nm). السحق لأزمة طويلة يؤدي إلى تكوين محلول صلب غير مستقر ذو بنية التشوهات و كثافة العيوب الخطية ومعامل Debye-Waller الستاتيكي اظهرت تجانسا جيدا فيما بينها.

عند درجة حرارة الغرفة أطياف موسبور بينت تناقص الحقل المغناطيسي المتوسط (متناهي الدقة) مع تطور عملية السحق، مينا إمكانية وجود توزيع غير منتظم لذرات الشوائب بجوار الذرة ^{57}Fe . و هذا ما يؤكد تباين التركيب الكيميائي للمحلول الصلب المتحصل عليه. القياسات المغناطيسية أظهرت السلوك الفيرومغناطيسي لكل المساحيق.

الكلمات المفتاح: المواد النانومترية, حيود الاشعة السينية, التحليل الطيفي موسبور, الخواص المغناطيسية

Abstract

Nanostructured Fe₆₅Si₂₀Cr₁₅ (at.%) powders were prepared by mechanical alloying in a planetary ball mill. Morphological, structural and magnetic characterizations of the powders milled several times were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Mössbauer spectroMETRY and vibrating sample magnetometer.

Morphological observations have shown the existence of a broad distribution of size and shape of the powder particle. A decrease in the average particle size is observed during milling process.

A mixture of substitutional bcc Fe(Si) (~ 29 nm) and bcc Cr(Si) (~ 45 nm) is obtained after 3 h of milling. On prolonged milling, all the as-milled powders exhibit non-equilibrium α -Fe(Si,Cr) solid solution with crystallite size of 19-23 nm. The variations of microstructural parameters such as crystallite size, r.m.s. microstrain, static Debye –Waller parameter and dislocation density as a function of milling time show good correlations among them.

Mössbauer spectra of the milled powders, recorded at room temperature, reveal the decrease of the average hyperfine field suggesting a random distribution of atoms during milling and point out the formation of the disordered bcc Fe(Si,Cr) solid solution. Magnetic measurements show the ferromagnetic behavior of the milled powders.

Keywords: Nanostructures; X-ray diffraction; Mössbauer spectroscopy; Magnetic properties

Résumé

Les poudres nanostructurées $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ (at.%) ont été préparées par broyage mécanique dans un broyeur planétaire. Les caractérisations morphologique, structurale et magnétiques des poudres broyées ont été étudiées par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et magnétomètre à échantillon vibrant

Les observations morphologiques ont révélé la présence d'une large distribution de taille et de forme des particules de poudre. Une diminution de la taille moyenne des particules est observée avec la progression du processus de broyage.

Un mélange constitué de deux solutions solides cc Fe (Si) (~ 29 nm) et cc Cr (Si) (~ 45 nm) est obtenu après 3 h de broyage. Le broyage prolongé, conduit à la formation d'une solution solide métastable α -Fe (Si, Cr) avec une taille de cristallite de 19 à 23 nm. Les variations des paramètres microstructuraux tels que la taille des cristallites, le taux des microdéformations, la densité des dislocations et le paramètre statique de Debye-Waller montrent de bonnes corrélations entre eux

À température ambiante, les spectres Mössbauer révèlent la diminution du champ hyperfin moyen au cours du broyage suggérant une distribution aléatoire des atomes impuretés au voisinage de l'atome sonde. En effet, la solution solide cc Fe (Si,Cr) obtenue est hétérogène en composition. Les mesures magnétiques montrent le comportement ferromagnétique des poudres broyées.

Mots clés: Nanostructures; Diffraction des rayons X; Spectrométrie Mössbauer; Propriétés magnétiques.

Sommaire

Introduction générale	14
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Les matériaux nanostructurés.....	17
I.1.1. Définition.....	18
I.1.2. Classification des nanomatériaux.....	20
I.1.3. Microstructure des nanomatériaux.....	21
I.1.4. Origine du comportement particulier des nanomatériaux.....	23
I.1.4.1. Effet de dimensionnalité.....	23
I.1.4.2. Effet de surface.....	24
I.1.4.3. L'intensification des interactions.....	26
I.2. Fabrication des nanomatériaux.....	26
I.2.1. Le broyage mécanique.....	28
I.2.1.1. Paramètres du broyage.....	30
I.2.1.2. Mécanisme de broyage mécanique haute énergie.....	31
I.2.1.3. Domaines d'application du broyage mécanique.....	32
I.3. Caractérisation des Poudres nanophasées.....	33
I.4. Propriétés des nanomatériaux.....	35
I.4.1. Propriétés magnétiques des nanomatériaux.....	35
I.5. Matériau d'étude.....	36
I.6. Conclusion.....	38
Chapitre II : Procédure expérimentale	
II.1. Elaboration des poudres.....	41
II.2. Caractérisation des poudres broyées.....	43
II.2.1. Microscope électronique à balayage.....	43
II.2.1.1. Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X.....	43
II.2.2. Caractérisation par diffraction de rayons X.....	44
II.2.2.1. Affinement des diffractogrammes X.....	44
II.2.3. Spectrométrie Mössbauer.....	48
II.2.3.1. Description de l'effet Mössbauer.....	49
II.2.3.2. Paramètres hyperfins.....	49
II.2.3.3. Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer.....	52
II.2.4. Mesures magnétiques.....	53
Chapitre III : Etude morphologique et microstructurale	
III.1. Etude morphologique.....	55
III.2. Etude par diffraction des rayons X.....	60
III.2.1. Pourcentages volumiques des phases.....	66
III.2.2. Paramètres cristallins.....	66

III.2.3. Paramètres microstructuraux.....	71
III.2.4. Densité des dislocations.....	74
III.2.5. Energie stockée.....	77
III.3. Conclusion	79

Chapitre IV : Etude magnétique

IV.1. Mesures magnétiques à l'échelle atomique.....	81
IV.1.1. Modèles d'ajustement des spectres Mössbauer.....	83
IV.1.2. Distributions de champs hyperfins.....	85
IV.1.3. Paramètres hyperfins moyens.....	87
IV.1.3.1. Champ hyperfin moyen.....	87
IV.1.3.2. Déplacement isomérique moyen.....	88
IV.2. Mesures magnétiques macroscopiques.....	90
IV.2.1. Champ coercitif.....	93
IV.2.2. L'aimantation rémanente.....	96
IV.2.3. Aimantation à saturation.....	97
IV.3. Conclusion du chapitre.....	98
Conclusion & Perspective.....	100
Bibliographie.....	103
Annexe A.....
Annexe B.....

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Evolution de la science et la technologie	18
Figure I.2	Différentes formes de nanomatériaux [Ricaud 2010]	20
Figure I.3	Structure nanocristalline du Cu-cfc [Gleiter 2000]	22
Figure I.4	Schéma montrant les approches «bottom-up» et «top-down» de synthèse de matériaux nanostructurés [Murty et <i>al.</i> 2009]	27
Figure I.5	Fracture des particules de poudres au cours d'une collision bille-poudre-bille [Suryanarayana 2001]	30
Figure I.6	Micrographies MEB des poudres FeNi montrant (a) le soudage (b) la structure lamellaire et (c) la fracture au cours du processus de broyage mécanique [Djekoun et <i>al.</i> 2006]	32
Figure I.7	Représentation schématique des domaines d'application du broyage mécanique [Murty et <i>al.</i> 2009]	33
Figure I.8	Diagramme de phase du système ternaire Fe-Si-Cr à 873 K [Usuba et <i>al.</i> 2006]	37
Figure II.1	Principe de fonctionnement du broyeur planétaire: schéma général (a) rotation des jarres par rapport au plateau (b) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres (c)	42
Figure II.2	Niveaux d'énergie nucléaire du noyau ^{57}Fe et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes	52
Figure II.3	Magnétomètre MicroMag Modèle 3900	53
Figure III.1	Evolution morphologique des particules de poudres du mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ avant et après différents temps de broyage.	56
Figure III.2	Variation de la taille moyenne des particules de poudres au cours du broyage mécanique	58
Figure III.3	Analyse quantitative des particules de poudres du mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ après différents temps de broyage	59
Figure III.4	Diffractogrammes de rayons X du mélange de poudres $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ en fonction du temps de broyage	61
Figure III.5	Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ avant broyage	61
Figure III.6	Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ après 1 et 3 h de broyage	63

Figure III.7	Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ après 10 et 15 h de broyage.	65
Figure III.8	Evolution des proportions de phases au cours du broyage mécanique	67
Figure III.9	Variation du paramètre cristallin du cc Cr dans le mélange de poudres $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ au cours du broyage	68
Figure III.10	Variation du paramètre cristallin du cc Fe α dans le mélange de poudres $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ au cours du broyage	69
Figure III.11	Evolution du paramètre de Debye-Waller statique de l'atome Fe dans la structure cc avec le temps de broyage	71
Figure III.12	Variation de la taille des cristallites et du taux de micro-contraintes de la phase cc Fe α en fonction du temps de broyage.	73
Figure III.13	Représentation du phénomène de polygonisation	73
Figure III.14	Evolution de la densité de dislocation du Fe α -type au cours du broyage	75
Figure III.16	Energie stockée pendant le processus de broyage	78
Figure IV.1	Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ en fonction du temps de broyage	82
Figure IV.2	Evolution des distributions de champs hyperfins du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ en fonction du temps de broyage	86
Figure IV.3	Variation du champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ en fonction du temps de broyage.	88
Figure IV.4	Variation du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ en fonction du temps de broyage.	89
Figure IV.5	Courbes d'aimantation (M-H), pris à 300 K, après différents temps de broyage.	92
Figure IV.6	Variation du champ coercitif avec le temps de broyage.	94
Figure IV.7	Variation de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage.	96
Figure IV.8	Variation de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.	97
Figure A.1	Diagramme de phase de l'alliage FeSi d'après [Poupeau 2000]	110
Figure A.2	Diagramme d'équilibre Fe-Cr d'après Bain et Aborn [Pierre-Jean 2000]	111
Figure A.3	Diagramme de phase Cr-Si [Ostling et al. 1995]	112
Figure B.1	Effet de l'interaction d'échange à courte portée sur l'ordre magnétique macroscopique dans les matériaux ferromagnétiques.	115
Figure B.2	Anisotropie magnétique d'un monocristal de Fer d'après [Sands et al. 1970].	117

Figure B.3	Image obtenue par microscopie à effet Kerr de domaines magnétiques dans un alliage Fe-Si.	118
Figure B.4	(b) Domaines de Weiss et (a) parois de Bloch	119
Figure B.5	Schéma explicatif du diamagnétisme à l'échelle macroscopique.	119
Figure B.6	Schéma explicatif du paramagnétisme.	120
Figure B.7	Schéma explicatif de l'antiferromagnétisme.	121

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Position des matériaux nanostructurés.	19
Tableau I.2	Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [Schmidt 2001].	24
Tableau I.3	Caractéristiques des différents types de broyeurs [Suryanarayana 2001].	29
Tableau I.4	Caractéristiques des poudres nanophasées [Sapsford et al. 2011]	34
Tableau I.5	Propriétés du Ni nanocrystallin vis-à-vis le Ni massif [Murty et al. 2009]	35
Tableau I.6	Propriétés physiques des poudres élémentaires pures.	37
Tableau III.1	Enthalpies de formation des différents couples dans le système Fe-Si-Cr	62
Tableau III.2	Paramètres microstructuraux des phases cc Cr et cfc Si dans le mélange Fe ₆₅ Si ₂₀ Cr ₁₅	72
Tableau IV.1	Configurations atomiques au cours du broyage.	87

Introduction

Générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les matériaux nanostructurés ont suscité une attention particulière liée à leurs propriétés physiques originales qui diffèrent de celles des solides de tailles conventionnelles. L'étude des matériaux nanostructurés a montré qu'il était possible de maîtriser leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques et magnétiques [Gleiter 1989] en contrôlant la taille, la morphologie et la configuration des entités nanométriques qui les composent, en vue d'applications technologiques dans de multiples domaines dont l'enregistrement magnétique et la catalyse.

Les nanomatériaux peuvent être obtenus par différentes méthodes : sol-gel, électrodéposition, cristallisation de la phase amorphe, broyage mécanique, etc. L'avantage du broyage mécanique réside dans sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût et sa capacité de produire différents types de matériaux tels que les matériaux amorphes, les solutions solides, etc.

Les alliages Fe-Si-Cr ont connu une attention particulière ces dernières années [Kim et al. 2009]. Ils présentent des propriétés magnétiques et mécaniques très intéressantes. En termes d'application, les nanostructures Fe-Si-Cr peuvent être utilisées comme absorbeur d'ondes électromagnétiques pour les mobiles [Kim et al. 2009], système radar, etc.

L'objectif de ce travail de thèse est de comprendre le mécanisme de formation de l'alliage $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ (at. %) par broyage mécanique haute énergie, à partir de poudres élémentaires de fer, de silicium et de chrome, en utilisant un broyeur planétaire type Fritsch P7. L'évolution de la morphologie des particules de poudre, le changement structural et microstructural ainsi que le comportement magnétique ont été suivis par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X, spectrométrie Mössbauer et mesures magnétiques.

Cette thèse est constituée de quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Dans le premier chapitre nous nous attachons à décrire de façon succincte les nanomatériaux et les différentes techniques de leur élaboration, notamment le broyage mécanique. Nous rappelons à la suite les principales propriétés physiques du matériau utilisé. Le second chapitre décrit le protocole expérimental ainsi que les dispositifs de caractérisation des poudres broyées utilisées dans notre étude. Les troisième et quatrième chapitres présentent les résultats de l'étude morphologique, microstructurale, hyperfine et magnétique ainsi que leurs interprétations. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats.



CHAPITRE I

Synthèse bibliographique



Chapitre I

Synthèse bibliographique

C e chapitre est constitué de trois grandes parties. La première est consacrée aux nanomatériaux, leurs structure et propriétés physiques. La seconde partie concerne le développement des méthodes de d'élaboration des nanomatériaux en particulier le broyage mécanique et les paramètres qui le gouvernent. Dans la dernière partie, sont rappelés les travaux antérieurs effectués sur le système Fe-Si-Cr.

I.1. Les matériaux nanostructurés

Depuis quelques années, un fort engouement s'est manifesté pour tout ce qui touche aux « nanotechnologies ». Historiquement on peut dater précisément le début de ce phénomène : le 29 décembre 1959, le physicien Richard Feynmann lors d'un discours devant l'American Physical Society a posé les jalons de ce qui était selon lui la prochaine révolution en physique à savoir la possibilité de construire des objets atome par atome. Le propos est étonnamment en avance sur son temps puisqu'il décrit presque toutes les avancées technologiques qui sont en train de se faire actuellement. Toutefois il n'y voyait qu'un intérêt technologique et non pas fondamental or les résultats de ces dernières années ont montré que le fait d'aller vers de très petites dimensions pouvait amener une nouvelle physique.

Les nanomatériaux ont déclenché rapidement un intérêt croissant (Figure I.1), car ils présentent la possibilité de révolutionner la conception des matériaux traditionnels dans de nombreuses applications par le biais d'un contrôle structurel au niveau atomique : ceci afin de les adapter à des besoins techniques spécifiques. L'intérêt de ces nouveaux matériaux réside dans leurs nombres finis d'atomes qui se situent entre le solide (contenant plus de 10^{10} atomes) et l'atome isolé. Cela permet d'observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle. De nouvelles propriétés biologiques, chimiques ou physiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement.

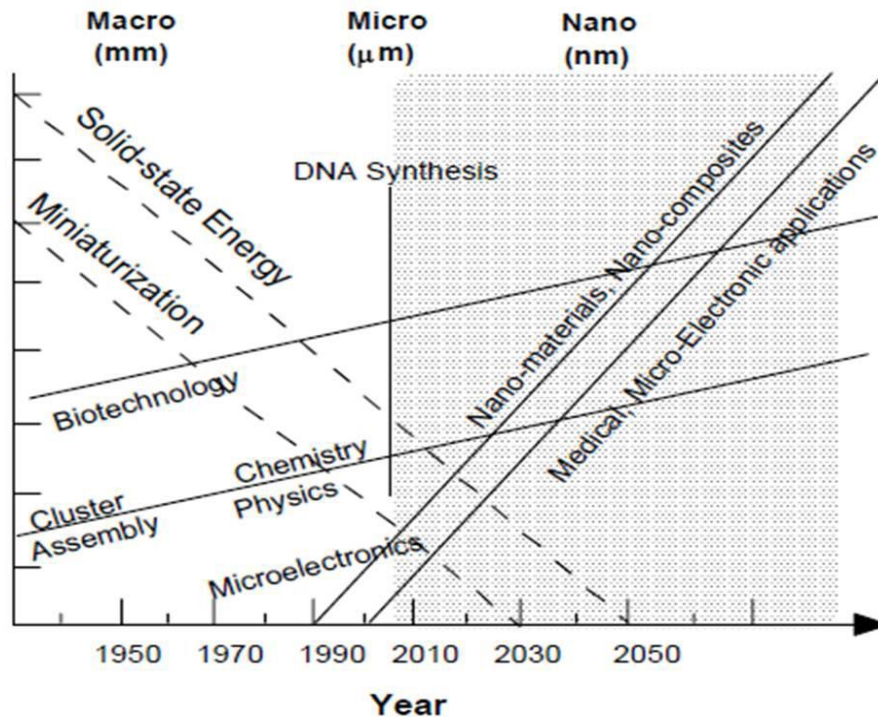


Figure 1.1 : Evolution de la science et la technologie.

I.1.1. Définition

Il n'existe pas une mais plusieurs définitions des nanomatériaux. Mais il y a convergence pour considérer que les nanomatériaux sont des matériaux dans lesquels la principale dimension de la microstructure est de l'ordre du nanomètre, c-à-d qu'une ou plusieurs de leurs caractéristiques locales, telles que l'orientation du réseau cristallin, la densité atomique ou la composition chimique varient à l'échelle nanométrique. La possibilité de faire varier un ensemble de propriétés en agissant sur la microstructure a fréquemment abouti à la création de nouveaux matériaux. Les dimensions recherchées dans les matériaux nanostructurés sont en général inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme dimensionnelle que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets de confinement. Une caractéristique donnée subit une modification lorsque la propriété ou le mécanisme (ou encore combinaison de ceux-ci) responsables de cette caractéristique sont confinés dans un espace de dimensions inférieures à une certaine longueur critique associée à cette propriété ou à ce mécanisme. En d'autres termes ; des dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme les dislocations pour les propriétés mécaniques.

Les nanomatériaux sont des solides mono ou polyphasés dont la taille des grains, suivant au moins une direction, est de l'ordre de quelques nanomètres (1 à 100 nm). C'est un nouveau type de matériaux qui peut être obtenu par l'incorporation de nombreux défauts tels que les lacunes, les interstices, les joints de grains, les dislocations, etc. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasicristallines ou amorphes.

L'intérêt des matériaux nanostructurés vient du fait qu'ils occupent une position intermédiaire entre les clusters, ou agrégats de quelques atomes, et les matériaux massifs qui sont un assemblage périodique d'un très grand nombre de mailles élémentaires composées d'atomes séparés par des distances de l'ordre de l'Angström (Tableau I.1). Les nanomatériaux par contre, sont de petits objets comportant quelques milliers d'atomes. Cette position intermédiaire entre l'échelle atomique et l'échelle du matériau massif confère à ces matériaux des propriétés physiques particulières.

Tableau I.1 : Position des matériaux nanostructurés.

Molécules		
	Taille	Matériaux
Nanocristal ou cluster	1-10(nm) (diamètre)	Métaux, semiconducteurs, matériaux magnétiques
Autres nanoparticules	1-100(nm) (diamètre)	Céramique
Nanofibre	1-100(nm) (diamètre)	Métaux, semiconducteurs, oxides, sulfures, nitrures
Nanotubes	1-100(nm)	Carbone
2D-Couches minces	1- 1000 nm (épaisseur)	Variétés de matériaux
Structures 3D (super-réseaux)	plusieurs nm dans les trois dimensions	Métaux, semiconducteurs, matériaux magnétiques
Matériaux massifs		

I.1.2. Classification des nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés peuvent être classés selon différents critères. La dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. En effet, il est possible de classer les nanomatériaux en quatre classes [Siegel 1993]:

- 0 dimension : clusters d'atomes ;
- 1 dimension : structures de fil, nano fil de carbone ;
- 2 dimensions : couches minces superposées ;
- 3 dimensions : particules nanocristallines.

Selon leurs sources, on distingue deux types de nanomatériaux: naturels et anthropiques. Une autre classification selon la forme des nanostructures permet de distinguer trois grandes familles (Figure I.2):

- Les nano-objets : nanoparticules, nanofibres, etc.
- Les matériaux nano-structurés en surface
- Les matériaux nanostructurés en volume

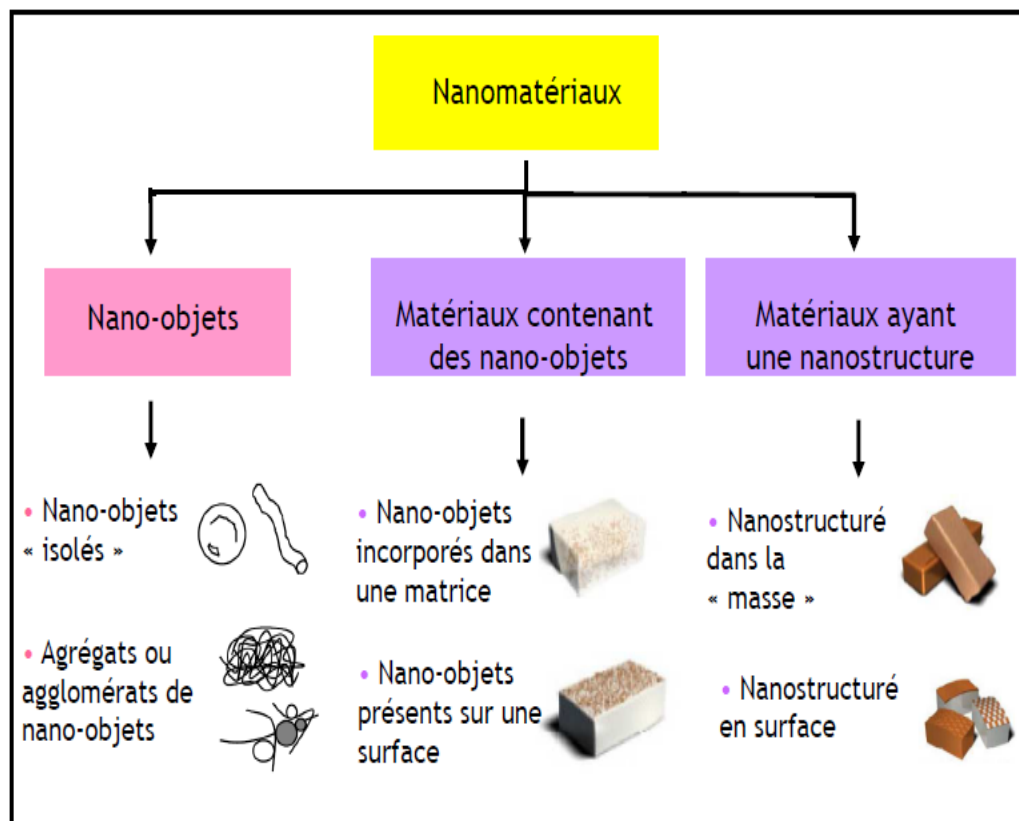


Figure I.2 : Différentes formes de nanomatériaux [Ricaud 2010].

- a) **Les nano-objets** se présentent sous forme de particules, de fibres ou de tubes et peuvent être utilisés en tant que tels (catalyseur, transport de médicament, polissage...), ou en vue de l'élaboration d'un nouveau matériau. Ils peuvent être incorporés dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.
- b) **Les matériaux nanostructurés en surface** peuvent être obtenus notamment par la réalisation d'un revêtement à partir de nanocouches élémentaires. Celles-ci permettent de doter la surface de propriétés particulières et de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, de dureté, d'adhérence, de résistance chimique, de propriétés optiques et/ou électroniques.
- c) **Les matériaux nanostructurés en volume** possèdent une structure intrinsèque nanométrique constituée de grains de l'ordre de quelques nanomètres ou de nanoporosités qui leur confèrent des propriétés physiques particulières et/ou une grande surface d'échanges.

I.1.3. Microstructure des nanomatériaux

Il est bien connu qu'à l'état solide, différentes propriétés des matériaux peuvent être obtenues par différents arrangements ou réorganisations de la même espèce chimique. Ce type d'arrangement local est appelé réseau cristallin. Par exemple, le diamant et le graphite correspondent à deux arrangements atomiques très différents du carbone qui présente alors des propriétés également très différentes. Le diamant est dur, fragile et isolant, tandis que le graphite est tendre, ductile et conducteur de l'électricité. La raison des énormes différences entre les propriétés de ces matériaux est due au fait que les forces interatomiques sont à courte portée, et que par conséquent, l'interaction entre les atomes plus proches voisins joue un rôle prédominant. L'interaction entre les plus proches voisins dépend de leur nombre (nombre de coordination) et de la distance qui les sépare (densité).

De la même manière, il est possible d'agir sur les propriétés des matériaux en concevant la microstructure dans un but précis. On définit ordinairement la microstructure comme étant une disposition de régions cristallines (grains), ayant des compositions phasiques égales ou différentes, et de défauts du cristal tels que des dislocations et les interfaces. A l'intérieur des grains, les atomes relaxent vers une structure à énergie libre minimale qui ne peut exister au cœur des interfaces (ou joints

de grains) en raison du fait que l'interface représente la transition entre deux cristaux d'orientations différentes. Les cœurs des interfaces entre les différentes régions cristallines, que l'on appelle aussi joints de grains, et les autres défauts du cristal présentent une densité et un nombre de coordination (relatif aux voisins les plus proches) qui s'écartent nettement (d'une valeur pouvant atteindre 20-30%) des caractéristiques du réseau cristallin parfait qui l'entoure.

Lorsque la taille des grains d'un matériau polycristallin est progressivement réduite à partir des dimensions macroscopiques jusqu'à une échelle de quelques nanomètres, il en résulte pour la structure atomique les conséquences suivantes : le nombre d'interfaces augmentant, la fraction d'atomes présents sur les sites d'interfaces devient comparable au nombre d'atomes présents dans un cristal parfait. En d'autres termes, les propriétés macroscopiques globales du solide cesseront d'être essentiellement dominées par les interactions entre atomes au sein du réseau cristallin. En revanche, le matériau peut avoir des propriétés nouvelles reflétant l'apport provenant des interfaces.

La **figure I.3** représente une microstructure du Cu nanocristallin, obtenue par simulation, dans laquelle environ 15 % des atomes se situent aux joints de grains pour une taille de grains de 12 nm. Lorsque la taille est réduite à 5 nm, la proportion peut atteindre 40%. Suryanarayana a reporté que la fraction volumique des atomes dans les joints de grains peut être de l'ordre de 50 %, 30% et 3% pour des tailles de grains de 5, 10 et 100 nm, respectivement [Suryanarayana 2001].

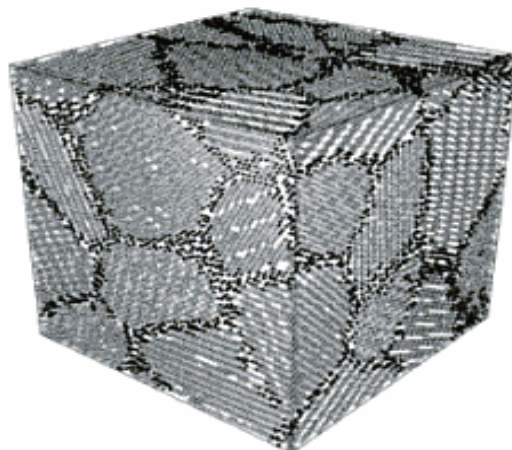


Figure I.3 : Structure nanocristalline du Cu-cfc [Gleiter 2000].

Les propriétés des joints de grains sont de toute évidence un facteur important pour expliquer les différences entre les propriétés physiques des matériaux à nanostructures et celles des matériaux à gros grains. La structure des joints de grains a fait l'objet de plusieurs travaux [Gleiter 1989, 1995, Ślawska-Waniewska et *al.* 2006] et a été largement discutée dans la littérature dans le but de décider si cette structure est différente ou identique dans les matériaux nanocristallins et à gros grains de même composition. Les conclusions sont différentes. En effet, certains chercheurs considèrent que les structures sont fondamentalement différentes dans les deux types de matériaux alors que d'autres croient qu'elles sont identiques. Gleiter [Gleiter 1989, 1995] a montré que les joints de grains dans les matériaux nanocristallins peuvent être aléatoires, plutôt qu'ils possèdent un ordre à courte ou à longue distance comme dans les matériaux conventionnels à gros grains. Cette distribution aléatoire a été associée avec la structure locale de joints individuels ou bien la coordination structurale le long des joints [Gleiter 1990].

La microstructure des nanomatériaux est aussi influencée par la technique de synthèse. Au cours de ces dernières années, on a constaté que les matériaux en apparence identique, ayant la même taille des grains, mais élaborés suivant des techniques différentes, peuvent avoir des propriétés différentes. La différence réside fréquemment dans les impuretés aux joints de grains, dans la température de synthèse qui influence la relaxation aux joints de grains, dans la contrainte interne, etc.

I.1.4. Origine du comportement particulier des nanomatériaux

La structuration des matériaux à une échelle nanométrique permet de modifier leurs propriétés et d'améliorer leurs performances. Les propriétés nouvelles des nanomatériaux sont originaires de trois effets principaux [Azzaza 2009].

I.1.4.1. Effet de dimensionnalité

L'effet de dimensionnalité, également appelé "confinement", intervient quand une propriété dépend d'une grandeur caractéristique. L'évolution de cette propriété en fonction de la taille des nanocristaux est alors assez souvent non monotone et présente un extremum lorsqu'il y a "accord parfait" entre la taille du nanocristal et la grandeur caractéristique de la propriété.

Dans le cas des propriétés magnétiques, c'est la taille des domaines ferromagnétiques qui contrôle l'évolution du champ coercitif observé avec la taille des cristallites. La coercivité est maximale lorsque le nanocristal est constitué d'un seul domaine magnétique et elle chute lorsque la taille du domaine magnétique devient trop petite pour permettre son maintien dans un état bloqué : le matériau devient alors superparamagnétique.

Le cas des propriétés mécaniques est plus complexe. Les théories à ce sujet sont encore controversées et l'effet Hall-Petch n'explique pas toutes les évolutions rencontrées. Il semblerait que le paramètre caractéristique ne soit pas forcément la distance entre deux joints de grains mais que la composition de ces joints et leur taux de défauts soient aussi à considérer pour expliquer l'augmentation de dureté et la superplasticité des nanomatériaux. La contrainte de surface joue un rôle significatif sur les propriétés mécaniques des nanomatériaux, la position de chaque atome est donc à considérer. Ces propriétés doivent être abordées par une approche multi-échelle, notamment par le biais du calcul scientifique pour pouvoir être expliquées. Il n'est donc pas évident de pouvoir donner une grandeur caractéristique dans ce cas.







I.1.4.2. Effet de surface

L'effet de la nanostructuration sur les propriétés physiques est tout à fait notable, ne serait ce qu'en raison de l'importante fraction de matériau que représentent les interfaces. Pour une particule de dimension nanométrique, la fraction des atomes de surface devient importante : pour une particule sphérique de diamètre D , cette fraction varie en $6/D$ et représente 60% des atomes d'une particule de 10 nm de diamètre. En effet, plus la taille des particules est réduite, plus le nombre d'atomes situés en surface est important, plus les propriétés physiques des matériaux sont modifiées (**Tableau I.2**).

Le paramètre important est l'énergie de surface. Pour expliquer l'effet de surface, il faut remarquer que certaines propriétés des matériaux varient en fonction des quantités relatives des atomes de surface et de volume. C'est le cas de la réactivité par exemple : plus la surface est grande, meilleure est la réactivité. Or, dans le cas des nanomatériaux, un pourcentage important des atomes se trouve en surface des grains, leurs propriétés sont par conséquent modifiées par rapport à celles des matériaux classiques. C'est pourquoi il est plus judicieux de représenter les évolutions de ces

propriétés en fonction de la surface développée par le matériau, c'est à dire en fonction de sa surface spécifique (et non plus en fonction de la taille des grains). De surcroît, selon l'état d'agrégation des particules élémentaires, selon leur distribution de taille et selon leur forme (hexagones, bâtonnets, plaquettes, etc.), la surface n'est pas une fonction simple d'une des dimensions. Si on représente l'évolution de la propriété en fonction de la taille, des erreurs sont alors forcément commises. Cette remarque sur la forme et la dispersion en tailles des nanocristaux est aussi valable dans le cas des propriétés liées au confinement pour lesquelles, il est entendu que l'on considère en général les nanocristaux comme sphériques et monodisperses.

Tableau I.2 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [Schmidt 2001].

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Dans le cas des propriétés liées à la thermodynamique, c'est l'énergie de surface qui a une contribution de plus en plus importante dans l'énergie totale du matériau et qui devient le paramètre influent à quantifier. En effet, la surface spécifique ne suffit plus. Il convient de tenir compte d'autres paramètres à savoir les orientations

préférentielles développées en surface des nanocristaux lors de leur croissance et la nature des interfaces telles que les interfaces solide/solide dans le cas des nanocristaux agrégés ou dispersés dans une matrice solide, etc. Tous ces paramètres modifieront la valeur de l'énergie de surface. Pour minimiser cet excès d'énergie, des phénomènes de relaxation et de reconstruction de surface peuvent avoir lieu.

Dans le cas d'une propriété liée à l'effet de surface, l'évolution avec une dimension - ou plutôt avec la surface spécifique - est en général monotone. C'est le cas de la réactivité et de toutes les propriétés liées à la thermodynamique à savoir la température de transition de phase, l'enthalpie, etc. Cependant, l'évolution d'une propriété mécanique liée à l'état de la surface, comme la contrainte de surface, peut être non monotone.

I.1.4.3. L'intensification des interactions

L'intensification des interactions entre composants augmente lorsque l'échelle du mélange devient plus intime. On peut ainsi obtenir des propriétés particulières par le couplage à l'échelle nanométrique de deux matériaux différents. Par exemple, le couplage de deux nano-objets ferromagnétiques séparés par un nano-objet non magnétique permet de créer une magnéto-résistance géante.

I.2. Fabrication des nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés ne sont pas une invention humaine. Il y a plusieurs matériaux dans la nature ayant des structures à taille nano comme les tissus biologiques durs tels que les os, l'ivoire et le coquillage. Cependant, depuis les années 70 du vingtième siècle, les chercheurs ont donné une grande importance à ces matériaux afin de maîtriser leur élaboration à cause de leurs propriétés uniques [Benjamin 1972]. Mais ce n'est qu'en 1980 et pour la première fois, qu'une technique de synthèse de ces matériaux a été proposée [Suryanarayana 2004]. Des investigations fondamentales et appliquées multidisciplinaires (science des matériaux, physique, chimie, biologie,...) ont été menées, partout dans le monde, dans le but de développer de nouveaux matériaux nanostructurés.

Des méthodes de production sont développées et optimisées et de nouvelles techniques de production sont mises au point. Actuellement, les matériaux

nanostructurés sont commercialement disponibles dans différents domaines et sont intensivement employés pour produire par exemple des matériaux inflammables, des fluides magnétiques et les bandes d'enregistrement magnétique.

Deux grandes approches coexistent dans l'élaboration des nanomatériaux. La première qualifiée de Top-down (du haut vers le bas) consiste à miniaturiser les structures existantes (Figure I.4). Elle est notamment utilisée en microélectronique avec le gravage par lithographie de motifs de 100 nm sur des supports en silicium. Cette approche implique une augmentation exponentielle des coûts de fabrication et ne permet pas, en général, de produire des systèmes nanométriques en grandes quantités. A l'opposé, la seconde le Bottom-up (du bas vers le haut) est une approche qui consiste à construire de façon contrôlée, à partir d'atomes et de molécules, de nouveaux édifices et structures.

L'approche ascendante « bottom-up » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche descendante « top-down » induit principalement l'utilisation de méthodes mécaniques.

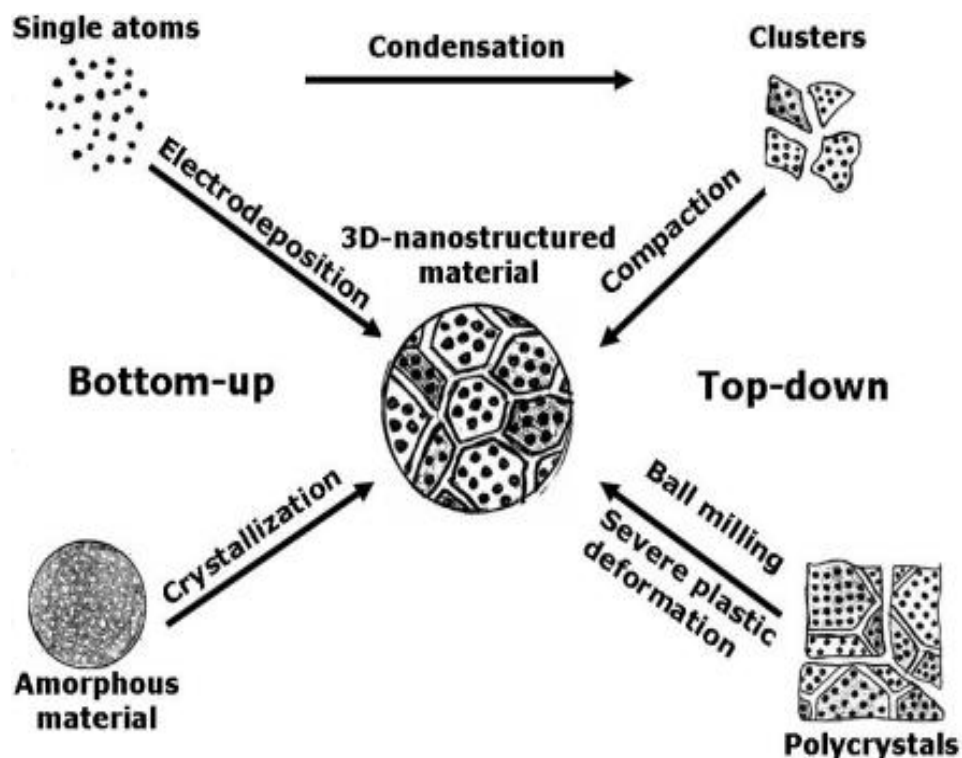


Figure I.4 : Schéma montrant les approches «bottom-up» et «top-down» de synthèse de matériaux nanostructurés [Murty et al. 2009].

I.2.1. Le broyage mécanique

Le broyage mécanique est largement utilisé pour l'élaboration des nanomatériaux. L'avantage qu'il présente, par rapport aux autres techniques, réside dans la simplicité de sa mise en œuvre et la possibilité de produire des quantités importantes de poudres à l'état solide et à température ambiante. Les poudres, ainsi, obtenues peuvent être compactées et utilisées comme alliages massifs.

Le broyage mécanique est une technique d'élaboration de poudres à l'état solide. Il engendre des phénomènes répétés de fracture, soudage et ressoudage des particules de poudres dans un broyeur de haute ou basse énergie [Azzaza 2015]. A l'origine, le broyage mécanique a été développé pour la production de superalliages à base de nickel contenant des dispersions d'oxydes [Benjamin et *al.* 1972]. Deux termes sont habituellement utilisés dans la littérature pour dénoter les transformations des particules de poudres dans les broyeurs à billes haute énergie [Hadeef et *al.* 2015]:

- Mechanical Alloying (MA) : décrit le processus quand les poudres mélangées (de différents métaux ou alliages/composés) sont broyées ensemble. Le transfert de matière est requis, dans ce processus, pour l'obtention d'un alliage homogène. Ce procédé qui est traduit en français par mécanosynthèse, sera désigné dorénavant broyage mécanique haute énergie.
- Mechanical Milling (MM) : décrit le mélange de poudres de composition uniforme (souvent stœchiométrique), tels que les métaux purs, les intermétalliques, ou poudres préallières. Dans ce cas, le transfert de matière n'est pas requis pour l'homogénéisation.

Le broyage mécanique consiste à broyer des poudres de plusieurs alliages différents afin de réaliser un mélange à l'échelle du grain. Les mécanismes de fracture et de soudure mis en jeu lors du broyage conduisent à une distribution nanométrique des structures et des hétérogénéités chimiques à l'intérieur de particules de taille micrométrique. Cette technique permet d'obtenir des poudres micrométriques nanostructurées en quantités relativement importantes (kilogrammes, voire tonnes), contrairement aux autres techniques. Des matériaux massifs nanostructurés peuvent être fabriqués par compactage et frittage de poudres nanométriques.

Une large variété d'équipements utilisés pour le broyage mécanique portent le nom général de broyeurs de haute énergie. Les parties communes pour tous les broyeurs de haute énergie sont les jarres (une ou plusieurs) et les billes (ou les barres). Le **tableau I.3** résume les différentes caractéristiques des différents types de broyeurs.

Tableau I.3 : *Caractéristiques des différents types de broyeurs [Suryanarayana 2001].*

Paramètre	Attriteur	Vibrant	Planétaire	
			Pulvérisette P5	Pulvérisette G7
Vitesse des billes (m/s)	0 - 0,8	< 3,9	2,5 – 4,0	0,24 – 6,58
Energie cinétique (10- 3J/billes)	< 10	< 120	10 - 400	0,4 – 303,2
Fréquence de chocs	> 1000	200	100	5,0 – 92,4
Puissance des chocs	< 0,001	< 0,24	0,01 – 0,8	0 - 0,56
Température moyenne d'enceinte (°C)	150	60	20 - 120	

Au cours du broyage, les particules de poudres sont soumises à un impact fortement énergétique par les billes à l'intérieur des jarres. Sous l'effet des chocs répétés billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi de la jarre, les phénomènes de fracture, soudage, ressoudage et désagrégation prennent place simultanément. A chaque collision, les particules de poudres qui sont au contact avec les billes et/ou la paroi de la jarre subissent et absorbent le choc. La particule ainsi piégée entre deux billes ou entre une bille et la paroi de la jarre subit des forces de compression et de cisaillement (**Figure I.5**).

Les phénomènes répétés de fracture et de soudage conduisent à la réduction de la taille des cristallites, l'introduction des défauts et de l'augmentation du taux de microdéformations au niveau des particules de poudres. Les effets conjugués de la taille nanométrique des grains et de la proportion importante des défauts introduits modifient les propriétés des poudres broyées et leur confèrent ainsi des propriétés physiques modifiées par rapport aux mêmes matériaux à tailles de grains microniques.

Les nanomatériaux obtenus par broyage mécanique sont caractérisés par la présence de nombreux défauts à toutes les échelles. A l'échelle macroscopique, des inhomogénéités chimiques et structurales, ainsi que la présence de pores et de fissures peuvent apparaître. A l'échelle microscopique, on peut observer la présence d'oxydes dus à la contamination, des régions chimiquement très différentes de la composition moyenne, ainsi que des microvides. Enfin, à cette échelle, on peut observer des lacunes à l'échelle atomique, des impuretés générant des variations dans la matrice chimique et des défauts linéaires ou planaires. Il faut donc être conscient que la configuration de grains parfaitement cristallisés séparés par des joints de grains désordonnés n'est qu'une représentation idéale.

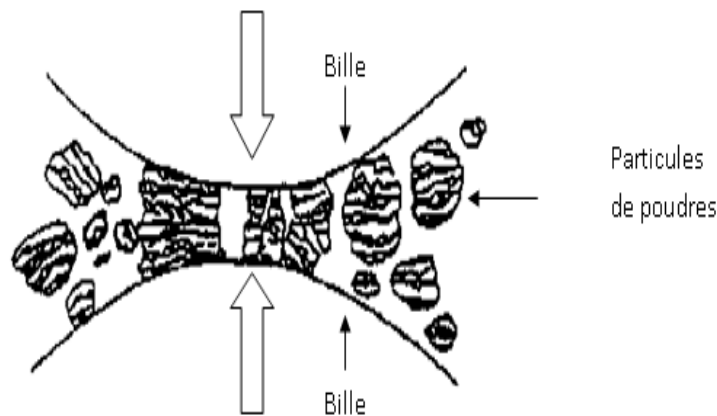


Figure I.5: Fracture des particules de poudres au cours d'une collision bille- poudre-bille [Suryanarayana 2001].

I.2.1.1. Paramètres du broyage

Le broyage mécanique haute énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ne sont pas encore maîtrisés et ont un effet considérable sur la nature du produit final. Parmi ces paramètres: le type de broyeur, le rapport masse billes/masse poudre, l'atmosphère, le degré de remplissage, le temps de broyage, etc.

- **L'énergie du broyeur** qui dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide.
- **Le rapport masse billes/masse poudre** : influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [Suryanarayana 2001, 2004]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de

collisions par unité de temps qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide.

- **Le degré de remplissage de la jarre (billes + poudre)** un facteur important. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus. Le taux optimal de remplissage est de 50 – 60% environ du volume de la jarre.

- **L'atmosphère de broyage** qui peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N₂, ou l'hydrogène, H₂, pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures.

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

- **Broyage continu ou séquentiel** : le broyage continu peut conduire à un produit différent de celui obtenu par un broyage séquentiel (avec des pauses).

- **La température de broyage** : elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des grains mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [Suryanarayana 2001, 2004].

- **La contamination** : c'est le grand défi du broyage mécanique parce qu'elle est toujours présente. Elle provient essentiellement des outils de broyage et de l'atmosphère.

I.2.1.2. Mécanisme de broyage mécanique haute énergie

Suivant la morphologie des particules de la poudre broyée, le processus de broyage a été divisé en trois stades différents :

1) Stade primaire

Durant les premières heures de broyage, les particules de poudres sont constituées de lamelles alternées des éléments de départ (**Figure I.6**). La taille des particules peut varier de quelques microns à 100 µm. Comme le phénomène de fracture est dominant à ce stade, les éléments de départ peuvent être identifiés dans le composé

formé. La composition chimique des particules de poudre de ce dernier, varie de façon significative à l'intérieur de la particule et aussi d'une particule à l'autre.

2) *Stade intermédiaire*

Avec l'avancement du processus de broyage, les phénomènes de fracture et de soudage deviennent importants et les particules de poudre sont de plus en plus fines. Ce stade est caractérisé par le début de la dissolution des éléments solutés dans la matrice. La formation de régions de la solution solide est facilitée par l'augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température à travers le transfert de l'énergie cinétique des billes aux particules de poudres.

3) *Stade final*

Au cours de ce stade, la microstructure des particules paraît plus ou moins homogène à l'échelle macroscopique. Aucune structure lamellaire n'est observée. Une homogénéité de la composition chimique de toutes les particules peut être atteinte, ce qui conduit à la formation d'un alliage ayant une composition proche de celle du mélange initial. Aussi, la dureté des particules de poudres atteint l'état de saturation.

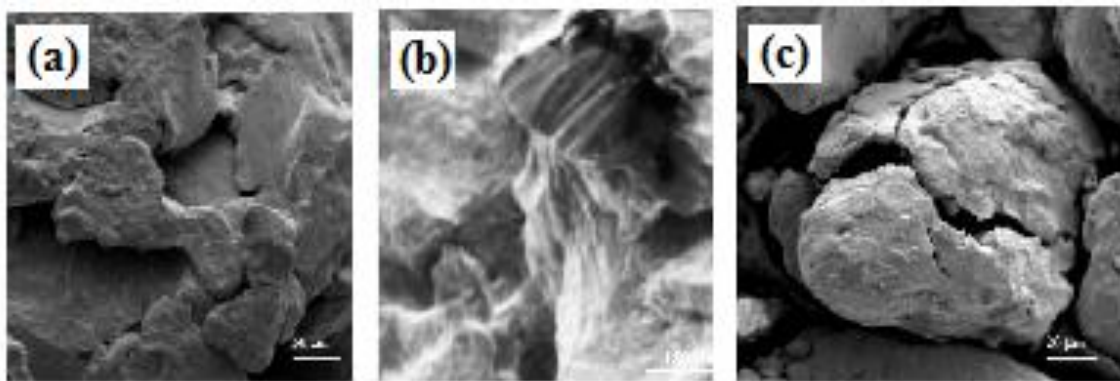


Figure I.6: Micrographies MEB des poudres FeNi montrant (a) le soudage (b) la structure lamellaire et (c) la fracture au cours du processus de broyage mécanique [Djekoun et al. 2006].

1.2.1.3. Domaines d'application du broyage mécanique haute énergie

Depuis sa découverte, les domaines d'application du broyage mécanique haute énergie n'ont cessé d'augmenter. Cette technique est capable de synthétiser une grande variété d'alliages en équilibre et hors équilibre thermodynamique à partir de poudres élémentaires pures ou pré-alliées (Figure I.7). La synthèse des phases hors équilibre inclut les solutions solides sursaturées, les phases métastables cristallines, des quasicristallines et les alliages nanostructurés et amorphes [Hadeef et al. 2013].

Le broyage mécanique des poudres Fe-Cr conduit à la formation d'une solution solide de structure cc sur un large domaine de concentration. Par ailleurs, un effet de décomposition de phase a été observé [Lemoine 2000]. Enfin, une structure amorphe Fe-Cr a été obtenue par Xia et al. [Xia et al. 1993] et Koyano et al. [Koyano et al. 1993] lors d'un broyage mécanique sous atmosphère d'azote.

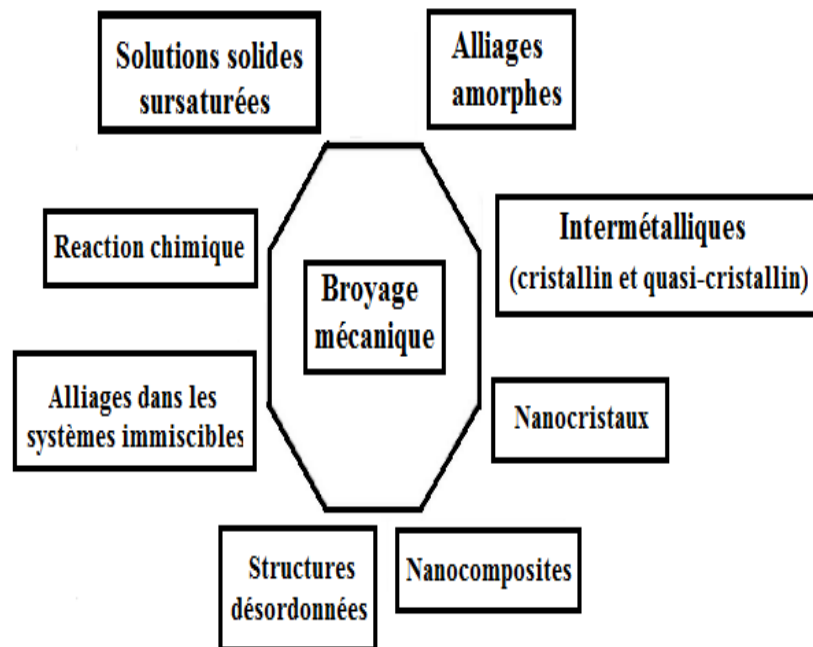


Figure I.7 : Représentation schématique des domaines d'application du broyage mécanique [Murty et al. 2009].

I.3. Caractérisation des poudres nanophasées

Le fort engouement suscité par les nanomatériaux s'explique par la convergence de plusieurs facteurs: (i) les progrès des techniques de microscopie qui ont permis l'observation des objets nanométriques, (ii) la modification des propriétés des nanostructures par rapport à celle des matériaux à grains due au faible nombre d'atomes constitutifs et (iii) les nanomatériaux ont l'avantage d'être dispersés facilement dans différentes matrices, ce qui permet de doter les matériaux de propriétés mixtes.

Le développement de la nanotechnologie implique trois étapes essentielles: (i) la préparation des matériaux, (ii) la caractérisation des propriétés et (iii) la fabrication de dispositifs [Azzaza et al. 2015a]. La préparation des matériaux nanophasés est bien avancée en raison de diverses techniques physiques, mécaniques et chimiques.

Actuellement, la caractérisation de différentes propriétés et la fabrication des appareils sont les tâches les plus difficiles. La caractérisation des matériaux repose sur l'analyse de la structure et des mesures de propriétés. L'analyse de structure est effectuée en utilisant une variété de techniques de microscopie et de spectroscopie, tandis que la caractérisation de propriétés est plutôt difficile et nécessite du développement. Le **tableau I.4** résume les principales techniques de caractérisation de diverses propriétés des poudres nanophasées.

Tableau I.4: *Caractéristiques des poudres nanophasées* [Sapsford et al. 2011].

Caractéristiques	Techniques
Taille des particules / distribution de tailles	<ul style="list-style-type: none"> - Diffusion dynamique de la lumière (DLS) - Microscopie électronique à balayage (MEB) - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) - Microscopie à force atomique (AFM)
	<ul style="list-style-type: none"> - Microscope optique en champ proche (MOCP) - Scanning tunneling microscope (TSM) - Spectroscopie Raman (RS) - Microscopie électronique à balayage (MEB) - Microscopie électronique en transmission (TEM)
Forme des particules	<ul style="list-style-type: none"> - Microscopie à force atomique (AFM) - Microscopie électronique à balayage (MEB) - Microscopie électronique en transmission (MET)
	<ul style="list-style-type: none"> - Microscopie à effet tunnel (TSM) - Microscope optique en champ proche (MOCP)
Structure	- Diffraction des rayons X (DRX)
	- Microscopie électronique en transmission (MET)
	- Dichroïsme circulaire (CD)
	- Ultracentrifugeuse analytique (UCA)
	- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
Propriétés de surface	- Microscopie à force atomique (AFM)
Composition	- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)
Pureté	<ul style="list-style-type: none"> - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) - Chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)

I.4. Propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux recèlent une importante concentration de matière dans les surfaces (nanoparticules), dans les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées); effet qui confère à ces matériaux des propriétés physicochimiques particulières, très différentes de celles des matériaux microcristallins ou massifs. Le **tableau I.5** montre l'amélioration des différentes propriétés du Ni nanocristallin par rapport à son homologue à gros grains. De cet effet, les matériaux nanocristallins sont appelés à jouer un rôle dans la production de la prochaine génération de dispositifs électroniques tels que les circuits intégrés, les transistors à électron unique, les ordinateurs quantiques, etc.

Tableau I.5 : Propriétés du Ni nanocristallin vis-à-vis du Ni massif [Murty et al. 2009]

Dureté	Cinq fois plus dur
Résistance à l'usure	Augmente de 170 fois
Coefficient de frottement	Réduit à demi
Résistance à la corrosion	Réduite ou pas de corrosion localisée
propriété magnétique	faible coercivité

I.4.1. Propriétés magnétiques des nanomatériaux

Dans certains matériaux, l'ordre magnétique résulte d'une interaction d'échange qui aligne les moments atomiques entre eux. Cet alignement est parallèle dans le cas du ferromagnétisme, produisant une aimantation nette non nulle. Dans le cas d'un alignement antiparallèle, on parle de l'antiferromagnétisme si on a une compensation des moments et du ferrimagnétisme en absence de toute compensation. L'ordre magnétique continue à exister en-dessous d'une température critique, dite température T_C de Curie pour les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques et T_N de Néel pour les antiferromagnétiques. Au-dessus de cette température, l'énergie thermique devient plus importante que l'énergie d'échange, l'ordre magnétique est perdu et le matériau devient paramagnétique.

La diminution de la taille d'un matériau magnétique crée de nouveaux effets qui influencent ses propriétés structurales et magnétiques. Un résultat direct de la réduction de la taille d'une particule lorsque son diamètre devient inférieur à une certaine valeur

critique, à partir de laquelle, la création des parois de Bloch devient non favorable et coûteuse en terme d'énergie, la structure de particule change et devient monodomaine. En absence de champ extérieur, l'énergie d'une particule monodomaine est donnée par $K_{\text{eff}} V \sin^2\theta$ où K_{eff} est la constante d'anisotropie effective, V est le volume de la nanoparticule et θ est l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation.

Cette énergie possède deux états minimums pour lesquels l'aimantation de la particule s'oriente parallèlement ou antiparallèlement à l'axe de facile aimantation. Ces deux états sont séparés par une barrière énergétique $\Delta E = K_{\text{eff}}V$. Plus, on réduit la taille des nanoparticules, plus $K_{\text{eff}}V$ devient petite et à une température donnée, elle sera comparable à l'énergie thermique. L'aimantation peut retourner d'une direction de facile aimantation à l'autre sans avoir même appliqué un champ extérieur. Le macrospin relaxe entre deux positions d'équilibre, c'est le superparamagnétisme. On définit une température T_B dite température de blocage à laquelle, la nanoparticule passe du régime superparamagnétique à un régime bloqué. Cette température ne dépend pas seulement des propriétés intrinsèques de la particule (anisotropie effective, taille,...), mais elle dépend aussi de la technique utilisée pour la mesurer.

La réduction de la taille des particules entraîne une augmentation de la proportion des atomes qui se trouvent à la surface par rapport aux atomes de volume. Ces atomes présentent une symétrie brisée et une diminution de leur coordinence. L'effet de l'anisotropie de surface augmente et les spins de surface présentent une frustration importante et sont désordonnés. Il y a déviation de la direction de l'aimantation de ces atomes par rapport à ceux présents dans le cœur. La présence d'une couche des spins désalignés à la surface est connue sous le nom de « canting » du spin.

I.5. Matériau d'étude

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi le système Fe-Si-Cr qui a connu une attention particulière ces dernières années [Kim et *al.* 2009–11]. Ces alliages présentent de bonnes propriétés magnétiques et mécaniques telles que la résistance à la corrosion. En termes d'application, les nanostructures FeSiCr peuvent être utilisées comme absorbeur d'ondes électromagnétiques pour les mobiles [Kim et *al.* 2009], système radar [Matsukawa et *al.* 2007], etc.

Tableau I.6 : Propriétés physiques des poudres élémentaires pures.

Propriétés physiques	Fer (Fe)	Silicium (Si)	Chrome (Cr)
Numéro atomique	26	14	24
Configuration électronique	[Ne] 3d ⁶ 4s ²	[Ne] 3s ² 3p ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Rayon atomique (nm)	0,123	0,117	0,125
Masse atomique (g)	55,84	28,08	51,99
Electronégativité	1,83	1,90	1,66
Structure cristalline	CC T < 910°C et T > 1400°C	CFC	CC
	CFC 910°C < T < 1400°C		
Structure magnétique	Ferromagnétique	diamagnétique	Antiferromagnétique
Température de fusion (°C)	1538	1414	1907

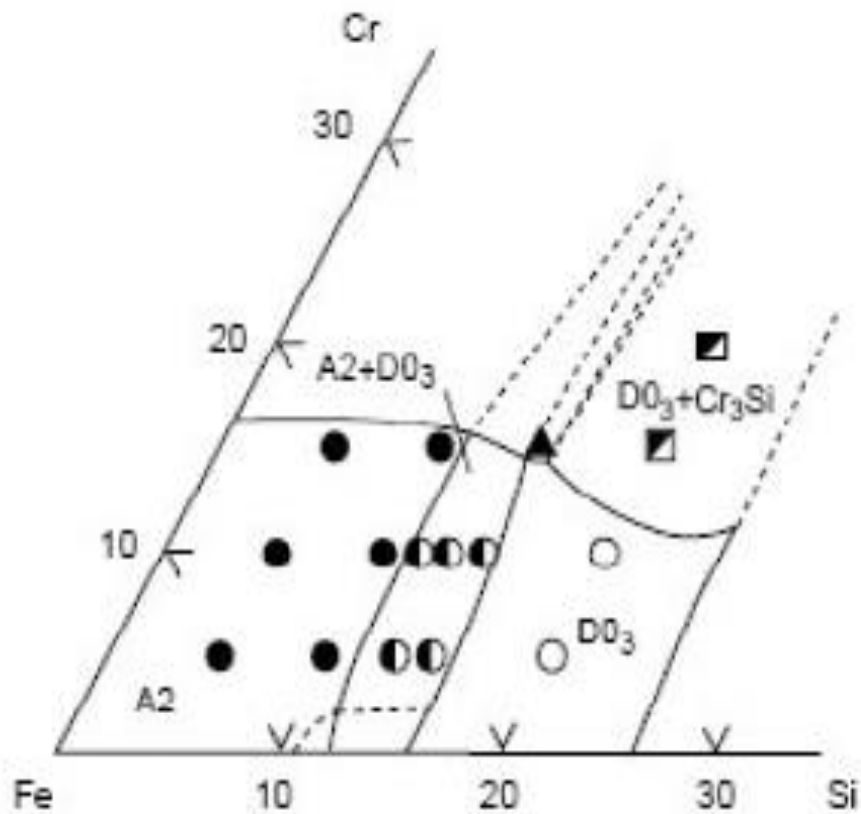


Figure I.8 : Diagramme de phase du système ternaire Fe-Si-Cr à 873 K [Usuba et al. 2006]

Le système Fe-Si-Cr est constitué de trois éléments. Dans le **tableau I.6** sont regroupées les propriétés physiques essentielles des éléments purs fer, silicium et chrome. L'association de ces éléments par un processus de diffusion conduit à la formation de phases différentes. Ceci est fonction de la composition chimique et de la température. Selon le diagramme d'équilibre ternaire montré sur la **figure I.8**, pour des teneurs en Si et en Cr inférieures à 20%, deux phases peuvent exister : la solution solide A2 de structure cc et la phase DO3 type-Fe₃(SiCr). Les sections isothermes du system Fe-Si-Cr ont été déterminées à 1173 K [Raghavan 1987] et 873 K [Yamamoto et al. 2004].

Concernant les recherches scientifiques fondamentales, différentes compositions chimiques du Fe-Si-Cr ont été choisies. Turtelli et al. ont étudié les alliages Fe_{87,1-x}Si_{12,9}Cr_x ($0 \leq x \leq 3$) et Fe_{80-x}Si₂₀Cr_x ($0 \leq x \leq 20$) préparé par melt spinning [Turtelli et al. 2005, Turtelli et al. 2006]. La diffraction des RX a montré l'existence de deux structures : une phase type α -Fe de groupe d'espace Im3m et une solution solide type-DO3 de groupe d'espace Fm3m. Les résultats magnétiques ont montré la diminution du champ coercitif et de l'aimantation à saturation avec la teneur en chrome. Tandis que le traitement thermique fait augmenter uniquement le champ coercitif.

Des poudres nanostructurées FeSiCr de différentes compositions ont été préparées par broyage mécanique haute énergie à savoir le Fe₇₅Si₁₅Cr₁₀ [Pandey et al. 2008], Fe₈₀Si₁₀Cr₁₀ [Bensebaa et al. 2010, Bouzabata et al. 2012], Fe₈₀Si₂₀Cr₁₀ [Bouzabata et al. 2012], Fe₈₀Si₁₀Cr₁₅ [Bouzabata et al. 2012] et Fe₉₄Si₅Cr₁ [Kim et al. 2009]. L'influence du Si et du Cr sur la microstructure, paramètres magnétiques et d'autres propriétés physiques du FeSiCr ont été discutés théoriquement et expérimentalement [Pandey et al. 2008, Pugaczowa-Michalska et al. 2003].

I.6. Conclusion

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement impliquant la fabrication de structures, dispositifs et systèmes à partir de procédés permettant de structurer la matière au niveau atomique ou moléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm). Dans le domaine des nanomatériaux, il convient de considérer les nanoparticules, les revêtements nanostructurés ainsi que les

matériaux massifs denses ou encore les nanocomposites. De nouveaux comportements de la matière sont attendus, dus à la prépondérance des lois de la physique quantique.

Deux approches de synthèses des matériaux nanostructurés existent. Le broyage mécanique fait partie de l'approche dite « Top-down ». L'intérêt de cette technique réside dans sa simplicité et son faible coût. Cependant, d'un point de vue physique, le broyage mécanique est un procédé très compliqué à cause des différents paramètres, liés au processus même, qui peuvent influencer le produit final.

CHAPITRE II

Procédure expérimentale

Chapitre II

Procédure expérimentale

Ce chapitre présente, les conditions d'élaboration des poudres nanostructurées Fe-Si-Cr ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour l'étude des mécanismes de formation de l'alliage à travers l'évolution structurale et magnétique en fonction du temps de broyage.

II.1. Elaboration des poudres

L'élaboration des poudres nanostructurées a été réalisée dans un broyeur planétaire de type Fritsch Pulvérisette 7 (Figure II.1a), constitué d'un disque et de deux jarres qui tournent dans des sens opposés (Figure II.1b). Comme les directions de rotation du disque et des jarres sont opposées, les forces centrifuges sont alternées et synchronisées et l'impact est intensifié suite aux chocs billes-billes (Figure II.1c).

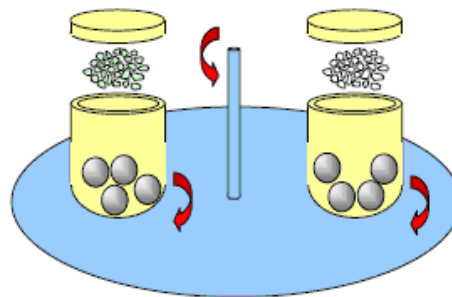
L'énergie d'impact des billes dans la direction normale atteint des valeurs jusqu'à 40 fois supérieures à celles dues à l'accélération gravitationnelle. De ce fait, le broyeur planétaire peut être utilisé pour des broyages à vitesse élevée. L'avantage de ce type de broyeur est lié non seulement à la forte énergie d'impact mais aussi à la grande fréquence d'impact qui peut réduire la durée du processus de broyage et augmenter la température à l'intérieur des jarres, cette dernière peut atteindre une valeur de l'ordre de 393 K durant un court temps de broyage de 30 à 60 minutes.

Le mélange de poudre de composition nominale $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ (at.%) a été obtenu à partir de poudres élémentaires Fe, Si et Cr. La granulométrie des poudres de départ est de l'ordre de 7 μm pour le fer (pureté 99,98%), 140 μm pour le silicium (pureté 99,97%) et 190 μm pour le chrome (pureté 99,95%). Ce mélange de poudre a été mis dans deux jarres avec 5 billes de 10 mm de diamètre et de 7 g de masse). Les jarres sont ensuite scellées sous atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation. Le rapport masse billes/masse poudre est de 8/1. Les billes et les jarres utilisées sont en acier dur. La vitesse de rotation des jarres est de 350 trs/min. Le broyage a été réalisé

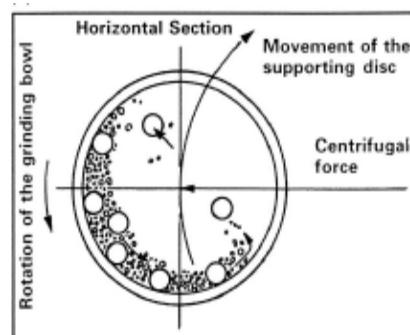
en plusieurs cycles d'une heure interrompus toutes les 30 min afin d'éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres.



(a)



(b)



©

Figure II.1 : Principe de fonctionnement du broyeur planétaire: schéma général (a) rotation des jarres par rapport au plateau (b) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres (c).

II.2. Caractérisation des poudres broyées

II.2.1. Microscopie électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage, MEB, est un outil d'observation morphologique qui consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 kV) d'électrons sur l'échantillon à observer. Ce faisceau peut balayer suivant deux directions la surface de l'objet. Le signal détecté est transmis à un écran dont le balayage est synchrone de celui du faisceau. Le signal détecté est produit par certains électrons qui ont interagi avec la matière. Ceci permet, en sélectionnant les différents types d'électrons, d'obtenir soit une image du contraste topographique (électrons secondaires), soit de visualiser le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon.

L'évolution de la morphologie des particules de poudres broyées a été suivie par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil ZEISS EVO LS 10 sous une tension accélératrice $U_{acc} = 20$ kV. L'observation des poudres nous a permis d'avoir des informations sur la morphologie (forme, taille, fractures) et la distribution des particules.

II.2.1.1. Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X

L'EDX est une technique d'analyse non destructive qui permet une mesure qualitative et quantitative des éléments présents dans un échantillon. L'analyse quantitative est limitée aux éléments du tableau périodique dont le numéro atomique est supérieur à celui du sodium. La sonde EDS employée Bruker 127 ev est couplée à l'appareil d'imagerie par microscopie électronique à balayage MEB décrit précédemment.

L'EDX permet de faire une analyse quantitative de la composition chimique des poudres après chaque temps de broyage et de suivre la contamination des poudres par les outils de broyage. Le pourcentage des éléments présents dans l'échantillon est déterminé par effet de fluorescence. Lors de l'analyse, les données ont été traitées avec le logiciel ESPRIT-Bruker qui permet d'identifier la nature et la quantité des éléments présents dans l'échantillon automatiquement. Les pics relatifs à l'élément de carbone ont été éliminés parce qu'ils proviennent de la couche déposée sur les échantillons pour les

rendre conducteurs. Les valeurs rapportées sont la moyenne de trois mesures prises de différentes plages de l'échantillon.

II. 2.2. Caractérisation par diffraction de rayons X

Afin de comprendre les mécanismes de formation de l'alliage FeSiCr nanostructuré à travers l'évolution structurale et microstructurale des particules de poudres broyées, nous avons utilisé la diffraction de rayons X. Cette dernière a bénéficié d'un développement considérable depuis les années 20, tant sur le plan instrumental que sur les moyens de calcul permettant l'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku diffractometer Ultima IV en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 0,15406$ nm. L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé en utilisant le logiciel de calcul MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [Lutteroti et al. 2000] dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier.

II.2.2.1. Affinement des diffractogrammes X

Par broyage mécanique on obtient généralement des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres qui résulte en un élargissement important des pics de diffraction. Pour contourner ces problèmes expérimentaux, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.

Le programme original de l'affinement des structures publié en 1969 par Rietveld [Rietveld 1969] a connu des applications restreintes à l'étude de poudres par diffraction neutronique. La méthode de Rietveld consiste à affiner et non à déterminer la structure des matériaux étudiés. L'essentiel de la méthode réside dans la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de l'amplitude de la différence entre les valeurs observées et les valeurs calculées des intensités et des positions des réflexions des différents plans réticulaires une fois le groupe d'espace connu ainsi que la position des

différents atomes dans la maille élémentaire. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention du meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble.

Les quantités les plus fréquemment employées sont les facteurs de réalisabilité, R , de profil, R_p , et de profil pondéré, R_{wp} , définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum (y_i - y_{ci})}{y_i} \quad (\text{II.1})$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

où y_i et y_{ci} sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurées et calculées à l'étape (i) $w_i = 1/y_i$ est le poids associé à l'intensité y_i . Le programme d'affinement minimise la fonction M ou résidu donné par :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II.3})$$

Pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle utilisé, la qualité de l'affinement est suivie à travers la valeur de la grandeur :

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{II.4})$$

avec

$$R_{exp} = \left[\frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

où N est le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et P est le nombre de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement, GoF ou bien «goodness of fit» doit tendre vers 1.

Dans une expérience de diffraction de rayons X par les poudres, les données brutes obtenues constituent une liste d'intensités prises à des intervalles réguliers dans un domaine angulaire bien défini. Le premier problème à résoudre consiste à réduire la séquence de nombres qui constituent le diagramme de diffraction en un jeu d'observables qui peut être analysé par les équations de la théorie de la diffraction afin

de tirer les informations recherchées, notamment le paramètre cristallin, la taille des cristallites, le taux de microdéformations et l'identification des phases en présence.

L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables : 1- les caractéristiques instrumentales du diffractomètre ou sa courbe de résolution, et 2- les caractéristiques de l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, positions des atomes dans le réseau et paramètre d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de microdéformations).

II.2.2.1.1. Fonction de profil des pics de diffraction

La fonction de profil des pics de diffraction, $h(2\theta)$, représente la distribution de l'intensité diffractée autour de la position de Bragg 2θ . Elle est décrite par un ensemble de paramètres de forme de la raie. Cette dernière dépend de la nature de l'échantillon étudié et de la résolution du diffractomètre utilisé. Ainsi, la fonction de profil expérimental est définie par le produit de deux fonctions :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (\text{II.6})$$

La fonction $g(2\theta)$ représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et $f(2\theta)$ est liée à l'état microstructural de l'échantillon.

1) Fonction de profil instrumental $g(2\theta)$

La détermination de la fonction de résolution instrumentale, $g(2\theta)$, nécessite l'utilisation d'un échantillon standard chimiquement et structuralement bien caractérisé, aisément disponible en quantités suffisantes et dépourvu de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction (par exemple : le silicium, Si).

2) Fonction de profil $f(2\theta)$

Les particules de poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie contiennent des imperfections structurales conduisant à une distribution de l'intensité autour de chaque point du réseau réciproque. Cet écart à la structure idéale (ou microstructure) est susceptible de modifier la fonction de profil de l'échantillon.

La méthode la plus utilisée pour la détermination de cette fonction est celle de Stokes qui ne fait aucune hypothèse particulière sur la forme des pics de diffraction. Elle consiste à développer les fonctions $g(2\theta)$ et $h(2\theta)$ en séries de Fourier, définies dans le même intervalle, et ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées:

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (\text{II.7})$$

où F, G et H sont les transformées de Fourier des fonctions f, g et h, respectivement. La fonction $f(2\theta)$ est obtenue, ainsi, par la transformée de Fourier inverse de F.

Afin de modéliser les profils instrumental et expérimental, plusieurs fonctions de profils ont été proposées. La fonction de Voigt qui est bien adaptée, est représentée par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Son inconvénient majeur réside cependant, dans son calcul qui est difficile d'une part, et dans le temps requis pour le faire qui est très important, d'autre part. Parmi les approximations de la fonction de Voigt qui ont été proposées pour l'affinement des profils de pics de diffraction, la fonction pseudo-Voigt donnée par l'expression :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G) \quad (\text{II.8})$$

où L et G sont, respectivement, les composantes lorentzienne et gaussienne de largeur à mi-hauteur respectives H_G et H_L . Le paramètre $\eta = \frac{H}{\beta}$ qui définit la forme du pic de diffraction, présente deux valeurs limites : $\eta = 0$ ou limite gaussienne et $\eta = 1$ ou limite lorentzienne. Il est lié à la largeur intégrale β par la relation :

$$\beta = \eta \beta_L + (1-\eta) \beta_G \quad (\text{II.9})$$

avec β_L et β_G les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement.

Dans les procédures d'affinement des diagrammes expérimentaux, les paramètres ajustables, en dehors de la position et de l'intensité des pics, sont H et η . Ces derniers peuvent être substitués par les deux largeurs H_G et H_L qui sont directement liées aux paramètres microstructuraux moyens de l'échantillon, à savoir la taille des grains, $\langle d \rangle$, et le taux des microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, par les relations :

$$\langle d \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.10})$$

$$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\beta_G}{\tan \theta} \quad (\text{II.11})$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

II.2.2.1.2. Elargissement des profils de pics de diffraction

Dans l'analyse des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld, la variation angulaire de la largeur des pics est bien décrite par l'équation de Caglioti donnée par :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{II.12})$$

où U, V et W sont les coefficients de Caglioti et H la largeur à mi-hauteur. Cette expression et ses dérivées permettent de modéliser la fonction de résolution instrumentale et de rendre compte des effets d'élargissements isotropes dus à la diminution de la taille des cristallites et/ou à l'augmentation du taux de déformations cristallines de l'échantillon étudié.

En affinement Rietveld, les effets de l'élargissement anisotrope des pics de diffraction provoqués par l'effet anisotrope de la taille des cristallites et/ou des microdéformations sont plus difficiles à prendre en compte puisque la largeur des pics ne dépend pas seulement de l'angle θ mais aussi du vecteur de diffraction \vec{k} . De ce fait, l'équation (II.12) n'est plus adaptée pour décrire l'évolution de la largeur et des formes des pics mais la formule dérivée de cette équation donnée par :

$$H^2 = (U^{(g)} + U_{hkl}^{(f)}) \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{II.13})$$

$U_{hkl}^{(f)}$ décrit le modèle de microdéformations de l'échantillon; h, k et l sont les indices de Miller.

II.2.3. Spectrométrie Mössbauer

La spectroscopie de résonance γ ou effet Mössbauer est une méthode qui repose sur l'absorption résonnante des photons γ sans recul des noyaux. C'est une technique très sélective qui permet de détecter l'existence de très faibles déplacements des niveaux

énergétiques induits par les changements d'environnements. Elle apporte une diversité d'informations physiques originales ou complémentaires des techniques standards telle que la diffraction de rayons X.

La spectrométrie Mössbauer est bien adaptée pour étudier les modifications qui se produisent au cours du broyage telles que la nature et les fractions relatives des solutions solides et/ou des nouvelles phases qui apparaissent, les transformations ordre \leftrightarrow désordre ainsi que la mise en évidence d'éventuels changements de phases. Elle a été également sollicitée pour la détermination, la quantification et la mesure des largeurs des joints de grains dans les nanomatériaux [Azzaza et *al.* 2015b, Loudjani et *al.* 2011].

II.2.3.1. Description de l'effet Mössbauer

Au cours d'une transition nucléaire d'un noyau de l'état excité d'énergie E_e vers l'état fondamental d'énergie E_f , des photons γ sont émis. Le phénomène de résonance nucléaire γ se produit lorsque les photons γ sont absorbés par un noyau absorbeur identique qui passe alors à un état excité d'énergie E_e . Ce phénomène de résonance est fortement diminué par l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou l'absorption d'un photon γ et l'élargissement par effet Doppler associé au mouvement thermique des atomes. Toutefois, dans certains noyaux pour lesquels ces perturbations sont négligeables, une fraction f existe en phase solide. Dans le cas d'un solide isotrope, la fraction f appelée aussi facteur de Lamb-Mössbauer s'écrit :

$$f = \exp\left[-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right] \quad (\text{II.14})$$

avec E_γ l'énergie du photon ; $\langle x^2 \rangle$, le déplacement quadratique moyen de l'atome résonnant; C la vitesse de la lumière et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, où h est la constante de Planck.

II.2.3.2. Paramètres hyperfins

Dans la matière, le noyau est soumis à l'action des champs électrique et magnétique créés par son environnement qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaires. Ces perturbations appelées interactions hyperfines sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et peuvent être résolues par spectrométrie Mössbauer. Les paramètres hyperfins tels que le déplacement isomérique, l'effet quadripolaire, le champ hyperfin, la largeur et l'intensité des raies traduisent l'influence des changements de

l'environnement local sur les niveaux d'énergie nucléaire de l'isotope Mössbauer étudié.

1) Déplacement isomérique

L'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électrique de l'environnement du noyau se traduisent par un déplacement des niveaux nucléaires fondamental et excité des quantités ΔE_f et ΔE_e . L'énergie du photon γ s'écrit alors sous la forme :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) |\psi(0)|^2 \quad (\text{II.15})$$

Avec ϵ_0 la permittivité électronique du vide; Ze la charge nucléaire; $\psi_A(0)$ la fonction d'onde électronique au site nucléaire; $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$ les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans les états excité et fondamental, respectivement.

La différence entre les environnements électroniques des noyaux émetteurs, S, et absorbeurs, A, entraîne un décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission d'une quantité, DI, appelée déplacement isomérique (*Figure II.2- a*). Ce dernier est défini par l'expression :

$$DI = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) \quad (\text{II.16})$$

Le déplacement isomérique est sensible à l'environnement électrique du noyau et est lié à la densité électronique de charge qui y est présente. Il dépend de l'état chimique de l'atome résonnant et sert à caractériser les différents états d'oxydation. Pratiquement, le déplacement isomérique est mesuré par rapport à un absorbant standard, à température ambiante, qui est le fer métallique et qui sert de référence pour toutes les valeurs de déplacement isomérique.

2) Interaction quadrupolaire électrique ou séparation quadrupolaire

Dans des états de spin $I > 1/2$, les noyaux possèdent un moment quadripolaire Q. L'asymétrie de la distribution des charges électroniques de l'atome résonnant d'une part, et celle de la distribution des charges extérieures d'autre part, sont à l'origine de l'asymétrie de la distribution de charges autour du noyau Mössbauer caractérisée par le gradient de champ électrique (GCE). L'interaction entre le moment quadrupolaire, Q,

et le gradient de champ électrique est appelée interaction quadrupolaire électrique. Les valeurs propres de l'Hamiltonien associées à cette interaction sont données par :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{II.17})$$

où V_{zz} est la composante du GCE suivant l'axe principal oz ; η le paramètre d'asymétrie du GCE donné par :

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|, \quad \text{avec } |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$$

I le spin nucléaire et m_I le nombre quantique magnétique nucléaire.

Cet effet conduit à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires d'ordre $(2I+1)$. Ainsi, au cours de la transition $(3/2, 1/2)$ du ^{57}Fe , l'interaction quadrupolaire fait éclater le niveau excité $I = 3/2$ en deux sous niveaux, alors que le niveau fondamental reste entièrement dégénéré (*Figure II.2-b*). Le spectre Mössbauer est alors constitué de deux raies dont la distance entre elles mesure la valeur de la séparation quadrupolaire donnée par :

$$SQ = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

L'effet quadripolaire permet d'étudier les symétries locales des sites occupés par les atomes de fer.

3) Interaction dipolaire magnétique ou champ magnétique effectif

Le champ magnétique effectif, B_{eff} , est la somme du champ magnétique hyperfin, B_{hf} , créé au noyau par les spins des électrons environnants et d'un champ magnétique extérieur appliqué B_{app} . L'interaction de ce champ total avec le moment magnétique nucléaire, μ , est appelée interaction dipolaire magnétique. Elle est décrite par l'hamiltonien Zeeman, H_m , donné par l'expression:

$$H_m = -g\mu_N m_I B_{\text{eff}} \quad (\text{II.19})$$

de valeurs propres :

$$E_m = -g\mu_N m_I B_{\text{eff}} \quad (\text{II.20})$$

où g_I est le facteur de Landé nucléaire; μ_N est le magnéton nucléaire et m_I la projection du spin I selon l'axe de quantification.

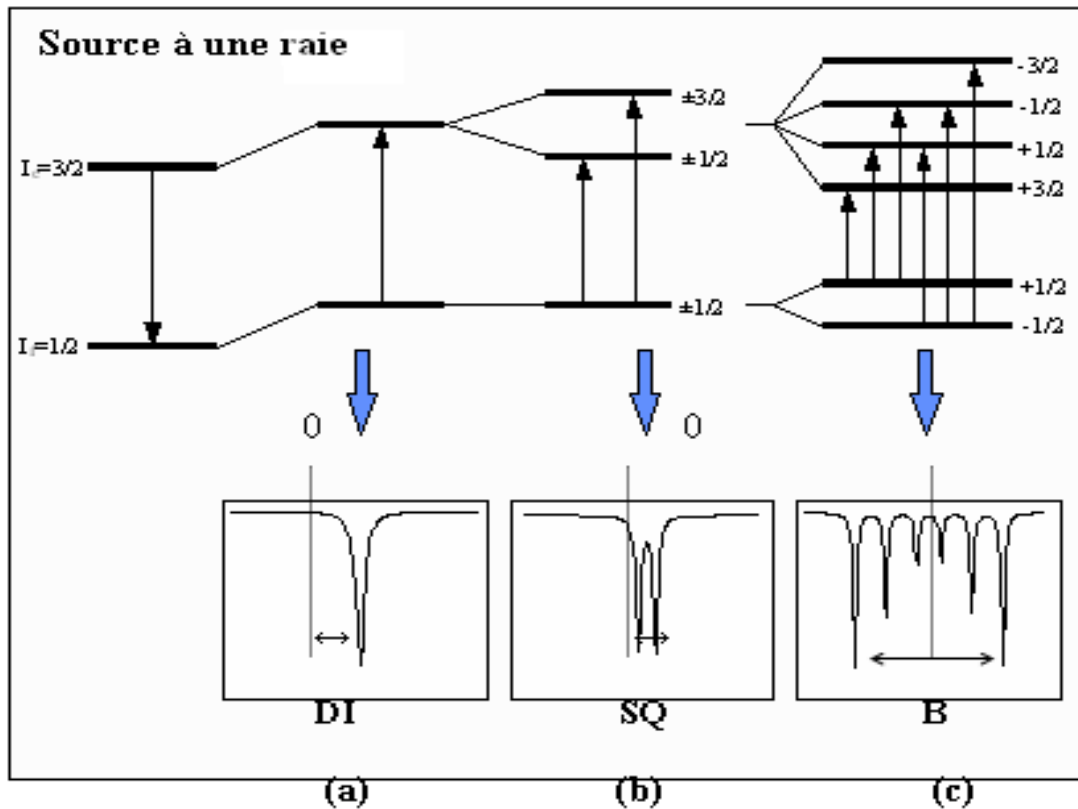


Figure II.2 : Niveaux d'énergie nucléaire du noyau ^{57}Fe et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes.

Cette interaction entraîne une levée totale de la dégénérescence de chaque état de spin. Dans le cas du ^{57}Fe ($I=1/2$ et $I= 3/2$), l'état excité se scinde en quatre sous niveaux et l'état fondamental en deux sous niveaux. D'après les règles de sélection, six transitions sont permises et le spectre Mössbauer, ainsi, observé est un sextuplet Zeeman (*Figure II.2-c*).

Les interactions hyperfines citées ci-dessus agissent généralement simultanément sur les noyaux et constituent ce qu'on appelle les interactions combinées.

II.2.3.3. Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer

L'enregistrement des spectres Mössbauer a été réalisé au moyen d'un spectromètre conventionnel à accélération constante en géométrie de transmission. La

source utilisée est du ^{57}Co diffusé dans une matrice de Rhodium. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante ($T = 300\text{ K}$).

Le dépouillement des spectres Mössbauer consiste à ajuster le spectre expérimental au spectre théorique calculé par le programme MOSFIT qui est basé sur la méthode des moindres carrés [Varret et *al.* 1986]. Les paramètres hyperfins sont estimés et introduits comme étant des paramètres indépendants et ajustables pour avoir une meilleure analyse.

II.2.4. Mesures magnétiques

Les caractérisations magnétiques des poudres broyées ont été réalisées avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) type MicroMag Modèle 3900 avec une sensibilité de $0,5\ \mu\text{ emu}$. Une masse de poudre de l'ordre de 200 mg est entassée dans une gélule diamagnétique en plastique transparent. Cette gélule est suspendue à une canne à l'intérieur du magnétomètre. Les mesures ont été faites à température ambiante sous un champ magnétique qui varie entre -1 et 1 T .



Figure II.3 : Magnétomètre MicroMag Modèle 3900.

CHAPITRE III

Etude morphologique et structurale

Chapitre III

Etude morphologique et structurale

Ce chapitre est consacré aux résultats de la caractérisation des poudres $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X (DRX) en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

III.1 Etude morphologique

Une poudre est un assemblage de particules solides hétérogènes dispersées dans une phase continue gazeuse (air) entre lesquelles s'exerce une multitude d'interaction (Van der Waals, capillaires, électrostatiques, etc.). Le comportement global d'une poudre dépend directement de ces interactions et des caractéristiques des particules solides. Ainsi, la caractérisation d'un système particulaire se situe à trois niveaux : **1**- les caractéristiques intrinsèques des particules (taille, masse volumique, forme, porosité, etc.) ; **2**- les propriétés relatives à une population de particules (distribution de taille, homogénéité, etc.) et **3**- les propriétés comportementales qui reflètent, de manière globale et à l'échelle macroscopique, les interactions existantes entre les particules de poudre et son environnement. Il s'agit donc des caractères collectifs traduisant le comportement de la poudre dans des circonstances et/ou environnements variés.

La variation morphologique du mélange de poudres de $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ au cours du broyage est montrée sur la **figure III.1**. Avant broyage, les particules de fer ont une forme arrondie avec des tailles fines variant entre 5 et 7 μm . Les particules de chrome, qui sont plus larges que celles de fer (170-190 μm), se caractérisent par des contours irréguliers, tandis que les particules de Silicium montrent une morphologie de plaquettes avec des tailles inférieures à 140 μm .

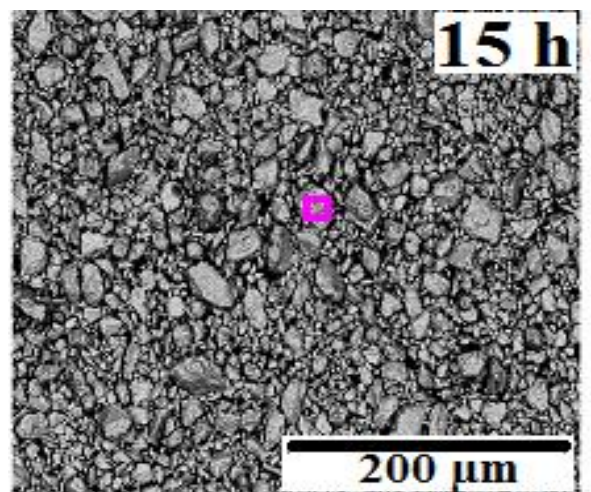
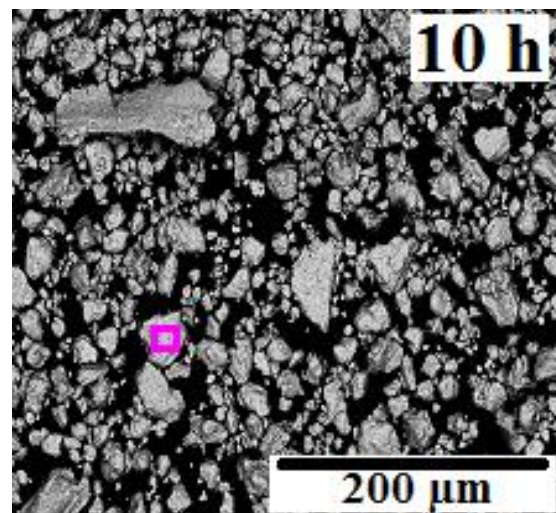
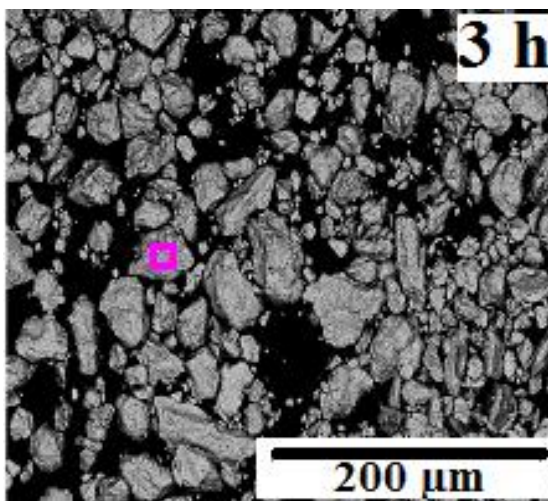
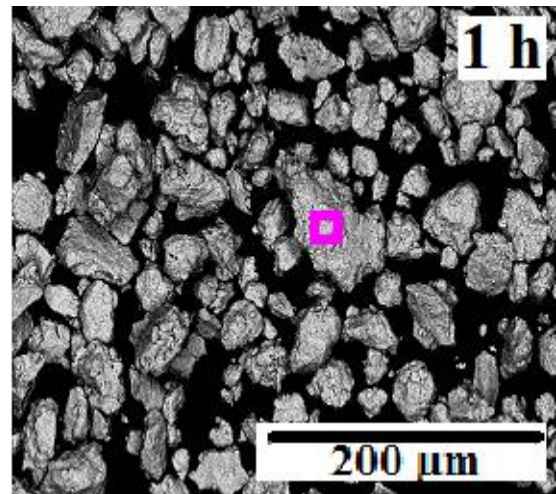
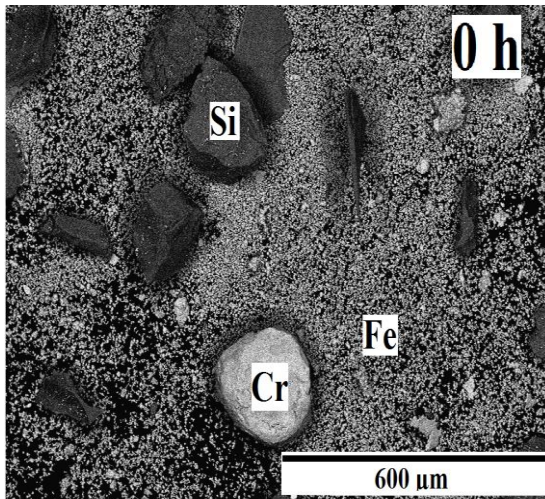


Figure III.1: Evolution morphologique des particules de poudres du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ avant et après différents temps de broyage.

Au cours du broyage, les particules de poudre sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fracture et de soudage ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille des particules résulte de la compétition entre ces deux phénomènes. L'évolution de la morphologie des poudres au cours du broyage mécanique est liée à la différence entre les propriétés mécaniques des éléments. En effet, Après 1 h de broyage, le chrome et le fer qui sont des métaux ductiles, vont fortement se déformer de façon plastique avec apparition de particules aplaties et de lamelles suite aux collisions bille-poudre- bille et bille- poudre- paroi de la jarre par un processus de micro- forgeage. Toutefois, le silicium, qui est fragile, possède des liaisons chimiques fortes (covalentes), aura plutôt tendance à se fracturer. Ce dernier entraîne un changement de la forme des particules individuelles. La réduction de la taille des particules de poudre observée à partir de la première heure du broyage indique que le phénomène de fracture est dominant. Or, le broyage ne se réalise que lorsque les fragments deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance et que les éléments fragiles auront une certaine solubilité dans la matrice ductile. Par conséquent, après 3 h de broyage, les particules de Si intègrent petit à petit les lamelles ductiles de Fe et de Cr formant ainsi des solutions solides. Les agglomérats composites obtenus, de taille très différente (quelques microns à quelques dizaines de microns) sont inhomogènes en composition. Au-delà de 10 h de broyage, il est observé une distribution non homogène de la taille et de la forme des particules. L'existence de telle distribution indique que l'équilibre entre les processus de fracture et de soudage est difficile à atteindre. On note que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre dit-stationnaire dépend de la nature du matériau et des conditions du broyage.

La distribution de la taille des particules de poudre a été estimée à partir des micrographies MEB par des mesures statistiques sur une centaine de particules environ (Figure III.2). La taille moyenne des particules, qui est la taille moyenne des agglomérats, diminue progressivement avec l'augmentation du temps de broyage. Elle atteint une valeur de l'ordre de 5,57 μm après 15 h de broyage. La valeur minimale de la taille des particules est fonction des caractéristiques de la poudre de départ et des conditions de broyage.

Durant le processus de broyage mécanique, la contamination des poudres en surface et aux interfaces par les outils et l'atmosphère de broyage peut constituer un réel

problème. Le contrôle de la composition chimique des éléments est donc nécessaire. La Spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (EDX ou EDS) est l'une des techniques qui permet l'obtention de la composition élémentaire qualitative ou semi-quantitative de très petites zones de manière extrêmement facile et rapide. L'EDX utilise le même faisceau incident d'électrons que le MEB, mais contrairement au MEB, le détecteur de l'EDS analyse les rayons X émis par la surface dont l'énergie est caractéristique de chaque élément.

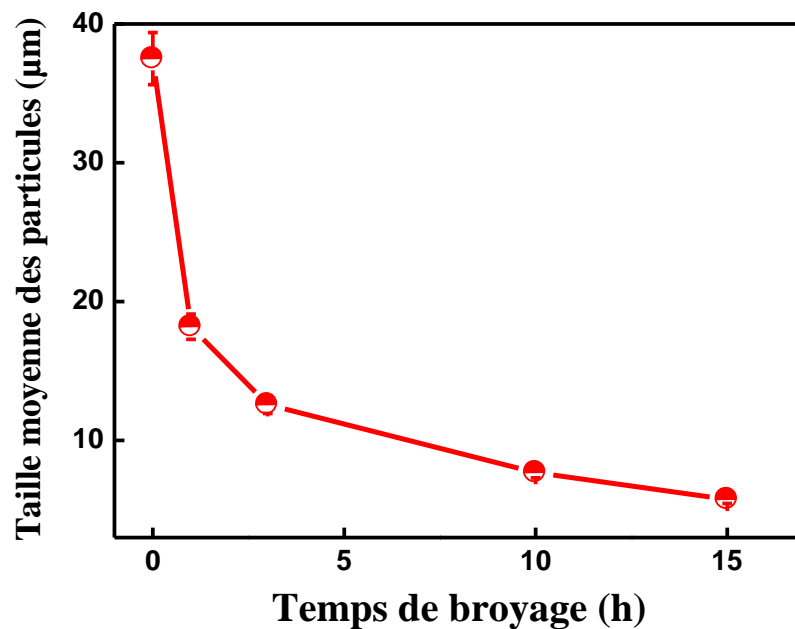
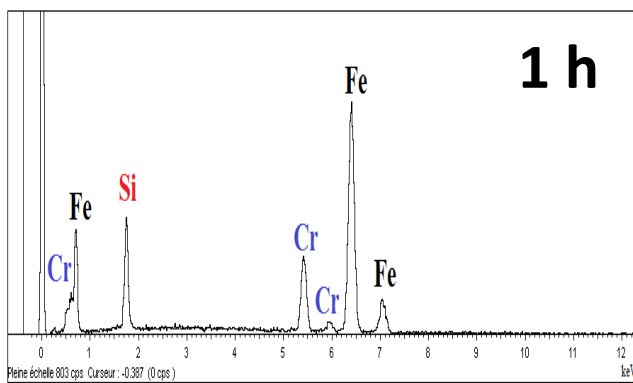
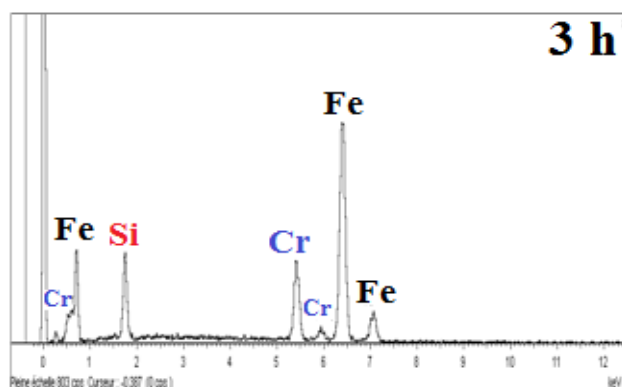


Figure III.2 : Variation de la taille moyenne des particules de poudres au cours du broyage mécanique.

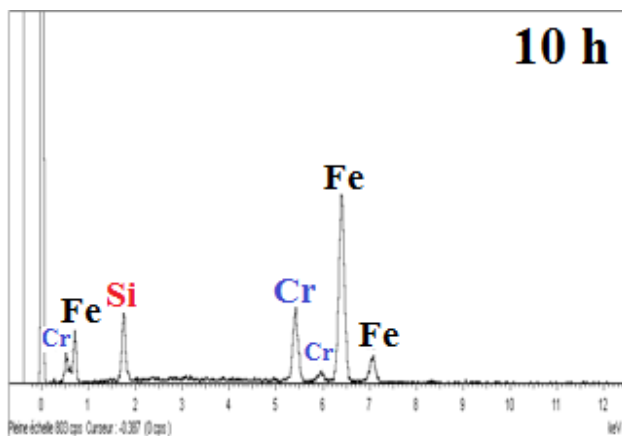
Les résultats de l'analyse quantitative des poudres broyées montrent la présence des trois éléments Fe, Si et Cr (Figure III.3). Avec la progression du processus de broyage mécanique, la composition chimique des particules de poudre varie légèrement et reste presque identique à celle du mélange de départ (Tableaux insérés). Les résultats indiquent la formation de la solution solide cc Fe(Si,Cr) après 10 h de broyage. Au-delà de ce temps, les temps prolongés résultent en l'homogénéité de composition chimique et de taille des particules. Il est très important de noter aussi qu'aucun pic supplémentaire n'a été observé dans les spectres EDX. Ceci indique l'absence des impuretés et que la contamination par les outils de broyage et de l'atmosphère sont négligeables. La composition chimique est estimée avec une erreur de 2%.



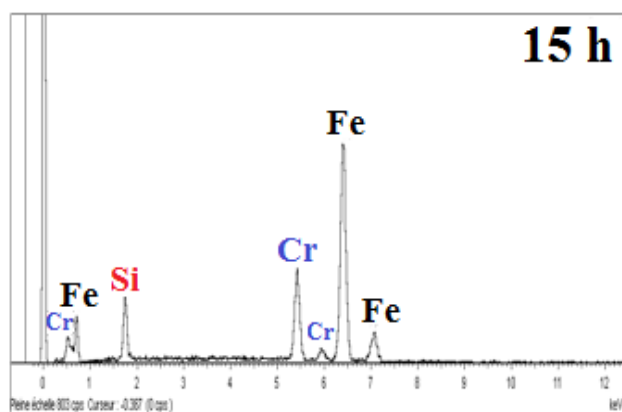
Eléments	wt. %	at. %
Si K	12,01	21,14
Cr K	14,46	13,75
Fe K	73,53	65,10



Eléments	wt. %	at. %
Si K	13,10	22,81
Cr K	16,88	15,88
Fe K	70,02	61,31



Eléments	wt. %	at. %
Si K	07,92	14,43
Cr K	17,96	17,67
Fe K	74,12	67,90



Eléments	wt. %	at. %
Si K	07,56	13,82
Cr K	17,77	17,54
Fe K	74,67	68,64

Figure III.3 : Analyse quantitative des particules de poudres du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ après différents temps de broyage.

III.2. Etude par diffraction des rayons X

Au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de diffractions ont été développées de façon significative pour déterminer la structure et l'étude des propriétés microstructurales de matériaux cristallins de différentes symétries. La caractérisation par diffraction de rayons X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon.

L'évolution en fonction du temps de broyage des diffractogrammes des poudres est présentée sur la **figure III.4**. Le diagramme DRX de la poudre initiale (noté 0 h) montre les pics de Bragg correspondant aux éléments purs. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les diffractogrammes de RX montrent un élargissement des différents pics de diffraction et une diminution de leurs intensités. Ce comportement est un caractère commun aux poudres préparées par broyage mécanique haute énergie [Suryanarayana 2001]. L'élargissement des pics de diffraction peut être attribué à (i) la dimension finie des domaines diffractants de façon cohérente et/ou (ii) les imperfections structurales susceptibles de distordre le réseau cristallin et d'entraîner alors une variation des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne, c'est-à-dire de déplacer les atomes de leurs positions de référence. Ainsi, il est observé un léger déplacement qui n'est pas le même pour tous les pics de diffraction et temps de broyage. Le déplacement d'un pic provient de deux phénomènes : (i) la formation d'un composé ou d'une solution solide par broyage mécanique et (ii) l'introduction pendant le processus de broyage des contraintes du premier ordre qui agissent à l'échelle macroscopique en modifiant le paramètre de maille du matériau [Castex et al. 1982].

L'affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X de la poudre de départ est obtenu avec trois phases (**Figure III.5**) : la phase Fe α de structure cc, de paramètre cristallin $a = 0,2866 \pm 0,00011$ nm et de groupe d'espace Im-3m ; la phase Cr α de structure cc, de paramètre cristallin $a = 0,28839 \pm 0,00011$ nm et de groupe d'espace Im-3m, et la phase Si de structure cfc, de paramètre cristallin $a = 0,543 \pm 0,00012$ nm et de groupe d'espace Fd-3m.

Le caractère aléatoire du processus de broyage rend difficile la prédiction de la formation de produits lors d'une réaction chimique durant le broyage mécanique.

Microscopiquement, lors d'un choc, l'énergie apportée est convertie en énergie cinétique

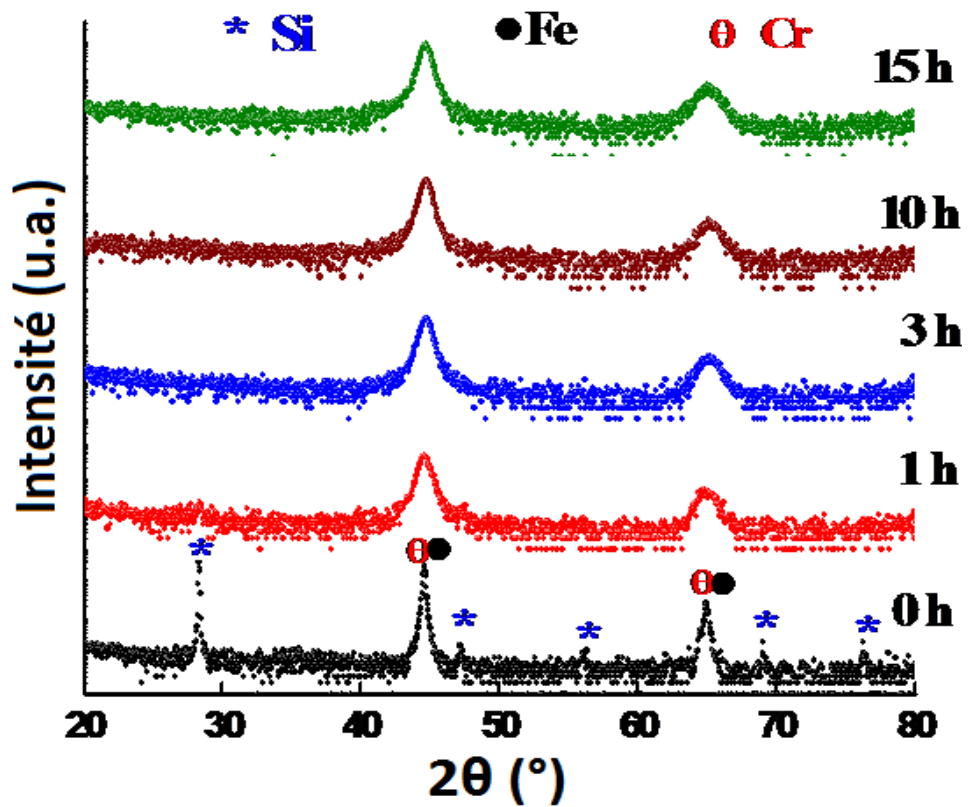


Figure III.4 : Diffractogrammes de rayons X du mélange de poudres $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ en fonction du temps de broyage.

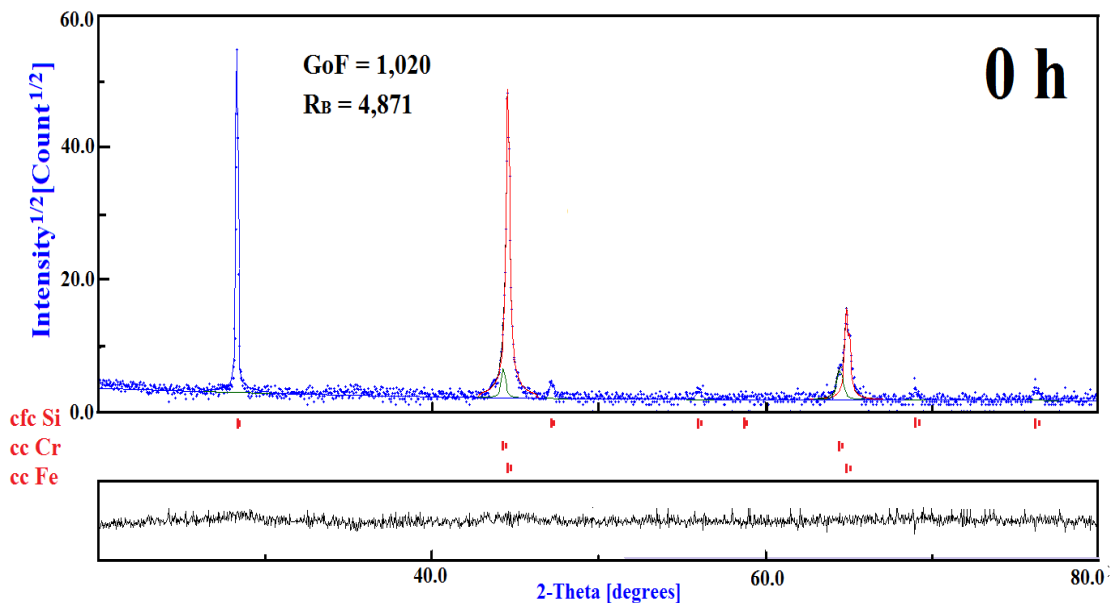


Figure III.5 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ avant broyage.

par la bille qui rebondit, et au sein du matériau à broyer en énergie de déformation élastique, plastique, en chaleur et, s'il y a lieu, en énergie chimique. La majeure partie de l'énergie transmise au sein de la poudre est transformée en chaleur, une plus faible fraction est absorbée sous forme d'un accroissement de la densité de défauts, voire de surfaces. Par conséquent, dans une structure nanocristalline, il y a une augmentation du volume des joints de grains. La structure plus ouverte des joints, qui ont une structure inhabituelle, favorise une diffusion plus rapide dans le plan du joint que dans le cristal. La diffusion rapide des atomes d'un grain à l'autre favorise l'homogénéisation et la formation des solutions solides. L'énergie stockée dans les joints de grains des matériaux nanocristallins sert de force motrice pour la formation des solutions solides [Vetl et al. 1991].

La présence de trois poudres élémentaires dans le mélange de départ signifie que trois couples de diffusion sont possibles à savoir, Fe/Si, Fe/Cr et Cr/Si. De ce fait, l'ajustement des diffractogrammes X devient de plus en plus compliqué en raison du chevauchement des pics de diffraction des différentes phases. Mais en se basant sur l'affinité entre les différents éléments, les diagrammes d'équilibre des phases (voir Ch.1) et les enthalpies de formation des couples de diffusion données dans le **tableau III.1**, La première réaction qui peut se produire est probablement de type M/Si (M = Fe, Cr).

Tableau III.1 : *Enthalpies de formation des différents couples dans le système Fe-Si-Cr*

Couple	Enthalpie (kJ/mol)
Fe-Cr	-1
Fe-Si	-18
Cr-Si	-20

Après 1 h de broyage, les pics de diffraction de cc Fe et cc Cr deviennent plus larges tandis que les pics liés à la phase cfc Si diminue rapidement en intensité. Cette observation indique le commencement des réactions à l'état solide entre les éléments purs. En effet, le meilleur affinement Rietveld des diffractogrammes X des poudres

broyées pendant 1 et 3 h (Figure III.6) a été obtenu par l'introduction de la phase cfc Si et de deux solutions solides cc Fe(Si) et cc Cr(Si).

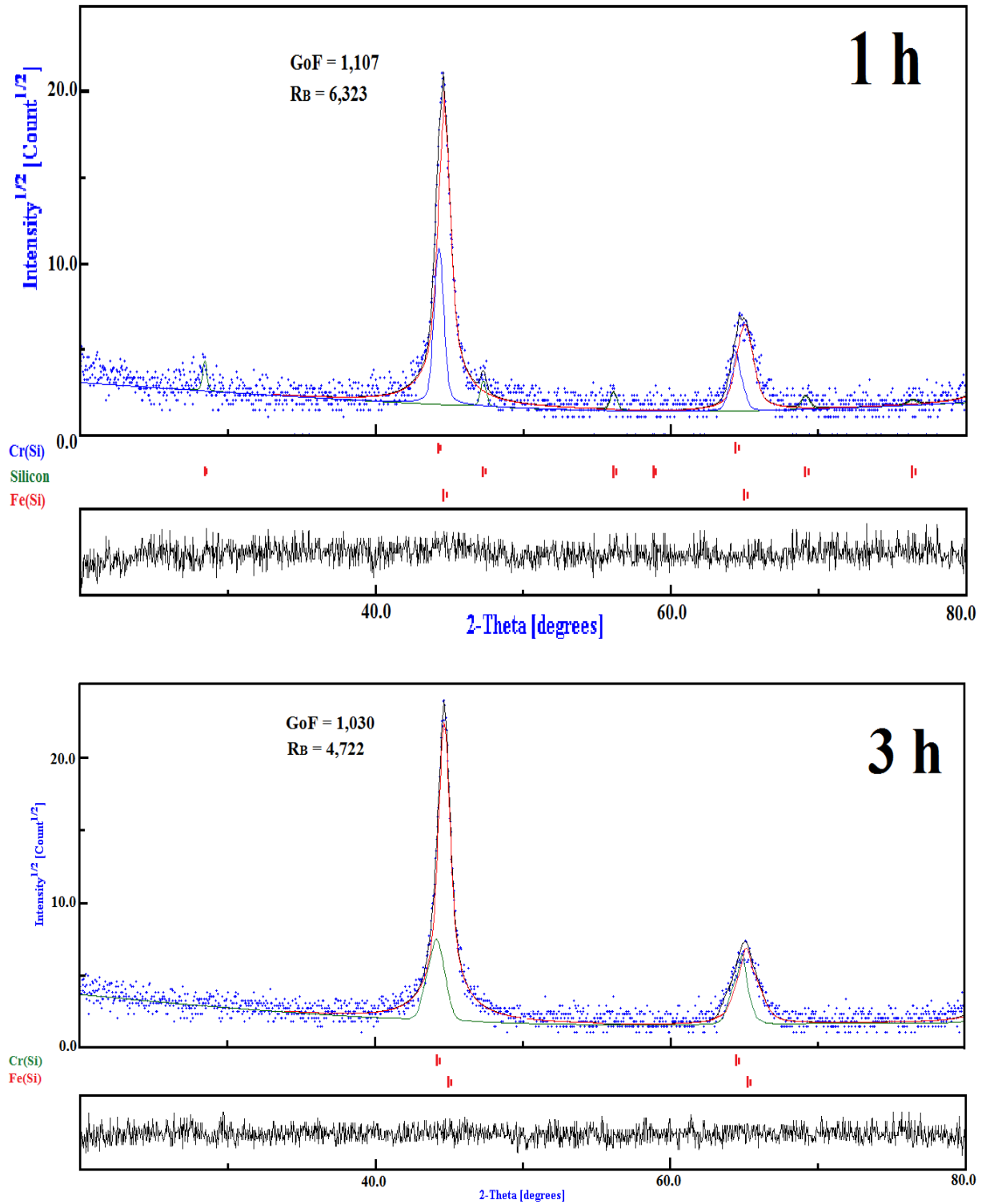


Figure III.6 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ après 1 et 3 h de broyage.

La disparition totale des pics de diffraction du silicium de structure cfc, après 10 h de broyage, est attribuable à la diminution de la taille des cristallites jusqu'à des valeurs inférieures à la limite de résolution du diffractomètre et/ou à la dissolution totale du silicium dans la matrice du fer et du chrome. Au delà de 10 h de broyage, les spectres de diffraction X présentent les mêmes pics que la phase cc Fe. Cependant, ces pics sont symétriques et décalés vers les petits angles par rapport à ceux de la phase cc Fe. Cette symétrie est due à la disparition totale des pics de cc Cr. En effet, le meilleur ajustement est obtenu après l'introduction d'une seule solution solide cc Fe(Cr,Si) due à la diffusion des atomes de Cr dans la matrice du Fe α (Figure III.7).

Dans le cas des métaux tels que le Fe et le Cr, les conditions qui permettent de prévoir si deux éléments métalliques sont aptes à former une solution solide sont définies par les règles de Humes-Rothery. En effet, pour que deux éléments puissent former une solution solide il faut (i) qu'ils se cristallisent selon la même structure cristalline, (ii) que le rayon des atomes ne diffère pas de plus de 15 %, (iii) que l'affinité chimique entre les éléments ne conduise pas à la formation de composés intermétalliques et (iv) que les éléments aient la même valence c-à-d l'aptitude de l'atome à se lier pour former un système stable. C'est aussi, le double du spin total de l'atome dans la configuration électronique qu'il a dans la molécule.

La diffusivité des éléments solutés est intensifiée, au cours du broyage, par l'augmentation de la température locale et la multiplication des circuits de diffusion qui sont les défauts cristallins créés lors du broyage. Ainsi, l'extension de la limite de solubilité des éléments est parmi les avantages clés du procédé de broyage mécanique. En effet, l'énergie emmagasinée dans les systèmes soumis au broyage est très importante et peut induire des transformations qui ne sont pas accessibles par d'autres procédés activés thermiquement. En effet, étant donné que les éléments Fe et Cr sont insolubles à la température ambiante; ajoutant que la petite chaleur de mélange de Fe-Cr, la diffusion de Cr dans le réseau cristallin Fe pour $t > 3$ h suggère que l'augmentation de la température locale au cours du broyage peut également être responsable pour les réactions à l'état solide. En effet, il a fait valoir que les grandes déformations plastiques qui ont lieu pendant le processus de broyage mécanique induisent une fusion locale à l'échelle atomique favorisant certaines transformations thermiquement activées [Yermakov et *al.* 1981]. Il est très difficile de mesurer la

température locale pendant le broyage cependant, il est possible de l'estimer en utilisant des modèles appropriés [Courtney et *al.* 1990, Davis et *al.* 1998]. Ainsi, des températures de l'ordre de 180 et 1000 °C ont été atteintes lors du broyage d'un mélange de poudres Ni-Zr [Kobayashi et *al.* 1994] et de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃, respectivement [Toneic et *al.* 1994].

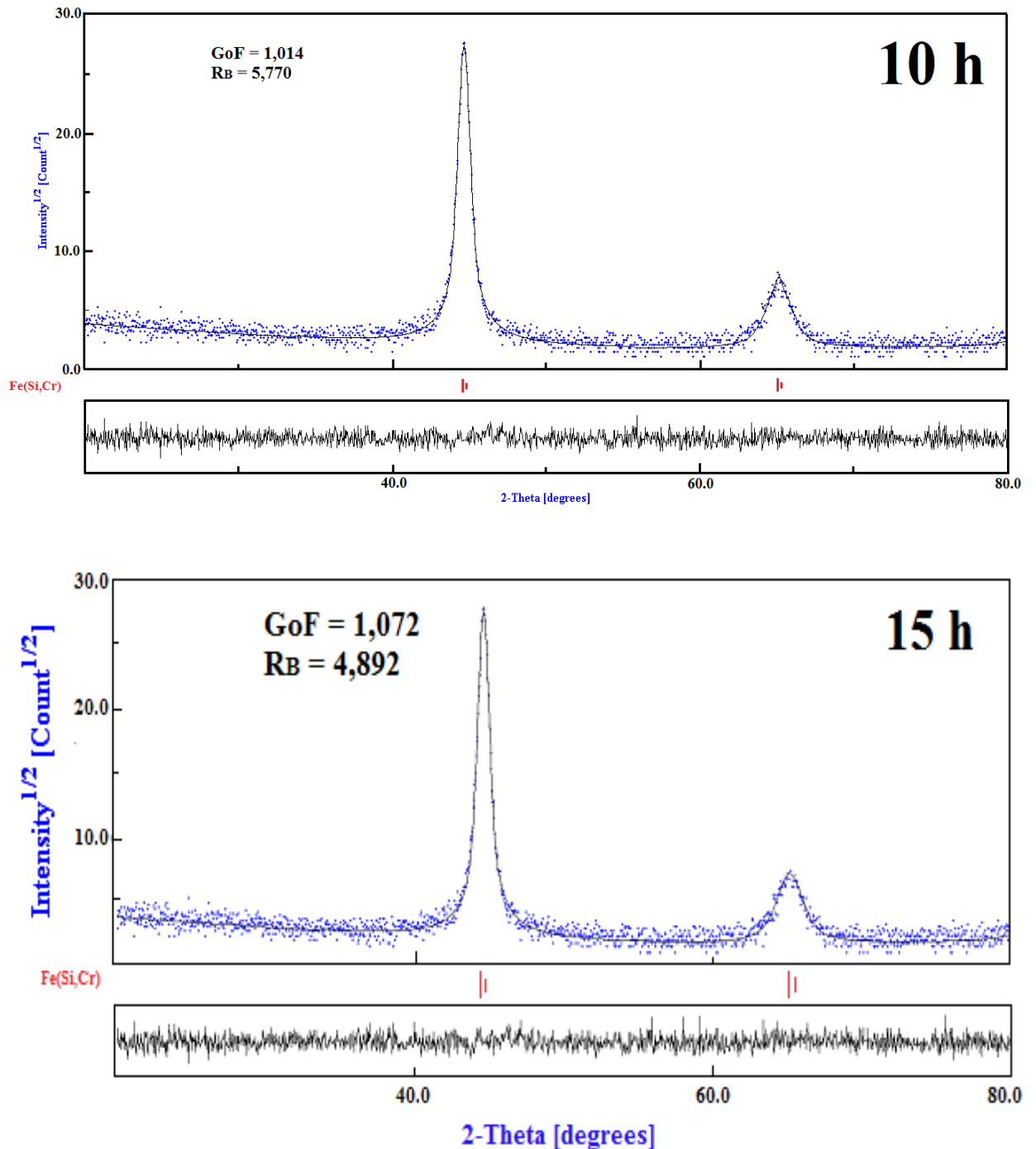


Figure III.7 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ après 10 et 15 h de broyage.

Le mécanisme de formation de la solution solide cc Fe(Si,Cr) par déformation dépend des valeurs de la contrainte appliquée et de la température à laquelle le matériau subit cette déformation. Généralement, on distingue deux principaux domaines de déformation: (i) un domaine de déformation par transport de matière par diffusion aux joints de grains et/ou en volume ou au cœur de dislocations, (ii) un domaine de déformation "plastique" par mouvement des dislocations (glissement et montée). Au contraire, la déformation par transport diffusionnel de matière est généralement observée à haute température et pour de faibles contraintes. Elle s'accompagne d'un glissement intergranulaire pour maintenir la cohésion des grains. L'étendue de ce domaine dépend de la taille de grain. Plus les grains sont petits, plus le domaine s'étend vers les basses températures. Aussi, pour les nanomatériaux, la déformation par transport diffusionnel de matière est un mécanisme qui prédomine dans un large domaine de température. La vitesse de déformation n'est pas limitée par la diffusion mais par des réactions d'interface.

III.2.1. Pourcentages volumiques des phases

La **figure III.8** représente l'évolution, en fonction du temps de broyage, des pourcentages volumiques des phases déduits de l'analyse Rietveld des diffractogrammes X. Jusqu'à 3 h de broyage, on constate une augmentation du pourcentage volumique du cc fer α et du cc Cr au détriment de celui de la phase cfc Si. Cette évolution traduit l'état d'avancement du mélange de poudres élémentaires à travers la dissolution progressive du Si dans la matrice du fer et du chrome. En effet, les analyses Rietveld montrent la formation de deux solutions solides cc Fe(Si) et cc Cr(Si). Au-delà de 3 h de broyage, la dissolution progressive des éléments (Si, Cr) dans la matrice de fer et par conséquent, la formation de la solution solide cc Fe(Si,Cr) provoque l'augmentation de la proportion de la phase unique type-bcc Fe.

III.2.2. Paramètres cristallins

Lors du broyage, les particules de poudre, soumises à des chocs avec les outils de broyage, subissent des déformations plastiques sévères produisant des défauts dans le réseau cristallin. Un affinement des cristallites accompagné par la création de champs de microcontraintes est alors produit. Ces défauts sont aussi susceptibles de distordre le réseau cristallin et d'entraîner alors une modification des distances inter-réticulaires d_{hkl}

et, par conséquent, une variation du paramètre de maille. Ce comportement est caractéristique des poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie [Louidi 2010]

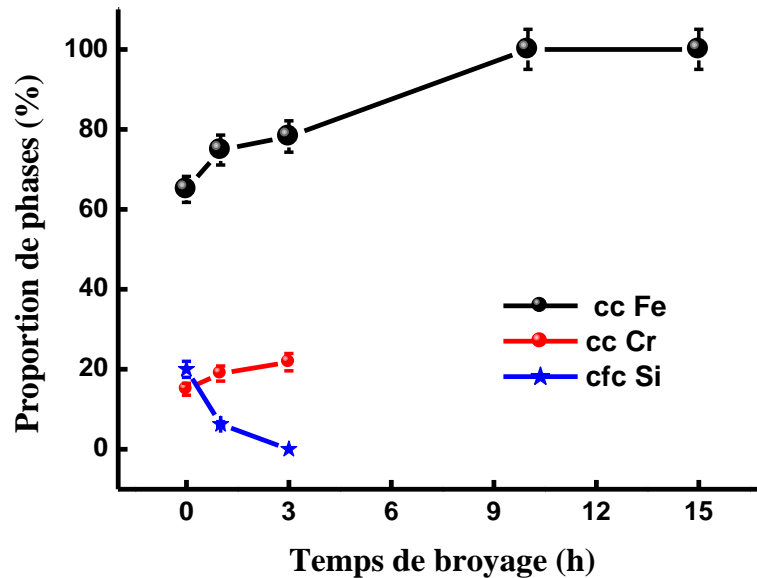


Figure III.8 : Evolution des proportions de phases au cours du broyage mécanique.

Le paramètre de maille de la phase cfc Si augmente pendant la première heure de broyage de $0,54301 \pm 0,00012$ à $0,54421 \pm 0,00011$ nm dû à l'introduction de différents types de défauts. Ces défauts vont également augmenter l'énergie de surface du cristal à cause de réduction de la taille des grains et par conséquent, conduisent à l'expansion de la maille [Vives et *al.* 2004]. Un comportement similaire du paramètre de maille a été observé pour le fer pur nanostructuré obtenu par broyage mécanique [Khartikar et *al.* 2010].

L'augmentation du paramètre cristallin de Si ne peut pas être liée à la diffusion des atomes de Cr et/ou Fe dans le réseau de Si. Plusieurs investigateurs ont reporté que la solubilité du Cr dans le Si est négligeable [Kieffer et *al.* 1953, Goldschmidt et *al.* 1961, Chang 1968]. Wurker et *al.* ont mesuré la solubilité du Cr dans le Si en fonction de la température [Wurker et *al.* 1974]. Leurs résultats ont montré que la solubilité limite du Cr dans le Si est très faible. Elle varie entre 6×10^{-6} at.% et 8×10^{-6} (at.%) à 1305 °C. En outre, la solubilité maximale du Fe dans le Si a été estimée d'être égale à

$0,42 \times 10^{-6}$ (wt.%) de Fe à une température égale à $1346 \text{ }^\circ\text{C}$ [Tang et *al.* 2012] . Trumbore a reporté une valeur de 12×10^{-6} (wt.%) de Fe à une température égale à $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ [Trumbore 1960].

Le paramètre cristallin du Cr diminue de $0,28839 \pm 0,00011 \text{ nm}$, correspondant au Cr pur, à $0,28719 \pm 0,00012 \text{ nm}$ après 3 h de broyage (Figure III.9). Cette diminution est probablement due à la diffusion des atomes de Si dans le réseau de Cr et par conséquent à la formation de la solution solide Cr(Si). La solubilité du Si dans le Cr a été étudiée par Kocherzhinsky [Kocherzhinsky 1971]. Cet auteur a reporté une augmentation de la solubilité avec l'augmentation de la température. En effet, la solubilité limite du Si dans le Cr diminue de 9,5 at.% à 1705°C vers 6,5 at.% à $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

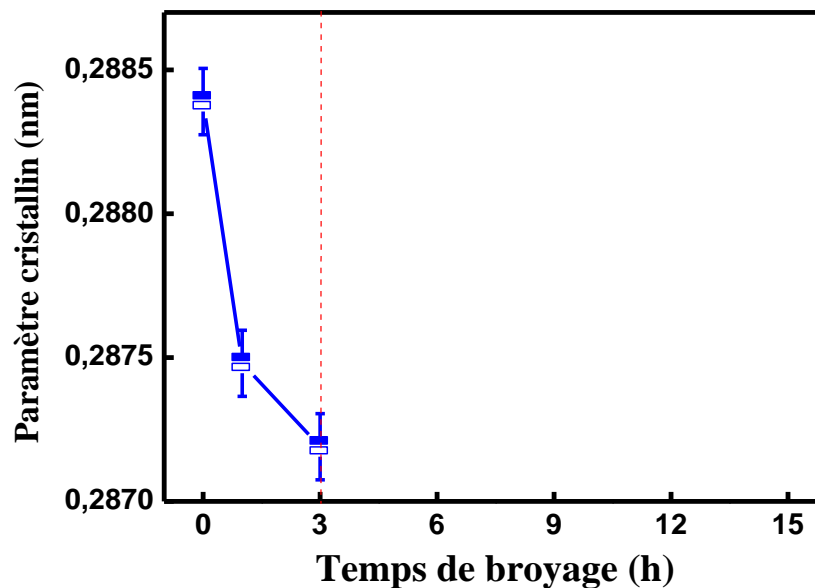


Figure III.9 : Variation du paramètre cristallin du cc Cr dans le mélange de poudres $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ au cours du broyage.

La variation du paramètre cristallin du fer dans le mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ pendant le processus de broyage (Figure III.10) montre l'existence de deux stades : une diminution rapide jusqu'à 3 h de broyage (stade i), suivie d'une augmentation pour des temps de broyage plus longs (stade ii). Le paramètre cristallin atteint une valeur de l'ordre de $0,28832 \pm 0,00011 \text{ nm}$ après 15 h de broyage. Un comportement similaire a été observé pour le $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{10}\text{Si}_{10}$ préparé par broyage mécanique dans un broyeur

planétaire (Fritsch Pulvérisette) avec une vitesse de rotation des jarres de 300 tr/m et un rapport massique billes-poudres de 17:1 [Bensebaa et *al.* 2010].

La diminution du paramètre cristallin du fer pendant le premier stade de $0,28664 \pm 0,00011$ à $0,28518 \pm 0,00011$ nm après 3 h de broyage peut être liée à la diffusion substitutionnelle des atomes de Si dans le réseau du fer. On note que le rayon atomique du Si ($r_{\text{Si}} = 0,117$ nm) est inférieur à celui du fer ($r_{\text{Fe}} = 0,123$ nm). Un résultat similaire a été observé lors du broyage des poudres Fe-Si à partir des poudres élémentaires dans un broyeur planétaire type Fritsch PM/5 [Zuo et *al.* 2004]. Ces auteurs ont observé la diminution du paramètre de maille de fer dans les mélanges $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$ et $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ vers une valeur de l'ordre de 0,2860 et 0,2842 nm, respectivement.

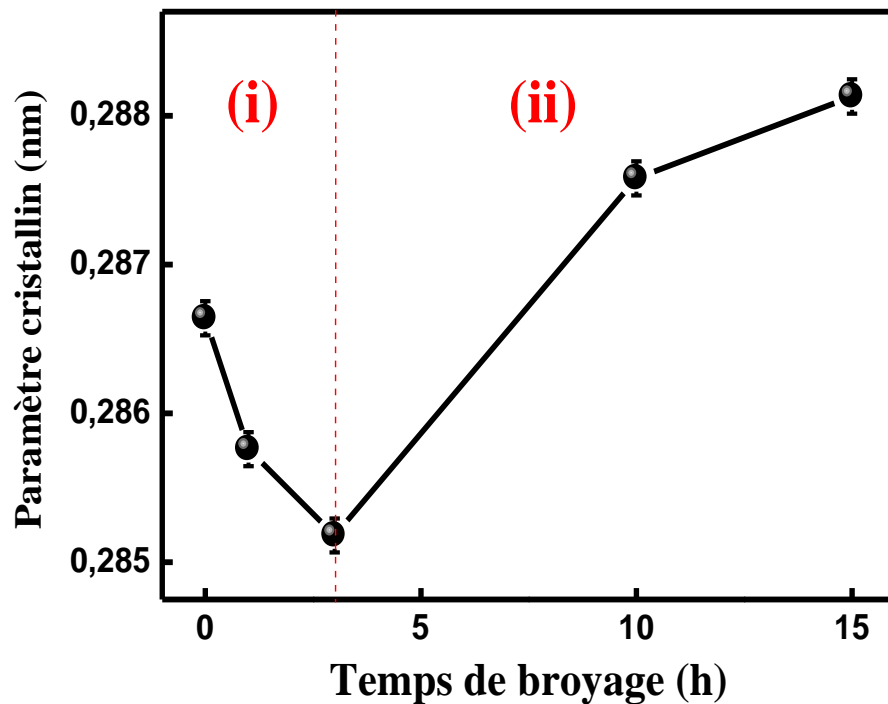


Figure III.10 : Variation du paramètre cristallin du cc Fe α dans le mélange de poudres $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ au cours du broyage.

Après 3 h de broyage, la valeur du paramètre de maille du fer est plus petite que celle du Cr. Ceci suggère probablement que le pourcentage de Si dissolu dans le fer est supérieur à celui dans le Cr. Le degré de dissolution du Si dans le Fe peut être estimé

quantitativement à partir des études effectuées sur les alliages Fe-Si obtenus par trempe rapide [Perez et *al.* 1996], qui indiquent la diminution du paramètre cristallin de Fe par approximativement 0,000065 nm par pourcentage atomique de Si dans le Fe α . Dans notre cas, après 3 h de broyage, le paramètre de maille change de 0,00146 nm, qui correspond à une dissolution de 92 % de Si dans le fer et le reste 8 % peut être dissolu dans le Cr et/ou les joints de grains.

L'augmentation du paramètre cristallin durant le second stade peut être expliquée par la diffusion des atomes de Cr dans la matrice du Fe. La valeur obtenue après 15 h de broyage est supérieure à celle reportée pour des rubans Fe_{78,5}Si₂₀Cr_{1,5} (0,2840 nm) obtenus par melt spinning sous atmosphère d'argon par [Turtelli et *al.* 2006]. La différence est fortement liée à la grande densité de défauts dû au processus de synthèse et par conséquent à la structure désordonnée de la solution solide cc Fe(Si,Cr) obtenue.

La distorsion relative du réseau cristallin par rapport à un réseau parfait peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (\text{III.1})$$

où a est le paramètre cristallin après un certain temps de broyage et a_0 est celui d'un cristal parfait obtenu à partir des fiches ASTM. Ainsi, la variation relative du paramètre cristallin du fer atteint une valeur de l'ordre de 0,05% après 15 h de broyage. Une augmentation du paramètre cristallin variant entre 0 et 0.09 % par rapport à celle obtenue dans les matériaux massifs à l'équilibre a été observée [Lu et *al.* 1999].

La variation du paramètre cristallin du fer au cours du broyage mécanique renseigne sur le désordre atomique qui peut être confirmé par la variation du paramètre de Debye-Waller. Le facteur de "Debye-Waller", est l'écart quadratique moyen par rapport à la distance d'équilibre. Son carré est la somme de deux contributions : l'une caractéristique du désordre thermique (B_T), l'autre du désordre topologique (B_S). En se basant sur la théorie de diffraction de Krivoglas [Krivoglas 1969], B_S est lié au déplacement statique des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre dues aux défauts (lacune, interstices, dislocations, etc.). Par contre, B_T est la contribution des vibrations thermiques des atomes autour de leurs positions d'équilibre dans le réseau et

est indépendant de la taille des cristallites [Qian et al. 2002]. Sachant que l'enregistrement des diffractogrammes X est fait à température ambiante, le paramètre B_T du Fe est fixé à $0,35 \text{ \AA}^2$ [Butt et al. 1988, Dubrovinsky et al. 2000]. On observe alors que B_S du cc Fe augmente progressivement avec le temps de broyage pour atteindre une valeur de $0,82 \text{ \AA}^2$ après 15 h de broyage (Figure III.11). Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour le fer pur broyé [Azzaza 2015b]. La différence est probablement liée aux conditions de broyage. Dans les matériaux nanostructurés, il a été rapporté que B_S augmente de 100-900% par rapport aux valeurs d'équilibre [Lu et al. 1999]. Une tendance similaire a été trouvée récemment pour le Fe-20Al-2Cr (wt. %) préparé par broyage mécanique dans un broyeur Fritsch P7 avec un rapport massique billes-poudres de 25/1 [Zerniz et al. 2015].

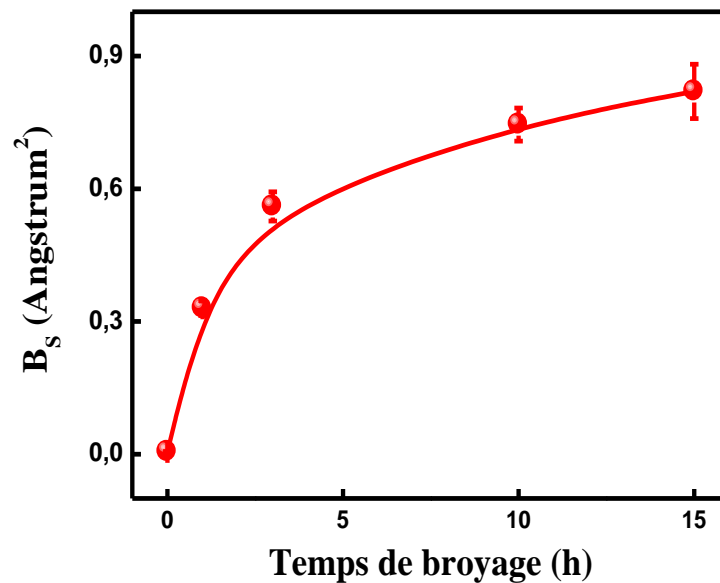


Figure III.11 : Evolution du paramètre de Debye-Waller statique de l'atome Fe dans la structure cc avec le temps de broyage.

III.2.3. Paramètres microstructuraux

L'analyse des pics de diffraction par la méthode de Rietveld nous a permis la détermination de la taille des cristallites et des contraintes présentes dans les poudres. La taille des cristallites des phases cfc Si et cc Cr dans le mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ diminue avec le temps de broyage. Une structure nanométrique est obtenue après 3 h de broyage (tableau III.2)

Tableau III.2 : Paramètres microstructuraux des phases cc Cr et cfc Si dans le mélange Fe₆₅Si₂₀Cr₁₅.

Temps de broyage (h)	phases	d (nm) (±2)	$\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ (%) ($\pm 10^{-3}$)
0	Cr	304	0,011
	Si	482	0,022
1	Cr	126	0,187
	Si	124	0,371
3	Cr(Si)	45	0,413

La **figure III.12** présente l'évolution de la taille des cristallites, d , et le taux de microdéformations, $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$, du Fe dans le mélange Fe₆₅Si₂₀Cr₁₅ en fonction du temps de broyage. La taille moyenne des cristallites diminue rapidement au début de broyage (Région I) passe de 211 à 19 nm environ, puis se stabilise à partir de 10 h de broyage (Région II). Simultanément, le taux de microdéformations augmente pendant le premier stade de broyage et devient presque constant pour des temps plus longs. Des dépendances similaires ont été observées pour différents alliages préparés par broyage mécanique [Azzaza et al. 2015b, Bensebaa et al. 2008, Hadeef et al. 2012].

L'apparition de deux stades dans l'évolution des paramètres microstructuraux d et $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ est caractéristique des matériaux élaborés par broyage mécanique (humide ou sec). Le premier stade correspond à un affinement important des cristallites et une augmentation du taux de microdéformations suite aux chocs répétés des particules de poudres avec les outils de broyage. Ce stade est caractérisé par la création de dislocations et leur multiplication dans les zones de cisaillement. Le réarrangement des dislocations (par recombinaison et annihilation) en parois conduit à la formation des sous joints -nouvelles surfaces- partageant ainsi les grains en sous grains.

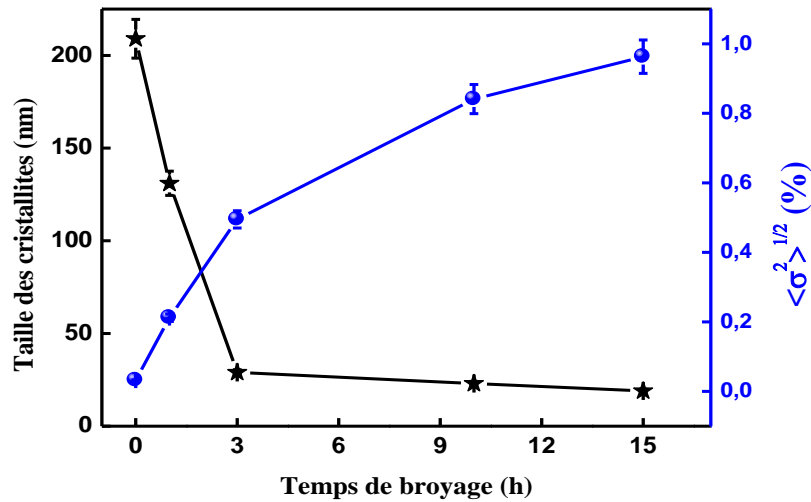


Figure III.12 : Variation de la taille des cristallites et du taux de micro-contraintes de la phase cc Fe α en fonction du temps de broyage.

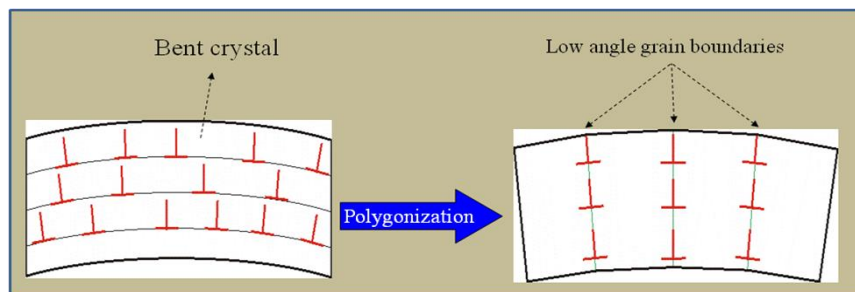


Figure III.13 : Représentation du phénomène de polygonisation.

Ce phénomène est connu sous le nom de *polygonisation* (Figure III.13). Le second stade correspond généralement à un état stationnaire pour la taille des cristallites et une augmentation moins rapide du taux de microdéformations. L'état stationnaire est atteint lorsque la contrainte de déformation des cristallites σ_p , donnée par la relation de Hall-Petch $\sigma_p = \sigma_0 + kd^{1/2}$ [Hall 1951, Petch 1953] où d est la taille moyenne des cristallites (σ_0 et k sont des constantes), devient supérieure à celle induite par le broyage. Il existe donc une taille limite des sous grains pour laquelle la contrainte n'est alors plus suffisamment élevée pour provoquer le regroupement des dislocations en parois. Par exemple, pour un grain métallique d'une taille de 10 nm, cette contrainte devrait s'élever à environ quelques GPa [Fetch 94]. Les contraintes engendrées lors du broyage ne

peuvent alors induire que des glissements de sous grains les uns par rapport aux autres, ce qui augmente la désorientation mutuelle des sous grains. Ils s'orientent totalement au hasard les uns par rapport aux autres et forment ainsi des cristallites de quelques nanomètres, dont la taille ne peut pas être réduite davantage. Une taille de cristallite stationnaire est ainsi atteinte.

La taille minimale des cristallites dépend du type de matériau, notamment de la structure cristalline du matériau (cfc < cc < hcp) [Koch 1997], et varie en fonction de sa température de fusion [Eckert 92]. Par contre, elle dépend peu des conditions de broyage [Galdeano et al. 2000].

III.2.4. Densité des dislocations

Les dislocations, qui sont des défauts linéaires, ont une importance capitale pour les propriétés mécaniques et physiques des matériaux nanocristallins. Ce sont elles qui, en se déplaçant, propagent la déformation plastique. De plus, elles constituent les chemins préférés de la diffusion des atomes. Leur présence en grande quantité dans les matériaux nanocristallins obtenus par broyage mécanique facilite la formation d'alliages et de solutions solides sursaturées à basse température en accélérant la diffusivité des atomes. La densité de dislocations, ρ_D , peut être calculée à partir de la formule suivante [Williamson et al. 1956, Smallman et al. 1957]:

$$\rho_D = 2\sqrt{3} \frac{\sigma}{db} \quad (\text{III.2})$$

où b est le vecteur de Burgers dont la norme représente l'amplitude de la déformation transportée par une dislocation. Le vecteur de Burgers est suivant la direction la plus dense. Pour le fer pur de structure CC, La direction de glissement est (111), le plan de glissement est (110). La valeur du vecteur de Burgers est donc

$$b = \frac{a}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (\text{III.3})$$

La **figure III.14** montre l'évolution, en fonction du temps de broyage, de la densité de dislocations ρ_D de la phase α -Fe. La densité de dislocations augmente avec le

temps de broyage jusqu'à atteindre une valeur de $0,58 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ après 15 h de broyage. Cette valeur est inférieure à la limite de densité de dislocation achevée par les déformations plastiques dans les métaux (10^{16} m^{-2} pour les dislocations coins). Ceci suggère que les dislocations générées pendant le broyage mécanique du $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ sont de nature mixte.

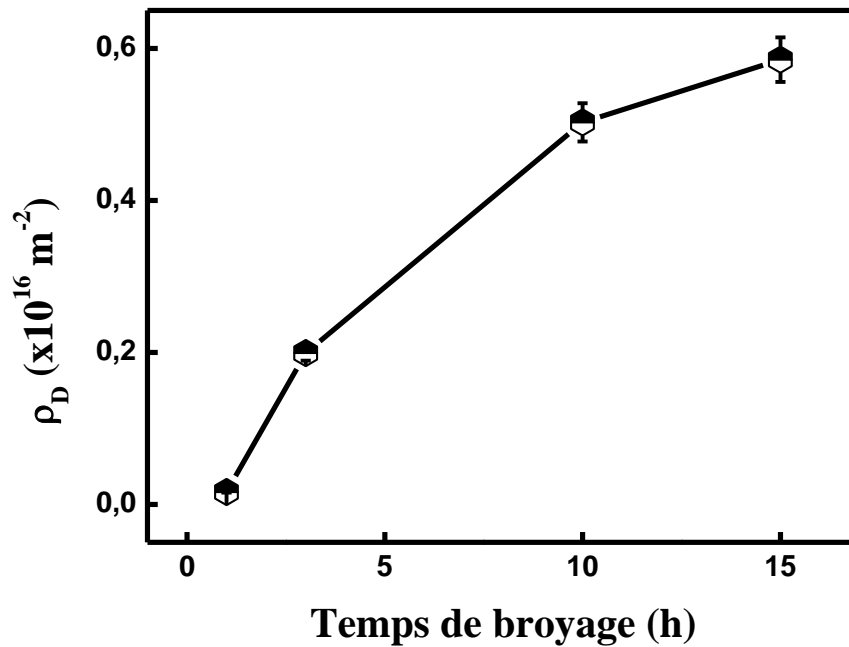


Figure III.14 : Evolution de la densité de dislocation du Fe α -type au cours du broyage.

Un comportement similaire a été observé récemment pour le fer pur élaboré par broyage mécanique dans un P7 [Azzaza et al. 2015b]. Ces auteurs ont observé l'augmentation de la densité des dislocations de $0,015 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ to à $1,21 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ après 24 h de broyage. Zhao et al. ont trouvé que la densité des dislocations du fer pur broyé augmente de $0,01 \times 10^{16}$ jusqu'à $1,17 \times 10^{16} /\text{m}^2$ entre 0 et 80 h de broyage, puis diminue vers une valeur de l'ordre de $1,02 \times 10^{16}$ après 140 h de broyage [Zhao et al. 2001]. Révész et al. ont déterminé par la méthode de Fourier, pour le fer pur nanostructuré, une valeur maximale de la densité des dislocations de l'ordre de $1,65 \times 10^{16}/\text{m}^2$ [Révész et al. 1996].

La création de dislocations dans le mélange broyé s'accompagne par la création d'un champ de contraintes autour de ces dislocations et, par conséquent, le mélange est

mené vers un état hors équilibre. Ces valeurs sont proches de celles rapportées pour les métaux massifs fortement déformés et ceux obtenus par broyage mécanique haute énergie [Zhao et al. 2001]. La densité de dislocations dans les matériaux broyés dépend, d'une part, des conditions de broyage (intensité de broyage et rapport massique poudre/billes) et, d'autre part, de la nature du matériau étudié. Un matériau ductile contient plus de dislocations qu'un matériau fragile. Dans ce dernier, lors du broyage mécanique, les contraintes de déformations provoquent la création et la propagation de fissures. Par contre pour un matériau ductile, les contraintes de déformations provoquent la création de dislocations.

Le durcissement dû aux dislocations peut être exprimé par l'équation suivante, dite de Taylor [Taylor 1934]:

$$\tau_{dis} = \alpha \mu b (\rho_D)^{1/2} \quad (\text{III.4})$$

où α est un terme d'efficacité du durcissement par les dislocations, généralement compris

entre 0,15 à 0,3 [Taylor 1934]. Dans notre étude, nous prenons $\alpha = 0,2$ [Grossbeck et al. 1992]. μ est le module de cisaillement ($\mu = 80$ GPa dans notre cas), b le vecteur de Burgers ($b = 0,248$ nm), et ρ_D est la densité de dislocations. On constate que le durcissement des poudres FeSiCr broyées atteint 30 % après 15 h de broyage

Dans les matériaux fortement déformés, le changement des structures de mailles dépend de plusieurs paramètres: **1- extrinsèques** tels que la température, l'orientation cristallographique, etc. et **2- intrinsèques** à savoir la structure cristallographique, les défauts d'empilement, la composition chimique, etc. Cependant, l'apparition de ces paramètres semble obéir à un principe universel. Ceci se traduit par la validité d'une loi empirique reliant la taille des cristallites d et la densité des dislocations ρ_D selon la relation:

$$d = K(\rho_D)^{-1/2} \quad (\text{III.5})$$

avec K une constante qui dépend du type de matériau. La valeur de K peut être déterminée à partir du tracé de $\rho^{-1/2}$ en fonction de d . La valeur de K déduit du fit

linéaire des données est observée d'être égale à 24. Cette valeur est comparable à celle obtenue pour les métaux de structure cfc et cc, fortement déformés à hautes températures où la constante K est reportée d'être égale à 20 [Sen *et al.* 1998].

III.2.5. Energie stockée

Le broyage à haute énergie permet de stabiliser, au bout d'un certain temps de broyage, un état stationnaire comprenant des phases métastables dont la microstructure est caractérisée par une taille de grains nanométrique et la présence de nombreux défauts. Cet état stationnaire résulte de la compétition de deux mécanismes : d'une part, le cisaillement des grains induit par les collisions des billes avec la poudre, l'énergie apportée par le broyage étant partiellement stockée sous forme de défauts cristallins (lacunes, dislocations); d'autre part, la restauration thermique entre deux chocs, d'autant plus efficace que la température de broyage est élevée. Plus l'intensité de broyage augmente, plus l'état stationnaire s'éloigne de son état d'équilibre thermodynamique sous l'effet des chocs balistiques, et plus la température de broyage augmente, plus l'état stationnaire tend vers son état d'équilibre thermodynamique. On assiste donc à une compétition entre ces deux paramètres pendant le broyage.

Après une déformation plastique, le mélange de poudres a emmagasiné dans les grains, principalement sous forme de dislocations, une fraction (1-10%) d'énergie, le reste étant dissipé sous forme de chaleur (Humphreys *et al.* 1995). Or, cette énergie stockée joue un rôle primordial dans la mobilité des joints de grains. La détermination de ce paramètre est très importante pour comprendre les mécanismes de formation et transformation de phases.

Pour évaluer l'énergie stockée, la technique habituellement utilisée est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) qui permet de mesurer la chaleur libérée par le réarrangement des dislocations lors de la restauration ou de la recristallisation [Azzaza 2015b]. La diffraction permet aussi d'obtenir, par une méthode basée sur l'analyse de l'élargissement des pics, une différenciation de l'énergie en fonction de l'orientation cristallographique des cristallites. Elle ne donne pas directement la densité de dislocations présente dans le matériau, mais mesure la microdéformation élastique du réseau cristallin due à la présence de dislocations. Le principe de la détermination de l'énergie stockée repose sur l'estimation

des différentes contributions qui induisent des élargissements des pics de diffraction pour extraire la part due aux microdéformations. De nombreuses méthodes sont proposées dans la littérature pour déconvoluer les contributions expérimentales des informations microstructurales. Les plus simples sont basées sur des ajustements des pics avec la méthode de Rietveld.

En utilisant l'approche de Stibitz [Stibitz 1937], l'énergie stockée E est donnée par la relation suivante :

$$E = [3Y/ 2(1+2V^2)] \langle \sigma^2 \rangle \quad (\text{III.6})$$

où Y et V sont les coefficients élastiques (module d'Young et coefficient de Poisson) calculés avec le modèle de Kröner [Kröner et al. 1958].

La **figure III.15** montre l'évolution des valeurs d'énergie stockée au cours du processus de broyage mécanique. L'énergie augmente de 4,08 à 18,55 J/mol entre 1 et 15 h de broyage. Cette augmentation renseigne sur l'état hors équilibre des poudres broyées. Il a été montré que la quantité substantielle d'enthalpie stockée dans les matériaux nanocristallins est liée à la grande surface qu'occupent les joints de grains [Fecht et al. 1990].

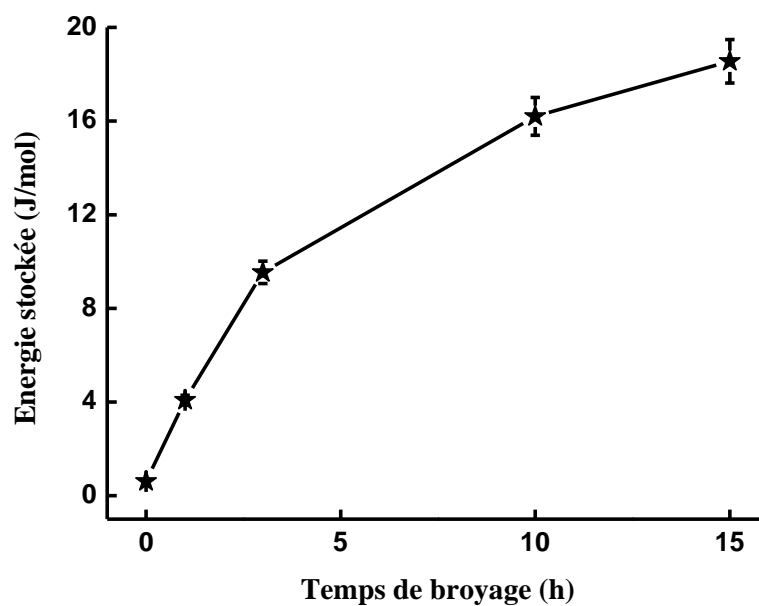


Figure III.14 : *Energie stockée pendant le processus de broyage.*

La diminution de la taille des grains jusqu'à quelques nanomètres mène à l'augmentation significative de la densité de joints de grains dans lesquels sont présents une fraction importante d'atomes (pouvant s'élever jusqu'à 50%) et de nombreux défauts accumulés. Il en résulte une énergie interne très élevée qui est stockée dans ces joints de grains. Celle-ci ne sera libérée pour sa plus grande partie qu'au cours de traitements thermiques de la poudre [Fetch et al. 1990]. Elle varie généralement de 1 à quelques dizaines de kJ/mol. Parallèlement à la diminution de la taille de grain, le broyage peut induire un désordre chimique ou topologique conduisant à des transformations de phases (amorphisation, mise en désordre de composés ordonnés, etc.) pour lesquelles le paramètre significatif (fraction amorphe, degré d'ordre, etc.) atteint une valeur stationnaire. Contrairement à la taille de grain, cette valeur dépend fortement des conditions de broyage [Pochet 1997].

III.3 Conclusion

Le processus de formation des poudres nanostructurées de composition $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ (at.%) par broyage mécanique a été suivi par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X (DRX). Les micrographies MEB montrent que la morphologie (taille, forme) des particules de poudres est le résultat des phénomènes répétés de fracture et de soudage. En effet, un affinement progressif de la taille des particules des poudres avec l'augmentation du temps de broyage est observé. L'analyse par EDX n'a révélé aucune contamination des poudres.

Pendant le broyage, l'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leurs intensités sont causés par la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations des différentes phases. L'affinement Rietveld des profils de pics de diffraction révèle la formation de deux solutions solides $\text{Fe}(\text{Si})$ et $\text{Cr}(\text{Si})$ dès la première heure de broyage. Au-delà de 10 h de broyage, une seule solution solide de structure cc est formée.

L'augmentation de la densité des dislocations ainsi que les microcontraintes causent la réduction de la taille des grains et le déplacement des atomes de leurs positions d'équilibre. De même, une augmentation de l'énergie stockée au cours du broyage est observée. Ceci indique le caractère hors équilibre des poudres broyées.

CHAPITRE IV

Etude magnétique

Chapitre IV

Etude magnétique

Dans ce chapitre nous allons présenter l'évolution de la structure hyperfine et des propriétés magnétiques des poudres nanostructurées $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ obtenues par broyage mécanique en utilisant la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). La spectrométrie Mössbauer nous permet de mettre en évidence, de quantifier et de caractériser structurellement à l'échelle atomique des environnements à caractère désordonné qui vont influencer le comportement magnétique macroscopique du mélange de poudres.

IV.1. Mesures magnétiques à l'échelle atomique

La structure hyperfine s'explique en physique quantique comme une interaction entre (i) le dipôle magnétique nucléaire résultant du spin nucléaire et (ii) le dipôle magnétique électronique lié au moment cinétique orbital et au spin de l'électron. S'y ajoutent des corrections prenant en compte le moment quadropolaire du noyau atomique.

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale appropriée. Elle permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde. De ce fait, elle a été utilisée pour suivre le mélangeage des poudres élémentaires Fe, Si et Cr, à l'échelle atomique, durant le processus du broyage. En effet, la forme des spectres Mössbauer et les paramètres hyperfins des alliages à base de fer peuvent être affectés non seulement par la présence d'impuretés locales mais, également, par le changement du réseau cristallin à cause de ces impuretés.

La **figure IV.1** présente les spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange de poudre $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ après différents temps de broyage. Le changement significatif de l'allure des spectres Mössbauer avec l'augmentation du temps de broyage, renseigne sur l'état d'avancement du mélange de poudres élémentaires Fe, Si et Cr à l'échelle

atomique. Après 1 h de broyage, Il est observé, en plus du sextuplet magnétique, la présence d'une composante centrale paramagnétique. Au-delà de ce temps, la composante paramagnétique disparaît et la structure hyperfine est constituée seulement de sextuplets magnétiques. Les raies magnétiques s'élargissent asymétriquement et leurs intensités diminuent au cours de broyage. L'élargissement des raies spectrales lié à la présence de plusieurs types d'environnements où les atomes de fer sont largement et diversement substitués par les atomes de Si ou de Cr [Hadeef *et al.* 2012].

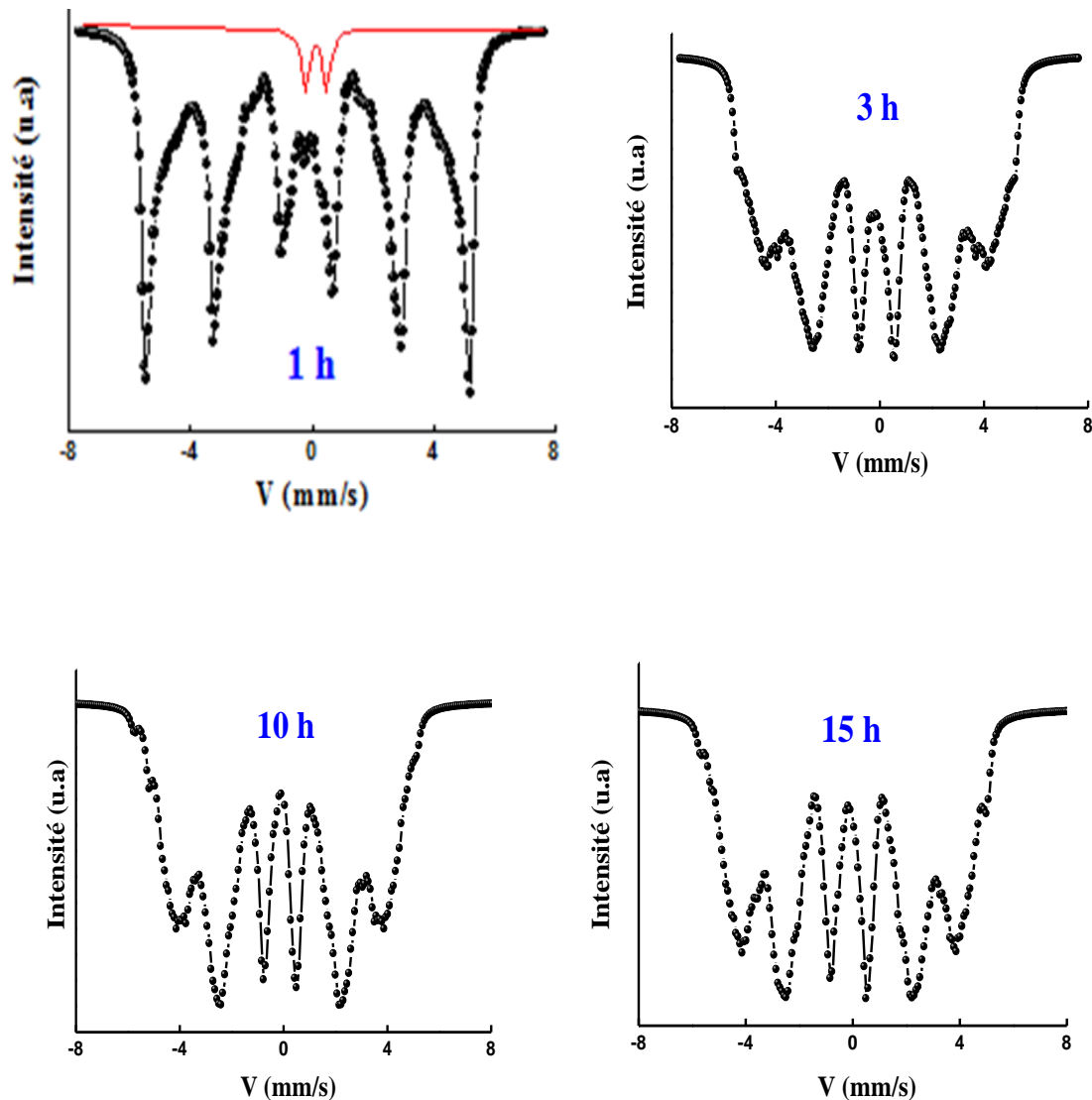


Figure IV.1 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ en fonction du temps de broyage.

La largeur et la forme des raies des spectres Mössbauer sont des paramètres directement liés à la durée de vie de l'état excité qui participe à la transition. De ce fait, toute modification de la durée de vie apparente est dénoncée par la largeur et la forme de raies. L'élargissement continu des spectres Mössbauer est dû aux inhomogénéités locales (stœchiométrie) et aux mouvements des atomes résonnants (diffusion) provoqués par les déformations plastiques sévères et l'introduction d'un certain nombre de défauts (lacunes, interstices, dislocations, etc.) avec l'augmentation de la durée du broyage [Azzaza 2009].

IV.1.1. Modèles d'ajustement des spectres Mössbauer

Le spectre expérimental d'un nanomatériau polyphasé, est composé d'un certain nombre de sous spectres associés aux différentes phases en présence. L'identification des phases, par spectrométrie Mössbauer, se fait par la comparaison des valeurs des paramètres hyperfins (champ hyperfin, B, et déplacement isomérique, DI) obtenues à des valeurs tabulées que l'on peut retrouver dans la littérature.

Selon l'allure des spectres Mössbauer, deux modèles d'ajustement ont été utilisés. De ce fait, le spectre Mössbauer des poudres broyées pendant 1h a été ajusté avec le modèle de la distribution de champs hyperfins et un doublet paramagnétique (modèle 1). A partir de 3 h de broyage, afin de tenir compte de l'asymétrie des raies larges observée sur les spectres Mössbauer des poudres broyées, nous avons utilisé une distribution de champs hyperfins avec une corrélation linéaire entre le champ hyperfin et le déplacement isomérique (modèle 2).

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 1 h a été ajusté à l'aide du *modèle 1*. La composante paramagnétique représente 4 % de l'aire totale avec un déplacement isomérique positive de 0,39 mm/s. Cette composante peut être attribuée à un environnement riche en Si et par conséquent à la formation d'une solution solide cc Fe(Si). On rappelle que la présence d'un atome non magnétique tel que le Si au voisinage de Fe diminue le champ hyperfin [Bensebaa et al. 2010]. Ceci est en bon accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. Les paramètres hyperfins du doublet sont comparables à ceux reportés pour le composé Fe_{0.60}Si_{0.40} [Tie et al. 1997].

Dans les composés $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($0,23 \leq x \leq 0,43$) préparés par broyage mécanique dans un broyeur SPEX 8000, les spectres mössbauer, pris à 300K, ont montré le comportement paramagnétique des poudres broyées pendant 100 h. La raie paramagnétique est caractérisée par un déplacement isomérique négatif égale à -0.1 mm/s. La transition vers l'état paramagnétique a été attribuée aux atomes de Fe non-magnétiques présents dans le Fe-Cr c-à-d à un environnement riches en Cr et non pas à la diffusion des atomes de Fe dans le réseau de Cr [Murugesan et *al.* 1999]. Par ailleurs, dans un environnement riche en chrome, et puisque le chrome possède moins d'électrons (d) que l'atome de fer, ce dernier se comporte un peu comme un centre donneur [Janot 1972]. Par conséquent, l'atome résonnant « voit », en moyenne, moins d'électrons (d) que dans une matrice de fer et il en résulte un déplacement isomérique négatif. Ce résultat confirme notre interprétation du doublet paramagnétique et est accord avec les résultats DRX où aucune réaction entre le Fe et le Cr n'a eu lieu après 1 h de broyage.

Deux raisons possibles pour la co-existence d'une composante paramagnétique et une magnétique (distribution du champ hyperfin) dans cet échantillon peuvent être considérées. Une raison pourrait être la présence de deux phases de compositions chimiques différentes, dont l'une est paramagnétique, et l'autre, ferromagnétique. L'autre raison pourrait être due à un écart dans les temps de relaxation des atomes de fer dans l'alliage tout en étant chimiquement monophasé. Dans notre cas, la diffraction des rayons X a exclu la présence d'une autre phase. Par conséquent, la double signature Mössbauer des grains (doublet + sextuplets) peut être aussi liée à une distribution de la taille, impliquant une distribution des temps de relaxation propre à chaque grain. En effet, les spectres Mössbauer de particules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, enregistrés à température ambiante, ont révélé que les particules de petites tailles (<10 nm) sont dans un état superparamagnétique tandis qu'au dessus de 13,5 nm, une composante magnétique existe. La superposition des deux contributions montre l'existence d'une inhomogénéité de taille dans l'ensemble des particules [Rico et *al.* 2001].

Piamba et *al.* ont préparé des poudres nanostructurées de $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ par mécanosynthèse dans un broyeur Fritsch-Pulverisette 5 à partir des éléments purs de Fe et de Si (pureté > 99.9%) [Pimba et *al.* 2012]. Ils ont utilisé une vitesse de rotation des jarres de 280 rpm et un rapport massique billes/poudres de 10/1. Ces auteurs ont

observé, par spectrométrie Mössbauer, l'émergence du doublet paramagnétique au cours du broyage. Ce doublet caractérise la présence des atomes de Fe dans le réseau cfc Si. Le déplacement isomérique du singulet varie de 0,364 mm/s après 2 h de broyage à 0,216 mm/s après 12 h de broyage. Pour des temps plus longs, le DI reste presque constant (0,283 mm/s).

Au-delà de 3 h de broyage, en plus de la disparition de la signature paramagnétique, les spectres Mössbauer présentent des épaulements plus ou moins résolus sur les raies extérieures du sextuplet magnétique (figure IV.1). En effet, les raies extérieures présentent trois satellites bien résolus attribués à des sites de fer avec une distribution des atomes de Si et de Cr comme premiers plus proches voisins.

IV.1.2. Distributions de champs hyperfins

La progression du processus de broyage des poudres élémentaires peut être suivie par l'évolution, en fonction du temps de broyage, des courbes de la distribution de champs hyperfins, $P(B)$, déduites de l'ajustement des spectres Mössbauer. La distribution de champs hyperfins renseigne sur la moindre perturbation de l'environnement de l'atome sonde (^{57}Fe) causée par les atomes solutés dans son voisinage immédiat et du type d'occupation.

Un changement significatif est observé dans la distribution du champ hyperfin $P(B)$ avec l'augmentation du temps de broyage (figure IV.2). L'évolution $P(B)$ avec le temps de broyage permet de rendre compte de l'état d'avancement du mélange de poudres à l'échelle atomique par la détermination de l'environnement local et l'ordre à courte distance. Elle renseigne sur la moindre perturbation de l'environnement de l'atome sonde (^{57}Fe) causée par les atomes solutés dans son voisinage immédiat et du type d'occupation [Bentayeb 2005]. Après 1 h de broyage, $P(B)$ est composé d'un pic de forme lorentzienne centré sur 32,57 T correspondant au fer α qui n'a pas encore réagi et deux pics de forme gaussienne dans le domaine (1-18 T) attribuées à différentes substitutions atomiques des atomes de Fe et / ou à la contribution des joints de grains [Bentayeb 2005]. En effet, la présence des atomes de Si et de Cr au voisinage des atomes de Fe perturbe le champ hyperfin, en affectant leurs moments magnétiques ou *via* la redistribution de leurs état 4s [Fultz 2011]. Au-delà de 3 h de broyage, l'élargissement des distributions de champs hyperfins, $P(B)$, et leurs déplacements vers

les champs faibles reflètent l'évolution des fluctuations de composition qui se produisent dans le mélange de poudres.

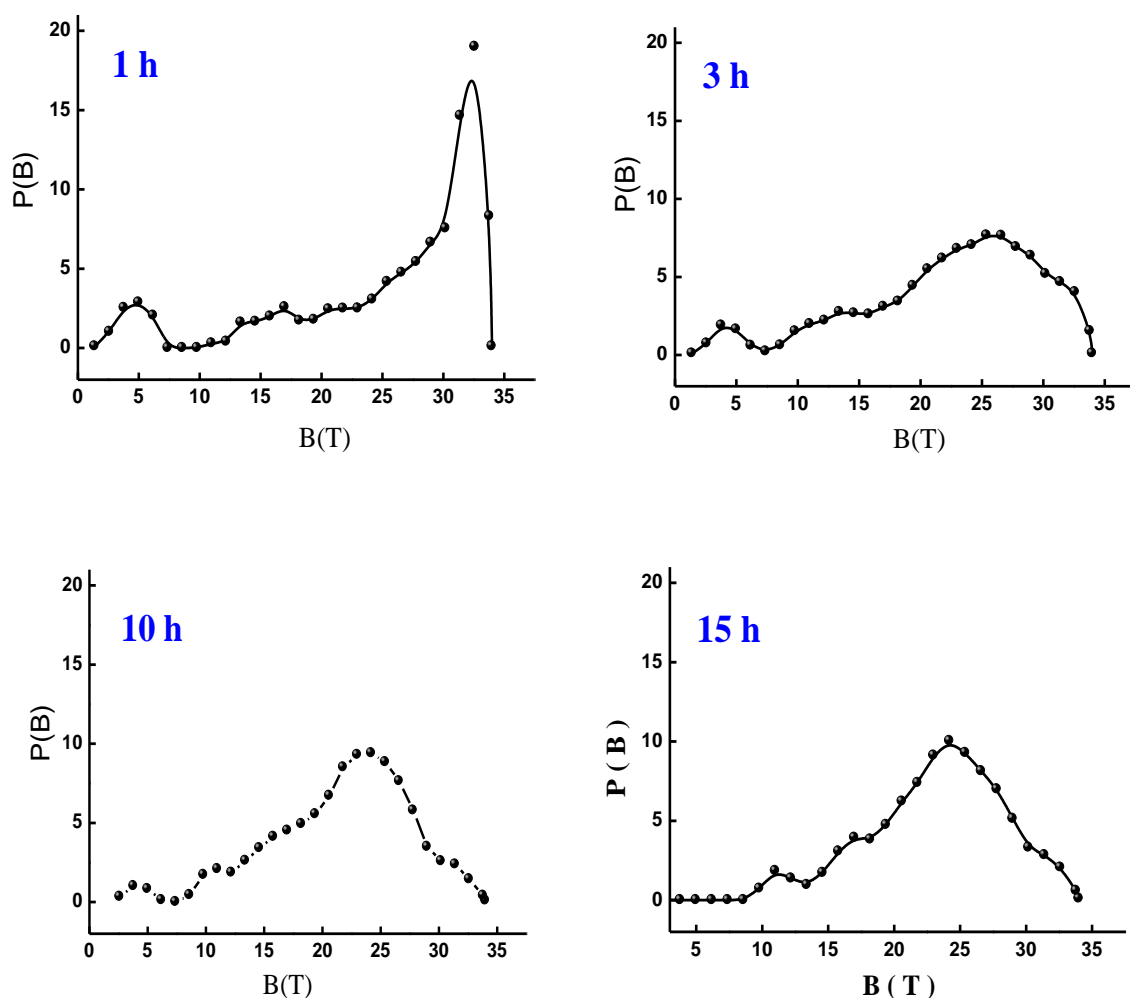


Figure IV.2 : Evolution des distributions de champs hyperfins du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ en fonction du temps de broyage

Nous avons utilisé le modèle à deux couches pour mieux analyser les courbes $P(B)$ [Grenèche 2002]. Ce modèle suppose que l'effet de la présence d'atomes A dans le premier proche voisin (1NN) et le second proche voisin (2NN) de l'atome sonde ^{57}Fe sur le champ hyperfin (B) et sur le déplacement isomérique (DI) est additif :

$$X(m, n) = X(0,0) + m \cdot \Delta X_1 + n \cdot \Delta X_2 \quad (IV.1)$$

où $X = B$ ou DI, et ΔX_i est le changement de B ou DI due à la présence d'un atome A situé dans 1NN ($i = 1$) ou 2NN ($i = 2$) ; et $X(0,0)$ désigne le B ou DI du noyau ^{57}Fe qui

est entouré uniquement par des atomes de Fe dans la première et la deuxième sphères de coordination.

Afin d'estimer les configurations atomiques possibles au cours du broyage à partir des courbes P(B), nous avons simplifié le modèle à deux couches. En effet, seuls les premiers plus proches voisins ont été pris en compte. Les configurations atomiques possibles pour les pics les plus intenses dans les distributions P(B) sont montrés dans le **tableau IV.1**. Les autres petits pics centrés sur des champs très faibles (~ 5,4 T) sont généralement attribués aux nanoclusters ou joints de grains de structure fortement désordonnée [Bouzabata et *al.* 2012]

Tableau IV.1 : Configurations atomiques au cours du broyage.

Temps de broyage (h)	B (T)	Configurations (Fe,Si,Cr)
1	32,64	(8,0,0)
	17,05	(2,4,2), (2,3,3), (3,0,5)
3	26,04	(5,3,0) , (5,2,1)
	13,54	(1,4,3)
10	24,23	(5,2,1)
	10,87	(1,1,6)
15	24,33	(5,2,1)
	17,16	(2,4,2)
	11,16	(1,0,7) , (1,1,6)

IV.1.3. Paramètres hyperfins moyens

IV.1.3.1. Champ hyperfin moyen

La progression du processus de broyage peut être suivie par l'évolution du champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, en fonction du temps de broyage (*figure IV.3*). Le champ hyperfin moyen diminue linéairement et rapidement au début de broyage de 33 T à 21,5 T et reste presque constant au delà de 10 h de broyage. Le champ hyperfin moyen $\langle B \rangle$ est donné par :

$$\langle B_{hyp} \rangle = \frac{\sum_i B_i P(B_i)}{\sum_i P(B_i)} \quad \text{avec} \quad \sum_i P(B)_i = 1 \quad (\text{IV.2})$$

La diminution de $\langle B \rangle$ est due au mélange des poudres élémentaires et donc, à la diffusion des atomes non magnétiques (Si) et antiferromagnétiques (Cr) dans le réseau du Fe.

Pour les alliages Fe-Si avec une teneur en Si > 15 at.%, une réduction du champ hyperfin moyen avec l'augmentation du pourcentage de Si est observée [Abdellaoui et al. 1997]. En effet, le champ hyperfin diminue de 25,5 , 11,7 et 6,6 kOe par atome de Si situé sur la première, deuxième et troisième sphères de coordination, respectivement [Japa et al. 1979]. De même, Pour les alliages Fe-Cr, le champ hyperfin diminue de 3,05 et 1,95 T lorsque un atome de Cr se trouve comme premier et second proche voisin de l'atome sonde, respectivement [Dubiel et al. 1981]. Cette diminution provient du couplage antiferromagnétique des atomes de Cr au réseau de Fe. On note que la valeur du décalage ΔB dépend de la distance entre l'atome sonde ^{57}Fe et l'atome impureté.

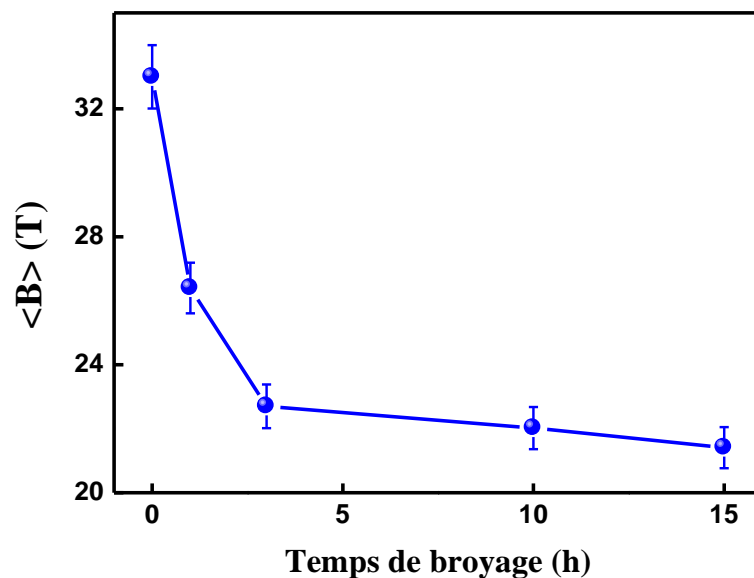


Figure IV.3: Variation du champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, du mélange $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{20}\text{Cr}_{15}$ en fonction du temps de broyage.

IV.1.3.2. Déplacement isomérique moyen

Le déplacement isomérique mesure la diminution ou l'accumulation d'électrons (s) au noyau Mössbauer. L'évolution du déplacement isomérique moyen exhibe un comportement opposé à celui de $\langle B \rangle$ (figure IV.4). Le déplacement isomérique

augmente avec l'augmentation du temps de broyage, atteint une valeur de l'ordre de 0,27 mm/s après 3 h puis diminue pour des temps plus longs. Il atteint une valeur de 0,21 mm/s après 15 h de broyage. On observe que $\langle DI \rangle$ exhibe des valeurs faibles et positive indiquant le faible transfert de charge ou densité d'électrons au noyau sonde dans le mélange Fe-Si-Cr désordonné.

L'augmentation de $\langle DI \rangle$ au cours du premier stade de broyage peut être attribuée à la diffusion des atomes de silicium dans le réseau de fer et, par conséquent, à la formation de la solution solide Fe(Si) [Dubiel et al. 1982]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de diffraction X. Il a été reporté que la présence d'un atome de Si comme premier proche voisin de fer a pour effet d'augmenter le DI de 0,05 mm/s dans les alliages Fe-Si [Stearns 1963, Akai et al. 1986].

Durant le deuxième stade de broyage, la diminution de $\langle DI \rangle$ est probablement liée à la présence des atomes de Cr dans la solution solide cc Fe(Si). En effet, il est bien connu que la présence d'un atome Cr sur les deux premières sphères de coordination de l'atome de Fe a pour effet de diminuer $\langle DI \rangle$ de 0,021 et 0,013 mm/s [Dubiel et al. 2011]. Ce résultat confirme celui de la diffraction des rayons X où la réaction entre le Fe et le Cr n'a eu lieu qu'au delà de 3 h de broyage (stade 2).

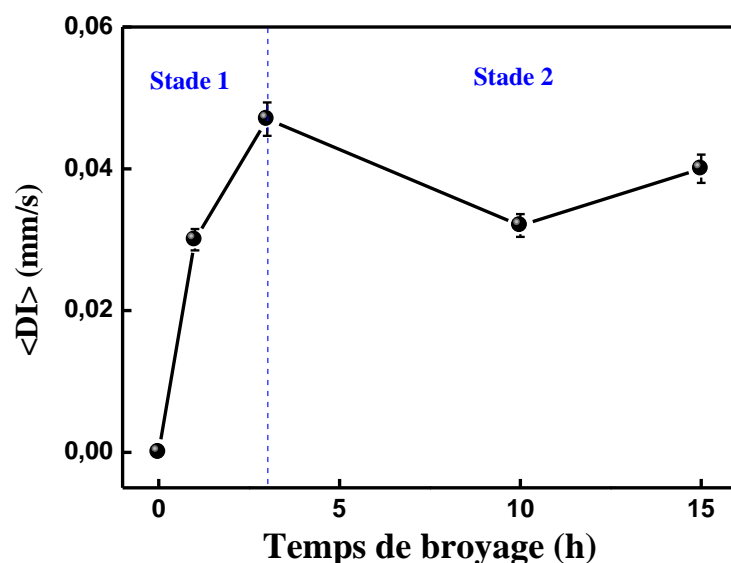


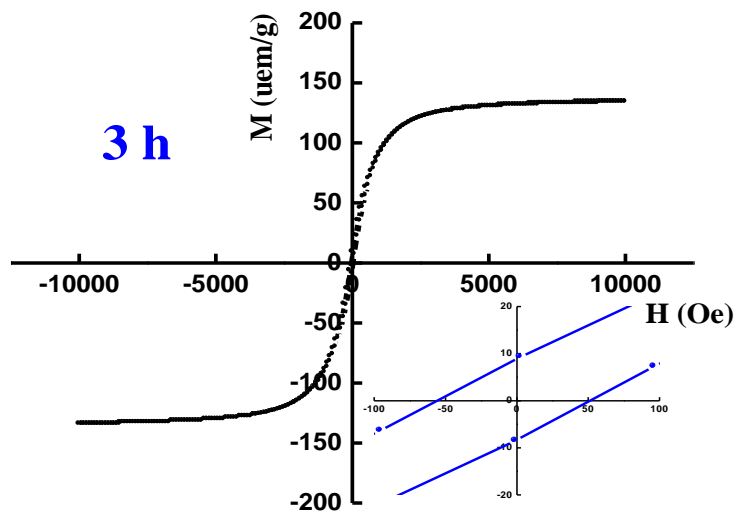
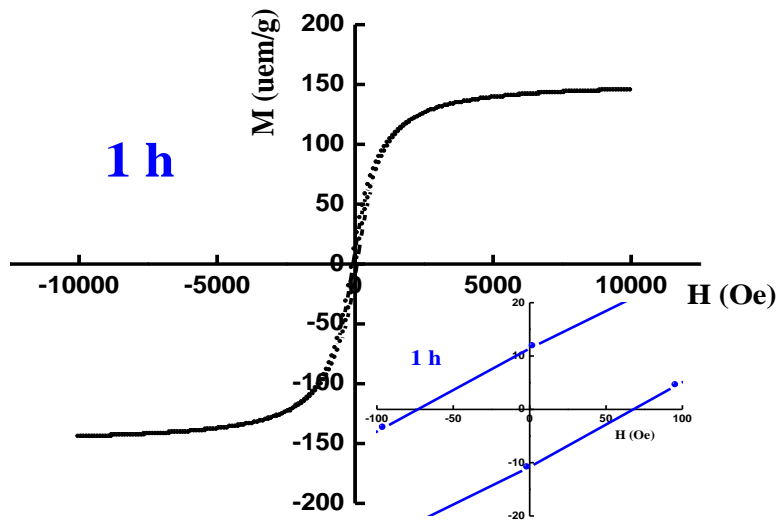
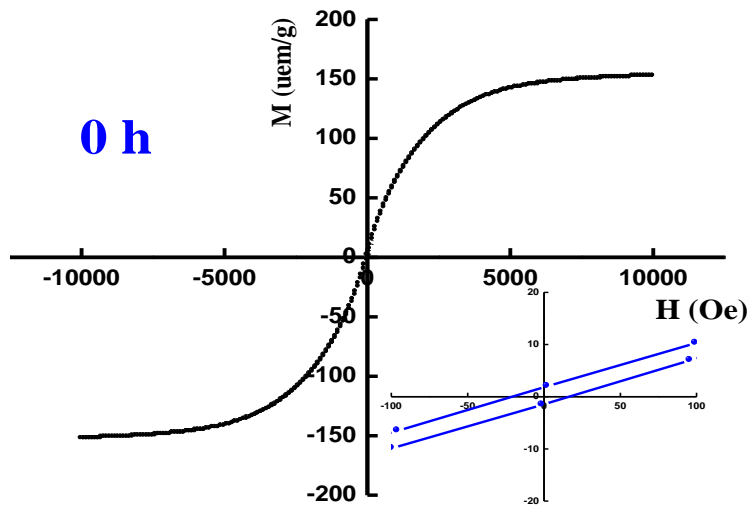
Figure IV.4: Variation du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, du mélange $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ en fonction du temps de broyage.

Etant donné que le fer est relativement plus électronégatif que le chrome, le transfert de charges (s) se fait du chrome vers le fer. De ce fait, la présence du chrome dans le proche voisinage du fer a pour effet de diminuer le déplacement isomérique de celui-ci. De plus, le transfert d'électrons (d) qui se fait des atomes de fer vers les atomes de chromes voisins mène à la diminution de l'effet d'écran du noyau de fer et donc à une densité d'électrons (s) plus grande et un $\langle DI \rangle$ faible. Les liaisons métalliques sont alors renforcées.

IV.2. Mesures magnétiques macroscopiques

La variation de l'induction et/ou du champ dans les matériaux s'accompagne d'une évolution des moments magnétiques et/ou des énergies internes. Cette évolution n'est généralement pas un phénomène réversible. Le matériau est donc le siège de pertes. On appelle hystérésis les phénomènes ou les mécanismes irréversibles qui ont lieu lors de l'aimantation d'un matériau. Le cycle d'hystérésis représente donc la carte d'identité du matériau ferromagnétique. L'irréversibilité de l'aimantation a deux origines possibles [Azzaza 2009] : (i) la compétition d'interaction d'échange entre les grains qui peut causer un désordre dans l'orientation des moments magnétiques, et (ii) le comportement superparamagnétique des particules monodomaines. Pour les poudres nanostructurées, les joints de grains favorisent le couplage entre grains empêchant ainsi l'apparition de fluctuations superparamagnétiques.

La **figure IV.5** montre les courbes d'aimantation, mesurées à température ambiante, pour le mélange de poudres avant et après différents temps de broyage. Les courbes (M-H) montrent un cycle d'hystérésis révélant ainsi le comportement ferromagnétique des poudres broyées. On constate que tous les cycles sont saturés, présentent de faibles pertes et ont une forme sigmoïdale qui est habituellement observée dans les matériaux nanostructurés magnétiquement doux avec de petits domaines magnétiques. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, l'évolution des propriétés magnétiques peut être attribuée au changement de la structure et la microstructure dû au mécanisme de mélangeage de poudre via le processus de diffusion [Herzer 1990].



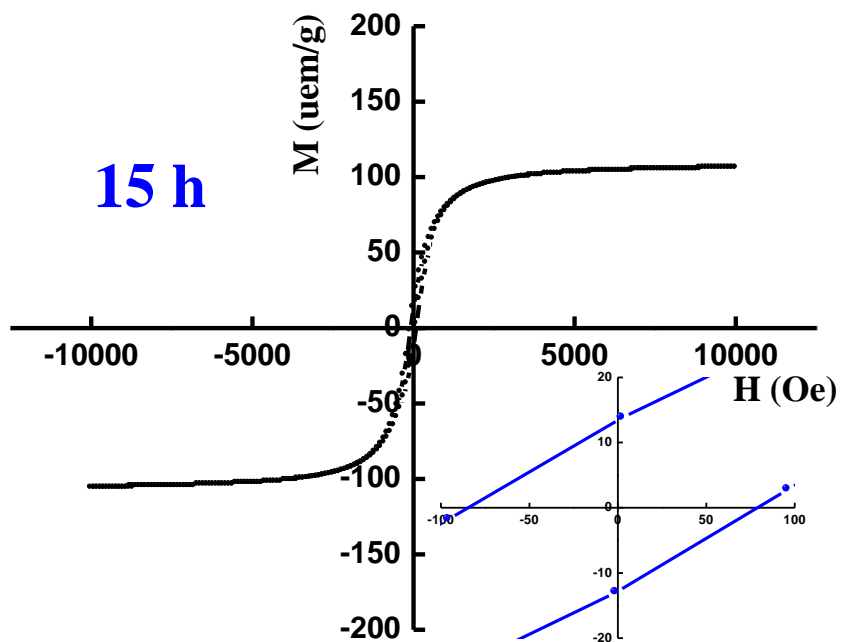
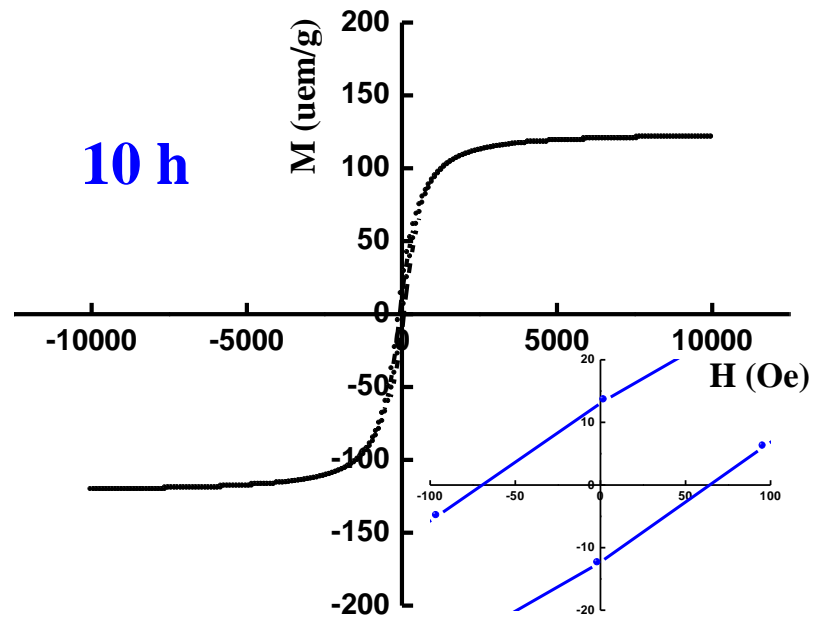


Figure IV.5 : Courbes d'aimantation (M - H), pris à 300 K, après différents temps de broyage.

Les principales caractéristiques d'un cycle d'hystérésis sont :

- La courbe de première aimantation : permet d'accéder à la perméabilité relative initiale du matériau ;
- Le champ coercitif H_c : c'est la valeur du champ extérieur qu'il est nécessaire d'appliquer pour ramener l'induction à une valeur nulle dans le matériau après saturation ;
- Le champ magnétique de saturation H_s : c'est le champ magnétique minimum nécessaire à la saturation du matériau ;
- L'aimantation rémanente M_r : c'est la valeur d'aimantation mesurée après saturation à champ nul ;
- L'aimantation à saturation M_s : traduit la capacité du matériau à canaliser une densité plus ou moins élevée de flux extérieur ;
- Niveau de pertes : l'aire sous la courbe d'hystérésis permet de mesurer les pertes magnétiques statiques.

IV.2.1. Champ coercitif

La variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage est représentée sur la **figure IV.6**. Il est observé trois stades : une augmentation rapide jusqu'à 1 h de broyage (stade i), suivie d'une diminution entre 1 et 3 h de broyage (stade ii), et enfin une augmentation jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 81,66 Oe après 15 h de broyage (stade iii).

Plusieurs paramètres peuvent affecter le champ coercitif, notamment les contraintes internes, les impuretés, les défauts, les anisotropies magnéto-cristalline et magnéto-élastique ainsi que la dispersion des mesures dues au mauvais contrôle de l'orientation de l'axe facile durant les tracés de cycles d'hystérésis.

L'augmentation rapide du champ coercitif pendant le premier stade de 18,66 à 70,50 Oe peut être attribuée aux déformations plastiques sévères induites par le processus du broyage mécanique haute énergie, donc à l'introduction des différents types de défauts (dislocations, joints de grains) suite aux chocs répétés bille-poudre-bille et bille-poudre-parois de la jarre. Ces défauts servent à piéger les parois des domaines magnétiques lors de leurs mouvements durant le renversement de l'aimantation.

Lors de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique, une déformation peut survenir. Ce phénomène, appelé magnétostriction, est lié à l'interaction entre le réseau cristallin et les orbitales électroniques dont les orientations sont modifiées par le champ extérieur. Dans le cas contraire, l'application d'une contrainte à un matériau ferromagnétique peut créer une anisotropie de magnéto-striction en favorisant (via la contrainte appliquée) une direction de facile aimantation différente de celle obtenue dans le cas relaxé. C'est le cas du Ni où une contrainte de 10^{-8} N/m² suffit à modifier l'axe de facile aimantation [Nozières 1989]. La combinaison magnétostriction - tensions internes a été identifiée comme un effet qui domine H_c via l'interaction magnétoélastique [Kuhrt et al. 1993]. Il a été reporté que les anisotropies magnétiques (magnéto-strictive et magnéto-cristalline) sont les principales grandeurs qui pilotent la valeur du champ coercitif dans les matériaux ferromagnétiques [Bozorth 1959, Shimada et al. 1976].

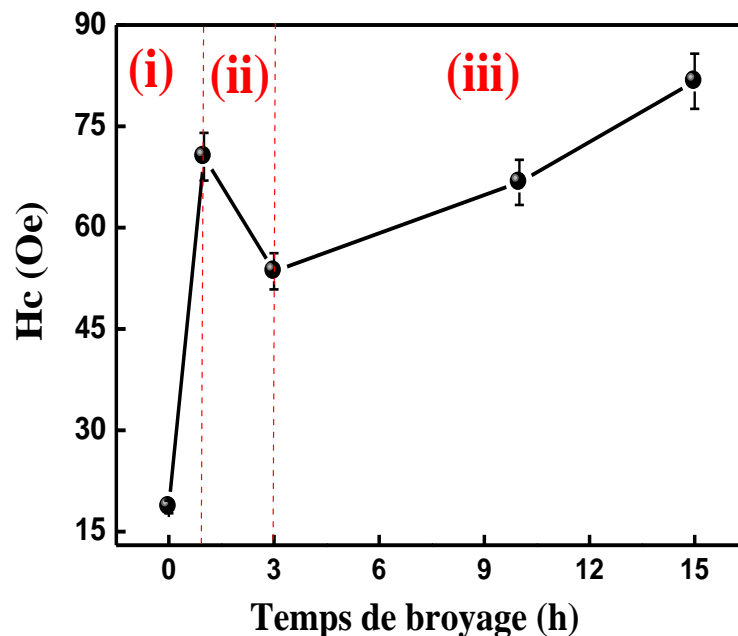


Figure IV.6 : Variation du champ coercitif avec le temps de broyage.

L'augmentation du champ coercitif est en accord avec les observations faites par microscopie électronique à balayage (MEB) où il a été observé que les particules ductiles de poudres de fer et de chrome sont aplaties par les forces de compression et les déformations plastiques. La forme allongée confère aux particules de poudres une

direction d'aimantation privilégiée orientée suivant leur grand axe : c'est l'anisotropie de forme qui s'oppose au retournement de l'aimantation et augmente le champ coercitif [Zeng et al. 2007].

Chao et al. ont préparé des poudres nanostructurées à partir des poudres préallées de FeSi. Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire et une vitesse de rotation des jarres de 500 tr/m. Le champ coercitif augmente de 40 à 60 Oe entre 5 et 20 h de broyage. Cette augmentation a été attribuée à l'effet de l'anisotropie de forme [Liu et al. 2015].

Entre 1 et 3 h de broyage (stade ii), la diminution du champ coercitif de 70,50 à 53,54 Oe peut être corrélée à la réduction de la taille des grains et par conséquent, à la déviation des distances interatomiques dans les régions interfaciales par rapport à la composante cristalline [Gong et al. 2009].

Il a été montré que la diminution du champ coercitif avec la réduction de la taille des grains des matériaux jusqu'à la gamme de quelques nm, pouvait être attribuée à la présence de particules superparamagnétiques [Herzer 1996, Muller et al. 1996, Lesik et al. 1996]. Donc, la diminution du champ coercitif, H_c , dans les matériaux nanocristallins doit être clairement distinguée du phénomène superparamagnétique où la diminution de H_c est bien connue dans les petites particules isolées ou faiblement couplées suite à l'excitation thermique [Luborsky 1961, Kneller 1969].

Au delà de 3 h de broyage (stade final iii), le champ coercitif augmente et atteint une valeur de l'ordre de 81,66 Oe après 15 h de broyage. Cette valeur qui est quatre fois supérieure à celle du fer pur non broyé (18,6 Oe), peut être liée à l'effet de l'anisotropie de surface qui joue un rôle primordial dans les propriétés des petites particules à cause du grand nombre d'atomes situés en surface [Azzaza 2006]. Le premier effet qui contribue à cette anisotropie vient du fait que la surface est une frontière séparant deux milieux, la particule et l'extérieur de la particule. Il existe donc une discontinuité pour les interactions magnétiques. Le second effet est principalement lié aux défauts de coordinence suite au désordre structural en surface dû à des défauts de positions des atomes.

IV.2.2. L'aimantation rémanente

L'aimantation rémanente est celle qui persiste après la coupure d'un champ appliqué. On distingue trois classes des aimantations rémanentes selon leurs processus d'acquisition : (i) Aimantation rémanente visqueuse, (ii) Aimantation thermorémanente et (ii) Aimantation rémanente cristalline. L'aimantation rémanente est généralement liée à la microstructure. Au cours du broyage mécanique, l'aimantation rémanente, M_r , montre un comportement similaire à celui du champ coercitif (figure IV.7). Elle augmente pendant la première heure de broyage (stade i), diminue entre 1 et 3 h (stade ii) puis augmente pour des temps plus longs (stade iii).

Au début du broyage, les déformations plastiques sévères introduisent différents types de défauts (dislocations, joints de grains...) qui servent à ancrer le mouvement des parois des domaines magnétiques, d'où l'augmentation de l'aimantation rémanente. Un résultat similaire a été obtenu dans les alliages Fe-Si [Abdellaoui et al. 1993]. Il a été observé une augmentation de l'aimantation rémanente avec la fréquence de chocs, en plus du fait que M_r exhibe un comportement similaire à celui du champ coercitif.

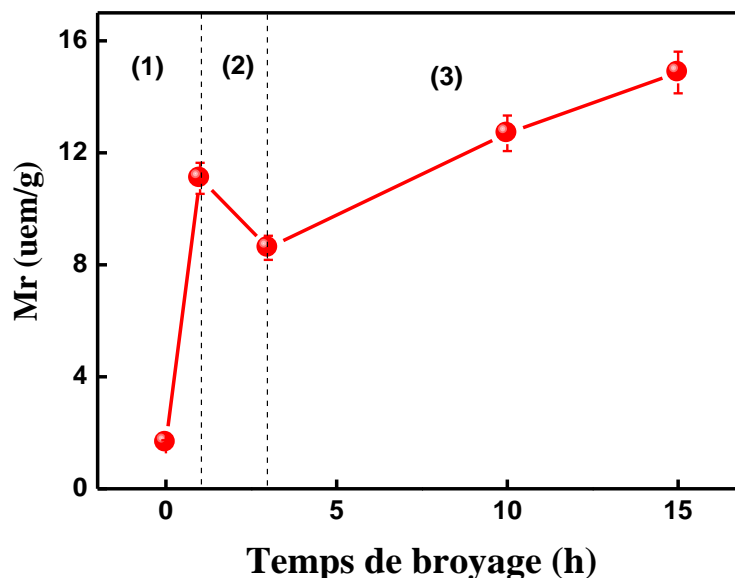


Figure IV.7 : Variation de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage.

Entre 1 et 3 h de broyage, la taille des grains diminue vers une valeur de l'ordre de 29 nm. Cette valeur est comparable à la taille critique de fer au-delà de laquelle les

grains deviennent monodomaines. Par conséquent, les défauts générés par le processus de broyage mécanique haute énergie ne constituent plus un obstacle au renversement de l'aimantation selon la direction du champ appliqué à cause de la disparition des parois de domaines d'où la diminution de l'aimantation rémanente.

IV.2.3. Aimantation à saturation

L'aimantation de saturation (M_s) est une propriété qui consiste à l'origine atomique du magnétisme. Elle dépend fortement de la composition chimique et des structures électroniques, tels que le transfert de charge et le couplage spin-orbite [Abdellaoui et *al.* 1997]. L'aimantation à saturation décroît progressivement avec l'augmentation du temps de broyage de 154,1 à environ 120,3 emu/g (Figure IV.8).

Au début de broyage, la substitution progressive des atomes ferromagnétiques de Fe par les atomes non-magnétiques de Si induit le remplissage partiel des bandes 3d de Fe avec les électrons 3p [Shen et *al.* 2005]. Cet effet se traduit par la réduction du moment magnétique de Fe [Blanco et *al.* 2006, Kalita et *al.* 2008]. Shyni et *al.* ont observé une réduction de l'aimantation à saturation avec le contenu en Si dans les poudres nanostructurées Fe-Si [Shyni et *al.* 2014].

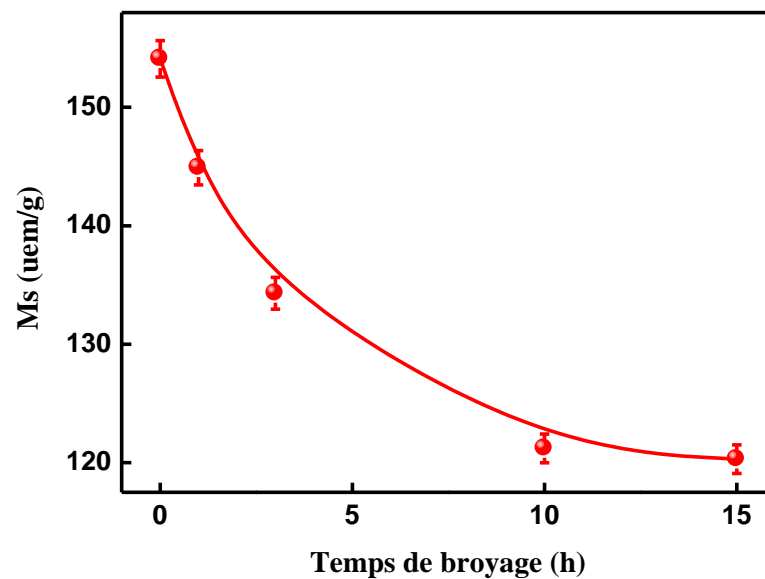


Figure IV.8 : Variation de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.

En outre, la présence des atomes ferromagnétiques de Fe dans les joints de grains peut entraîner une augmentation des distances inter-atomiques entre les atomes de Fe adjacents [Birringer 1989, Kalita et *al.* 2008]. Cette augmentation a pour effet de réduire l'aimantation à saturation des poudres broyées. La réduction de M_s est en bon accord avec la réduction du champ magnétique hyperfin.

Plusieurs auteurs ont montré qu'une augmentation de la teneur en Si dans des films minces Fe-Si obtenus par pulvérisation cathodique magnétron conduit à une diminution de l'aimantation à saturation [Aboaf et *al.* 1978, Masahiro et *al.* 1992]. La gamme de composition étudiée est de 0 à 40 at.% de Si. Miyazaki et *al.* [Miyazaki et *al.* 1992] notent une évolution quasi linéaire en fonction de la teneur en Si dans la gamme 0-40 at.%. Les auteurs concluent que l'aimantation à saturation dépend principalement de la teneur en Si dans l'alliage et non pas de son état de cristallisation.

IV.3. Conclusion

L'évolution du comportement magnétique du composé $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$ a été suivie par la spectrométrie Mössbauer et le magnétomètre à échantillons vibrant (VSM).

Pendant les trois premières heures de broyage, les spectres Mössbauer ont distingué deux environnements : (i) un environnement riche en fer ferromagnétique, et (ii) un environnement riche en silicium paramagnétique.

A partir de 10 h de broyage, les poudres présentent un comportement ferromagnétique caractérisé par un faible champ hyperfin par rapport à celui du fer pur dû à la dissolution des atomes diamagnétiques de Si et antiferromagnétiques de Cr dans le réseau de Fe.

A l'échelle macroscopique, une diminution de l'aimantation à saturation est observée au cours du broyage. Cette diminution montre la présence d'une distribution non homogène des atomes de Si et de Cr autour du Fe et par conséquent une distribution des interactions d'échange magnétiques. Le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont fortement liés à la microstructure.

Conclusion Générale

Conclusion & Perspective

Ce travail de recherche a porté sur l'étude morphologique, structurale, microstructurale et magnétique du mélange de poudres Fe-20Si-15Cr (at.%) nanostructurées élaborées par broyage mécanique, dans un broyeur planétaire (P7), à partir de poudres élémentaires de Fe, Si et Cr.

Plusieurs techniques d'investigation complémentaires ont été utilisées afin de mieux comprendre le mécanisme de formation de l'alliage Fe-20Si-15Cr (at.%) à l'état solide et à température ambiante. Les caractérisations morphologique, structurale, hyperfine et magnétique ont été faites par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld, spectrométrie Mössbauer et magnétomètre à échantillon vibrant.

L'étude par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence l'influence de la nature des poudres élémentaires (ductile, fragile) ainsi que la composition du mélange initial sur le développement de la morphologie des particules au cours du broyage. En effet, les particules de poudre tendent à s'agglomérer et se désagglomérer sous l'effet des phénomènes répétés de fracture et de soudage. De ce fait, un large domaine de taille et de forme se développe. L'analyse par EDX a montré que la contamination des poudres par les outils de broyage est négligeable voir nulle.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X ont montré que la réaction entre Fe/Si et Cr/Si commence dès la première heure de broyage. En effet, pour des temps allant jusqu'à 3 h, deux solutions solides nanostructurées Fe(Si) et Fe(Cr) sont formés. Au delà de 10 h de broyage, une seule solution solide nanocristalline Fe(Si,Cr) existe due à la diffusion du Cr dans le Fe(Si). La taille des grains est de l'ordre de 19 nm après 15 h de broyage. L'augmentation de l'énergie stockée avec le temps de broyage montre l'état hors équilibre des poudres obtenues.

Les caractérisations par spectrométrie Mössbauer et Magnétomètre à échantillon vibrant révèle le comportement ferromagnétique des poudres broyées. Une diminution de l'aimantation à saturation et du champ hyperfin moyen au cours du broyage est

observée. Cet effet est tributaire de la diffusion des atomes diamagnétiques de Si et antiferromagnétiques de Cr. La distribution hétérogène de ces atomes au voisinage de fer cause une distribution des interactions d'échange magnétiques d'où la réduction du moment magnétique de Fe.

En perspective, les traitements thermiques des poudres obtenues seront nécessaires pour étudier la stabilité thermique et estimer les paramètres de leur consolidation pour les rendre applicables. Ainsi, le complément de cette étude expérimentale par la modélisation *ab-initio* permet la compréhension des phénomènes subits à l'échelle macroscopique.

Bibliographie

Bibliographie

A

- Abdellaoui M., Djega-Mariadassou C. and Gaffet E., *J. Alloys Compds.* **259** (1997) 241.
- Abdellaoui M., Gaffet E., Barradi T., Faudot F., *IEEE Transactions on Magnetics*, **30** (1994) 4887.
- Akai H., Blügel S., Zeller R., Dederichs P.H., *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2407.
- Aboaf J.A., Kobliska R.J., and Klokhholm E., *IEEE Transaction on magnetics*, MAG-**14(5)** (1978).
- Azzaza S., Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba (2006), Algérie.
- Azzaza S., Thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar- Annaba (2009), Algérie.
- Azzaza S., Bououdina M., “Synthesis and Properties of Nanostructured Powders by Milling Process”. In: Handbook of Mechanical Nanostructuring, First Edition. Edited by Mahmood Aliofkhazraei, Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Volume 2 (2015) 471-492.
- Azzaza S., Alleg S., “ Synthesis and Applications of Nanophase Iron Powders” in: Advances in Materials Science Research. Volume 22 (2015 a), NOVA publisher.
- Azzaza S., Alleg S., Suñol, J-J., *J. Therm. Anal. Calor.* **119** (2015b) 1037.

B

- Blanco D.M., Gorria P., Blanco J.A., *J. Magn. Magn. Mater.* **300** (2006) 339.
- Benjamin J.S., *Powd. Metall. Prod., British patent*, (1972) 298.
- Bensebaa Z., Bouzabata B., Otmani A., Djekoun A., *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 2099.
- Bentayeb F.Z. Thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba (2005) Algérie.
- Bentayeb F.Z., Alleg S., Bouzabata B., Greneche J.M., *J. Magn. Magn. Mater.* **288** (2005) 282.
- Bouzabata B. Bensebaa Z., Djekoun A., Grenèche J. M., *Sci. Jet.* **1** (2012) 10.
- Bozorth R. ASM International, Magnetic properties of metals and alloys, Cleveland: (1959).
- Butt N. M., Bashir J., Willis B. T. M. and Heger G., *Acta Crystallogr.A*, **44** (1988) 396.

C

- Castex M. M. L., Lebrun J. L., Maeder G., Sprauel J. M., Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Ecole nationale supérieure d’arts et métiers, publication scientifiques et techniques, **22** (1982).
- Chang Y.A., *Trans. Metall. AIME*, **242** (1968)1509.
- Couderchon, *Alliages magnétiques doux. “Techniques de l'ingénieur“*, vol. **M350**,

(1998).
Courtney T. H. *Metall. Mat. Trans. A*, **21** (1990) 289.

D

Davis R. M., McDermott B. and Koch C. C., *Metal. Trans. A*, **19** (1998) 2867.
Djekoun A., Otmani A., Bouzabata B., Bechiri L., Randrianantoandro N. and Greneche J.M., *Catal. Today*, **113 (3-4)** (2006) 235.
Dubiel S. M. and Zukrowski J., *J. Magn. Magn. Mater.* **23** (1981) 214.
Dubrovinsky S., Dubrovinskaia N. A., Saxena S. K., Rekhi S. and Le Bihan T., *J. Alloy. Compd.*, **297**(2000) 156.

F

Fecht H. J., Taylor G.I., *Proc. Roy. Soc.* **145** (1934) 362
Fetch H.J., Hellstern E., Fu Z. and Johnson W.L., *Metall. Trans.*, **21A** (1990) 2333.
Fultz B. “Mössbauer Spectrometry”, in: Characterization of Materials, Elton Kaufmann, Editor. John Willey, New York, (2011).

G

Gleiter H., *Progress Mater. Scie.* **33 (4)** (1989) 223.
Gleiter H., *Nanostruct. Mater.* **6** (1995) 3.
Gleiter, H. Structure and properties of nanometer-sized materials, *Phase Transition*, **24-26** (1990)15.
Gleiter H. *Acta Mater.*, **41** (2000) 1.
Goldschmidt H. J. and Brand J.A., *J. Less-Common Met.*, **3** (1961) 34.
Gong Y.X., Zhen L., Jiang J.T., Xu C.Y., Shao W.Z., *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 064302.
Grafoute M., *Thèse de Doctorat*, Université du Maine (2004), France.
Grenèche J.M., *J. Non-Cryst. Solids*, **287** (2002) 37.
Grossbeck M.L., Maziasz P.J., Rowcliffe A.F., *J.Nucl. Mater*, **191-194** (1992) 808.

H

Hadef F., Otmani A., Djekoun A., Grenèche J.M., *Super.Microstr.*, **51** (2012) 952.
Hadef F., Otmani A., Djekoun A., Greneche J.M., *J. Magn. Magn. Mater.* **326** (2013) 261.
Hadef F., Otmani A., “Mechanical Alloying/Milling”. In: Handbook of Mechanical Nanostructuring, First Edition. Edited by Mahmood Aliofkhaeaei, Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA (2015) 263.
Hall E. O., The deformation and ageing of mild steel: II characteristics of the Lüders deformation, *Proc. phys. Soc. London Sect. B* **64** (1951) 747.
Herpin A., “*Théorie du magnétisme*” puf. (1968).

Herzer G., IEEE Trans. Magn. **26** (1990) 13977.
Hubert A., R. Schäfer, "Magnetic domains : the analysis of magnetic microstructures",
Berlin: Springer, (1998).

J

Janot C. L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie
physique (Masson Paris) (1972) 96.
Japa E. and Krop K., *Phys. Stat. Sol. (b)* **96** (1979), K65.

K

Kalita M., Perumal A., Srinivasan A., *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 2780.
Khatirkar R.K., Murty B.S., *Mater. Chem. Phy.*, **123** (2010) 247.
Kieffer R., Benesovsky F., Schroth H., *Z. Metallkd.*, **44** (1953) 437. in German.
Kim M. S., Eui Hong Min, Jae Gui Koh, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 581.
Krivoglaz M., "Theory of X-Ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals,"
Plenum Press, New York, (1969).
Kröner, E., *Zeitschn'ff für Physik*, **151**, (1958)504.
Kobayashi K. F., Tachibana N. and Shingu P. H., *J. Mater. Sci.* **25** (1994) 3149.
Koch, C.C. *Nanostruct. Mater.*, 9 (1-8) (1997) 13.
Kocherzhinsky Y.A., *Therm. Anal., Proc. 3rd ICTA DAVOS*, **1**(1971) 549.
Koyano T., Takizawa T., Fukunaga T., Mizutani U., *J. Appl. Phys.* **73** (1993)429.

L

Lemoine C., thèse de Doctorat, Université de Rouen (2000) France.
Liu C., Yuan Y., Jiang J-t. Gong Y-X., Zhen L. *J. Magn. Magn.Mater.* **395** (2015)152–
158.
Loudjani N., Bensebaa N., S. Azzaza, Suñol J.J. and Grenèche J.M., *Matériaux &
Techniques* **99** (2011) 707.
Louidi S. Thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
Lu K and Zhao YH. *Nanostruct. Mater.* **12** (1999)559.
Lutterotti L., MAUD, CPD, Newsletter (IUCR) **24** (2000).

M

Malow T.R. and Koch C.C. *Metall. Inc.* **45** (1997) 2177.
Matsukawa A., Wakayama K., Hirai Y., U.S. patent, No. US 2007/0221297 A1.
Miyazaki M., Ichikawa M., Komatsu T., and Matusita K., *J. Appl. Phys.* **71(5)** (1992)
2368.
Murugesan M. and Kuwano H. *IEEE Transactions on magnetics.* **35** (1999) 3499.
Murty B.S., Venugopal T., "Nanostructured Materials by High-Energy Ball Milling",
Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Edited by H. S. Nalwa
(2009) 1–41.

N

Nozières, “Ferromagnétisme,” *Techniques de l'ingénieur*, vol. E 1 **730** (1989).

O

Ostling M., Zaring C., “Mechanical properties of TM silicide” ed. by K.Maex and M.V.Russum, Belgique (1995).

P

Pandey B., Kalita M.P.C., Perumal A., *Hyperfine Interact.* **184** (1–3) (2008) 561.

Perez R.J., Huang B.L., Crawford P.J., Sharif A.A., Lavernia E.J., *Nanostruct. Mater.* **7** (1996) 47.

Petch N. J., *The cleavage strength of polycrystals*, *J. Iron Steel Int.* **174** (1953) 25.

Piamba J.F., Rodríguez R.R., and Perez Alcazar G.A., *Revista Mexicana de Física S*, **58** (2012) 88.

Pierre-Jean : Acier inoxydable, Critère de choix et structure, *Technique de l'ingénieur*, traité matériaux métalliques, Vol, MB4, dossier M4540, Paris 2000

Pochet P., thèse de Doctorat, Université de Lille, (1997) France

Poupeau P., “Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires,” *Techniques de l'ingénieur*, Paris, vol. M **70** (2000) 1.

Pugaczowa-Michalska M., Go A., Dobrzyński L., Lipiński S., *J. Magn. Magn. Mater.* **256** (2003) 46.

Q

Qian H., Wang S. C., Zhao Y. H. and Lu K., *Acta Materialia*, **50** (2002) 3425.

R

Raghavan V., *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 1*, ASM International (1987) 34.

Ram S., Fecht H. J., *Mat. Trans, JIM.* **41**(7) (2000) 754.

Révész, A.; Ungár, T.; Borbély, A.; Lendvai, J. *J. Nanostr. Mater.* **7** (1996) 779.

Ricaud M., INRS, Département Expertise et Conseil Technique, Pole Risques Chimiques, 31^e Congrès National de Médecine et Santé au Travail (2010).

Rico M.M., Greneche J.M., Pérez G.A. and Alcázar J., *Alloys. Compds.* **398** (2005) 26.

Rietveld H. M., *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.

S

Sands M.L., Feynman R.P., *Cours de physique de Feynman*, London: Addison-Wesley, (1970).

Sands M.L., Feynman R.P., *Cours de physique de Feynman2*, London: Addison-Wesley, (1975).

Sapsford, K.E., Tyner, K.M., Dair, B.J., Deschamps, J.R.; Medintz, I.L. *Anal. Chem.* **83** (2011) 4453.

- Schmidt G., In: K.J. Klabunde (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (2001) 23.
- Sen R., Chattopadhyay S.K., Chatterjee S.K. *Metall. Mater. Trans. A*, **29** (1998)2639.
- Shen T.D., Schwarz R.B., Thompson J.D., *Phys. Rev. B* **72** (2005) 014431.
- Shimada Y. and Kojima H., J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 4156.
- Shyni P.C., Alagarsamy P., *Physica B*, **448** (2014) 60.
- Siegel R.W., *Nanostruct. Mater.* **3** (1993) 1.
- Siegel R.W., Hu E., Cox D.M., Goronkin H., Jelinski L., Koch C.C., Roco M.C., Shaw D.T., WTEC Panel Report on Nanostructure Science and Technology, edited by International Technology Research Institute (1999):
<http://www.wtec.org/loyola/nano/>
- Slawska-Waniewska, A.; Grafoute, M.; Greneche, JM. Magnetic coupling and spin structure in nanocrystalline iron powders. *J. Physics: Condensed matter.* **18** (2006) 2235.
- Smallman R. E. and Westmacott K. H., *Phil. Mag.* **2** (1957) 669.
- Stearns M.B., *Phys. Rev.* **129** (1963)1136.
- Stibitz, G.R., *Phys. Rev.*, **49** (1937) 862.
- Suryanarayana C., *Mater. Scien. Engi. A* **304-306** (2001) 151.
- Suryanarayana C., *Mechanical alloying and milling*, Editor Marcel Dekker, USA, 2004

T

- Tang K. and Tangstad M., *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*, **25** (2012) 249.
- Tian H.H. and Atzmon M. *Acta. Mater.* **47 (4)** (1999) 1255.
- Tie L., Yu-zhi L. and Yu-heng Z. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9** (1997) 1381.
- Tonec A. M., Tonejc A., Bagovic D. and Kosanovic C., *J. Mater. Sci. Lett.* **13** (1994) 519.
- Trumbore F.A., *Bell Sys Technol J*, **39** (1960) 205.
- Turtelli R.S., Penton-Madrigal A., Barbatti C.F., Grössinger R., *J. Magn. Magn. Mater.* **294** (2005) e151.
- Turtelli R.S., Krenicky T., Penton-Madrigal A., Grössinger R., *J. Magn. Magn. Mater.* **304** (2006) e687.

U

- Usuba H., Yamamoto K., Kimura Y., Mishina Y., *Intermetallics* **14** (2006) 505.

V

- Varret F. and Teillet J., *Unpublished Mosfit Program, Université du Maine, France* (1986).
- Vives S., Gaffet E., Meunier C., *Mater. Sci. Eng. A*, **366** (2004) 229.

W

Williamson G. K. and Smallman R. E., *Phil. Mag.* **1** (1956) 34.
Wurker W., Roy K., and Hesse J., *Mater. Res. Bull.*, **9** (1974) 971.

X

Xia S.K., Saitovitch B., Rizzo Assunção F.C., *J. Alloy. Coumpd.* **196** (1993)177.

Y

Yamamoto K., Kimura Y., Mishima Y., *Scr. Mater.* **50** (2004) 977.
Yermakov A. Y., Yurchikov Y. Y., Barinow V. A., *Phys. Met. Metallogr.* **52** (1981) 50.
Yoo C.S., Soderlind P., Moriatry J.A. and Campbell A.J., *Phys. Lett. A*, **214** (1996) 65.

Z

Zhao Z.H., Sheng H.W., Lu K., *Acta Materialia.*, **49** (2001)365.
Zeng Q., Baker I., McCreary V., Yan Z.C., *J. Magn. Magn. Mater.* **318** (2007) 28.
Zerniz N., Azzaza S., Chater R., Abbas H., Bououdina M., Bouchelaghem W., *Mater. Charact.* **100** (2015) 21.
Zuo B., Saraswati N., Sritharan T., Hng H. H. *Mater. Sci. Eng. :A*, **371** (2004) 210.

Annexe A

Annexe A

A.1. Système Fe-Si

Le diagramme de phases de l'alliage Fe-Si côté riche en Fe est présenté sur la Figure A.1. La température de transition magnétique varie de 530°C à 769°C.

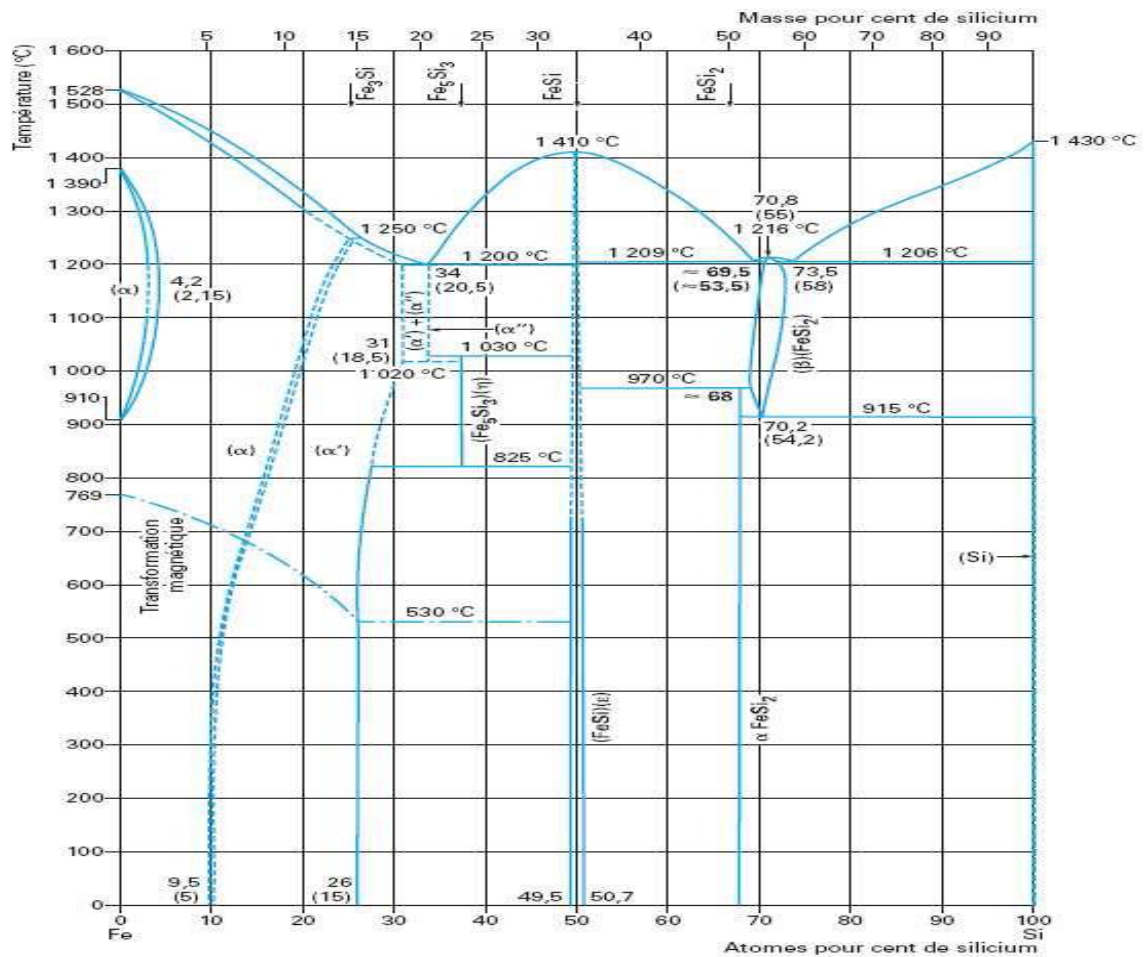


Figure A.1 : Diagramme de phase de l'alliage FeSi d'après [Poupeau 2000].

Pour une Teneur en Si entre 10,5 et 26 at.%, Une transition ordre-ordre de la phase α'' du fer vers la phase α' de structure DO₃ du composé Fe₃Si s'effectue dans ce domaine jusqu'à atteindre un composé stœchiométrique Fe₃Si pour 25 at.% de Si. La structure DO₃ résulte donc d'une mise en ordre des seconds voisins.

Dans des poudres FeSi synthétisées par mécanosynthèse, un mélange de la 37,5 at.% [Abdellaoui *et al.* 1994]. La phase α' n'est observée qu'après recuit pour des teneurs en Si de l'ordre de 33 at.%.

A.2. Système Fe-Cr

Selon le diagramme d'équilibre Fe-Cr, on peut délimiter deux régions de teneur en Cr :

- % Cr < 13 : ces alliages ont la possibilité d'être austénitisés totalement ou partiellement.
- % Cr > 13 : ces alliages sont toujours ferritiques.

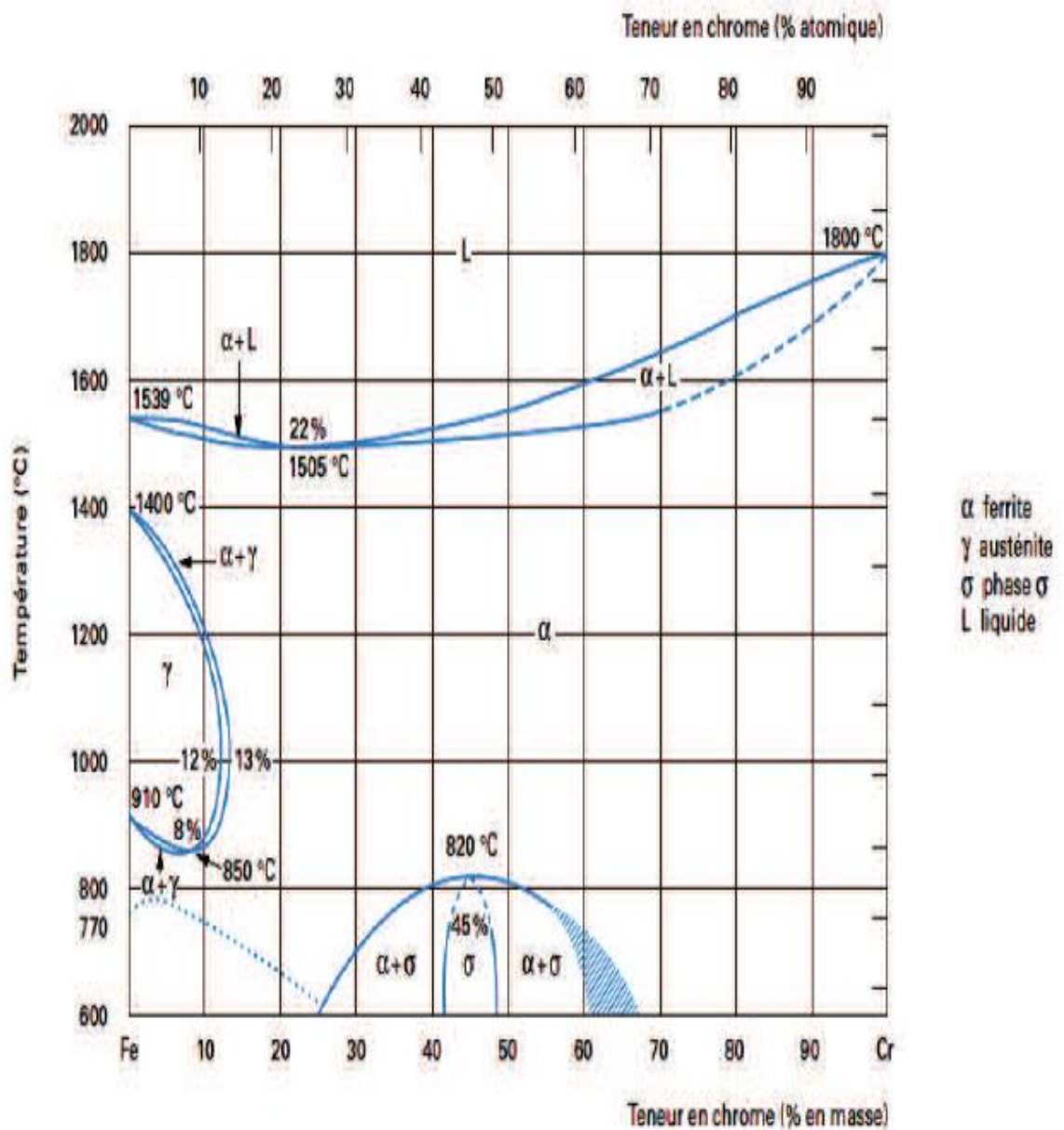


Figure A.2 : Diagramme d'équilibre Fe-Cr d'après Bain et Aborn [Pierre-Jean 2000].

A. 3- Système Cr-Si

Le système Cr-Si est très intéressant du point de vue technologique parce que les phases intermédiaires qu'ils forment possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques. Le diagramme de phase d'équilibre du système Cr-Si est représenté sur la [Figure A.3](#). Les phases stables dans le système sont : CrSi de structure cubique, CrSi₂ de structure hexagonale, Cr₅Si₃ de structure orthorhombic et la phase Cr₃Si de structure cubique [Ostling et al. 1995].

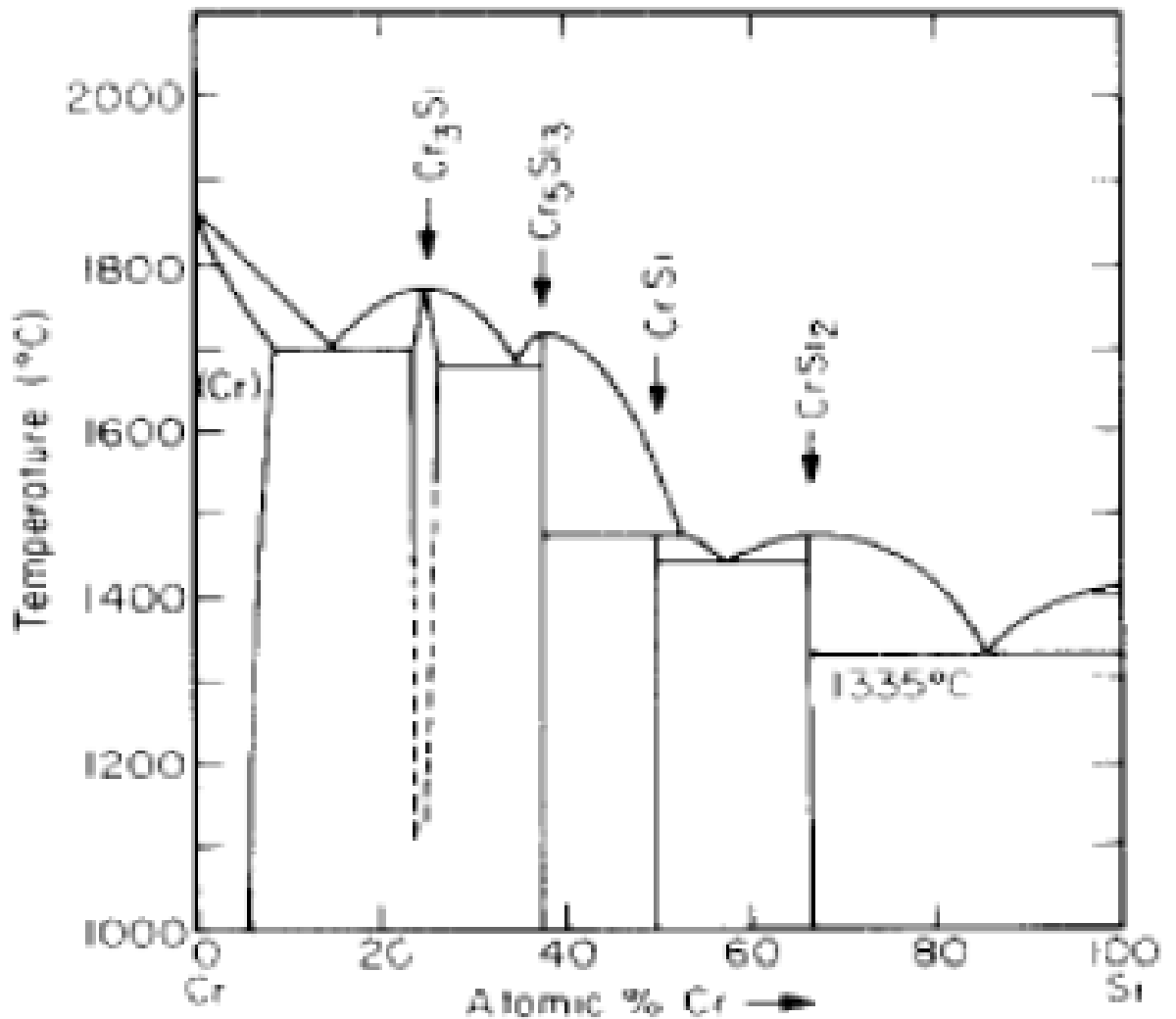


Figure A.3 : Diagramme de phase Cr-Si [Ostling et al. 1995]

Annexe B

Annexe B

B.1. Origine du magnétisme dans la matière

Le magnétisme macroscopique de la matière est intimement lié aux moments magnétiques des atomes la constituant. De même, le magnétisme atomique est lié à celui de ses constituants (électrons, neutrons, protons). En pratique, les moments magnétiques électroniques sont les principaux contributeurs au magnétisme atomique [Sands et *al.* 1970]. Le moment magnétique électronique englobe deux moments d'origines différentes: le moment magnétique orbital dû au mouvement de la charge électrique portée par l'électron au cours de sa révolution autour du noyau, et le moment magnétique de spin qui est d'origine quantique [Sands et *al.* 1970,1975].

Dans le cas d'un atome à plusieurs électrons, c'est la somme des moments magnétiques électroniques qui détermine le moment magnétique atomique (qui peut être nul si les moments électroniques s'annulent). C'est donc l'interaction entre ces moments magnétiques atomiques qui détermine le magnétisme de la matière.

B.2. Types de matériaux magnétiques

Les différents types de magnétisme dans la matière sont identifiés à ce jour :

- Le ferromagnétisme
- Le diamagnétisme
- Le paramagnétisme
- L'antiferromagnétisme
- Le ferrimagnétisme
- L'anti-ferrimagnétisme
- Le super-paramagnétisme

B.2.1. Le ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, chaque moment magnétique atomique tend à s'aligner avec le moment magnétique atomique voisin. Il résulte de cette interaction de proche en proche un ordre à longue distance (Figure B.1). Le phénomène qui régit l'interaction entre moments magnétiques voisins est appelé interaction d'échange d'Heisenberg [Herpin 1968].

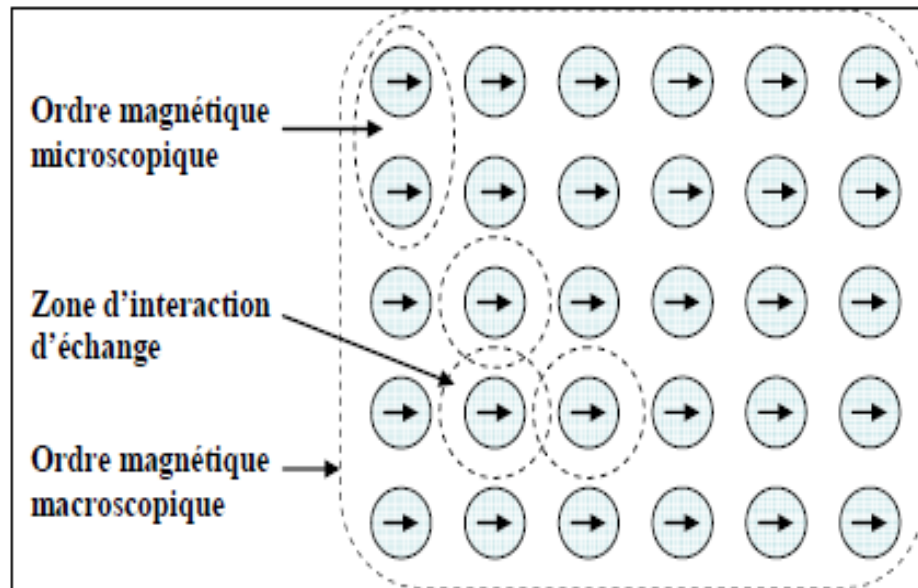


Figure B.1 : Effet de l'interaction d'échange à courte portée sur l'ordre magnétique macroscopique dans les matériaux ferromagnétiques.

L'interaction d'échange agit à courte portée et concerne deux séries de matériaux :

- (i) Les métaux de transition dont la couche 3d est partiellement remplie:
 - Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu
- (ii) Les terres rares dont la couche 4f est partiellement remplie :
 - La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, dites terres rares légères sont antiferromagnétiques
 - Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, dites terres rares lourdes sont ferromagnétiques.

Bien que l'on décompte dans cette liste une dizaine de matériaux ferromagnétiques, seuls trois d'entre eux (Fe, Ni, Co) conservent leurs propriétés ferromagnétiques à température ambiante lorsqu'ils sont purs. Cependant, il est possible d'élaborer un grand nombre d'alliages ferromagnétiques à partir de ces matériaux.

B.2.1.1. Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique dans un matériau peut avoir plusieurs origines. Les anisotropies de forme, magnéto-cristalline et magnétostrictive, en sont les principales.

a) Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme traduit l'influence de la forme d'un matériau ferromagnétique sur la direction de son aimantation. Par analogie avec les dipôles électriques et le champ électrique dépolarisant, on définit, en magnétisme, le champ démagnétisant H_d comme un champ magnétique s'opposant à l'aimantation du matériau. Celui-ci s'exprime sous forme d'un tenseur à trois dimensions. Le champ démagnétisant joue un rôle important dans l'aimantation des matériaux ferromagnétiques, particulièrement des couches minces. Ainsi, la forme géométrique des matériaux ferromagnétiques doit être prise en compte lors de leur fabrication afin d'obtenir une aimantation orientée d'une manière particulière.

b) Anisotropie magnéto-cristalline

L'anisotropie magnéto-cristalline exprime le rapport existant entre le réseau cristallin et l'aimantation dans un solide ferromagnétique [Sands et *al.* 1970,1975]. Dans un monocristal les moments magnétiques des atomes s'orientent préférentiellement selon un axe dit, de facile aimantation. Cette configuration minimise l'énergie d'interaction entre les moments magnétiques et le réseau cristallin d'ions positifs. L'axe selon lequel cette énergie d'interaction est la plus élevée correspond à l'axe de difficile aimantation.

La grandeur qui quantifie cette anisotropie est le champ d'anisotropie magnétocristalline H_A . C'est le champ nécessaire pour faire basculer l'aimantation dans le cristal de la direction de facile aimantation à la direction de difficile aimantation. Cette anisotropie peut être importante pour certains matériaux ferromagnétiques tels que le fer. Comme le montre la **Figure B.2**, le champ extérieur nécessaire pour atteindre la saturation est différent selon que le champ soit parallèle à l'axe de facile aimantation ou perpendiculaire à celui-ci.

On exprime l'énergie nécessaire pour amener, à partir d'un état désaimanté, l'ensemble des moments magnétiques dans la direction du champ par :

$$W_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots)$$

Où K_1 , K_2 sont des constantes d'anisotropie de premier et second ordre (on se limite dans la plus part des cas au premier ordre) ; α_1 , α_2 , α_3 : cosinus directeurs de l'aimantation par rapport à l'axe du cristal.

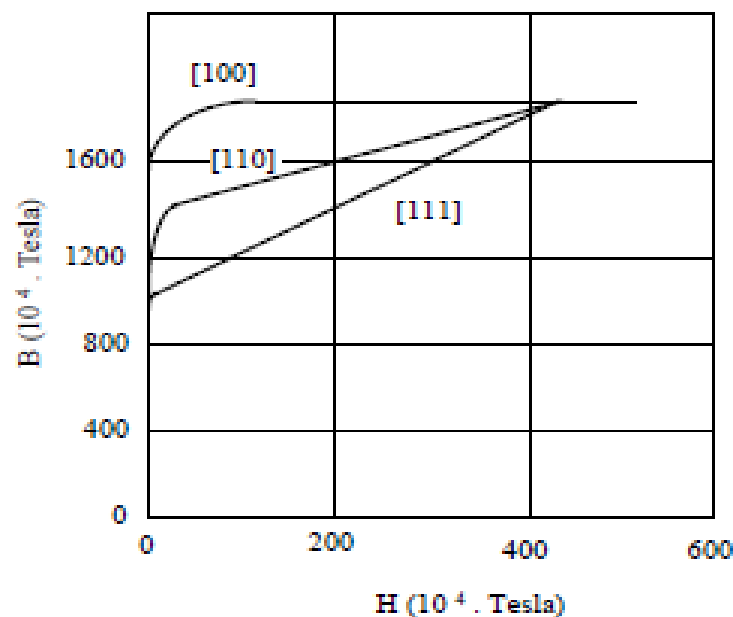


Figure B.2 : Anisotropie magnétique d'un monocristal de Fer d'après [Sands et al. 1970].

c) Anisotropie magnétostrictive

Lorsqu'un matériau ferromagnétique est aimanté, une déformation linéaire peut survenir. Elle s'effectue à volume constant. C'est la magnétostriction linéaire. Ce phénomène est lié à l'interaction entre le réseau cristallin et les orbitales électroniques dont les orientations sont modifiées par le champ extérieur. Si la magnétostriction peut être importante dans les matériaux ferromagnétiques de structure uni-axiale tels que les terres rares, elle reste généralement faible comparativement à l'anisotropie magnétocristalline dans les matériaux qui ont une structure cubique.

B.2.1.2. Domaines magnétiques et parois de Bloch

Un domaine magnétique (appelé également domaine de Weiss) est un espace dans lequel tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction (Figure B.3). Deux domaines voisins sont séparés par une paroi appelée paroi de Bloch. Celle-ci assure une transition graduelle de l'aimantation d'un domaine à l'autre [Sands et al. 1970, Hubert et al. 1998] (Figure B.4a).

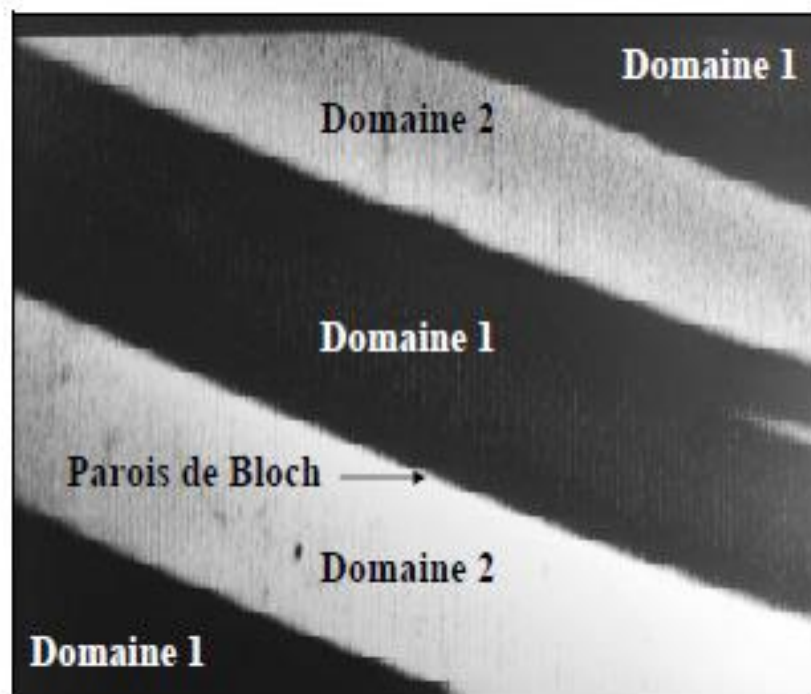


Figure B.3: Image obtenue par microscopie à effet Kerr de domaines magnétiques dans un alliage Fe-Si.

Un matériau ferromagnétique possède un moment magnétique macroscopique. Dans le cas idéal d'un monocristal, tous les moments magnétiques ont la possibilité de s'orienter dans la même direction et de former un domaine unique. Cependant, cette configuration est coûteuse en énergie et une subdivision en plusieurs domaines magnétiques lui est préférable énergétiquement (Figure B.4b).

La limite à cette subdivision vient de l'énergie mise en jeu pour la création des parois de Bloch. En effet, les moments magnétiques n'étant, dans une paroi de Bloch, ni parallèles entre eux ni parallèles à l'axe de facile aimantation, le maintien de cette zone implique une dépense d'énergie d'échange [Sands et al. 1970,].

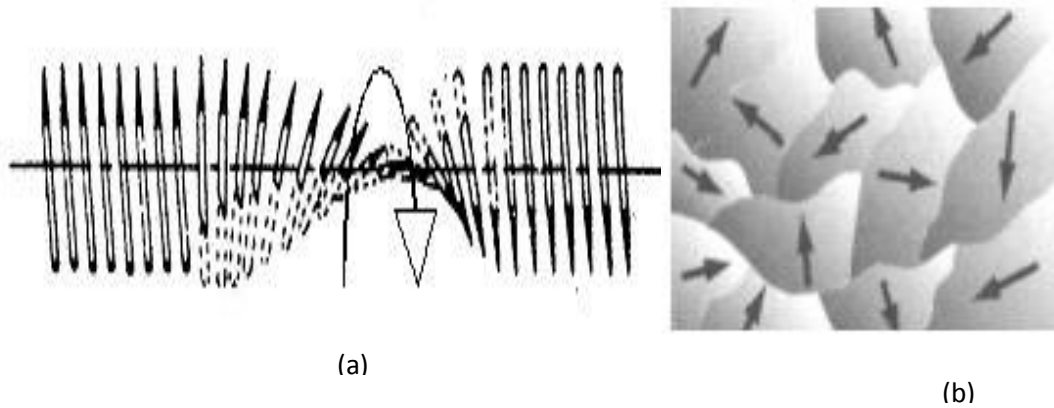


Figure B.4: (b) Domaines de Weiss et (a) parois de Bloch.

Si les dimensions d'un matériau ferromagnétique sont de l'ordre de sa paroi de Bloch, l'existence de celle-ci n'est énergétiquement plus favorable, et le matériau restera saturé même sous champ extérieur nul. Il devient monodomaine [Nozières 1989, Couderchon 1998].

B.2.2. Matériaux diamagnétiques

Le moment magnétique atomique dans un matériau diamagnétique est nul. L'application d'un champ magnétique extérieur à un matériau diamagnétique modifie le mouvement des électrons de ce dernier sur les orbitales électroniques. Il en résulte l'apparition d'une faible aimantation opposée au champ extérieur (Figure B.5). Le diamagnétisme est un phénomène de très faible intensité qui existe dans tous les matériaux, et qui cesse sitôt que l'on n'applique plus de champ extérieur.

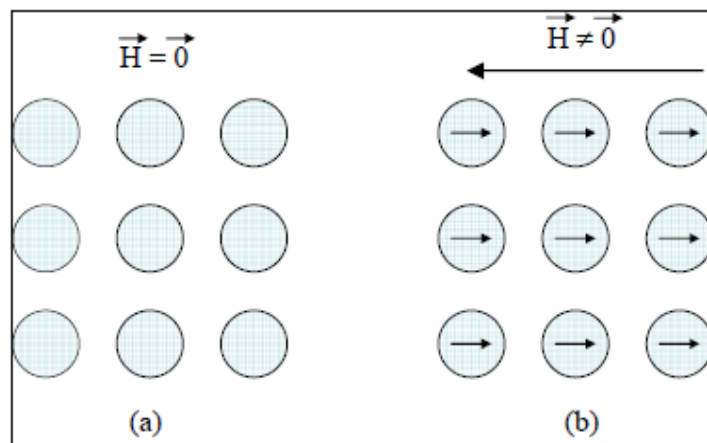


Figure B.5 : Schéma explicatif du diamagnétisme à l'échelle macroscopique.

B.2.3. Matériaux paramagnétiques

Certains matériaux ne possèdent pas de moment magnétique total, bien que chaque atome possède un moment magnétique individuel. Les moments magnétiques des atomes s'additionnent de manière à ce que la résultante soit nulle (Figure B.6a). Si l'on applique à un tel matériau un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques des atomes s'alignent dans la direction du champ extérieur (Figure B.6b). Dans les matériaux paramagnétiques, les moments magnétiques élémentaires s'orientent indépendamment les uns des autres.

Le paramagnétisme, comme le diamagnétisme, est un phénomène dépendant de l'action d'un champ extérieur, qui cesse avec l'annulation de celui-ci.

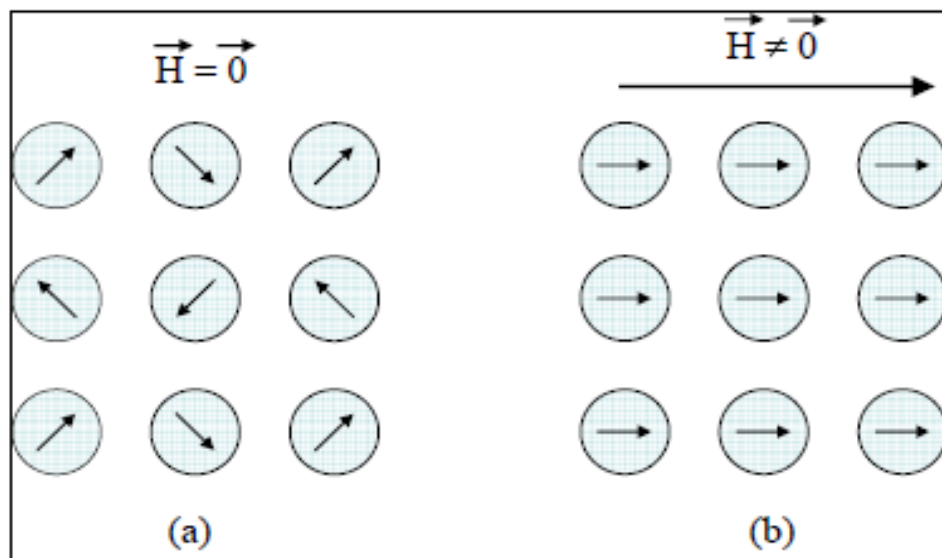


Figure B.6 : Schéma explicatif du paramagnétisme.

B.2.4. Matériaux Antiferromagnétiques

Les matériaux antiferromagnétiques possèdent deux sous-réseaux dont les orientations magnétiques sont antagonistes. La compensation de ces moments induit un moment magnétique macroscopique nul (Figure B.7). Les matériaux antiferromagnétiques, du fait de l'absence d'une aimantation spontanée, présentent peu d'intérêt dans la plupart des applications.

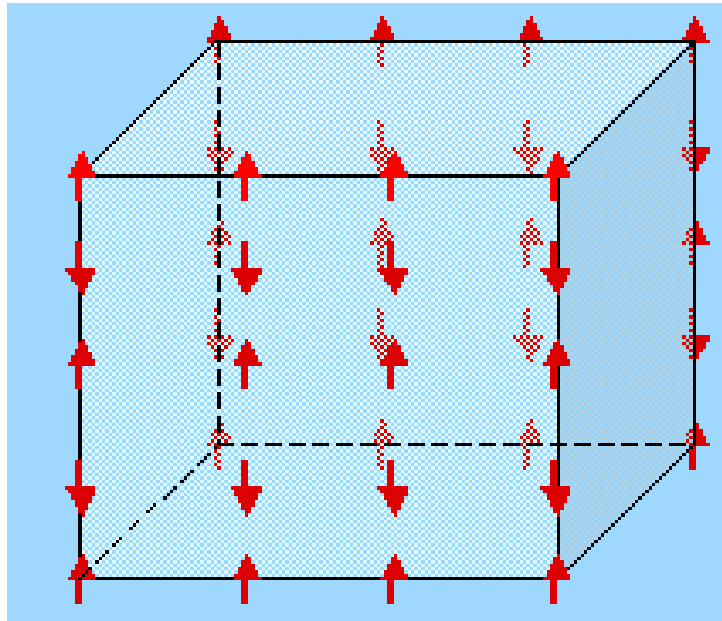


Figure B.7 : *Schéma explicatif de l'antiferromagnétisme.*

B.2.5. Matériaux Ferrimagnétiques

Contrairement aux matériaux antiferromagnétiques, la compensation des moments magnétiques dans les matériaux ferrimagnétiques n'est pas complète. Il subsiste donc une aimantation spontanée. Elle est, cependant, plus faible que celle observée dans le cas des matériaux ferromagnétiques.

Les matériaux ferrimagnétiques possèdent en général une température de Curie plus basse que celle des matériaux ferromagnétiques, mais suffisante dans de nombreuses applications.