République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE

ENSMM–Annaba–

Département Science et Génie des Matériaux

Mémoire de fin d'études

INGENIEUR

THEME

ELABORATION ET CARACTERISATION de POUDRES NANOSTRUCTUREES - CAS des ALLIAGES ($Fe_{65}Co_{35}$) et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$

Présenté par : **BENALIA SARA**

Encadrée par : M.ZERGOUG DR CRTI Cheraga-Alger

D.E MEKKI Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba

Soutenu le 04 juin 2016 ,devant le jury suivant :

M.RETIMA	Professeur	ENSMMA	Président
T.TAHRAOUI	MC	ENSMMA	Rapporteur

Juin 2016

DEDICACES

Au nom de Dieu le clémenet et le Miséricordieux et en termes d'amour et de
fidélité, je dédie ce présent mémoire :
Aux deux êtres les plus précieux au monde
Ma MERE et mon PERE
QUE DIEU LES PROTEGE
A ceux qui m'ont entouré et soutenu
Mes SOEURS et mes AMIS
Pour leur affection, leur soutien et leur compréhension qu'ils m'ont prodigués
Durant toutes ces années de dur labeur
Et à tous ceux que j'aime

REMERCIEMENTS

La présente étude a été effectuée sous la direction conjointe de Monsieur le Docteur Mourad Zergoug, directeur de la division ‘’ procédés électriques et magnétiques ‘’ du CRTI de Cheraga-Alger et de Monsieur le Professeur Djamel Eddine Mekki, du département physique de l’université Badji Mokktar –Annaba-

Je voudrais les remercier vivement. Leurs compétence, disponibilité et confiance placée en moi, m’ont été très précieuses.

La réalisation de ce travail n’a été possible que grâce à la contribution de plusieurs laboratoires à savoir ,la direction ‘’procédés électriques et magnétiques ‘’ du CRTI de Cheraga-Alger , le laboratoire des Science et Génie des Matériaux de l’USTHB de Bab Ezzouar ,le laboratoire de Mécanique, Matériaux et Energétique (L2ME) de l’université de Bejaïa, le laboratoire de chimie des matériaux inorganiques de l’université Badji Mokhtar-Annaba, l’école nationale supérieure des Mines et Métallurgie de Annaba (ENSMM) et le département de l’URASM du complexe sidérurgique d’Annaba . Je sais ce que je leur dois , je leur serai éternellement reconnaissante.

Mes remerciements s’adressent également aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger cette contribution , Monsieur le Professeur M. Retima, président de ce jury et directeur adjoint de mon école et Monsieur le Docteur T. Tahraoui , mon enseignant durant mon cursus à l’école des mines et métallurgie.

Que tous ceux qui ont participé et aidé ,de prés et de loin, à l’évolution harmonieuse et cohérente de cette étude jusqu’à sa finalisation, soient remerciés.

Je pense en particulier à Madame F. Mekki , Monsieur T. Bouarroudj , à tous les attachés de recherche de la division « procédés électriques et magnétiques » , plus particulièrement Z.Boutaghou , A.Mounir et Y. Abderrahmane , ainsi que tous les ingénieurs du laboratoire , F.Smail et Y. Bendjou , qui ont bien voulu me faire part de leur expérience pratique et de leurs innombrables conseils , ainsi que pour leur soutien .

Je souhaite aussi remercier le directeur de la division « corrosion , protection et durablité des matériaux » du CRTI de Cheraga-Alger , Monsieur le Docteur A.Haddad , pour son aide précieuse , le chef d’équipe de la division « des procédés électriques et magnétiques » du CTRI de Cheraga-Alger , Monsieur le Docteur S . Mebrek . ainsi que Monsieur le Professeur F.Shanoun de l’université de M’sila , Directeur de laboratoire.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur M. Azzaz , Directeur du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) de l’USTHB, de m’avoir accueillie et de m’avoir permis de caractériser mes échantillons par diffraction des rayons X.

Enfin, il me serait impossible de ne pas saluer très cordialement tous les cadres et leurs collaborateurs que j’ai pu rencontrer lors de mon stage , j’ai été très sensible à leur marque de sympathie et leur aide.

Liste des figures

Figure I.1 Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité. 09

Figure. I.2 Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques, selon l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie 10

Figure I-3 : Fraction atomique en fonction de la taille de grain (nm). 12

Figure I.4 Effet de la taille sur les pics d'adsorption. 14

Figure I.5 Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétique. 17

Figure. I. 6. Cycles d'hystérésis. 18

Figure I.7 Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique. 19

Figure I.8 Modes de retournement de l'aimantation. 19

Figure I.9 Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour les alliages magnétiques doux 21

FigureI.10 Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de 23

Figure.I.11 : Schéma de principe du broyage à haute énergie. 25

Figure.I.12 : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des domaines diffractants (déterminée par DRX), assimilée à la taille moyenne des grains de poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium purs. 25

Figure I.13 : Diagramme de phases du système Fe-Co à l'équilibre thermodynamique. 31

Figure I.14 Diagramme d'équilibre des alliages FeCr. 32

Figure. I.15: Variation, en fonction de la concentration de Co, du moment ferromagnétique de la solution solide $Fe_{1-x}Co_x$, dans les cas où elle est ordonnée et désordonné. 33

Figure I.16 : Evolution Ms et paramètre de maille en fonction de x (wt%) dans les alliages de $Fe_{100-X}Co_x$. 34

Figure. I.17 Evolution de Ms des alliages Fe_xCo_{1-x} (x = 1, 0.9, 0.65, 0.5 et 0.25), obtenus par Mécanosynthèse en fonction de la teneur en Co pour différent temps de broyage. 35

Figure I.18 Diagramme magnétique des alliages Fe-Cr. 35

Figure 1.19 Courbe de Slater-Pauling. 36

Figure II.1 : boite à gants. 44

Figure II.2: image d'un broyeur planétaire (Fritish Pulverisette 7), **P7.** 46

Figure II.3: Schéma expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire. 47

Figure. II. 4. Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon. 48

Figure II.5 Poire de diffusion. 49

Figure. II. 6. Vue générale et schéma de principe d'un microscope électronique à balayage de type

ZEISS EVO MA25, équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) 51

Figure II.7. Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire dhkl. 52

Figure. II.8 : Illustration d'un pic de DRX. 54

Figure II.9. Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENSE de modèle EV9. 55

Figure II.10. Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM. 56

Figure II.11 Système de contrôle non destructif par courants de Foucault. 57

Figure II.12 : Principe des courants de Foucault. 58

Figure II.13 Répartition des courants de Foucault. 59

Figure II.14 Variations de l'impédance Z en fonction du pourcentage de cobalt. 60

Figure II.15 Parties résistive et inductive de l'impédance Z. 61

Figure II.16 Influence des différents paramètres sur le tracé du diagramme d'impédance normalisé. 62

Figure III.1 Diffractogramme de la poudre de $Fe_{65}Co_{35}$ en fonction du temps de broyage 66

Figure III.2 Diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ en fonction du temps de broyage 67

Figure III.3 Evolution de la taille moyenne des cristallites dans $Fe_{65}Co_{35}$, en fonction de la durée du broyage. 69

Figure III.4 Evolution de la taille moyenne des cristallites dans $(Fe_{65}\ Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction de la durée du broyage. 69

Figure III.5 Variation de l'écart entre les tailles de cristallites $(Fe_{65}Co_{35})$, en fonction de la durée du broyage. 70

Figure III.6 Variation de l'écart entre les tailles de cristallites $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction de la durée du broyage. 70

Figure III.7 Evolution des micros déformations dans $Fe_{65}Co_{35}$, en fonction de la durée du broyage. 71

Figure III.8 Evolution des micro déformations dans $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction de la durée du broyage. 72

Figure III.9 Variations de l'écart entre les microdéformations obtenues dans $(Fe_{65}Co_{35})$ en fonction de la durée de broyage , par les méthodes de Williamson-Hall et Scherrer . 73

Figure III.10 Variations de l'écart entre les microdéformations obtenues dans $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ en fonction de la durée de broyage , par les méthodes de Williamson-Hall et Scherrer 73

Figure III.11 Evolution du paramètre de maille $Fe_{65}Co_{35}$ en fonction de la durée du broyage. 74

Figure III.12 Evolution du paramètre de maille $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ en fonction de la durée du broyage. 74

Figure III.13 Mécanisme de réduction de la taille des grains. 76

Figure III. 14 Cycles d'hystérésis des poudres $Fe_{65}Co_{35}$. 77

Figure III.15 Cycles d'hystérésis des poudres $(Fe_{65}Co_{35})Cr_{10}$. 77

Figure III.16 Variations de Hc , pour $Fe_{65}Co_{35}$ et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction du temps de broyage. 78

Figure III.17 Variations de l'aimantation à saturation, Bs , pour $(Fe_{65}Co_{35})$ et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$,en fonction de la durée du broyage . 80

Figure III.18 Variations de l'induction rémanente, Br , pour $(Fe_{65}Co_{35})$et

$(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction de la durée du broyage. 81

Figure III.19 Variations de l'impédance Z pour $Fe_{65}Co_{35}$, en fonction de la durée de broyage, pour deux fréquences : a) 500Hz et b)1 KHz . 82

Figure III.20 Variations de l'impédance Z pour $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ en fonction de la durée du broyage, à deux fréquences : a) 500Hz et b)1KHz . 83

Figure III.21 Graphes représentatifs de la partie imaginaire de Z en fonction de sa partie réelle. FeCo : a) 0 h ; b) 24 h - FeCoCr : c) 0 h ; d) 24 h. 84

Liste des tableaux

Tableau I-1 Surface spécifique (exprimée en m^2 par g de matière et nombre de particules par g de matière en fonction du diamètre des particules et pour deux densités (2 et 10 g / cm3). 11

Tableau I-2 Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule. 11

Tableau I.3 Modification de la conductivité électrique de l'Al_2O_3 suite à des ajouts de nanotubes de carbone. 13

Tableau I.4 Propriétés physiques de Fe, Co et Cr 30

Tableau II.2 Paramètres de broyage des alliages $Fe_{65}Co_{35}$ et $(FeCo)_{1-x}Cr_x$ 40

Résumé

Le présent travail s'inscrit dans le thème générique de recherche de nouveaux matériaux, aux propriétés améliorées, qui sont susceptibles de constituer une clé importante dans la perspective d'applications innovantes.

Pour ce faire, deux types d'alliages, l'un binaire, (Fe,Co), et l'autre ternaire , (Fe,Co,Cr), ont d'abord été synthétisés par broyage mécanique de haute énergie , en retenant six (6) temps de broyage différents.

Dans une deuxième étape, tous les échantillons ont fait l'objet de caractérisations diverses et variées en l'occurrence, une étude structurale, la diffraction des rayons X, une étude morphologique la microscopie électronique à balayage (MEB), une étude magnétique, Magnétomètre à échantillon vibrant 'VSM' et enfin, une étude électrique (les courants de Foucault).

De nombreuses et précieuses informations en ont ensuite été déduites à savoir, les variations de la taille moyenne des cristallites, des microdéformations internes, du paramètre de maille, de l'aimantation à saturation, du champ rémanent, du champ coercitif et de l'impédance Z, en fonction d'un seul paramètre, le temps de broyage.

Tous ces résultats, originaux, ont fait l'objet d'interprétations préliminaires couplées qui nécessitent néanmoins d'être améliorées, au regard du très faible nombre d'articles existant dans la littérature.

Toutefois, il est possible d'affirmer que les deux systèmes étudiés sont durs magnétiquement et peuvent donc être utilisés dans le domaine du stockage de l'information, au niveau des disques durs.

Mots clés: alliages binaires et ternaires, VSM, courants de Foucault.

Abstract

This work falls under the generic topic of research for new materials, with improved properties, which constitute a significant key from the point of view of innovating applications.

With this intention, two types of alloys, one binary, (Fe, Co), and the other ternary one, (Fe, Co, Cr), were initially synthesized by mechanical alloying , by using six (6) different times of milling .

In a second stage, all the samples have been the subject of some characterizations : a structural study,(XRD), a morphological study,(MEB), a magnetic study,(VSM) and finally, an electric study (Eddy currents).
Many informations have then been deduced from it , in order to appreciate the variations of the crystallite average size, the internal microdeformations , the lattice parameter, the saturation magnetization, the remanent field, the coercitive force and the impedance Z, according to only one parameter, the milling time.

All these results, originals, were the subject of preliminary coupled interpretations , which require nevertheless to be improved, in comparison with the very low number of articles existing in the literature.
However, it is possible to affirm that the two studied systems are hard magnetically and could thus be used in the information storage field , as well as in hard disk technology .

Key words: binary and ternary alloyings , VSM, Eddy currents.

Introduction générale

l'élaboration et l'étude des matériaux magnétiques ont été, sans conteste ,à la base du développement prodigieux ,enregistré dés la fin du 19 éme siècle, de la production ,la distribution et l'utilisation de l'énergie électrique .

Mentionnons à ce titre quelques dates décisives dans l'histoire des matériaux magnétiques, en particulier doux , car très utilisés grâce à des caractéristiques intéressantes comme une faible champ coercitif ,Hc, de faibles pertes électromagnétiques et une grande perméabilité magnétique .

On peut relever :

1900 – les alliages fer silicium,

1920 – les alliages fer-nickel ,

1950 – les ferrites,

1980 – les nanocristallins magnétiques doux.

De nos jours, la maitrise, à tous les niveaux, de ce type de matériaux, constitue un enjeu technologique majeur, particulièrement pour les entreprises qui s'intéressent à l'enregistrement et au stockage de tout type d'information, comme IBM, Toshiba, Acer, Apple, Samsung….etc

Toutes les recherches récentes convergent vers la nécessité de sauter un ''gap '' de taille , à savoir le passage à l'échelle nanométrique dans laquelle les propriétés de ces matériaux sont nettement améliorées par rapport à celles constatées dans d'autre échelles (micro/millimétrique..).

Parmi toutes les raisons qui leur confèrent cet avantage, notons le rapport surface/volume très élevé , qui rend la surface du matériau prédominante dans la compréhension des propriétés particulières , (électriques, optiques, magnétiques, mécaniques ……) , ainsi que la présence élevée d'interfaces.

Ceci ouvre des champs d'application nouveaux, par rapport aux matériaux massifs. Dans le domaine magnétique, celui qui nous intéresse, la seule question qui vaut le coup d'être posée est la suivante : comment la taille influe t-elle sur les propriétés magnétique d'un nanomatériau ?

Il est bien évident qu'en amont de cette question, de nouvelles propriétés intéressantes sont attendues, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, surtout lorsque une dimension au moins

(sur les trois) de ces nanomatériaux devient comparable aux longueurs d'échelle caractéristiques du magnétisme.

La réponse à cette question générique passe d'abord et avant tout , par le choix de la technique de synthèse de ces nanomatériaux.

Nous avons choisi la méthode du broyage mécanique de haute énergie car peu coûteux, facile à mettre en œuvre pour des matériaux à l'état solide, sans fusion et par co-broyage d'éléments de base divers, sous forme de poudres.

Le système Fe-Co fait d'abord l'objet de notre attention car il constitue la base d'aimants permanents, susceptibles d'être obtenus dans une large gamme.

Nous nous sommes également intéressés à un système ternaire de type Fe-Co-Cr , dans le but d'en améliorer les propriétés pour certains applications spécifiques, imposant par exemple un comportement anticorrosion avéré.

Dans une deuxième étape, le comportement magnétique de ces nano-alliages est étudié en fonction de différents temps de broyage.

A partir des courbes d'aimantation obtenues, nous déterminerons les grandeurs magnétiques les plus pertinentes , comme le champ coercitif Hc, l'induction rémanente Br et le moment de saturation Ms. Ces caractéristiques permettront d'évaluer le comportement magnétique de ces nano-alliages et donc , de leur trouver une application potentielle.

Ce présent mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, nous proposons une brève description des nanomatériaux et des classes de matériaux magnétiques, ainsi qu'un résumé des processus d'aimantation dans un matériau soumis à un champ d'excitation. Ensuite, nous faisons une brève description des grandeurs les plus importantes que l'on peut identifier sur un cycle d'hystérésis , qui sont utilisées pour caractériser un matériau magnétique. Finalement, nous présentons les propriétés des alliages binaires, $Fe_{65}Co_{35}$, et ternaires , $(Fe_{65}Co_{35})_{100-x}Cr_x$, pour apprécier l'influence du processus d'élaboration.

L'effet de Cr sur les propriétés des alliages $Fe_{65}Co_{35}$ est aussi succinctement discuté.

Le chapitre deux est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées , relatives à la préparation et à la caractérisation de la poudre nanocristalline. Il s'agit , en particulier , du processus de mécanosynthèse , de la diffraction X , de la Microscopie Electronique à Balayage , du contrôle non destructif par courants de Foucault et de la magnétométrie à échantillon vibrant.

Quant au chapitre trois, il est consacré à la présentation de nos résultats , issus des diverses caractérisations des poudres obtenues par mécanosynthèse.

La large gamme de techniques d'analyse sera utilisée pour une meilleure compréhension des aspects suivants:

- ✓ la formation des alliages par broyage mécanique et l'étude de leur état de cristallisation (diffraction des rayons X) ;
- ✓ la morphologie et la composition chimique de la poudre : Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microanalyse avec des rayons X (EDX) ;
- ✓ l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage (magnétométrie) ;

De plus , nous investirons une méthode de caractérisation non destructive par courants de Foucault, dans le but de déterminer le temps de formation des systèmes étudiés , ainsi que l'influence de la taille des cristallites sur ces propriétés électriques et magnétiques.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale , afin de synthétiser les résultats obtenus les plus remarquables. C'est aussi l'occasion d'esquisser quelques perspectives.

Chapitre I

LES MATERIAUX NANOSTRUCTURES

Ce chapitre fait le rappel de quelques notions fondamentales sur les nanomatériaux, ainsi que celles qui concernent leurs propriétés physiques les plus remarquables. Certains concepts de base relatifs aux propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins sont introduits en indiquant brièvement leurs applications. La mécanosynthèse, en tant que procédé spécifique d'élaboration de nos propres échantillons fait également l'objet d'une attention particulière. Enfin, un état de l'art sur les propriétés physiques des alliages binaires Fe-Co et ternaires Fe-Co-Cr, objets du présent travail, est proposé.

I.1. Introduction

Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres(nm)**[1]**.

On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle de manière générale, on peut considérer que l'avènement des nanotechnologies constitue un tournant majeur dans le développement industriel du XXIème siècle **[2].** Néanmoins, les matériaux nanocristallins posent problème sur le plan de la compréhension des phénomènes car la plupart des lois physiques ont été établies et validées sur des matériaux macro-cristallins.

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 (faible degré d'ordre, brisure de symétrie….). De plus, l'étude des nanomatériaux a démontré qu'il était possible de maîtriser leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques en contrôlant la taille, la morphologie et la configuration des entités qui les composent **[3-5].**

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux sont également influencées par l'état nanocristallin comme l'aimantation à saturation, Ms, et la température de transition ferromagnétique/paramagnétique qui diminue considérablement **[6-7].**

I.2. Définition

Les nanomatériaux sont des matériaux constitués de grains contenant au plus quelques dizaines de milliers d'atomes et dont les dimensions ne dépassent pas 100 nm. La notion de nanomatériau est apparue lorsque les céramistes et les métallurgistes ont remarqué que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux donnait lieu ainsi à des propriétés améliorées et différentes de celles des matériaux à grains micrométriques **[8].**

Plus généralement, le terme nanomatériaux regroupe des matériaux dont les structures et les propriétés physiques sont très diverses, souvent liées à la technique utilisé lors de leur élaboration. Malgré cette diversité, tous ces matériaux partagent 3 caractéristiques fondamentales **[9].**

- des domaines atomiques confinés à moins de 100 nm dans au moins une dimension ,
- une fraction significative d'atomes associés à un environnement inter-facial,
- des interactions entre ses différents constituants.

I.3 Classement des nanomatériaux

Il est proposé dans la littérature un classement des nanomatériaux en quatre familles , selon leurs formes d'utilisation **[10]** :

- Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée , comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

La Figure I.1 illustre l'ensemble de ces propos.

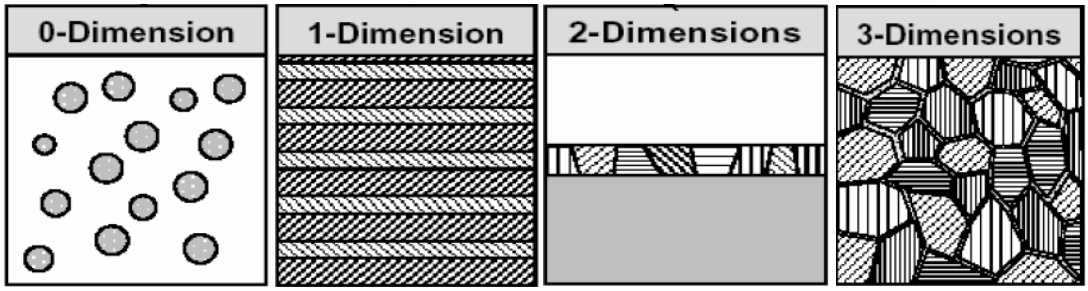


Figure I.1 Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité, **[11]**.

Concernant le système ternaire que nous avons étudié à savoir $(FeCo)_{1-x}Cr_x$, de nombreuses études montrent qu'il appartenant à la classe 3 **[9],** nous allons donc développer cette dernière. Elle regroupe essentiellement les matériaux nanophasés , qui sont composés de grains mono ou polyphasés, dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm avec deux types d'atomes existants , ceux appartenant aux grains critallisés et ceux appartenant aux interfaces.

L'élaboration de matériaux à nanograins par consolidation de nanoparticules mono ou polycristallines est obtenue soit par évaporation /condensation dans un gaz inerte, soit par voie chimique douce (sol-gel, précipitation).

Leur consolidation donne ainsi naissance à un très grand volume de joints de grains**[12],** dont l'épaisseur dépend essentiellement des matériaux eux-mêmes et de la technique de leur élaboration ; elle peut aller d'une à plusieurs couches atomiques.

Notons que plus la taille des grains est petite, plus le rapport surface/volume est important .Ainsi , pour des tailles de grains de 100, 10 et 5 nm , la fraction d'atomes localisés aux interfaces est typiquement de 1-2%, 10-15% et 20-30% respectivement.

Il est à noter que pour les nanostructures magnétiques, la classification des nanomatériaux proposée plus haut par Seigel, [**13]**, au début des années 90, s'est avérée incomplète.

Selon Gleiter, **[14] ,** elle ne distingue pas la dimension de l'objet et sa topologie**.** Ce dernier propose donc une nouvelle classification qui tient en compte tous ces critères.

Un nano-objet peut aussi avoir une ou deux dimensions «non-nanométriques», tout en présentant une structure typique des nanomatériaux.

On parle alors de dimension d'ordre 2, d'ordre1 ou d'ordre 0 , selon que l'objet comporte un, deux ou trois dimensions nanométriques. L'organisation des nano-objets est aussi extrêmement importante car elle conditionne le comportement collectif. On parlera de topologie d'ordre 0,

d'ordre 1, d'ordre 2 ou d'ordre 3 selon que les objets sont isolés, organisés en chaînes, en plan ou en réseau tridimensionnel, comme le montre la **Figure I.2** .

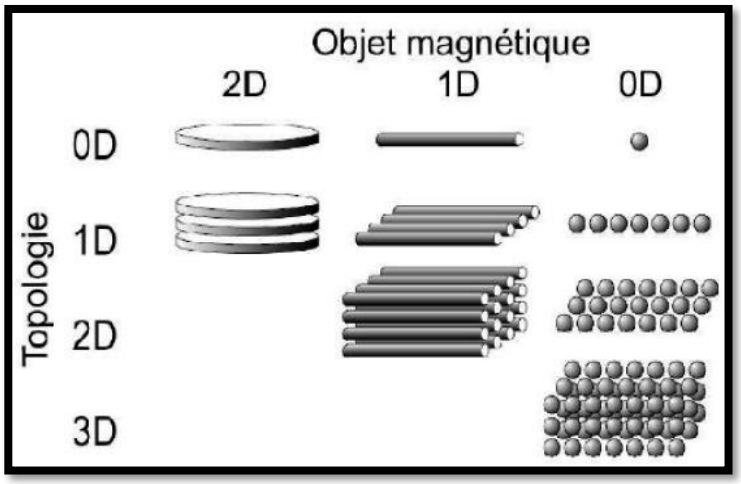


Figure. I.2 Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques , selon l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie **[13].**

I.4 Propriétés des nanomatériaux

I.4.1 Origine de nouvelles propriétés

Le développement des nanomatériaux passe aujourd'hui par une recherche de compromis entre les différentes propriétés conduisant à ne pas dégrader les propriétés existantes , tout en améliorant d'autres. Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm^3), la surface particules/environnement est multipliée par un facteur 100 (**Tableau I-1)**. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) **(Tableau I-2).**Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension **[2]**.

Diamètre (nm)	Surface / g (m^2) Densité = $10g/cm^3$	Surface / g (m^2) Densité = $2g/cm^3$	Particules / g Densité = 10 g/cm^3	Particules / g Densité = $2g/cm^3$
1	600	3000	$1,9.10^{20}$	$9,6.10^{20}$
2	300	1500	$2,4.10^{19}$	$1,2.10^{20}$
4	150	750	$3,0.10^{18}$	$1,5.10^{19}$
6	100	500	$8,8.10^{17}$	$4,4.10^{18}$
8	75	375	$3,7.10^{17}$	$1,9.10^{18}$
10	60	300	$1,9.10^{17}$	$9,6.10^{17}$
12	50	250	$1,1.10^{17}$	$5,5.10^{17}$
14	43	214	$7,0.10^{16}$	$3,5.10^{17}$
16	38	188	$4,7.10^{16}$	$2,3.10^{17}$
18	33	167	$3,3.10^{16}$	$1,6.10^{17}$
20	30	150	$2,4.10^{16}$	$1,2.10^{17}$
30	20	100	$7,2.10^{15}$	$3,5.10^{16}$
40	15	75	$3,0.10^{15}$	$1,5.10^{16}$
60	10	50	$8,9.10^{14}$	$4,4.10^{15}$
80	8	38	$3,8.10^{14}$	$1,9.10^{15}$
100	6	30	$1,9.10^{14}$	$9,6.10^{14}$

Tableau I-1 Surface spécifique (exprimée en m^2 par g de matière et nombre de particules par g de matière en fonction du diamètre des particules et pour deux densités (2 et 10 g / cm^3).

		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

Tableau I-2 Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule **[15].**

Les structures nanométriques confèrent aux nouveaux matériaux obtenus, des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différant parfois de celles du même matériau à une échelle différente. De plus, la réduction de la taille du grain conduit à une plus grande interface à l'intérieur du matériau et ainsi, peut en modifier un certain nombre de propriétés parmi lesquelles, celles mécaniques et électriques **[2].** En effet, l'augmentation de la densité de défauts tels que les joints de grains et les dislocations, offre à ces matériaux une diffusivité supérieure à celle des monocristaux et polycristaux de même composition chimique avec une taille de grains micrométrique.

La **Figure I.3** résume cette situation.

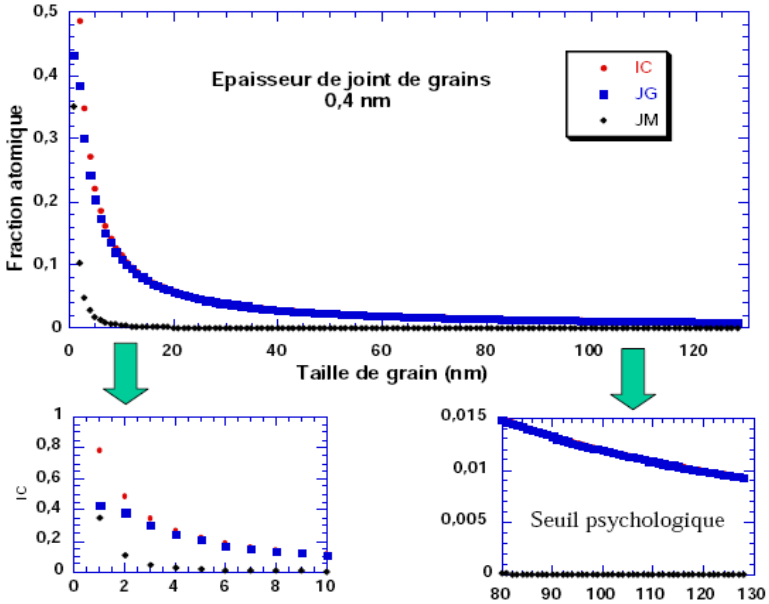


Figure I-3 : Fraction atomique en fonction de la taille de grain (nm) **[2].**

Les points rouges représentent la fraction d'atomes situés dans les zones intergranulaires en fonction de la taille de grains , ceux en bleu représentent la fraction d'atomes dans les joints de grains, tandis que les points noirs caractérisent la fraction d'atomes dans les joints multiples.

Notons que l'agrandissement (à droite) montre que pour des grains de l'ordre 100 nm, 1% environ des atomes sont dans les zones intergranulaires (surtout dans les joints de grains).Notons qu' 1% représente un « seuil psychologique » à partir duquel la fraction n'est plus considérée comme négligeable.

Quant à l'agrandissement (à gauche), il montre qu'à environ 2 nm de taille de grain, 50 % des atomes sont dans les zones intergranulaires et qu'à 1 nm, il y a autant d'atomes dans les joints de grains que dans les joints multiples.

I.4.2 Quelques propriétés des nanomatériaux

I.4.2.1 Propriétés mécaniques

Dans le domaine mécanique, la présence d'une multitude de joints de grains et de régions intergranulaires , en fraction volumique presque aussi importante que celle des grains eux-mêmes peut conduire, dans les métaux et les céramiques, à une dureté considérablement accrue ou, au contraire, à plus haute température, à de la superplasticité. En effet, la réduction de la taille de grains est de nature à induire un comportement superplastique, c'est-à-dire des déformations sans rupture, de l'ordre de 100% voire 1000%. Par exemple, Bakker et al **[16]** ont obtenu un renforcement mécanique très important en dispersant des nanoparticules métalliques ou céramiques dans des matrices céramiques.

I.4.2.2 Propriétés électriques

Les nanoparticules possèdent des propriétés électriques particulières. L'ajout de nanotubes de carbone (NTC) à des matrices composites, par exemple Al2O3 augmente significativement la conductivité du matériau **[17]**. Ces propriétés semblent dues à la proximité de leurs niveaux d'énergie occupés et vacants. Dans un des exemples résumés ci-dessous, (**Tableau I.3),** la conductivité électrique atteint 3345 S/m pour un ajout de 10 % vol de nanotubes de carbone de type monofeuillet dans une matrice d'alumine, correspondant à une modification de 13 ordres de grandeur de la valeur initiale.

Matériaux	Densité relative (%TD)	Taille du grain (nm)	Conductivité électrique (S/m)
Al_2O_3 pur	100	350	10^{-12}
5.7-vol % noir de carbone/ Al_2O_3	100	200	15
5.7-vol % NTC monofeuillet/ Al_2O_3	100	200	1050
5.7-vol % NTC monofeuillet/ Al_2O_3	99	100	1510
10-vol % NTC monofeuillet/ Al_2O_3	99	10	3345
15-vol % NTC monofeuillet/ Al_2O_3	88.7	300	40-80
8.5-vol % NTC /4.3-vol % Fe / Al_2O_3	87.5	300	280-400
20-vol % NTC monofeuillet/ polymère	…	….	-30

Tableau I.3 Modification de la conductivité électrique de l'Al2O3 suite à des ajouts de nanotubes de carbone **[17].**

I.4.2.3 Propriétés optiques

Il est aujourd'hui prouvé que la taille des particules modifie profondément les propriétés optiques des nanomatériaux en déplaçant les pics d'absorption observés vers plus de transparence **[18]**.En effet, la **Figure I.4** montre que le pic d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'ondes quand la taille des grains diminue **[19]** .

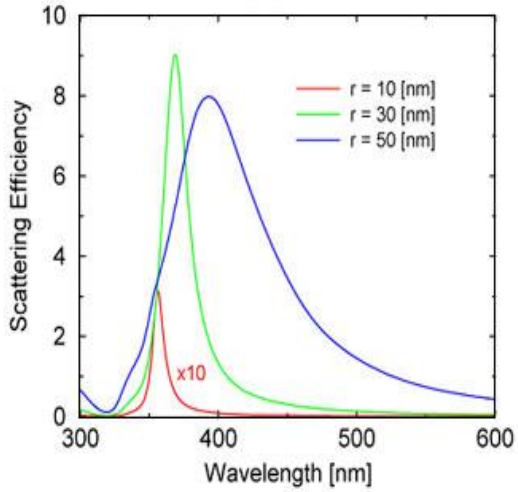


Figure I.4 Effet de la taille sur les pics d'adsorption **[19].**

Dans le cas des matériaux comme le titanate de baryum, la combinaison d'effets dimensionnels et surfaciques modifie l'énergie de surface qui, à son tour, fait varier la température de Curie et perturbe la stabilité des phases présentes **[18]** ; ceci permet de définir une taille de grains optimale pour une caractéristique importante du matériau, telle que la permittivité diélectrique. De plus, Chatterjee et al ont montré que le coefficient d'absorption optique de composites M-SiO2 (M = Mn, Fe, Co, Ni) dépendait de la nature du métal **[20]**.

I.4.2.4 Propriétés magnétiques

A-Introduction

Les nanoparticules magnétiques constituent à la fois un challenge scientifique et technologique compte tenu de leur potentiel d'applications (enregistrement magnétique, stockage, etc.), non réalisables avec des matériaux classiques. En effet, les nouvelles techniques de préparation ont permis de mieux contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules avec des compositions reproductibles et donc , de comprendre ou d'appréhender les développements fondamentaux du magnétisme intraparticulaire et interparticulaire. Cela induit une modification notable des propriétés magnétique des nanomatériaux ; en effet, l'augmentation de la fraction atomique entraîne un effet important sur les propriétés magnétiques. De même, les propriétés intrinsèques

(aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules. Récemment, Murali [**21]** a observé un effet magnétocalorique très élevé dans des nanocomposites à base de grenats de gadolinium et de gallium.

B- Généralités sur les matériaux magnétiques

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau.

La contribution prédominante à son moment magnétique total, provient du spin et du mouvement orbital des électrons Certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme Fe, Ni ou Co, même sous forme d'alliages massifs.

Les matériaux magnétiques se partagent en deux grandes familles :

B-1-Matériaux magnétiques non ordonnés

Cette classe intègre principalement les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques.

Les premiers ne comportent pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué mais lors de l'application de ce dernier, ils acquièrent une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation), de sens opposé à la direction du champ appliqué.

Quant aux seconds**,** ce sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique est supérieure à l'interaction d'échange, ce qui entraine un état désordonné des moments magnétiques atomiques.

B-2-Matériaux magnétiques ordonnés

Cette sous-famille regroupe les matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques**.**

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange d'Heisenberg, **[22].**En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent spontanément dans des domaines, appelés «domaines magnétiques» ou «domaines de Weiss» , où les moments magnétiques des atomes sont effectivement orientés dans le même sens. La valeur de l'aimantation de chaque domaine de Weiss est la valeur d'équilibre thermodynamique à la température T donnée , elle est nommée « aimantation spontanée » si aucun champ n'est appliqué.

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement. Cette structure conduit à la division de la substance en sous réseaux possédant

des moments magnétiques qui s'annulent. La résultante à l'échelle macroscopique est donc nulle. Pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique.

C-Cycles d'hystérésis

Un matériau magnétique est caractérisé par un cycle d'hystérésis qui consiste à mesurer l'aimantation, M, en fonction du champ magnétique appliqué H.

Le tracé de cette courbe d'aimantation ou cycle d'hystérésis M (H), permet de déterminer les grandeurs suivantes :

- Ms, l'aimantation à saturation : c'est l'aimantation maximale obtenue dans le matériau lorsque tous les moments sont orientés parallèlement au champ appliqué.
- Hs , le champ à saturation : c'est le champ nécessaire pour orienter tous les moments parallèlement au champ.
- Mr : aimantation rémanente : c'est l'aimantation qui subsiste dans le matériau lorsqu'on supprime le champ extérieur.
- Hc, le champ coercitif : c'est le champ à appliquer pour annuler l'aimantation dans le matériau aimanté.

La **Figure I.5** représente des cycles d'hystérésis possibles, associés à différents matériaux magnétiques. Les grandeurs remarquables, susceptibles d'être extraites de ce graphe , sont également mentionnées.

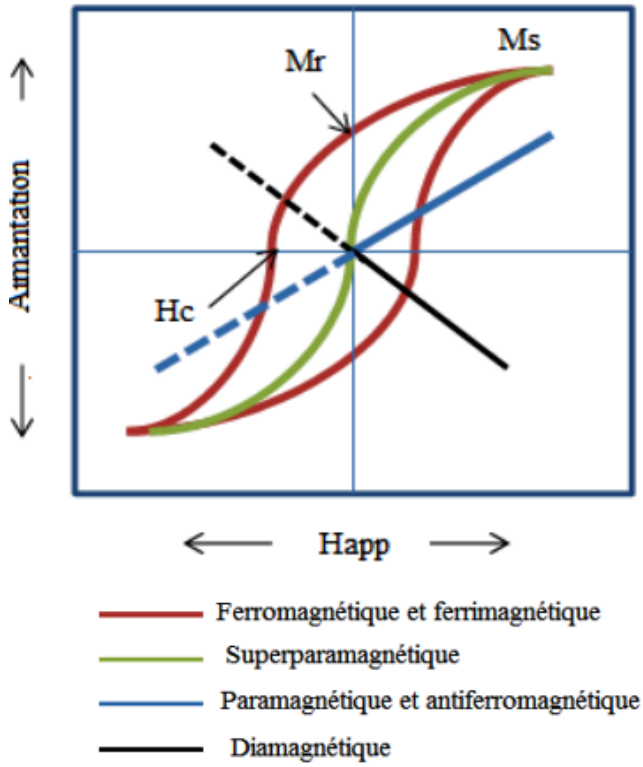


Figure I.5 Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétique **[23].**

En général, pour expliquer le cycle d'hystérésis des matériaux, deux grandeurs physiques sont utilisées : l'aimantation rémanente Mr et le champ coercitif Hc.

De plus, les matériaux magnétiques sont caractérisés par leurs propriétés dites intrinsèques (qui dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure).

Les propriétés magnétiques influencées par les caractéristiques structurales à l'échelle atomique sont celles que l'on nomme propriétés intrinsèques: la température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline,

Les propriétés magnétiques extrinsèques sont le champ coercitif et l'aimantation rémanente.

Ces deux types de propriétés déterminent le champ d'application technologique des matériaux magnétiques**.**

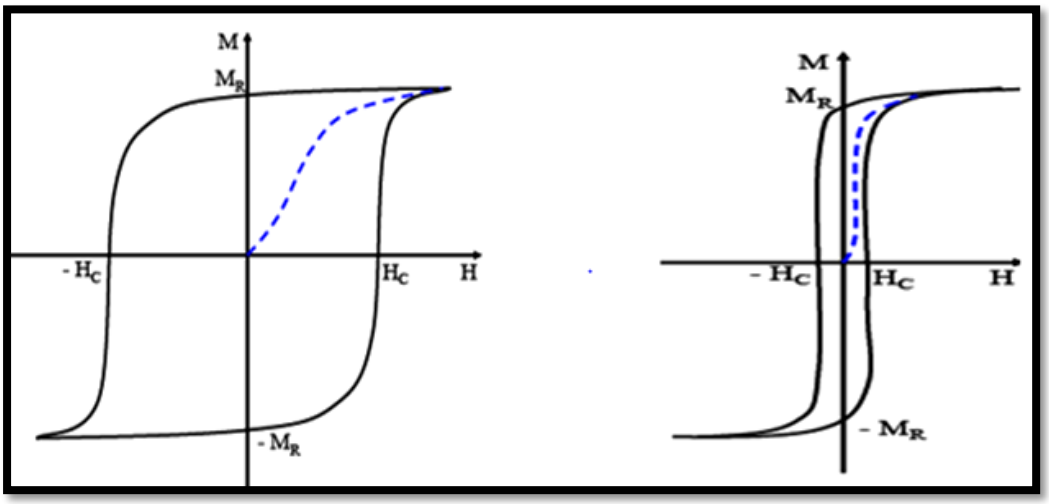
D- Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont principalement classés en trois grandes familles : doux, durs et supports de l'enregistrement. Définissons-les :

-Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et peuvent être aimantés ou désaimantés facilement (**Figure I.6a**). Le champ coercitif ne dépasse pas 12.5 Oe **[24].** Ces matériaux, entre autres FeNi et FeSi , sont utilisés dans les circuits magnétiques comme

transformateurs ou pièces de blindage magnétique.

-Les matériaux magnétiques durs se caractérisent par un cycle d'hystérésis large (**Figure I.6b**), et gardent une polarisation importante après l'élimination du champ appliqué. Ils possèdent un grand champ coercitif (supérieur à 125 Oe) **[25].** On peut citer à titre d'exemple les ferrites durs et les aimants à base de terres rares.



a) matériau magnétique dur b) matériau magnétique doux

Figure. I. 6. Cycles d'hystérésis.

-Les matériaux supports de l'enregistrement sont utilisés pour l'enregistrement audio, vidéo, et du stockage sur ordinateur (disquettes et disques durs) ;ceux qui sont candidats pour la mémorisation (milieu magnétique) doivent présenter une aimantation rémanente suffisante, une inversion rapide de l'aimantation et une coercivité suffisamment élevée pour résister aux effacements dus aux effets des champs démagnétisants mais toutefois limitée , pour permettre ainsi d'autres enregistrements**[24].** Parmi ces matériaux, on peut citer les matériaux granulaires, du type Fe_2O_{3n} et les alliages à base de Co (CoNiP,CoCrPt, ...) déposés en couches minces **[26].**

E- Processus d'aimantation

La réduction des dimensions des objets conduit à des processus de retournement de l'aimantation , totalement différents de ceux rencontrés dans les matériaux massifs et les films minces, **[27].**

En effet, dans le cas d'une particule de très grande taille (taille micrométrique) qui comporte plusieurs domaines magnétiques , comme montré sur la **Figure I.7**, le retournement s'effectue par le déplacement des parois de domaines. Cela conduit à un champ coercitif élevé. Or, dans une paroi, les moments magnétiques changent progressivement d'orientation pour passer de la direction d'un domaine à celle du voisin.

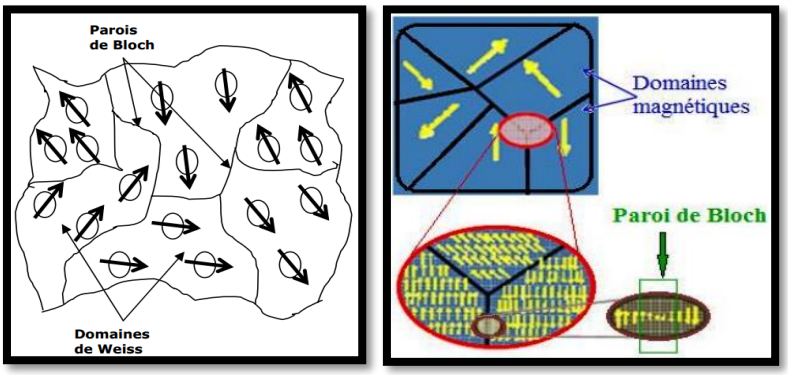


Figure I.7 Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique

Pour une taille plus petite (taille nanométrique), la particule devient monodomaine et le retournement s'effectue par la rotation de l'aimantation, impliquant un changement d'énergie magnétique important, en raison de l'anisotropie qui défavorise certaines orientations intermédiaires. La coercivité est alors importante , comme le montre la **Figure I.8.**

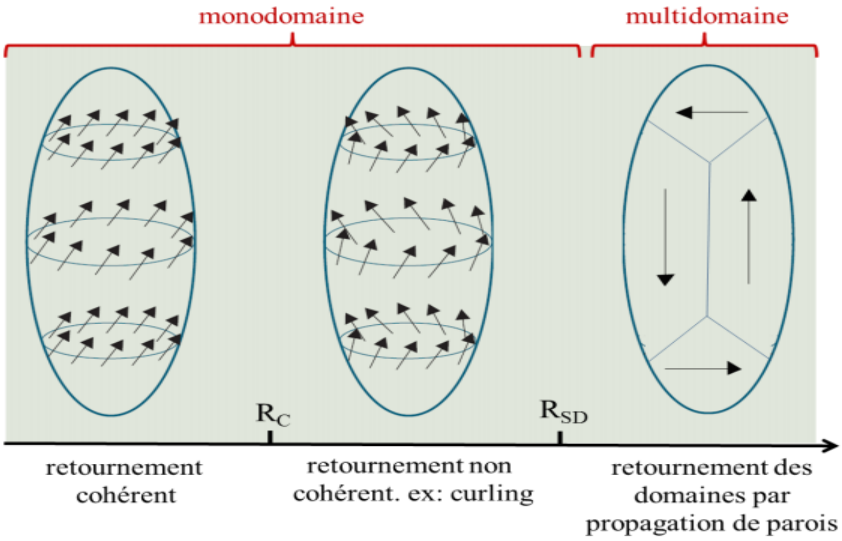


Figure I.8 Modes de retournement de l'aimantation.

R_{SD} représente la limite monodomaine, le rayon critique R_C représente le rayon en-dessous duquel le retournement devient cohérent. Pour un fil de Co , R_C=7.5 nm et R_{SD}=70 nm **[28].**

Lors de l'élaboration par broyage mécanique, la déformation plastique influence le processus d'aimantation par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes à savoir :

- Les dislocations, qui constituent des sites d'ancrage pour les parois de Bloch, représentent des zones de transition de faibles épaisseurs , de l'ordre de 30 nm dans le fer entre deux domaines.

- Les contraintes internes qui conduisent à une anisotropie magnétoélastique, correspondent à l'énergie mécanique qu'il faut fournir au matériau pour modifier la mise en commun d'électrons, avec pour conséquence l'alignement des moments magnétiques microscopiques [**29**].
- Le développement d'une texture morphologique qui est caractérisée par l'allongement des grains dans la direction de sollicitation et d'une texture cristallographique**.**

F- Influence de la réduction de la taille des particules magnétiques sur la coercitivité

La première étude qui a été effectuée pour trouver une corrélation entre la variation du champ coercitif et la taille de grain D, est due à C. Kittel, **[30],** dans laquelle le champ coercitif est assimilé au champ de nucléation nécessaire pour créer, dans un monodomaine, une paroi de Bloch.

La relation proposée est :

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{H}_0(\mathbf{1} - {}^{\mathbf{D}}/_{\mathbf{D}_0})$$

où $\mathbf{H}_0 = \left(\frac{\mathbf{2k}}{\mathbf{Ms}}\right)$ et $\mathbf{D}_0 = \mathbf{12k\delta_p/M^2s}$

δ_p est l'épaisseur de la paroi de Bloch, M**s** l'aimantation à saturation et k , le coefficient d'anisotropie magnétocristalline.

D'autre part, Néel, [**31]**, proposa un autre modèle qui tient compte de l'énergie magnétique due aux charges magnétiques qui apparaissent dans l'épaisseur des parois. Dans son cas, le champ coercitif est relié à la taille des grains par la relation suivante :

$$\mathrm{Hc} = \mathbf{1.7}\gamma^{\,2/3}\ \mathbf{K^{-1/6}D^{-2/3}}$$

où γ est l'**é**nergie superficielle de la paroi de Bloch et K, le coefficient d'anisotropie magnétocristalline.

Le champ coercitif varie donc comme une puissance (2/3) de l'inverse de la taille de grains ; par conséquent, pour des matériaux granulaires, l'obtention de propriétés magnétiques dures nécessite des grains de faibles tailles (monodomaines).

Inversement, pour obtenir des matériaux doux présentant de faibles champs coercitifs et de fortes perméabilités, il est nécessaire d'élaborer des alliages possédant une taille de grains aussi grande que possible , incluant plusieurs domaines magnétiques pour faciliter le déplacement des parois de Bloch)**[32-33].** C'est le cas des alliages amorphes aux propriétés magnétiques douces et des alliages à base de fer à grains très fins appartenant à cette même classe de matériaux magnétiques **[34].**

La **Figure I. 9** montre l'évolution du champ coercitif en fonction de la taille moyenne D des grains et ce, pour différents types de matériaux magnétiquement doux **[22].**

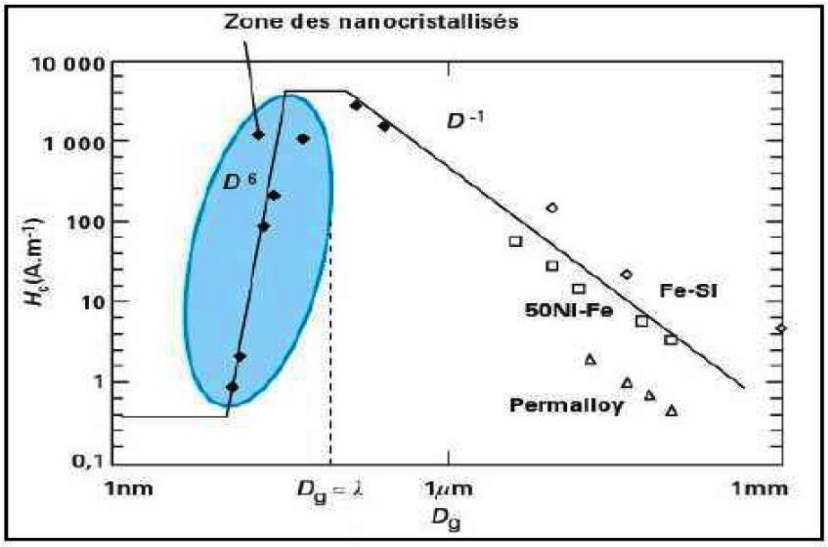


Figure I.9 Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour les alliages magnétiques doux **[10].**

L'évolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour des alliages magnétiques est représentée. Il apparait que la combinaison des paramètres pertinents, caractérisant la nature magnétique des matériaux, Br et Hc en l'occurrence, permet de constater le passage d'un matériau magnétiquement doux à magnétiquement dur d'abord, puis à superparamagnétique. Il est également montré que le champ coercitif est plus faible pour des tailles de grains relativement grandes, c'est le cas des permalloys.

Avec la diminution de la taille des grains, il est d'abord observé une augmentation du champ coercitif en 1/D mais quand a lieu le passage dans le domaine nanocristallin, on observe une diminution du champ coercitif avec la puissance six de la taille des grains, suivie du passage dans le domaine amorphe.

La dépendance en 1/D du champ coercitif, observée pour des tailles de grains supérieures à 100 nm, reflète la règle classique qui stipule que l'obtention de bonnes propriétés magnétiques douces exige de très gros grains **[35].** De faibles valeurs du champ coercitif sont également observées pour les alliages amorphes (taille des grains de l'ordre des distances interatomiques) et aussi dans le cas des alliages nanocristallins possédant une taille de grains inférieure à 20 nm [**10,36]**.

Dans cette région (voir **Figure I. 9**), la dépendance du champ coercitif en fonction de la taille des grains est approximativement en D^6.

En conclusion, pour un bon matériau magnétique doux, il est nécessaire d'avoir le champ coercitif le plus petit possible (un taux de défauts très bas, une quantité d'impuretés aussi basse que possible) et la perméabilité la plus grande possible (réponse rapide sous l'action d'un champ appliqué).

G- Applications des nanostructures magnétiques

Nous avons choisi deux domaines pour illustrer les applications des nanostructures magnétiques à savoir, le domaine médical et celui de l'enregistrement magnétique.

1. **le domaine médical :** Des nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques de sept nanomètres de diamètre, mais ce ne sont pas les seules, ont été placées sur des patients atteints de cancer, par injection dans des tumeurs localisées, puis à l'intérieur des cellules. Le malade est alors soumis à un champ magnétique oscillant qui fait vibrer les nanoparticules.

   Ce mouvement entraine une élévation locale de la température et conduit ainsi à la destruction de la cellule **[24,35]**.

   De manière générale, les nanoparticules peuvent être utilisées comme agents de contraste en IRM, pour la délivrance médicale locale ou encore pour le traitement de l'hyperthermie locale.

2. Le domaine de l'enregistrement magnétique : L'utilisation de nanostructures magnétiques dans le domaine de l'enregistrement et du stockage d'information constitue l'aspect le plus visible de la nanotechnologie pour et par le grand public.

L'effet de magnétorésistance géante a permis dans les années 1990 de réaliser de nouvelles têtes de lecture plus performantes sur des systèmes nanostructurés en surface **[10]**.

Ainsi, des capteurs magnétiques à vanne de spin (fonctionnant à partir de l'effet de magnétorésistance géante ou magnétorésistance tunnel) , avec des couches ferromagnétiques de quelques nanomètres , sont intégrés dans toutes les têtes de lectures des disques durs d'ordinateurs.

Plus récemment, Une propriété, basée sur l'effet inverse, c'est-à-dire la possibilité de commander l'état d'aimantation d'une couche magnétique avec un courant polarisé en spin (diffusion sur une longueur typique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) , a été mise en évidence.

Ce nouvel effet trouve une application immédiate dans les mémoires M-RAM , pour permettre l'écriture dans une unité de mémoire magnétique nanoscopique, en l'absence de champ induit **[37].**

I.5 METHODES DE PRODUCTION DES NANOMATERIAUX

Il est communément admis que l'obtention des nanomatériaux s'effectue selon deux approches, à savoir le « bottom up » et le « top down ».

I.5.1 Approches « bottom up » et « top down »

Ces approches reposent sur des transformations de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide supercritique ou d'un état solide et sont principalement influencées par des réactions chimiques, des transformations de phase, des phénomènes diffusionnels, des sollicitations mécaniques ou encore des forces d'adhésion.

Le procédé « bottom up » consiste à produire des structures, atome par atome ou molécule par molécule. Ces dernières sont ensuite utilisées directement (ex : catalyse) ou servent de briques élémentaires pour la construction d'architectures nanostructurées de complexité variable.

L'approche « top down » vise à produire des nanomatériaux à partir de fractionnements successifs d'un matériau « classique » microstructuré , qui sont fondés essentiellement sur l'application de sollicitations mécaniques : chocs violents, fortes déformations, comme par exemple le broyage mécanique ou l'effet d'alliage par sollicitation mécanique (mechanical alloying), éventuellement suivis de traitements thermiques, de consolidation ou de réactions chimiques (SHS). La **Figure I.10** résume les 2 types d'approche.

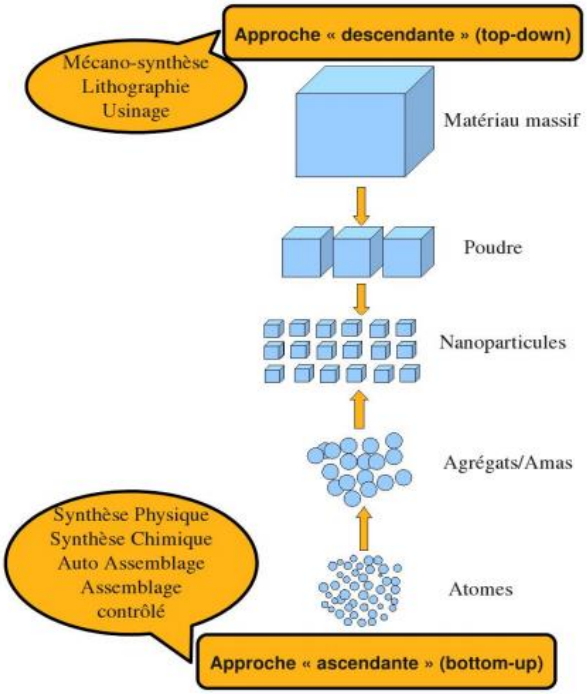


Figure I.10 Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux **[38].**

I.5.2 Mécanosynthèse

Dans notre étude, nous avons été amenés à synthétiser nos nanopoudres par voie mécanique, en utilisant la mécanosynthèse .Nous allons donc la développer.

A -Introduction

Cette technique a été développée au milieu des années 1960 par John Benjamin pour produire des superalliages à base de Ni , rendus durs par dispersion d'oxydes, dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques **[39].** La mécanosynthèse proprement dite a connu une expansion formidable tant du point de vue expérimental pour obtenir des nouveaux matériaux que théorique pour bien comprendre les mécanismes qui sont responsables du résultat final du broyage mécanique ; c'est un puissant outil permettant la production de structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. Le broyage mécanique de haute énergie est également une technique largement utilisée dans le monde pour sa capacité à produire des alliages amorphes ou nanocristallins, des alliages à partir, parfois, d'éléments immiscibles dans les conditions d'équilibre **[40].** En fonction des matériaux de départ, le but de la mécanosynthèse peut être d'induire une structure désirée (nanocristalline ou amorphe) dans la poudre d'un alliage, ou de réaliser un alliage à partir des poudres élémentaires.

B -Principe

Le broyage à haute énergie , «mechanical alloying » , consiste à agiter, plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange de différents constituants. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline.

La **Figure I.11** en schématise le principe. La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels comme les lacunes ou les interstitiels, ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations ; ces dernières se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison, afin de former des joins de grains et donc des grains, **[41].**On assiste alors à une diminution de la taille des grains lorsque la durée de broyage augmente

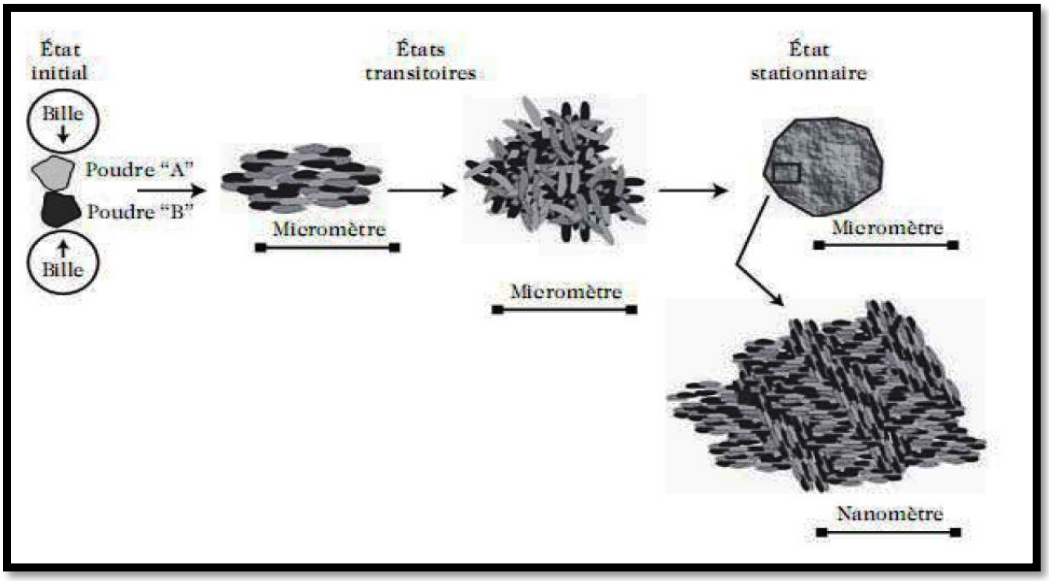


Figure. I.11 : Schéma de principe du broyage à haute énergie, **[41].**

On montre que la contrainte minimale σ_p nécessaire pour déformer plastiquement un matériau est donnée par la relation de Hall Petch, **[42]** : $\sigma_p = \sigma_0 + k/\sqrt{D}$

où σ_0 et k sont des constantes qui dépendent du matériau, D la taille des grains.

Lors du broyage, la contrainte de déformation plastique augmente au fur et à mesure de la diminution de D. Lorsque σ_p devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau : la taille des grains atteint alors une valeur limite, comprise généralement entre 6 et 30 nm **[31].** La **Figure I.12** résume cet état de fait.

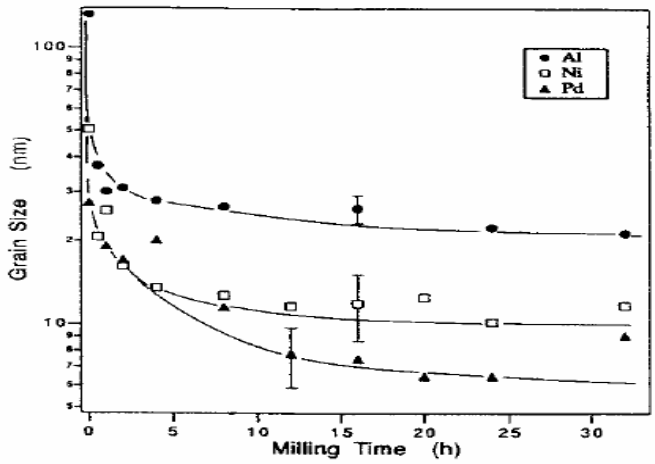


Figure. I.12 : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des domaines diffractants (déterminée par DRX), assimilée à la taille moyenne des grains de poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium purs **[41].**

L'élaboration des nanocristaux fait appel à quatre éléments nécessaires, **[43],** à savoir , des poudres élémentaires ou préalliées constituant le produit à élaborer, un moyen de choc provoqué par des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée, un type de mouvement permettant des chocs successifs : chocs aléatoires pour les palettes (cas des attriteurs) ou mouvement de collage/ décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs horizontaux et vibratoires) et enfin ,un container dans lequel se fait la mécanosynthèse (des jarres dans le cas des broyeurs planétaires, des cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux, attriteurs et verticaux, ou bien des cellules dans le cas des broyeurs vibratoires).

On atteint l'équilibre entre le taux de soudage et le taux de rupture, après un broyage d'une certaine durée. Le soudage consiste à augmenter la taille moyenne des particules, contrairement à la rupture qui tend à la diminuer. Partant du fait que les petites particules résistent à la déformation sans être fracturées, elles tendent à être soudées sous forme d'agglomérat, de taille intermédiaire, où chaque particule contient presque tous les éléments, avec la même proportion de départ. Lorsque le phénomène de saturation, du à l'accumulation de l'énergie de tension, est atteint, la distribution granulométrique se rétrécit car les grandes particules (au dessus de la moyenne) sont réduites et les petites particules tendent à former des agglomérats.

Lors du contact des billes avec la poudre, la totalité de l'énergie cinétique des billes est transférée à la poudre et se transforme aussitôt en chaleur .On assiste donc à une élévation locale de la température à l'endroit des cisaillements. Schwarz et al. , **[44]** ,ont proposé une formule empirique pour estimer cette élévation locale de température, ΔT :

$$\Delta T = F\left(\frac{\Delta t}{\pi K_P \rho_P C_P}\right) \qquad \textbf{(Eq I.1)}$$

Les différents termes qui la composent , s'écrivent respectivement:

$F = \sigma_n v_b$; $\sigma n = \sigma_b v l v_b$; et $\Delta t = 2D_b / v_1$.

F est l'énergie dissipée dans le plan de glissement au niveau des cisaillements, σ_n la contrainte normale d'impact, σ_b la densité de la bille, v_1 la vitesse longitudinale du son dans la bille (dans l'acier, ~ 5800 m/s) et v_b la vitesse de la bille.

Δt est le temps d'application de l'énergie F, D_b le diamètre de la bille. K_0, ρ_P, et C_P sont respectivement la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique de la poudre.

L'activation thermique joue également un rôle important dans le cas des matériaux fragiles **[45].** L'élévation de la température ΔT au cours de l'élaboration par mécanosynthèse est estimée être inférieure à 300°C pour les matériaux métalliques.

C-Paramètres influençant la poudre obtenue par mécanosynthèse

Plusieurs paramètres sont susceptibles d'influencer la nature et la qualité des nanopoudres obtenues par mécanosynthèse .Nous allons successivement les énumérer , en séparant les paramètres non contrôlables de ceux sur lesquels nous pouvons agir.

α- Paramètres contrôlables

Ils sont constitués principalement de paramètres sur lesquels l'expérimentateur peut agir pour, éventuellement, les modifier. Il s'agit, entre autres, de la nature des poudres, du type de broyeur, de l'intensité du broyage, du temps de broyage, du rapport masse bille/masse poudre et du degré de remplissage.

La nature des poudres

La structure, la taille et la forme des particules de poudre du produit final sont fortement liées aux caractéristiques du mélange des poudres initiales, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie ou la dureté , dont vont dépendre la déformation subie (élastique, plastique) et la composition du mélange initial. Ainsi, il est plus facile d'élaborer des alliages à partir d'éléments de propriétés voisines.

Le type de broyeur

Le type de broyeur détermine le mouvement des billes, donc la façon dont la pression va s'appliquer sur la poudre (frottement, choc). Par conséquent , la formation des alliages est étroitement liée à l'énergie totale dégagée par les billes durant une série de collisions, énergie qui dépend du volume des jarres, des diamètre et nombre des billes, de la vitesse de rotation des jarres , ainsi que des caractéristiques des poudres de départ,**[46].**

L'intensité du broyage

L'intensité de broyage est une mesure de l'énergie de broyage qui est directement proportionnelle à la puissance générée au cours du processus de mécanosynthèse. Comme les particules de poudres sont sujettes à une grande énergie de collision, le produit final est influencé par ce facteur, **[46].**

Le temps de broyage

Le temps de broyage est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque particule est proche de celle du mélange des poudres de départ, **[42]**.

La nature des billes et des jarres

Le type de matériau utilisé pour les jarres et les billes est très important lors du broyage puisque à chaque impact des billes sur les parois des jarres, des matériaux peuvent se disloquer et s'incorporer

dans le matériau final. Ainsi, si le matériau constituant les jarres et les billes sont différentes de la poudre, on assiste à une contamination de la poudre. Pour éviter ce cas de figure , il est conseillé d'utiliser des jarres et des billes de même nature que la poudre, ce qui n'est possible qu'en de rares occasions [**47].**

Le rapport masse bille/masse poudre

Il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 et 220/1. Notons que de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final **[48].**

Le degré de remplissage (billes+ jarre)

C'est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes **[48].**

β – Paramètres non contrôlables

Ce sont des paramètres difficiles à maîtriser, il s'agit de la température due aux importantes contraintes de cisaillement et la contamination.

La contamination

Lors du broyage et sous l'effet des chocs répétés, il y a contamination de la poudre obtenue, provenant des outils de broyage . Pour cette raison , la plupart des broyages se font sous atmosphère inerte ou sous vide afin de limiter la contamination due aux gaz régnant dans les jarres .Celle ci ne peut être éliminée totalement.

Différents matériaux peuvent être utilisés comme outils de broyage selon la nature des poudres utilisées, les plus fréquents sont l'acier inox, le carbure de tungstène, l'agate et les céramiques de différentes natures [**49**].

La température de broyage

Elle a une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et leur solubilité dans l'état solide.

La température varie pendant le processus de broyage; par exemple, pendant la période de formation du produit final , une température plus élevée est observée. Il est également constaté une différence entre la température des billes, celle de la paroi et celle qui apparait entre différents types de poudres broyées (ductiles, fragiles) **[48].**

I.6 Etat de l'art sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages nanostructurés , FeCo et $(Fe\ Co)_{1-x}\ Cr_x$, élaborés par mécanosynthèse

I.6.1 Introduction

L'étude des alliages ternaires de type $(Fe\ Co)_{1-x}\ Cr_x$ avec (x=0,et 10),la fraction atomique de chrome, présente un grand intérêt de principe car un des alliages binaires susceptibles de le constituer, FeCo , est connu pour avoir une grande aimantation à saturation et une température de Curie élevée , impliquant son usage fréquent dans beaucoup d'applications industrielles **[46].**

De plus, les alliages nanostructurés (FeCo) suscite un engouement croissant, provenant de leurs propriétés structurales et chimiques qui sont importantes dans la détermination de leurs propriétés magnétiques.

Nous allons commencer par présenter succinctement les éléments de base qui ont servi à obtenir notre ternaire, à savoir Fe, Co et Cr, en identifiant leurs caractéristiques principales.

Dans une seconde étape, nous parlerons des diagrammes d'équilibre associés aux possibles alliages binaires qui pourraient apparaitre.

Dans une troisième phase, nous discuterons des propriétés magnétiques associées à ces mêmes binaires.

Enfin, l'alliage ternaire sur lequel nous avons travaillé sera présenté en fonction des données existantes dans la littérature.

I.6.2 Métaux de base

I.6.2.1 Le Fer

Le fer métallique présente trois variétés allotropiques différentes, le fer α (Feα) , le ferγ (Feγ) et le fer δ (Fe δ). Leurs caractéristiques principales sont les suivantes :

- La ferrite α (ferα) a un domaine d'existence allant jusqu'à T=906°C, il constitue la forme stable du fer et il a une structure cristalline CC , avec un paramètre de maille égal à a = 290 pm

- L'austénite (fer δ) admet un domaine d'existence allant de 906 à 1401°C ,sa structure est CFC, avec un paramètre de maille égal à a = 360 pm ; c'est une nouvelle phase , de forme plus compacte et plus déformable.

- La ferrite δ (fer δ) a un domaine d'existence allant de 1401 à 1528°C , sa structure est CC,avec un paramètre de maille égal à a = 293 pm) ;il constitue une forme peu importante ,industriellement

Seul le fer α est magnétique, sa température de Curie, T_C, est égale à 768 °C.

I.6.2.2 Le Cobalt

Le cobalt présente deux variétés allotropiques : le cobalt ε (Coε) et le cobalt γ (Coγ).

-Le cobalt ε (Coε) est stable jusqu'à 427 °C et pour un large domaine de hautes pressions, il a une structure HCP , ses paramètres cristallographiques sont a = 2,507 Å et c = 4,0695 Å.

-Le cobalt γ (Coγ) est stable sur un large domaine de températures et pressions élevées, sa structure est CFC , son paramètre cristallin est a = 3,544 Å.

La phase HCP du cobalt est ferromagnétique. Par ailleurs , la phase ferromagnétique γ devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie T_C = 1127 °C et à la pression atmosphérique.

I.6.2.3 Le Chrome

Le chrome pur se cristallise en une seule structure CC , de paramètre cristallin proche de celui du fer (a = 2,875 Å) , pour toutes les conditions de température et de pression.

Le **Tableau I.4** résume quelques propriétés intrinsèques des poudres que nous avons utilisées au départ.

Propriétés	Elément		
	Fer	Cobalt	Chrome
N° atomique	26	27	24
Masse atomique (g.mol^{-1})	55.847	58.933	51.996
Diamètre atomique (nm)	0.248	0.25	0.25
Electronégativité	1.83	1.88	1.66
Température de fusion(C °)	1535	1495	1857
Structure magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique	antiferromagnétique

Tableau I.4 Propriétés physiques de Fe, Co et Cr

I.6.3 Diagrammes d'équilibres des alliages binaires

I.6.3.1 Diagramme d'équilibre Fe-Co

La **Figure I.13** illustre le diagramme d'équilibre du système Fe-Co

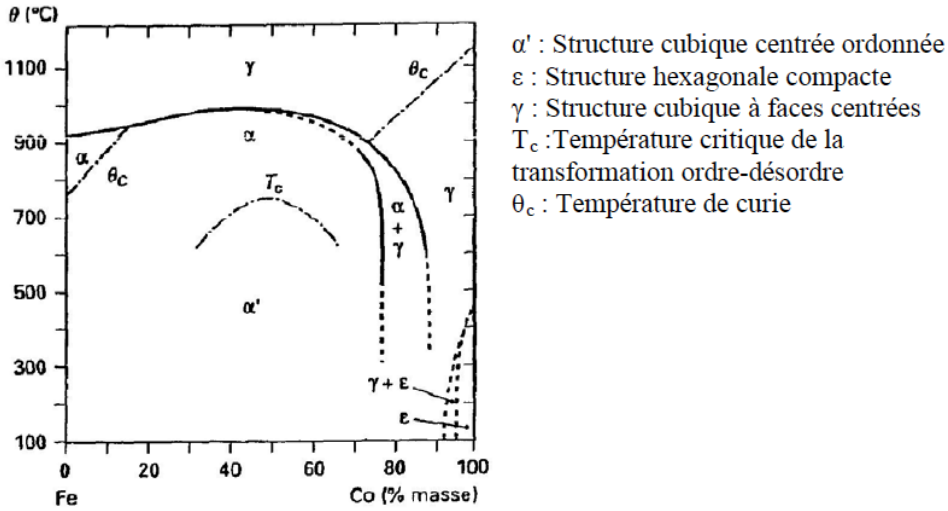


Figure I.13 : Diagramme de phases du système Fe-Co à l'équilibre thermodynamique **[23].**

On montre que Fe et Co forment une solution solide de substitution CC ($Fe_{1-x}Co_x$) qui s'étend à basse température , c'est-à-dire à une température inférieure à 730°C , jusqu'à 78 % de cobalt, alors que pour des températures comprises entre 900 et 1000 C° , les alliages $Fe_{1-x}Co_x$, de concentration en Co $\leq$ 80% , subissent une transformation α-γ .

Par ailleurs, L'enthalpie de formation ΔH_f, calculée des solutions solides $Fe_{1-x}Co_x$ (CC et CFC) a été trouvée négative, elle dépend de la quantité de cobalt : pour 25% < x < 75%, ΔH_f ~ - 1 kJ/mol ; sinon, elle est presque nulle **[50].**

I.6.3.2 Diagramme d'équilibre des alliages FeCr

Le diagramme d'équilibre du système binaire Fe-Cr a été déterminé expérimentalement par Williams **[50].** L'addition du Cr au Fe entraîne une modification du diagramme d'équilibre.

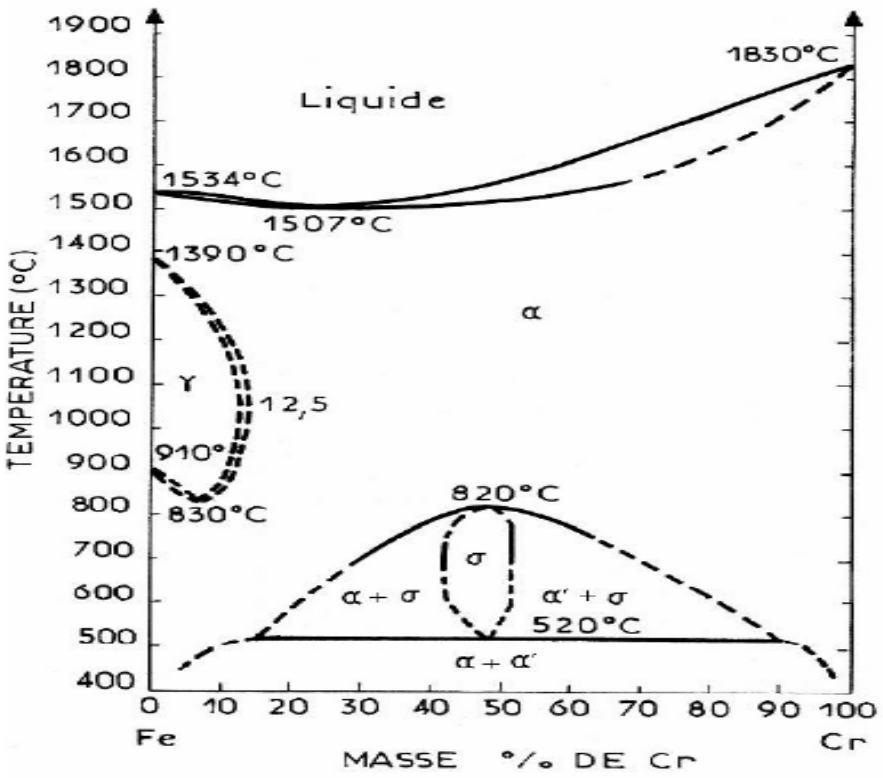


Figure I.14 Diagramme d'équilibre des alliages FeCr **[22].**

La **Figure I.14** montre que la phase α de structure (CC) est la plus stable. Toutefois, dans le domaine de température (900 - 1300 °C) et pour une teneur en chrome inférieure à 12 at.%, c'est la structure (CFC) qui est la plus stable. Dans un domaine assez étendu, aussi bien en composition (20 à 90 % chrome) qu'en température (500 - 800 °C), la phase σ peut précipiter. Cette dernière, de structure tétragonale compacte, a un effet fragilisant très important **[51].**

Le Fe et le Cr ne sont pas miscibles à température ambiante, le système FeCr constitue donc un prototype intéressant pour suivre le mécanisme de formation du mélange à l'échelle atomique par broyage des éléments purs , dont l'enthalpie de mélange est positive ou nulle **[52].**

Les propriétés magnétiques des éléments purs du Fe et du Cr sont différentes. En effet, Fe est ferromagnétique en dessous de 770°C, tandis que Cr est antiferromagnétique à température ambiante. Ainsi, pour une concentration en Cr supérieure à 70 % at, les alliages FeCr sont paramagnétiques à température ambiante **[53].**

I.6.3.3 Diagramme d'équilibre CoCr

Contrairement aux systèmes Fe-Cr et Fe-Co, le cobalt et le chrome ne sont pas miscibles en toutes proportions et forment ensemble l'intermétallique σCoCr de structure tétragonale.

A température ambiante, la limite de solubilité du cobalt dans le chrome est de 4 at.% et celle du chrome dans le cobalt est de 5.9 at.%. Cette limite de solubilité est étendue, par broyage haute énergie, à 40 at.% pour le cobalt dans le chrome et à 30 at.% pour le chrome dans le cobalt[**53].**

I.6.4 Propriétés magnétiques des alliages binaires

I.6.4.1 Propriétés magnétiques de Fe-Co

Le système Fe-Co ,de structure CC, est ferromagnétique. La température de Curie (passage ferromagnétique-paramagnétique) varie avec la concentration comme le montre le diagramme de phase de la **Figure I.13** ; à une température inférieure à 730 °C, la transition ordre -désordre dans le voisinage de la composition $Fe_{50}Co_{50}$, conduit à la formation d'une structure désordonnée de type α' , formée sur une grande plage de concentration.

Par ailleurs, le moment magnétique moyen du système Fe-Co, μ (Fe1-xCox), vaut :

μ (Fe1-xCox) = (1-x) μ (Fe en présence de Co) + x μ (Co en présence de Fe)

où μ (Fe) et μ (Co) sont les moments magnétiques respectifs du fer et du cobalt en solution solide. Il varie avec la concentration, tel que montré sur la **Figure I.15**.

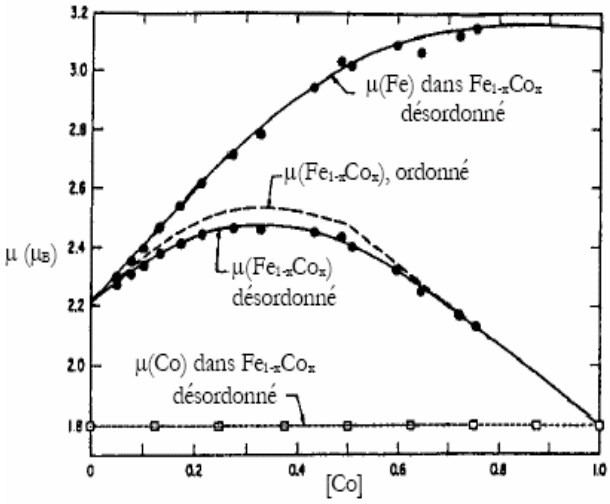


Figure. I.15: Variation, en fonction de la concentration de Co, du moment ferromagnétique de la solution solide Fe1-xCox, dans les cas où elle est ordonnée et désordonné **[50].**

Plus précisément, des expériences de diffusion de neutrons ont montré que celui du cobalt en solution solide est constant, alors que celui du fer en solution solide augmente avec la concentration de cobalt (c'est-à-dire avec le nombre d'électrons 3d). Cet effet bien connu est contrôlé par le remplissage des bandes 3d↑ (spin majoritaire) et 3d ↓ (spin minoritaire) **[50].**

De plus , Zelenakova et al. **[24]** ont étudié l'évolution de l'aimantation à saturation, Ms ,et du paramètre de maille ,a, dans le cas des alliages Fe100-xCox (avec x =30, 45.50 et 60 pour cent atomique) ,en fonction de x (wt. %).Ceci est présenté sur la **Figure I.16**.

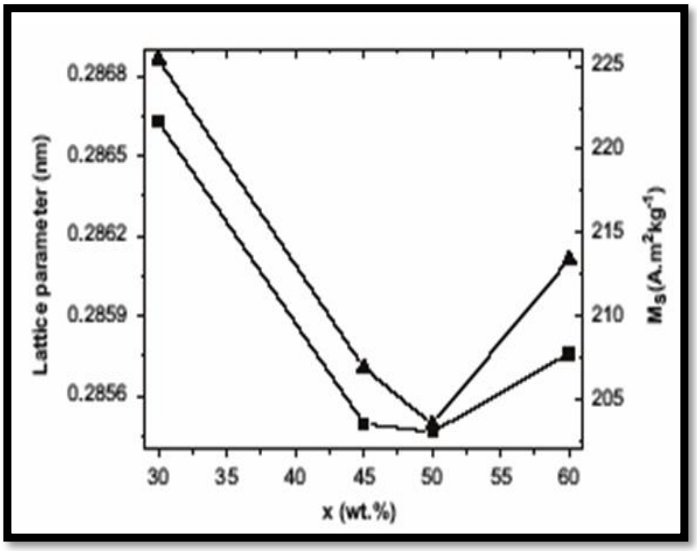


Figure I.16 : Evolution Ms et paramètre de maille en fonction de x (wt%) dans les alliages de $Fe_{100-X}\ Co_x$, **[54].**

Il est observé que l'aimantation à saturation diminue fortement dans le cas des concentrations de Co allant de 30% à 45% , se stabilise ensuite entre 45% et 50% pour encore augmenter lorsqu'on passe à des régions fortes en cobalt (pourcentage de Co supérieur à 50%).

M.D. Chermahinia et al. , **[55] ,** ont également étudié l'évolution de l'aimantation à saturation Ms en fonction de la composition de Co, pour différents temps de broyage , comme présenté sur la **Figure. I.17.**

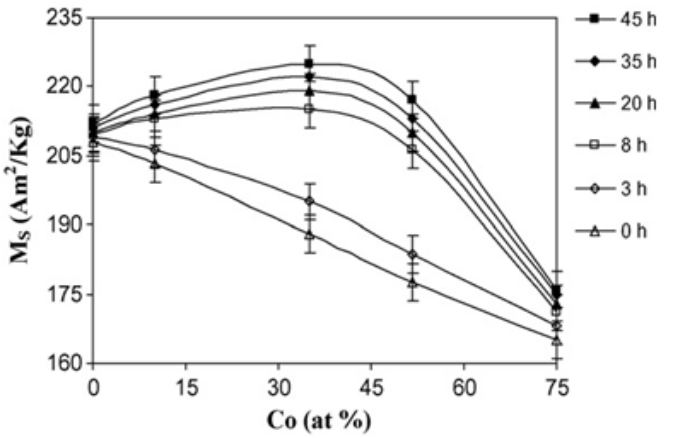


Figure. I.17 Evolution de Ms des alliages Fe_xCo_{1-x} (x = 1, 0.9, 0.65, 0.5 et 0.25), obtenus par Mécanosynthèse en fonction de la teneur en Co pour différent temps de broyage **[55].**

Ces auteurs ont remarqué que l'aimantation à saturation croît rapidement lorsqu'on passe de 0% à 35% de Co après 8 h de broyage, ils ont expliqué cette forme d'évolution de Ms par le début de la formation de l'alliage FeCo et par la diminution de l'anisotropie magnétocristalline. Par ailleurs, ils ont estimé que pour les régions où le pourcentage de Co est supérieur à 35%, l'aimantation à saturation diminue.

I.6.4.2 Propriétés magnétiques de Fe-Cr

La **Figure I.18** caractérise le diagramme magnétique des alliages Fe-Cr.

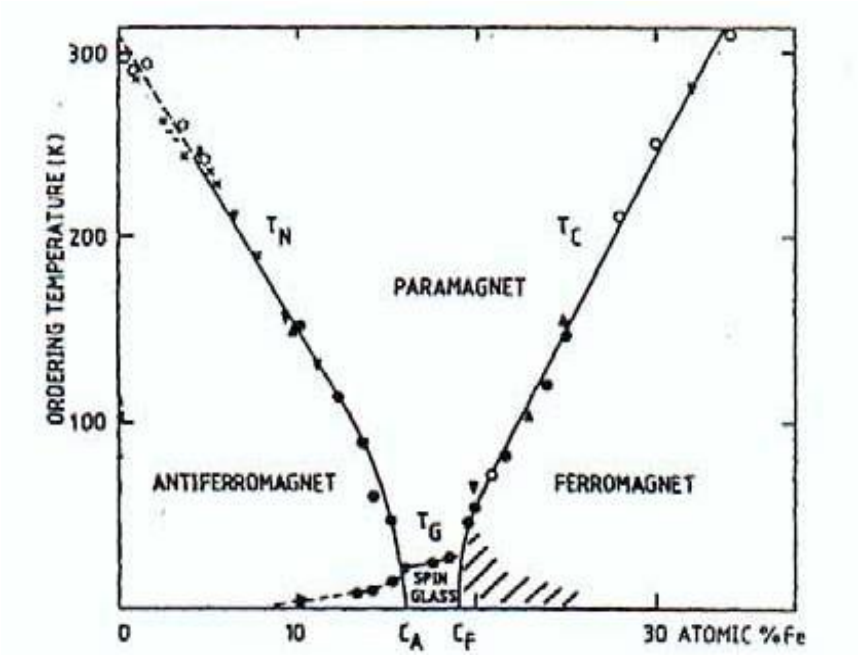


Figure I.18 Diagramme magnétique des alliages Fe-Cr **[43].**

Ce diagramme est constitué d'une région ferromagnétique pour les concentrations de fer excédant 19 at.%, suivie d'une phase verre de spin, dans laquelle les interactions entre les atomes sont aléatoirement de type ferro- ou anti-ferromagnétique et comportent des impuretés magnétiques disposées au hasard dans l'alliage. Pour une concentration en fer comprise entre 19 et 16 % , chaque impureté est associée à un spin , tandis que pour des concentrations inférieures à 16% , nous sommes en présence d'une phase antiferromagnétique et ce , jusqu'à 2 at.% Fe **[56,57].**

I.6.4.3 Propriétés magnétiques de CoCr

Co et Cr sont deux composants essentiels dans la constitution des disques durs . En effet, l'augmentation de la densité du stockage nécessite une réduction de la taille des particules magnétiques qui servent à coder les données binaires (les 0 et les 1) **[58].**

L'alliage Co-Cr présente une phase hexagonale compacte (HCP) stable avec l'addition d'une petite quantité de Cr, en même temps qu'une aimantation à saturation plus petite **[59].**

Co a un comportement ferromagnétique, tandis que celui du Cr est antiferromagnétique.

Le système binaire Co-Cr présente donc un grand intérêt du point du vue magnétique, car il est le siège d'une coexistence de deux types de magnétisme. La relation entre le moment magnétique et la composition (dans les systèmes binaires) est couramment illustrée par la célèbre courbe de Slater-Pauling (**Figure 1.19**).

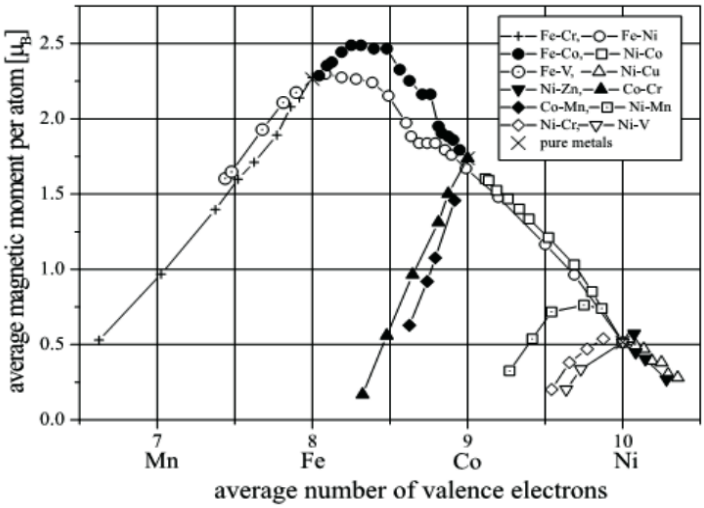


Figure 1.19 Courbe de Slater-Pauling **[60].**

La courbe du Slater-Pauling (PS) montre deux branches distinctes, l'une avec une pente+1 et l'autre avec une pente -1. Dans la région de pente positive ,on trouve les systèmes faiblement ferromagnétiques (cas de l'alliage Co-Cr) et dans la région où la pente est négative ,on trouve les systèmes fortement ferromagnétiques.

Références bibliographiques du chapitre I

[1].Mahroug, A., Boudjadar, S., Hamrit, S., & Guerbous, L. (2014). Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating technique. Materials Letters, 134, 248-251.

[2].De l'Afsset, A. (2006). Les nanomatériaux.

[3].Siegel, R. W., & Fougere, G. E. (1995). Mechanical properties of nanophase matals. Nanostructured Materials, 6(1), 205-216.

[4].Fecht, H. J. (1994). Nanophase materials, Synthesis-Properties-Applications.

[5].Guérault, H., Labaye, Y., & Grenèche, J. M. (2001). Recoilless factors in nanostructured iron-based powders. Hyperfine Interactions, 136(1-2), 57-63.

[6].Kuhrt, C. "Magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe□ TM□ C powder (TM= Ta, Hf, W, Mo, Nb, Zr, and Ti)." Magnetism and Magnetic Materials 157 (1996): 235-236.

[7].Fenineche, N. E., Hamzaoui, R., & El Kedim, O. (2003). Structure and magnetic properties of nanocrystalline Co–Ni and Co–Fe mechanically alloyed. Materials Letters, 57(26), 4165-4169.

[8].Depuis, M. "série Augo,«nanomatériaux»." (2001).

[9].Haddad, A. (2011). Caractérisation non destructive des matériaux nanostructurés élaborés par mécanosynthèse (Doctoral dissertation, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB)).

[10].McHenry, M. E., Willard, M. A., & Laughlin, D. E. (1999). Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. Progress in Materials Science, 44(4), 291-433.

[11].Herzer, G. (1997). Nanocrystalline soft magnetic alloys. Handbook of Magnetic Materials, 10, 415-462.

[12].Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Fähling, H., & Felix, R. (1999). Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 201(1), 413-419.

[13].Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., ... & Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. Physical Review letters, 61(21), 2472.

[14].Lu, K. (1996). Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. Materials Science and Engineering: R: Reports, 16(4), 161-221.

[15].Hirsch, T., Zharnikov, M., Shaporenko, A., Stahl, J., Weiss, D., Wolfbeis, O. S., & Mirsky, V. M. (2005). Size-Controlled Electrochemical Synthesis of Metal Nanoparticles on Monomolecular Templates. Angewandte Chemie International Edition, 44(41), 6775-6778.

[16].Lu, L., Sui, M. L., & Lu, K. (2000). Supperplastic extensibility of nanocrystalline copper at room termperature. Science, 287(5457), 1463.

[17].Zhan, G. D., Kuntz, J. D., Garay, J. E., & Mukherjee, A. K. (2003). Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes. Applied Physics Letters, 83(6), 1228-1230.

[18].Bergeul, S. (2006). Contribution a l'étude des nanocomposites a base de fer élaboration et caractérisation (doctorat d'état, Université de Saad Dahleb-BLIDA).

[19].Zeyons, O. (2008). Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

[20].Li, F., &Vipulanandan, C. (2003). Production and characterization of nanoparticles. Applied Superconductivity, IEEE Transactions on, 13(2), 3196-3198. .

[21].Babenko, D. I., Ezhov, A. A., Turygin, D. S., Ivanov, V. K., Arslanov, V. V., & Kalinina, M. A. (2011). 2D "Soap"-Assembly of nanoparticles via Colloid-Induced condensation of mixed langmuir monolayers of Fatty Surfactants.Langmuir, 28(1), 125-133.

[22].Boukherroub, N. (2015). Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse (Doctoral dissertation).

[23].Villars, P., Calvert, L. D., & Pearson, W. B. (1985). Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Volumes 1, 2, 3. American Society for Metals, 1985,, 3258.

[24].Guittoum, A., Layadi, A., Bourzami, A., Tafat, H., Souami, N., Boutarfaia, S., & Lacour, D. (2008). Diffraction des rayons X, microstructure, Mössbauer et magnétisation études de nanostructuré Fe 50 Ni 50 alliage préparé par mécanosynthèse. Journal of Magnetism and Magnetic Materials , 320 (7), 1385-1392.

[25].Venturini, G. (2005). Propriétés cristallographiques et magnétiques de HfFe 6 Ge 6 type REFE 6 Sn 4 Ge 2 composés (RE = Y, Gd-Er). Journal d'Alliages et de Composés , 400 (1), 37-42.

[26].Givord, D. (2000). Matériaux à propriétés spécifique: les Matériaux magnétiques.

[27].Lu, K. (1996). Métaux nanocristallins cristallisées à partir de solides nanocristallins ,la structure et les propiétes .Materials Scince anns Enginneering : R : Rapports ,16(4),161-221

[28].Achkar, C. (2014). Etudes de nanostructures magnétiques auto-organisées et épitaxiées par synthèse organométallique en solution sur des surfaces cristallines (Doctoral dissertation, Toulouse, INSA).

[29].Néel, L. (1959). D'une variation positive ou négative de l'aimantation prise dans un champ HA, lorsqu'on décrit.

[30].Cao, W., & Randall, CA (1996). Taille des grains et la taille de domaine des relations dans les matériaux ferroélectriques céramiques en vrac. Journal de Physique et Chimie des Solides, 57 (10), 1499 à 1505

[31].Heider, F., Zitzelsberger, A., & Fabian, K. (1996). Magnetic susceptibility and remanent coercive force in grown magnetite crystals from 0.1 μm to 6 mm.Physics of the Earth and Planetary Interiors, 93(3), 239-256.

[32].Erb, V. (1995). Electrodeposited nanocrystals: synthesis, structure, properties and future applications. Canadian metallurgical quarterly, 34(3), 275-280.

[33].Garanin, D. A., & Kachkachi, H. (2003). Surface contribution to the anisotropy of magnetic nanoparticles. Physical review letters, 90(6), 065504.

[34].Dumas-Bouchiat, F., Asad, S. S., Champeaux, C., Catherinot, A., Crunteanu, A. S., & Blondy, P. (2005). Optical and electrical properties of metal nanoclusters embedded in a dielectric medium. In MRS Proceedings (Vol. 888, pp. 0888-V05). Cambridge University Press.

[35].G. C., Bhattacharya, S. K., & Tummala, R. R. (2008). Nanogranular magnetic Core inductors: design, fabrication, and packaging. In Nanopackaging (pp. 163-188). Springer US.

[36].Škorvánek, I., Marcin, J., Turčanová, J., Wójcik, M., Nesteruk, K., Janičkovič, D., & Švec, P. (2007). Field induced anisotropy and stability of soft magnetic properties towards high temperature in Co-rich nanocrystalline FeCoNbB alloys.Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2), 2494-2496.

[37].Messai, Z. (2003). Design and layout of a current reference for an Eight channel (Doctoral dissertation, Université El Hadj Lakhdar de Batna).

[38] Jordan, A., Scholz, R., Maier-Hauff, K., Johannsen, M., Wust, P., Nadobny, J., ... & Lanksch, W. (2001). Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 225(1), 118-126.

[39].March, N. H., Lambin, P., & Herman, F. (1984). Cooperative magnetic properties in single-and two-phase 3d metallic alloys relevant to exchange and magnetocrystalline anisotropy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 44(1), 1-19.

[40].Rao M.J. et coll. Journal of Alloys and Compounds, Proceedings ISMAMAN2005 – Paris 3 au 7 Juillet 2005.

[41].Sourmail, T. (2005). Near equiatomic FeCo alloys: constitution, mechanical and magnetic properties. Progress in Materials Science, 50(7), 816-880.

[42].Benjamin, JS (1970). Dispersion renforcé superalliages par mécanossynthése .Opération métallurgiques, 1 (10),2943-2951.

[43].Yavari, A. R., Desre, P. J., & Benameur, T. (1992). Mechanically driven alloying of immiscible elements. Physical review letters, 68(14), 2235.

[44].Popa, A. P. (2004). Elaboration et caractérisation de nanostructures magnétiques (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).

[45].Akkouche, K. (2010). Etude des propriétés structurales et magnétiques des nano particules Fe50Co50 élaborées par mécanosynthèse (Doctoral dissertation).

[46].Yavari, A. R., Desre, P. J., & Benameur, T. (1992). Mechanically driven alloying of immiscible elements. Physical review letters, 68(14), 2235.

[47].Snyder, R. L., Fiala, J., & Bunge, H. J. (1999). Defect and microstructure analysis by diffraction (Vol. 10). Courier Corporation.

[48].Qian, L. H., Wang, S. C., Zhao, Y. H., & Lu, K. (2002). Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu. Acta materialia, 50(13), 3425-3434.

[49].Gherib, M. (2013). Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructurées et leurs propriétés (physiques et mécaniques) (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba).

[50].Bentayeb, F. Z., Alleg, S., Bouzabata, B., & Greneche, J. M. (2005). Study of alloying mechanisms of ball milled Fe–Cr and Fe–Cr–Co powders. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 288, 282-296.

[51].Herzer, G. (1997). Nanocrystalline soft magnetic alloys. Handbook of Magnetic Materials, 10, 415-462.

[52] .Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Fähling, H., & Felix, R. (1999). Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 201(1), 413-419.

[53].Champion, P., L 鈕 on· Guillet, & Poupeau, P. (1981). Diagrammes de phases des mat 鈕 riaux cristallins. Masson.

[54].Eckert, J., Schultz, L., & Urban, K. (1990). Progress of quasicrystal formation during mechanical alloying in Al-Cu-Mn and the influence of the milling intensity. Zeitschrift für Metallkunde, 81(12), 862-868.

[55]. Chanbi, D., (2006). Elaboration, caractérisation des alliages Fe1-xy Alx Cry et étude du comportement á l'oxydation haute température (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba).

[56].Köhler, E. G. A. Activation Mécanique et Mécanosynthèse.

[57].Burke, S. K., Cywinski, R., Davis, J. R., & Rainford, B. D. (1983). The evolution of magnetic order in CrFe alloys. II. Onset of ferromagnetism. Journal of Physics F: Metal Physics, 13(2), 451.

[58].Parekh, V., Chunsheng, E., Smith, D., Ruiz, A., Wolfe, JC, Ruchhoeft, P.,. et Litvinov, D. (2006). Fabrication d'une échelle nanométrique haute anisotropie motifs support d'enregistrement magnétique pour des applications de stockage de données. Nanotechnology , 17 (9), 2079.

[59]**.**Kharmouche, A., & Djouada, I. (2008). Structural studies of evaporated Co x Cr 1− x/Si (100) and Co x Cr 1− x/glass thin films. Applied Surface Science,254(18), 5732-5735.

[60].Díaz-Ortiz, A., Drautz, R., Fähnle, M., Dosch, H., & Sanchez, JM (2006).Structure et le magnétisme dans les alliages fer-cobalt à base de bcc. Physical Review B , 73 (22), 224,208.

Chapitre II

Protocoles expérimentaux utilisés :
Elaboration des nanomatériaux et techniques de caractérisation.

Ce chapitre est consacré, dans une première partie, à la présentation de la méthode d'élaboration de nos échantillons, la mécanosynthèse en l'occurrence.
Dans une seconde étape, nous parlerons d'abord des différentes techniques de caractérisation et d'analyse que nous avons utilisées pour une détermination structurale et morphologique « classique » des poudres obtenues , principalement la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) . Nous présenterons ensuite une autre famille de méthodes de caractérisations non destructives que nous avons mises à contribution à savoir, le Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM), ainsi que les Courants de Foucault, qui permettent une meilleure compréhension du comportement magnétique et électrique de nos nanomatériaux.

II. 1. Synthèse des nanopoudres

II. 1. 1. Préparation des échantillons

Les éléments de base, à savoir Fe, Co et Cr ont d'abord fait l'objet d'une pesée dans une balance analytique de grande précision .Notons que les poudres de départ étaient toutes de pureté appréciable (Fe= 99% Co=99.8%et Cr=99.5%), mais de granulométrie variable.
Optant pour une masse brute de chacun des alliages, binaire et ternaire, constante et égale à 2.25 g, nous avons été amenés à préparer des alliages dont les compositions nominales sont du type $Fe_{65}Co_{35}$ pour le binaire et $(Fe_{65}Co_{35})_{1-x}Cr_x$ (x= 10 at.%) pour le ternaire.
Il en est résulté que les deux types d'alliages du mélange diffèrent par le pourcentage de chacun des éléments constitutifs (Fe, Co et Cr) vis-à-vis du poids total de l'échantillon et ce, comme suit :

$Fe_{65}Co_{35}$	**$(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$**
Fe = 1.4625g Co=0.79g Cr=0.0 g	Fe = 1.31625g Co=0.70875g Cr=0.225g

Afin d'obtenir une distribution homogène des éléments de départ, nous avons effectué un mélange manuel dans un mortier durant 10 min. Par la suite, le mélange de poudres obtenu, à quantité égale,

a été introduit dans les deux jarres, chacune contenant six billes en acier inoxydable, scellées par un couvercle muni d'un joint circulaire en téflon qui permet de maintenir l'étanchéité de la jarre pendant le broyage et évite le contact entre l'atmosphère extérieure et la poudre, lors du traitement mécanique.

Il est important de relever que cette opération s'est produite dans une boite à gants et a nécessité un pompage primaire initial et une injection de gaz neutre , l'argon en l'occurrence dont le flux est maintenu constant et continu jusqu'à ce qu'on soit sûr que l'atmosphère régnant dans les jarres est inerte et ce n'est qu'à la fin de ce processus que ces dernières sont soigneusement fermées à l'aide des serres joints et par la suite, transférées de la boîte à gants vers le broyeur pour être fixées sur le support de rotation.

La **Figure II.1** représente une image caractérisant la boite à gants que nous avons utilisée.

Figure II.1 : boite à gants

C'est une boite en plexiglas de forme trapézoïdale, elle comprend en plus des deux orifices circulaires qui servent à la fixation des gants, deux autres entrées ; la première (A) est reliée à une pompe primaire, pour évacuer les gaz et créer un vide de 10^{-3} bar en quelques minutes (les gants se gonflent fortement), alors que la deuxième (B) sert à injecter un flux permanent de gaz inerte Ar (les gants se dégonflent). La circulation du flux d'argon (Ar) est maintenue durant le pompage primaire jusqu'à ce qu'on s'assure que l'atmosphère régnante est inerte.

Une fois ce protocole expérimental scrupuleusement suivi, l'opération de broyage peut enfin être lancée, elle est réalisée à température ambiante.

II.1.2 Elaboration des échantillons par mécanosynthése

La technique de la mécanosynthèse consiste à broyer plusieurs substances de manière à obtenir, en même temps, un produit aux propriétés nouvelles, aux compositions et structures inhabituelles **[1].** Cependant, son utilisation est sujette à des difficultés de prévision de la nature du produit final obtenu, pour des conditions de broyage données. Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet de dégager l'influence des paramètres de broyage.

II. 1. 3. Conditions expérimentales de la mécanosynthèse de nos produits

L'expérience consiste en un broyage de poudres élémentaires de Fe (99 %), de Co (99,9 %) et de Cr (99.5%) dans les proportions différentes. Tous les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été obtenus dans les mêmes conditions de broyage :

Paramètres	Choix effectué	Conséquences
Type de broyeur	Planétaire P7 (à haute énergie)	Choc + frottement ; durée de broyage raisonnable
Vitesse de rotation	250 tours/minute (plateau)	
Nombre de billes	6 (Φ, 13.8 mm; masse, 11.25 g).	
Rapport "masse poudre/masse billes"	1/30	Broyage efficace et poudre en quantité suffisante pour faire les analyses de caractérisation
Atmosphère de travail	Argon	Milieu inerte chimiquement
Outils de broyage	Acier inoxydable (bonne dureté)	Usure faible => très peu de contamination
Milieu de broyage	Sans ajout d'additif	Sans réaction de l'additif

Cycle de broyage	30 min de broyage et 15 min de pause	prévenir les inconvénients dus à l'augmentation de la température au cours du broyage
Capacité de la jarre en acier chromé (ml)	40	

Tableau II.2 Paramètres de broyage des alliages $Fe_{65}Co_{35}$ et $(FeCo)_{1-x}Cr_x$

Les broyages ont été réalisés à différents temps : 0, 1,3 6, 8, 12, 24 et 36 h ; afin d'éviter une éventuelle élévation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu, pendant 15 min, toutes les demi-heures de broyage.

II.1.4 Description du broyeur planétaire P7

Pour notre étude, nous avons utilisé un broyeur planétaire de type Fritish Pulverisette 7, constitué de deux jarres qui tournent autour d'un axe vertical (son propre axe), en sens inverse du mouvement de rotation animant le plateau (disque) qui le porte.

La **Figure II.2** représente une image générale du dispositif utilisé

Figure II.2: image d'un broyeur planétaire (Fritish Pulverisette 7), **P7.**

Les forces centrifuges résultant de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des chocs à très haute énergie, ainsi que le frottement des billes sur les parois des jarres.

La conjonction de ces évènements permet d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.

En effet, l'énergie d'impact des billes, lors du broyage, dépend essentiellement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau.

La vitesse du disque exerce une force radiale qui accentue la déformation. Pour notre étude, l'utilisation du broyeur planétaire P7 n'est pas fortuite car il est muni d'un index de rotation permettant de contrôler la vitesse de rotation. Plusieurs études ont été effectuées pour modéliser la fréquence de chocs, le type de chocs ainsi que la quantité d'énergie associée afin de définir les conditions opératoires sur le résultat final. Les études effectuées par Abdellaoui et Gaffet, **[2-3],** sur la mécanique de ce système, ont conduit à la détermination des paramètres physiques tels que la fréquence de choc, la puissance ou encore le taux d'énergie de choc.

La **Figure II.3** montre un schéma explicatif des mécanismes se produisant à l'intérieur du broyeur

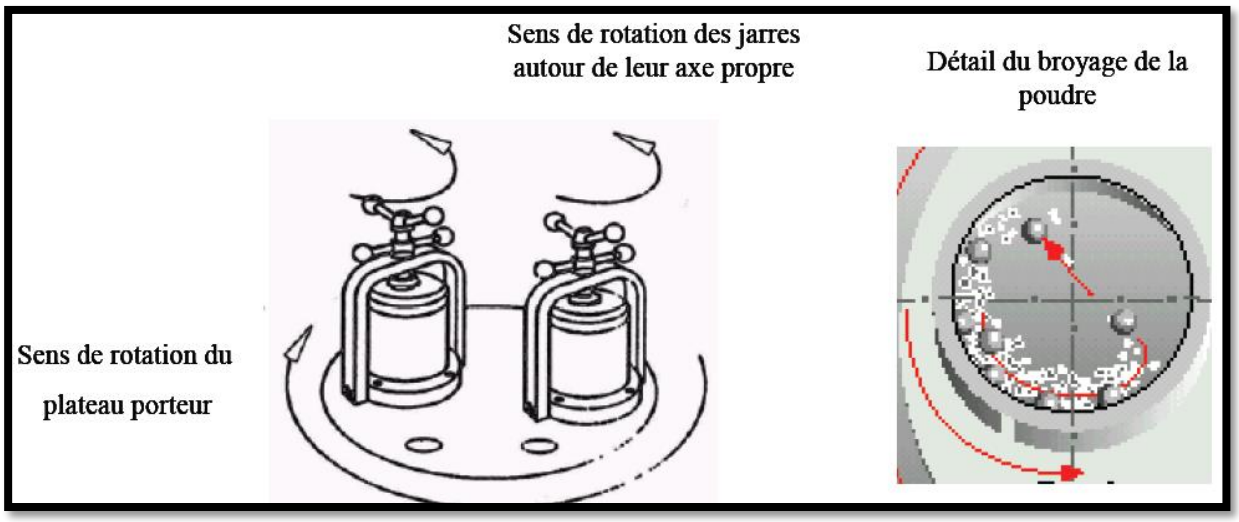


Figure II.3: Schéma expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire

II. 2. Techniques de caractérisation

Pour une meilleure caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et les courants de Foucault.

Toutes ces caractérisations ont été effectuées à la température ambiante.

Nous allons successivement les présenter, de manière succincte.

II. 2. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

A. Principe

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, générés par une source et accélérés par un champ électrique pouvant varier de 1 à 40 kV est focalisé sur le matériau par des lentilles et balaie la surface de l'échantillon à analyser lequel, en réponse, réémet certaines particules, rayonnements et électrons de différentes énergies. Des détecteurs permettent ensuite de les recueillir et de les analyser, ainsi que de reconstruire une image de la surface.

La **Figure II.4** illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

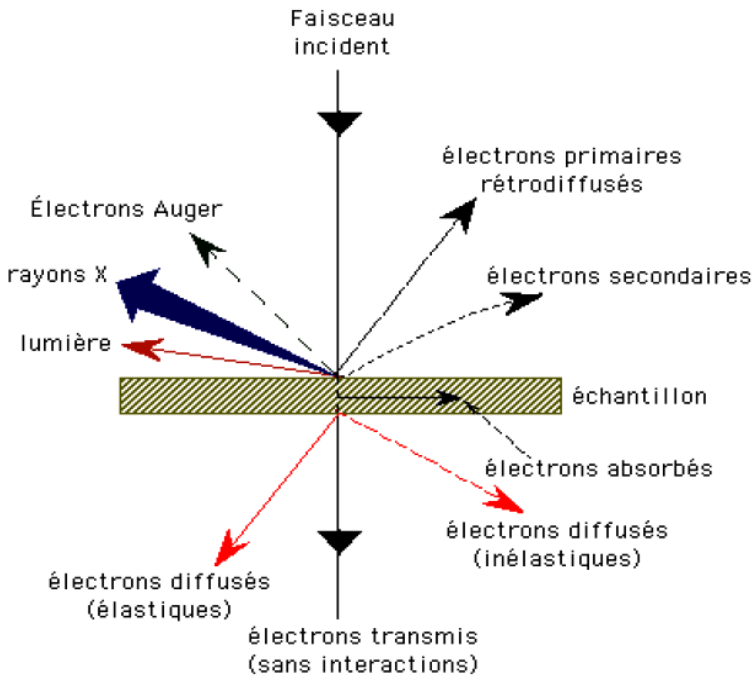


Figure. II. 4. Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon **[4].**

Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" . La **Figure II.5**. résume la situation.

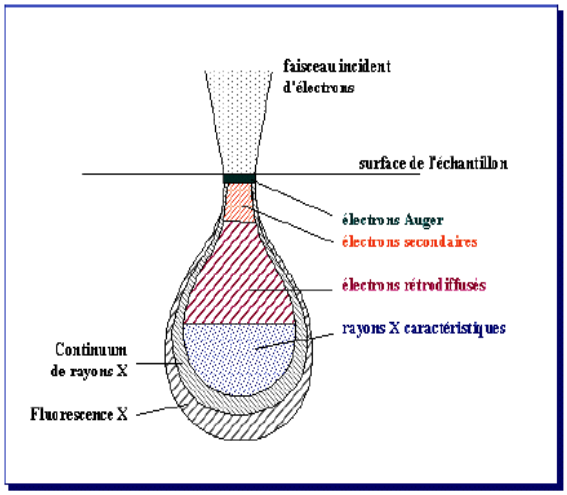


Figure II.5 Poire de diffusion

Le volume ainsi créé dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, générant de nombreux phénomènes secondaires tels que la réémission d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, le courant induit, le potentiel électrique, l'élévation locale de la température et la vibration du réseau.

Le microscope électronique à balayage possède trois (03) types de détecteurs : un pour les électrons secondaires, un autre pour les électrons rétrodiffusés et un troisième pour les photons X.

Les émissions non détectées se dissipent sous forme de chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

Notons que si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue possède 2 pics :

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

II.2.1.1 Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont obtenus par le passage d'un électron incident près d'un atome. Une partie de son énergie est transmise à l'électron de la bande de conduction, provoquant une ionisation par éjection de ce dernier électron, avec une énergie cinétique qui ne dépasse pas 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis près de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de

l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique modifie donc la quantité d'électrons secondaires collectés.

II.2.1.2 Les électrons rétrodiffusés

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

II.2.1.3 Les rayons X ou (photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact d'un faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome est éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS), afin de donner des informations sur la composition de l'échantillon.

L'étude morphologique des particules de poudres permet de rendre compte de la progression du processus de mélange des poudres de départ et les différents stades mis en jeu au cours du broyage. Ces derniers sont caractérisés par les modifications de la taille, de la forme des particules de poudres, de leur distribution et du contraste des images.

B. Présentation du Microscope Electronique à Balayage utilisé.

Les échantillons qui ont fait l'objet de la présente étude ont été caractérisés par deux microscopes électroniques à balayage (MEB), le premier sis à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie de Annaba (ENSMM), de type Quanta 250 et le second ,domicilié au Centre de Recherche en Technologie Industrielle (CRTI) de Annaba , de type ZEISS EVO MA25 et doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX).

La **Figure II.6**. représente une vue générale de ce microscope , ainsi que les schéma de principe du dispositif utilisé.

Les échantillons sont collés sur un porte-échantillon, à l'aide d'un adhésif double face qui ne présente pas de diffraction. Les images sont construites, soit avec les électrons secondaires pour le contraste topographique, soit avec les électrons rétrodiffusés pour le contraste élémentaire.

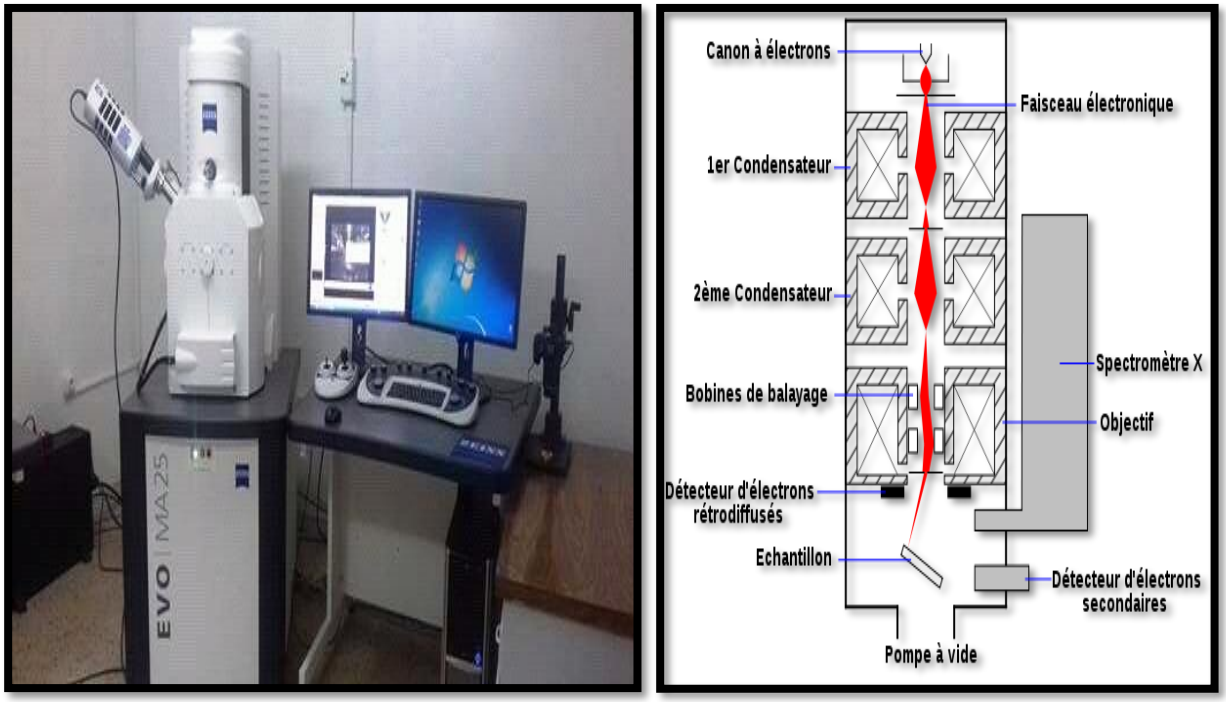


Figure. II. 6. Vue générale et schéma de principe d'un microscope électronique à balayage de type ZEISS EVO MA25, équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

La morphologie des poudres de bases est obtenue en utilisant l'image en électrons secondaires qui permet de visualiser l'aspect de la surface des poudres .Les observations obtenues sont consolidées par des analyses ponctuelles par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) de marque EDAX, permettant de connaître, semi-quantitativement en pourcentage massique et atomique, les éléments chimiques présents.

II. 2. 2. Analyse par diffraction des rayons X

A. Intérêt

La caractérisation par diffraction de Rayons X permet d'une part de compléter les informations obtenues par la microscopie électronique à balayage en ce qui concerne la formation des alliages et d'autre part, d'étudier l'influence de l'ajout d'éléments sur les propriétés structurales et microstructurales des alliages nanostructurés élaborés. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille moyenne des cristallites ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

B. Principe de la technique

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser des matériaux monocristallins et polycristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. Cette technique consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ ; ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde (diffusion Thomson). Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté , matérialisé par la **Figure II.7**.

Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme **[5] :**

$$\mathbf{2d\sin\theta = n\lambda} \qquad \textbf{(II.1)}$$

où θ est l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X et d_{hkl} la distance interréticulaire , avec(h k l), les indices de Miller.

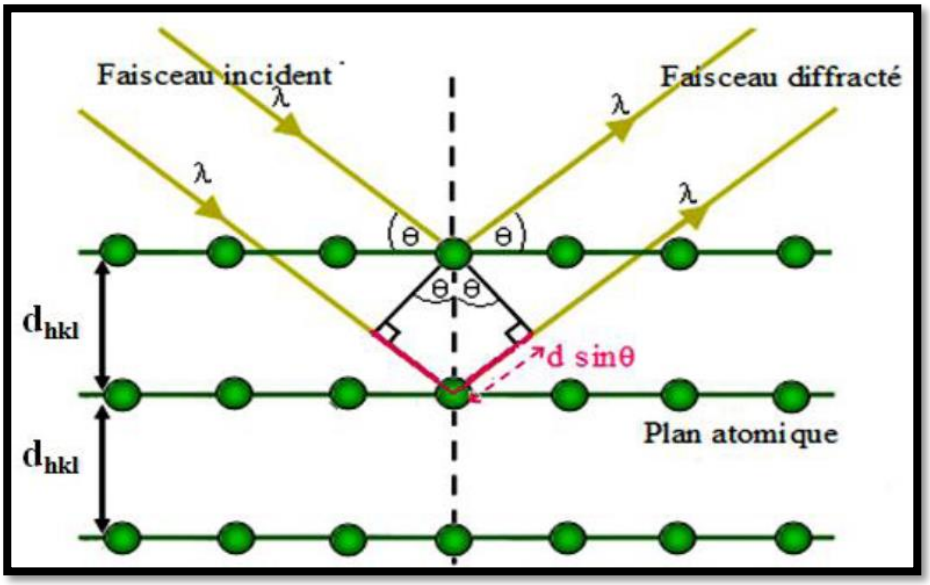


Figure II.7. Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire d_{hkl}.

C. Type de diffractomètre utilisé

Tout d'abord , il est important de signaler que pour les échantillons à base de Fe, il est préférable d'utiliser un diffractomètre équipé d'une anticathode de molybdène Mo (λ = 0,7107 Å) , au lieu d'une anticathode plus conventionnelle, de type cuivre (λ = 1,5418 Å) et ce, pour deux principales raisons, à savoir:

1- Pour les échantillons à haute teneur en Fe, le bruit de fond lié aux effets d'absorption des atomes Fe est nettement inférieur pour le rayonnement de Mo par rapport à celui de Cu.

2- En tenant compte de la haute symétrie de la structure cristalline associée à Fe , un nombre limité de réflexions de Bragg (5) sont détectées en utilisant Cu Kα, tandis que la plus courte longueur d'onde du rayonnement MoKα nous permet de recueillir au moins 13 réflexions, ce qui est un point très important afin d'obtenir une analyse structurelle beaucoup plus précise.

Néanmoins et tenant compte du caractère aléatoire de la disponibilité des équipements au niveau d'un grand nombre de laboratoires, pour le temps qui nous était imparti, la caractérisation de nos échantillons s'est faite dans deux endroits différents à savoir, les universités de Bejaia et Houari Boumediene, dotées toutes les deux d'un diffractomètre équipé d'une anticathode de Cuivre (Cu).

D. Calcul des paramètres de maille

Il existe un diffractogramme unique pour chaque phase cristalline car la position des raies est liée directement à la dimension de la maille cristalline et l'intensité est influencée par la nature et l'arrangement des atomes dans le cristal **[6].**

De plus, le processus de broyage produit soit une compression, soit une dilatation de la maille, ce qui fait que les atomes sont placés en dehors de leur position d'équilibre, témoignant de la grande quantité d'énergie emmagasinée par la poudre au cours du broyage **[7].**

A l'aide de la relation exprimant la distance interréticulaire, d, en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg (Eq. II.1), il est possible de calculer les paramètres de maille des réseaux cristallins dans le cas de systèmes cubiques**[8]:**

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad (\text{Eq. II. 2})$$

où a est le paramètre de maille et (hkl) , les indices de Miller pour le plan considéré.

La combinaison des équations II.1 et II.2 rend possible le calcul des paramètres de maille pour les deux systèmes :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} \qquad (\text{Eq. II. 3})$$

E. Taille des cristallites

P. Scherrer est le premier à énoncer que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristaux **[9].**

Par ailleurs,F. Bertaut propose de décrire le matériau comme un ensemble de Domaines **C**ohérents de Diffraction (DCD) à l'intérieur des particules **[10-11].**

La méthode de P. Scherrer et la théorie de F. Bertaut ont souvent été vérifiées sur des matériaux bien recristallisés dont la taille des cristaux ne dépassait pas quelques dizaines de nanomètres. La présence de défauts cristallins se traduit par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne, entrainant un élargissement des pics de diffraction.

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de l'intensité maximale et en utilisant, en première approximation, la formule de Scherrer qui s'écrit **[12]** :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad \text{(Eq II.4)}$$

où D est la taille moyenne des cristallites (Å), K une constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de constante de Scherrer, θ l'angle de diffraction de Bragg, λ la longueur d'onde du rayonnement incident en Å et β la largeur à mi hauteur de la raie.

La **Figure II.8** propose un exemple de pic de diffraction X .

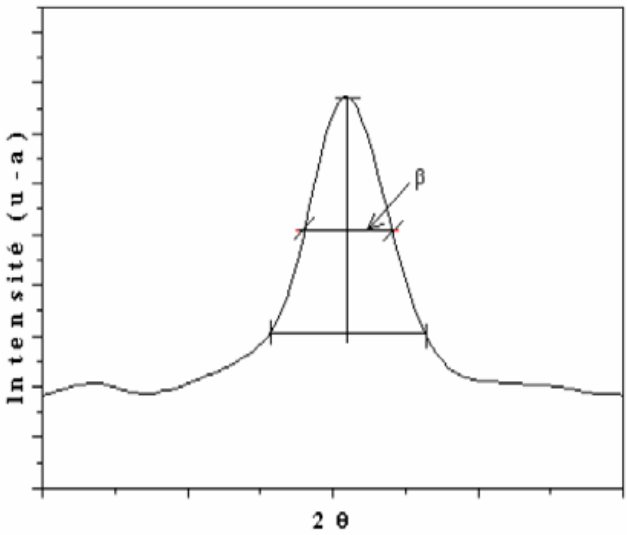


Figure. II.8 : Illustration d'un pic de DRX.

F. Identification des phases par DRX

L'identification des phases présentes dans les systèmes étudiés s'est faite en indexant d'abord l'ensemble des pics des spectres de diffraction obtenus, grâce aux fiches PDF2 (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui répertorie 163835 fiches (année 2004). Cette identification est réalisée à l'aide du logiciel X'PertHighScore qui permet la superposition des fiches ICDD avec le spectre (diffractogramme), en donnant à chaque phase un score, de tel sorte que le score le plus élevé correspond à la phase la plus probable.

L'annexe II.1.résume l'ensemble des étapes empruntées pour identifier les différentes phases par les fiches PDF2.

II. 2. 3. Magnétométrie à échantillon vibrant ("Vibrating Sample Magnetometer ,VSM")

A. Intérêt

Le comportement magnétique des différents échantillons est étudié en traçant des cycles d'hystérésis qui caractérisent les variations de l'aimantation statique en fonction du champ magnétique appliqué, M (H), collectées au moyen d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), dont une vue d'ensemble est montrée sur **la Figure II.9**.

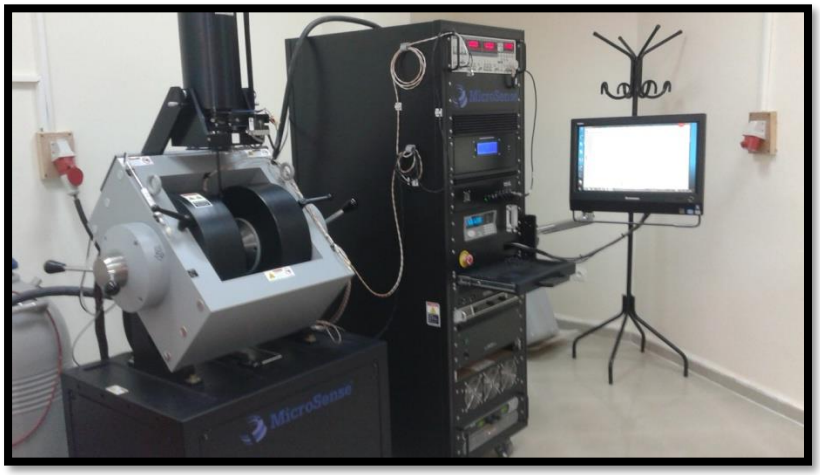


Figure II.9. Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENSE de modèle EV9.

A partir de ces cycles, on peut accéder à différents paramètres magnétiques importants qui caractérisent l'échantillon, à savoir l'aimantation à saturation (Ms), l'aimantation rémanente (Mr) et le champ coercitif (Hc).

B. Principe de la technique

Le schéma de principe du magnétomètre est illustré sur la **Figure II.10.**

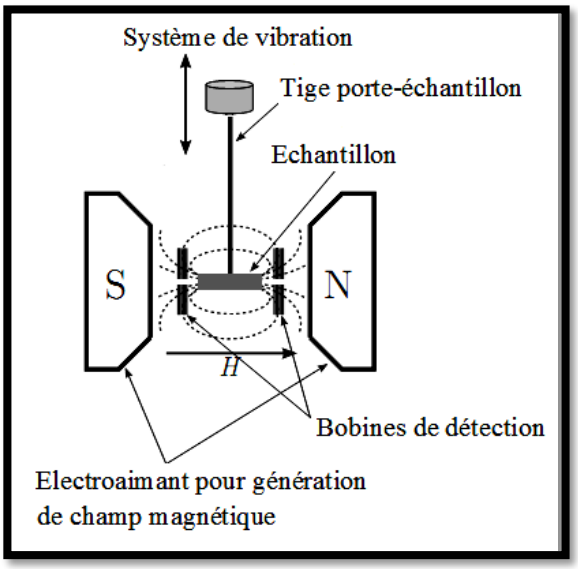


Figure II.10. Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM.

L'échantillon est placé au bout d'une tige en quartz et positionné au centre d'un bobinage produisant un champ magnétique. On varie progressivement le champ magnétique appliqué H, ce qui permet d'aimanter l'échantillon. Ensuite, on fait vibrer l'échantillon aimanté à une fréquence déterminée, ceci produit un flux magnétique variable avec le temps à travers les bobines. En vertu de la loi de Faraday, ce flux variable induit dans les bobines un courant i dont l'intensité est proportionnelle au moment magnétique total μ de l'échantillon**.** On obtient ainsi une courbe μ en fonction de H. L'aimantation de l'échantillon, M, est obtenue en divisant ce moment μ par la masse de l'échantillon (M = μ (emu)/m(g)).

C. Equipement utilisé

Les mesures de cycles d'hystérésis à température ambiante des échantillons des deux séries d'alliages nanocristallins, $Fe_{65}Co_{35}$ et $(Fe_{65}Co_{35})_{100-x}Cr_X$, sont effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de modèle EV9 , équipé d'un générateur de tension qui est relié à un amplificateur ,d'un électroaimant formé de 480 spires ,d' un tesla-mètre relié à une sonde à effet de Hall, d'un oscilloscope numérique de marque Microsense et appartenant à l'unité de mesures magnétiques du Centre de recherche CRTI Cheraga- Alger.

La gamme de champ balayé , Happ , est comprise entre -22 k Oe et +22 k Oe , permettant de déduire les valeurs du champ coercitif, de la rémanence et du moment de saturation .

II.2.4.caractérisation non destructive par courants de Foucault (CF)

A. Intérêt

La technique des courants de Foucault est l'une des plus anciennes. Dès 1926, les premiers appareils de mesure d'épaisseur apparaissent, **[13].** Le contrôle par courants de Foucault permet la détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon, comme la résistivité électrique et la perméabilité magnétique. Ces paramètres peuvent, dans certains cas, être mis en corrélation avec la composition chimique, la dureté, le traitement thermique, etc.… d'un matériau.

B. Principe

La **Figure II.11** présente le système de contrôle par courant de Foucault

Figure II.11 Système de contrôle non destructif par courants de Foucault

Il s'agit de la contribution la plus classique, dont l'origine est purement électromagnétique. C'est aussi une contribution des plus pénalisantes d'un point de vue applicatif. En effet, son principe repose sur le phénomène de l'induction électromagnétique , découvert par Faraday et schématisé sur la **Figure II.12.**

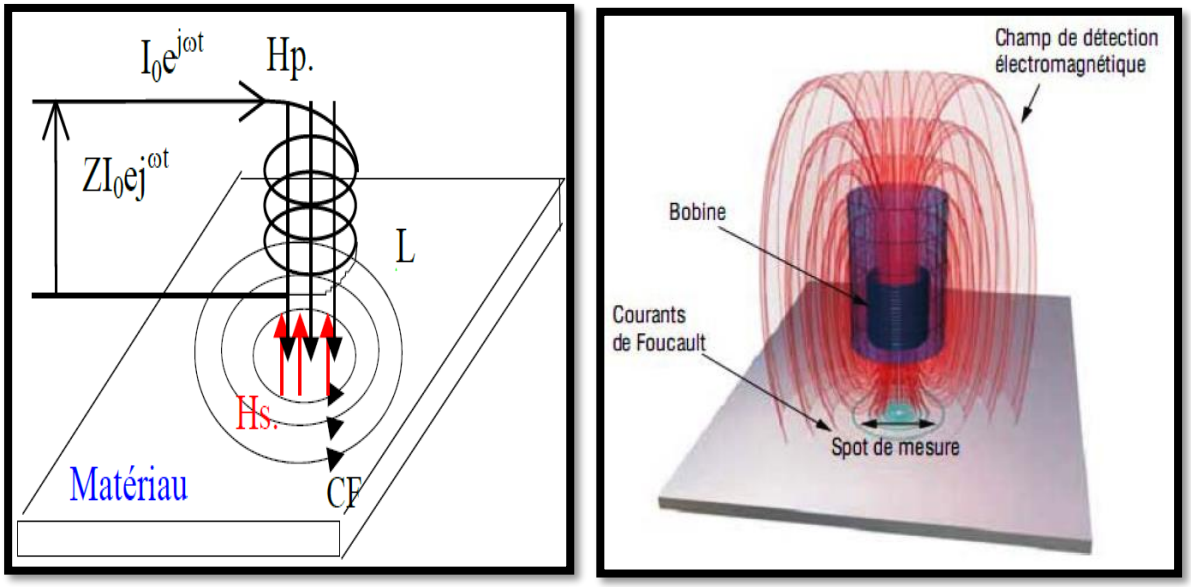


Figure II.12 : Principe des courants de Foucault

Hp est le champ primaire dans l'enroulement ,Hs est le champ secondaire crée par les CF dans le matériau et L caractérise les lignes de courants.

Lorsqu'un courant alternatif est appliqué à un solénoïde (bobine), un champ magnétique (Hp) variable se produit. Quand celui-ci rencontre un métal conducteur , siège d'une Force Électromotrice d'Induction Magnétique, il induit des courants parasites appelés Courants de Foucault ,**[14].** Ces derniers créent en retour un champ magnétique Hs qui s'oppose au champ primaire, celui de la bobine, provoquant une réduction nette du champ magnétique, ce qui entraîne une variation de l'impédance de la bobine.

Deux propriétés caractérisent ces courants:

- Leur intensité qui dépend de la variation du flux magnétique ,
- Leur aptitude à s'opposer au champ magnétique induit.

Toute variation de conductivité électrique σ, de perméabilité μ, de dimension ou de fréquence provoque une modification de l'impédance du solénoïde. Ainsi, on peut détecter les variations dues à la composition chimique du matériau ,aux changements de microstructure ,aux dimensions de la pièce et à la présence d'un défaut dans le matériau.

C. Répartition des courants de Foucault.

La répartition des courants de Foucault dépend de sa structure (conductivité, perméabilité, géométrie de la pièce…,etc.) ; à partir de cette répartition, on arrive à définir un certain nombre de caractéristiques importantes du matériau ; en effet, toute anomalie dans le matériau (changement

dimensionnel, microstructural, etc..) entraîne la modification du parcours et de l'intensité des courants de Foucault , telles que mentionnées sur la **Figure II.13, [15].**

Par conséquent , la variation du flux dans le capteur entraîne une variation d'impédance de celui-ci.

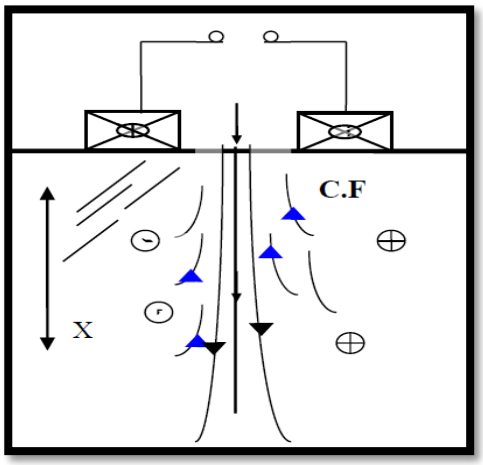


Figure II.13 Répartition des courants de Foucault

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

le rapport existant entre deux densités de courant, l'une à la surface et l'autre en un point x situé à l'intérieur du matériau. Il est donné par l'équation suivante :

$$\frac{J_x}{J_0} = e^{-\beta \sin(wt-\beta)}$$

où J_x et J_0 sont respectivement les densités à la profondeur x et à la surface.

D. Profondeur de pénétration standard

La profondeur de pénétration standard δ est définie comme étant la profondeur à laquelle la densité des courants de Foucault diminue de 37 % de leur densité de surface ; elle dépend de la résistivité du matériau, de sa perméabilité et de la fréquence. Elle est donnée par la relation empirique suivante :

$$\delta = 50\sqrt{\rho/\mu_r f}$$

où f est la fréquence en hertz , μ_r la perméabilité magnétique relative (sans unité) et ρ la résistivité électrique en μΩ/cm.

E. Mesure de l'impédance Z

Toute discontinuité ou variation des propriétés magnétiques et/ou électriques d'un matériau induit une variation d'impédance. La **Figure II.14** représente la variation de l'impédance Z en fonction du pourcentage de Co , dans un alliage binaire.

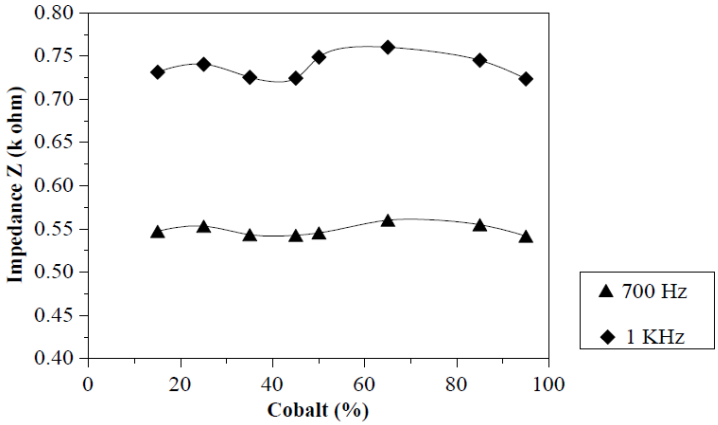


Figure II.14 Variations de l'impédance Z en fonction du pourcentage de cobalt.

L'examen des valeurs de l'impédance Z, pour une même fréquence de contrôle, montre qu'elle oscille entre un minimum (à 35 % de Co) et un maximum (à 65 % de Co). En fait, cette variation de l'impédance reflète un échange d'énergie (faible et fort) entre le capteur et le matériau, elle est assujettie à tout changement dans la structure du matériau.

Notons qu'il est possible de relier les résultats obtenus de l'analyse par courants de Foucault à ceux obtenus lors de la variation du champ coercitif, de l'induction rémanente et même de la microdureté **[13].**

F. Diagramme d'impédance

L'interprétation des résultats du contrôle non destructif par courants de Foucault est obtenue indirectement en connaissant la valeur de l'impédance du capteur à tout moment du contrôle.

Un capteur à courants de Foucault sans la présence d'un échantillon à contrôler, possède une valeur Z_0 (dite à vide), dont les parties résistive et inductive sont respectivement R_0 et L_0.

La présence de l'échantillon modifie la valeur de l'impédance du capteur Z_1, dont la partie résistive est R_1 et la partie inductive L_1 . La **Figure II.15** illustre ces propos.

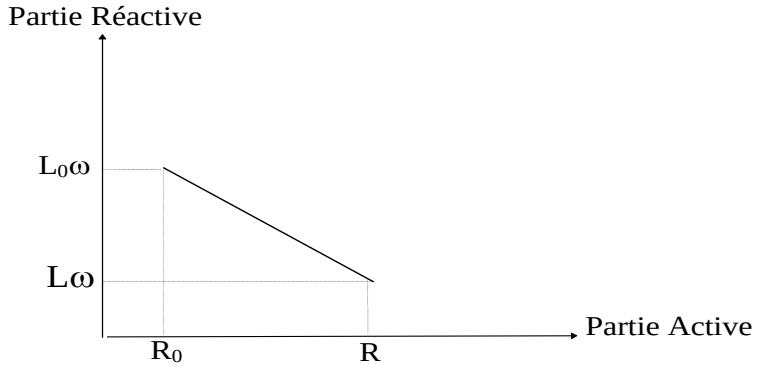


Figure II.15 Parties resistive et inductive de l'impédance Z .

G. Construction du diagramme d'impédance

Le tracé de la partie inductive en fonction de la partie résistive, caractérise le diagramme d'impédance. C'est un outil indispensable pour l'interprétation des résultats obtenus par courants de Foucault.

L'évolution de ce diagramme dépend de plusieurs facteurs ; en effet, l'augmentation de la fréquence ,à partir de zéro, provoque l'apparition des courants de Foucault, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance apparente de la bobine. Ces courants diminuent le flux , d'où une décroissance de la réactance. De plus , lorsque la fréquence augmente, les courants de Foucault circulent de plus en plus en surface, ils créent un champ en opposition avec le champ induit, engendrant la diminution du flux total à l'intérieur du conducteur .Enfin ,pour une fréquence très élevée, le flux total tend vers zéro (effet de peau), les courants de Foucault étant localisés à la surface. Il en résulte une diminution des parties réactives et résistives de l'impédance qui tendent vers zéro.

Le tracé de la courbe donnant L/L_0 en fonction de $R/L_0\omega$ donne le diagramme d'impédance normalisé , il est montré sur la **Figure III.16**.

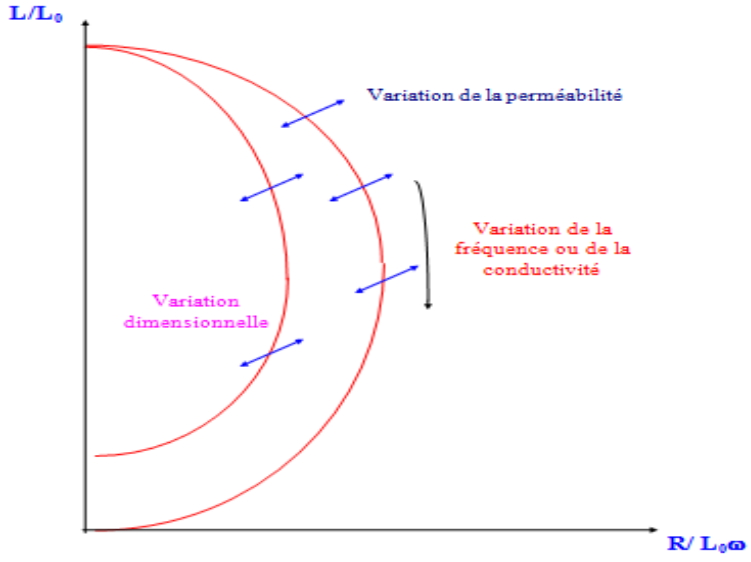


Figure II.16 Influence des différents paramètres sur le tracé du diagramme d'impédance normalisé.

H. Variation des paramètres dans le diagramme d'impédance

Il est possible, par le diagramme d'impédance normalisé, d'analyser les variations physico-chimiques de l'échantillon. Tous les paramètres du matériau (dimension, caractéristiques électrique ou magnétique) permettent une représentation semi-circulaire, selon qu'ils augmentent ou diminuent **[14 ,15 16]** :

- Pour des caracteristiques constantes de l'echantillon (conductivité éléctrique , perméabilité magnétique et dimensions), une augmentation de la fréquence de contrôle fera descendre le point d'efficacité vers le bas du diagramme.
- Une augmentation de la résistivité (en supposant les autres paramètres constants) entraîne une augmentation de la résistance à la circulation des courants de Foucault, il s'ensuit que le point d'efficacité se déplace vers le haut du diagramme.
- Si la perméabilité relative est supérieure à l'unité, la composante réactive du capteur se trouve amplifiée, le diagramme se décale donc vers le haut.
- Une diminution du facteur de remplissage entraîne une diminution du rayon du demi-cercle.

Dans certaines conditions, il est avantageux de travailler à des endroits précis du diagramme d'impédance. Cela est normalement possible en choisissant les paramètres appropriés pour le contrôler.

Références bibliographiques du chapitre II

[1].Benjamin, JS. (1976). Alliage mécanique. Scientific American , 234 (5), 40-48.

[2].Abdellaoui, M., & Gaffet, E. (1994). A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni10Zr7. Journal of Alloys and Compounds, 209(1-2), 351-361.

[3].Abdellaoui, M., & Gaffet, E. (1995). The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment. Acta Metallurgica et Materialia,43(3), 1087-1098.

[4].D. Sahel. (2004). Rapport de Laboratoire de Microscopie Electronique, Centre de Recherche Nucléaire d`Alger.

[5].Gravereau, P. (2011). Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres (Doctoral dissertation, Sciences Chimiques).

[6].Broll, N. (2004). Techniques de l'ingénieur, PE 1080, 1996. C [Cai04] JM Cairney, SG Harris, PR Munroe, ED Doyle. Surf. Coat. Technol, 183, 239-246.

[7].Bergheul, S. (2006). Contribution à l'étude des nanocomposites a base de fer élaboration et caractérisation. Université de Saad Dahleb-BLIDA.

[8].Suryanarayanan, R., & Mitchell, A. G. (1985). Evaluation of two concepts of crystallinity using calcium gluceptate as a model compound. International journal of pharmaceutics, 24(1), 1-17.

[9].Young, R. A., & Wiles, D. B. (1982). Profile shape functions in Rietveld refinements Journal of Applied Crystallography, 15(4), 430-438.

[10].Novikov, V. (2002). Concise dictionary of materials science:structure and caracterization of polycrystalline materials. CRC Press.

[11].Hauk, V. (Ed.). (1997). Structural and residual stress analysis by nondestructive methods: Evaluation-Application-Assessment. Elsevier.

[12].Scherrer, P. (1912). Bestimmung derinneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen (pp. 387-409). Springer Berlin Heidelberg.

[13].Meyers, M. A., Mishra, A., & Benson, D. J. (2006). Mechanical properties of nanocrystalline materials. Progress in materials science, 51(4), 427-556.

[14].Lemdani, F., Mechri, H., Haddad, A., Azzaz, M., & Taibi, K. (2014). Application des courants de Foucault à la caractérisation des poudres de fer nanostructuré élaborées par mécanosynthèse. In La 4 édition de la conférence internationale sur le soudage, le contrôle non destructif et l'industrie des matériaux et alliages.

[15].Hammouda, A. (2003). Approche physique dans la détermination de caractéristiques des matériaux en contrôle non destructif par courants de Foucault (Doctoral dissertation, Université de Saad Dahlab-BLIDA).

[16].Oubouchou, H., Abderrahmane, Y., & Zergoug, M. (2010). caracterisation structurale et magnetique d'un nanomateriau a base de fer cobalt. In Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'10. Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CRTI).

III. Partie résultats et discussion

III .1 Introduction

Dans cette partie, nous présenterons tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur deux types d'échantillons à savoir le binaire $Fe_{65}Co_{35}$ et le ternaires $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$.

Ils peuvent être résumés (regroupés) en trois parties complémentaires :

1-une étude structurale relative à l'établissement de diffractogrammes X , à partir desquels on déduit les évolutions respectives de la taille moyenne des cristallites, des microdéformations apparaissant dans les échantillons, ainsi que le paramètre de maille, en fonction du temps de broyage.

2-une étude magnétique consacrée au suivi, par VSM (Magnétomètre à échantillon Vibrant), de l'évolution d'un certain nombre de paramètres, comme la rémanence ,Br, l'aimantation à saturation , Bs , et le champ coercitif, Hc , à partir de cycles d'hystérésis établis pour tous les échantillons obtenus à différents temps de broyage.

3-une étude de caractérisation électromagnétique non destructive par courants de Foucault, qui a abouti à la détermination de l'impédance Z en fonction du temps et du diagramme d'impédance pour les deux échantillons , le but étant de confirmer nos résultats obtenus par VSM.

Tous ces éléments expérimentaux feront ensuite l'objet de discussions couplées et comparatives avec le peu de résultats existant dans la littérature.

III.2 Etude structurale

Les **Figures III.1** et **III.2** montrent l'évolution des diffractogrammes de deux types d'échantillons, $Fe_{65}Co_{35}$ et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction du temps de broyage.

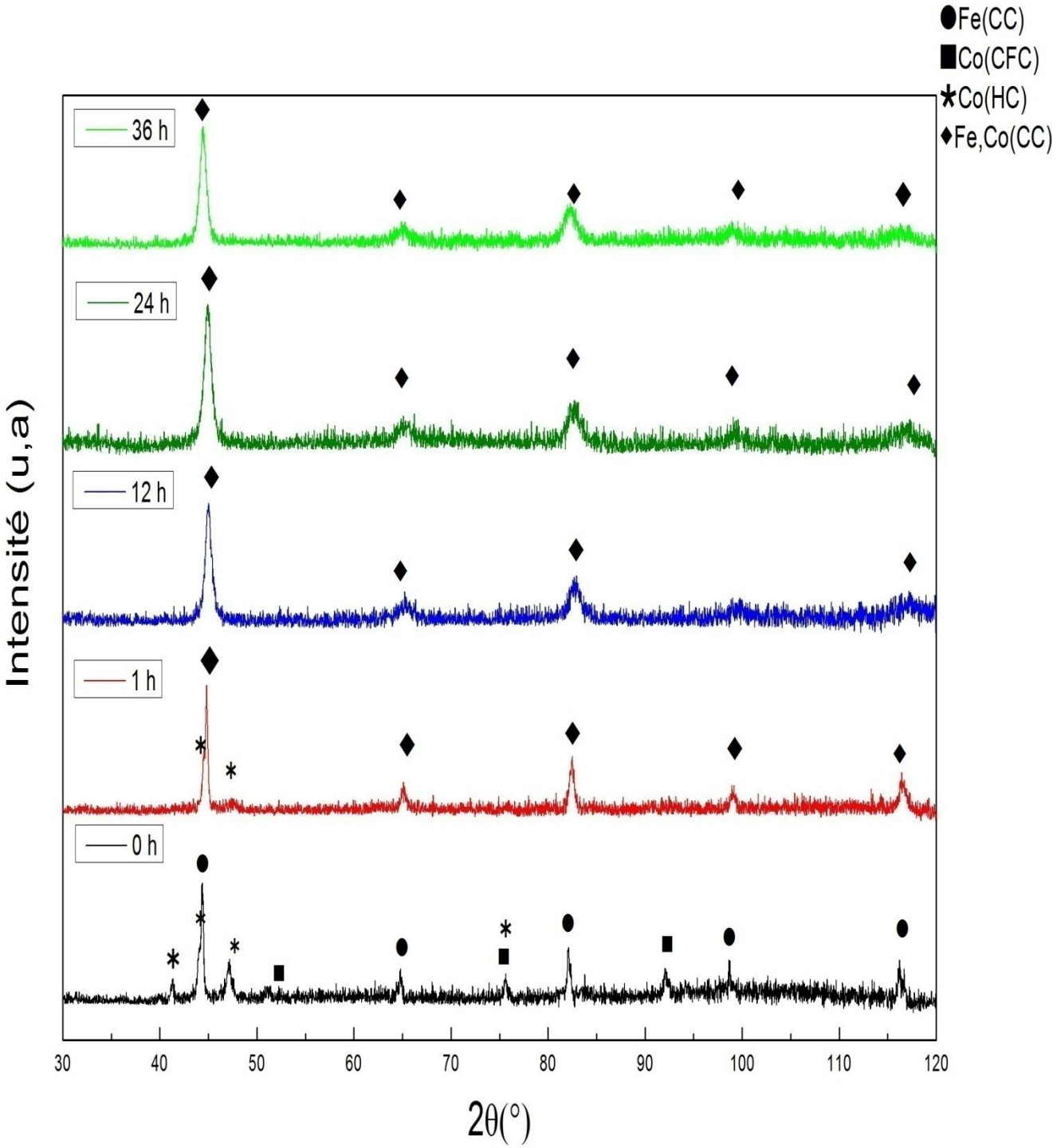


Figure III.1 Diffractogramme de la poudre de $Fe_{65}Co_{35}$ en fonction du temps de broyage.

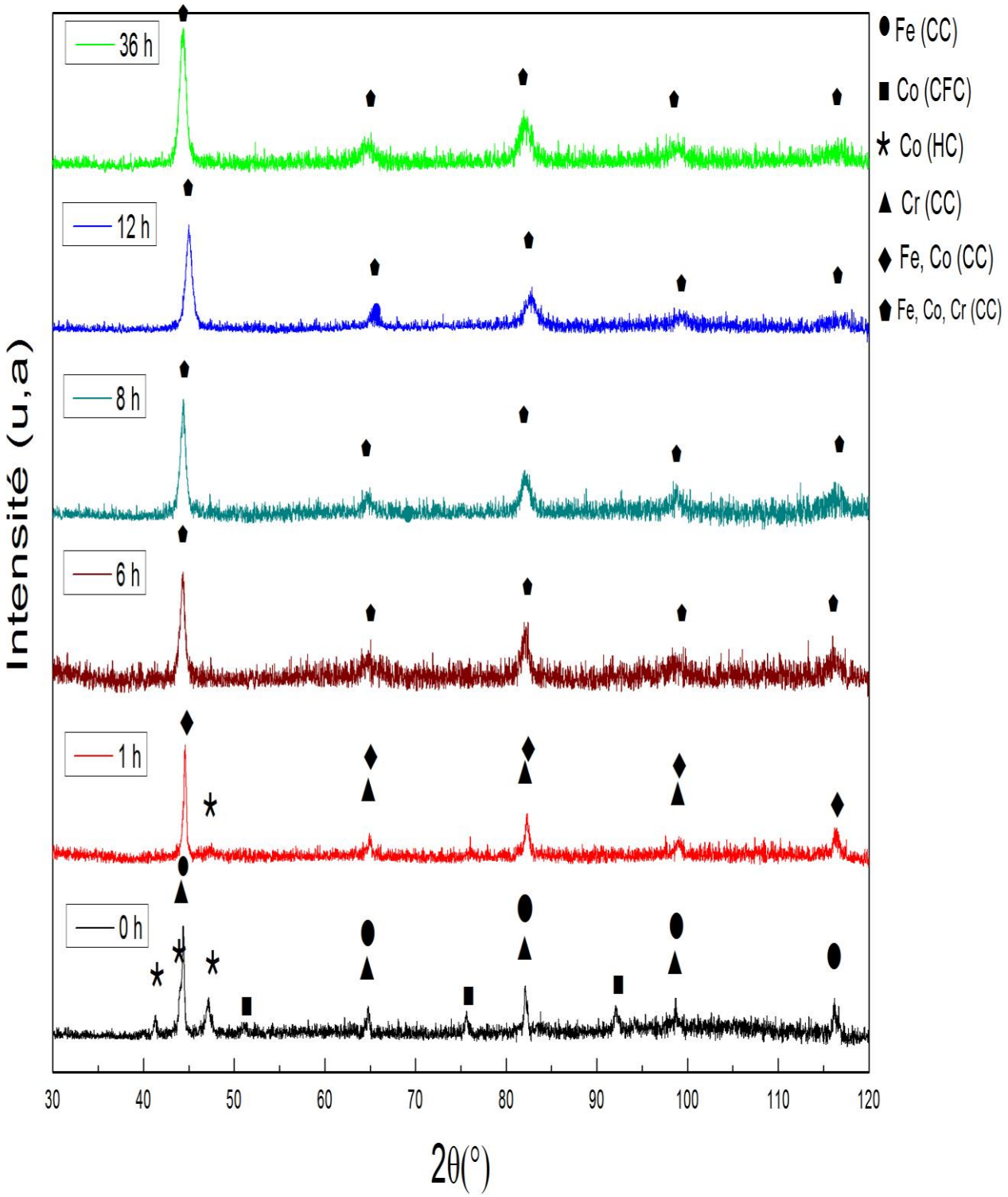


Figure III.2 Diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ en fonction du temps de broyage.

L'utilisation des fiches ASTM adéquates a permis l'indexation de l'ensemble des raies existantes, faisant notamment apparaitre du Fe (CC), du Co (HC), du Co (CFC) et du Cr (CC) , en plus de phases binaire (Fe,Co) et ternaire (Fe,Co ,Cr) , toutes les deux cubiques centrées .Ces diffractogrammes caractérisent l'évolution structurale et quantitative de chacun de ces éléments.

On peut aisément admettre que l'action première du broyage est d'introduire une déformation plastique assez violente qui est nécessairement accompagnée d'une population élevée de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels), linéaires (dislocations) et plans (joints de grains) , dont les mouvements respectifs sont susceptibles de faire évoluer un certain nombre de caractéristiques des systèmes étudiés , comme la taille moyenne des cristallites , les microdéformations internes ou encore le paramètre de maille.

En première approximation, la mise en évidence de cet état de fait est liée à la hauteur et à la largeur à mi-hauteur des différents pics de diffraction obtenus, la première diminuant et la deuxième augmentant avec le temps de broyage.

Par ailleurs, il apparait que la phase CFC du Co disparait dans le binaire (Fe,Co) après 1h de broyage, alors qu'elle n'existe même pas dans l'alliage ternaire (Fe,Co,Cr) .

Par contre et pour le même temps de broyage, la phase hexagonale compacte reste présente dans les deux alliages, ceci est probablement dû au fait que la phase CFC du Co est métastable à température ambiante, devient instable et se transforme enfin en HC **[1].**

De plus, la phase hexagonale compacte du Co disparait entièrement des 2 alliages, dés 8 h de broyage.

Concernant l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, il apparait que seule la solution solide (Fe,Co,Cr) reste présente à partir de 6 h de broyage . Le processus de formation de l'alliage ternaire est donc entamé jusqu'à sa finalisation avec le temps.

L'obtention de diffractogrammes de qualité est une opération de longue haleine (choix de l'anticathode , temps de comptage longs…) , mais très importante car elle permet de déduire des informations fondamentales sur « l'état » des systèmes étudiés , c'est l'objet des trois paragraphes suivants.

III.2.1 Variations de la taille moyenne des cristallites

Les **Figures III.3** et **III.4** caractérisent la taille moyenne des cristallites des deux types d'échantillons étudiés, $Fe_{65}Co_{35}$ et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction du temps de broyage.

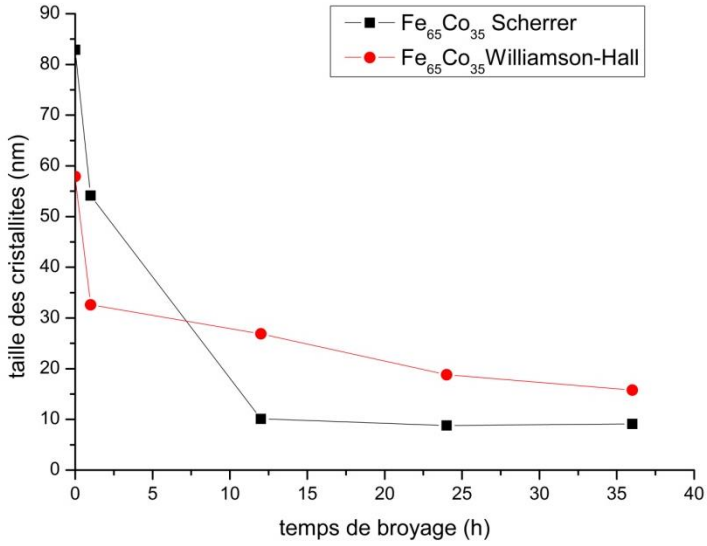


Figure III.3 Evolution de la taille moyenne des cristallites dans Fe_{65} Co_{35} , en fonction de la durée du broyage.

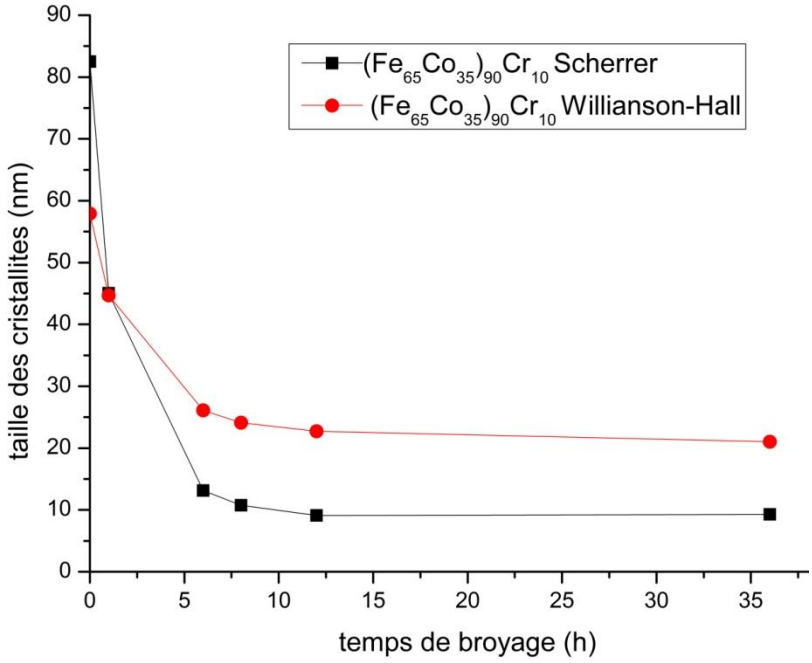


Figure III.4 Evolution de la taille moyenne des cristallites dans $(Fe_{65}$ $Co_{35})_{90}$ Cr_{10} , en fonction de la durée du broyage.

Deux méthodes théoriques ont pour cela été utilisées, celle de Willamson-Hall et celle de Scherrer dont les éléments essentiels sont résumés dans l'annexe 1.

Il apparait d'abord clairement que la taille moyenne des cristallites est une fonction qui décroit avec le temps, dans les deux méthodes .Toutefois, il est constaté des différences, parfois notables, entre les valeurs obtenues.

Cet écart Δd est montré sur les **Figures III.5** et **III.6**

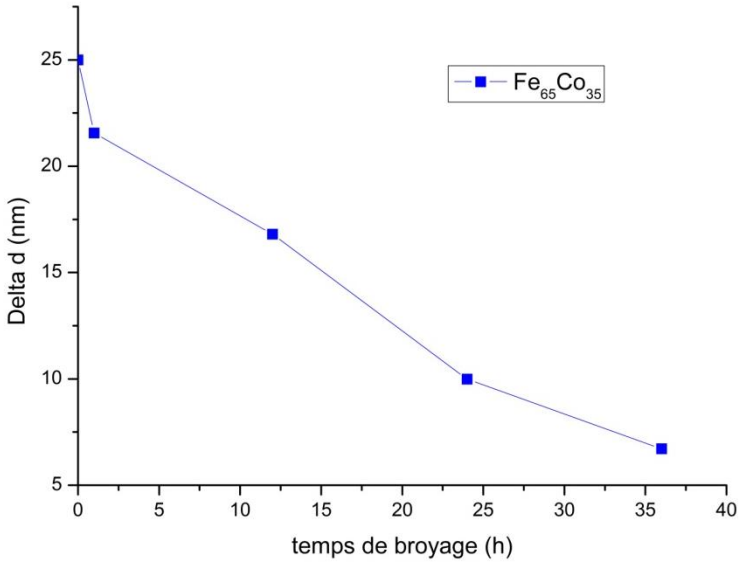


Figure III.5 Variation de l'écart entre les tailles de cristallites ($Fe_{65}Co_{35}$) ,en fonction de la durée du broyage.

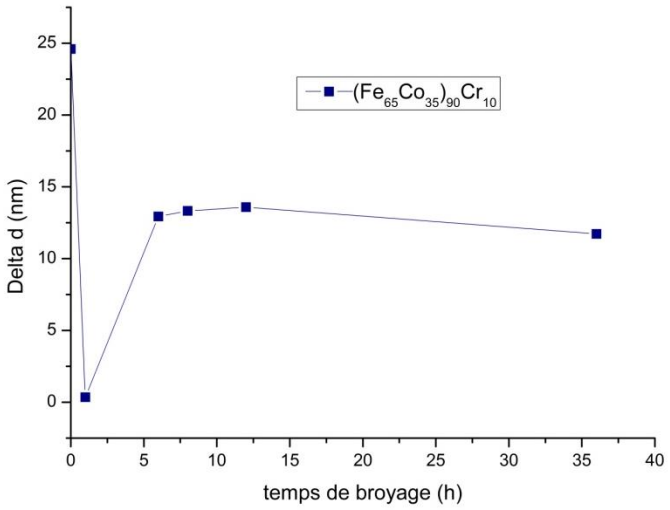


Figure III.6 Variation de l'écart entre les tailles de cristallites $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction de la durée du broyage.

La courbe relative à l'alliage binaire (FeCo) peut être approximée par une droite négative, impliquant que c'est aux temps de broyage élevés que la différence entre les deux méthodes s'estompe.

Concernant le ternaire $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, la forme de Δd en fonction de la durée de broyage est plus aléatoire .Il semble que l'écart le plus faible apparaisse dés la première heure de broyage pour ensuite , légèrement augmenter ,avant de quasiment se stabiliser.

L'effet de Cr doit probablement participer de cette évolution.

III.2.2 Evolution de la micro déformation en fonction du temps de broyage

Les **Figures III.7** et **III.8** traduisant les variations des micros déformations présentes dans les deux types d'échantillons, $Fe_{65}Co_{35}$ et $(Fe65Co35)_{90}Cr_{10}$, en utilisant deux méthodes théoriques, celles de Williamson-Hall et Scherrer

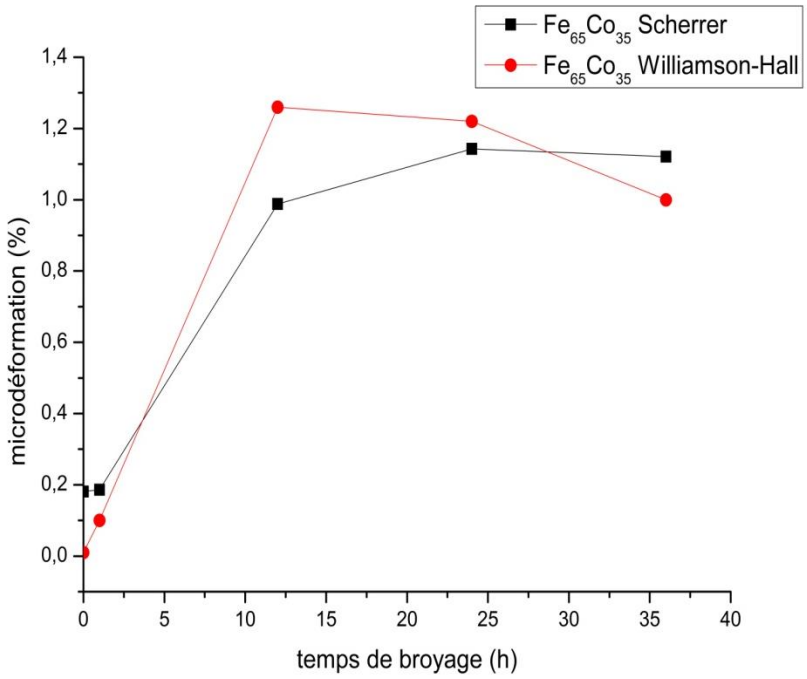


Figure III.7 Evolution des micros déformations dans $Fe_{65}Co_{35}$,en fonction de la durée du broyage

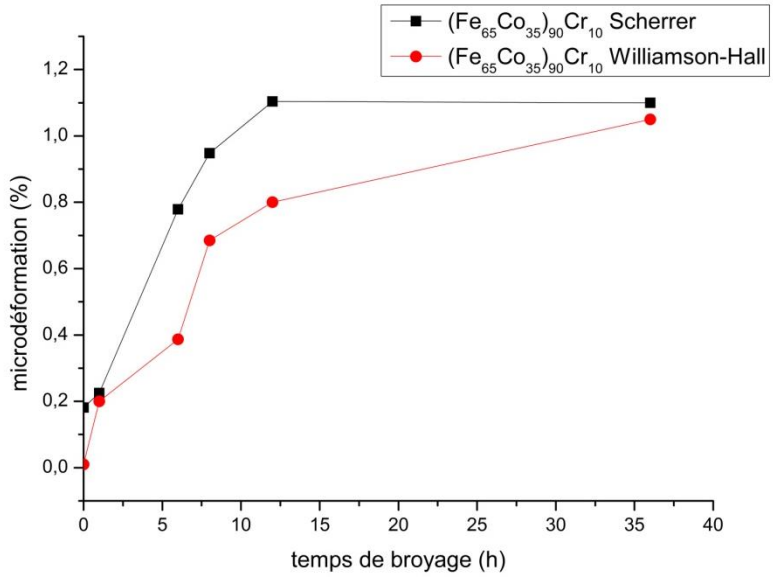


Figure III.8 Evolution des micro déformations dans $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction de la durée du broyage.

Là encore, le broyage engendre une augmentation de l'énergie cinétique des particules, donc de transferts énergétiques, faisant suite aux chocs , lesquels induisent une déformation assez violente des nanoparticules des deux types d'échantillons.

Cette dernière augmente régulièrement, avant d'atteindre un pseudo-palier qui est probablement dû à un phénomène de relâchement des contraintes et de restauration partielle des échantillons , sous l'effet probable d'une augmentation locale de la température .

Rappelons qu'une température relativement élevée acquise par les poudres, peut avoir deux origines :

La première est due à l'énergie cinétique qui apparait dans le milieu où a lieu le broyage et la deuxième, à la possibilité que des processus exothermiques puissent apparaitre durant le même broyage.

De la même façon que précédemment , il est constaté un écart entre les valeurs obtenues par les deux méthodes. **Les Figures III.9** et **III.10** traduisent graphiquement cette situation.

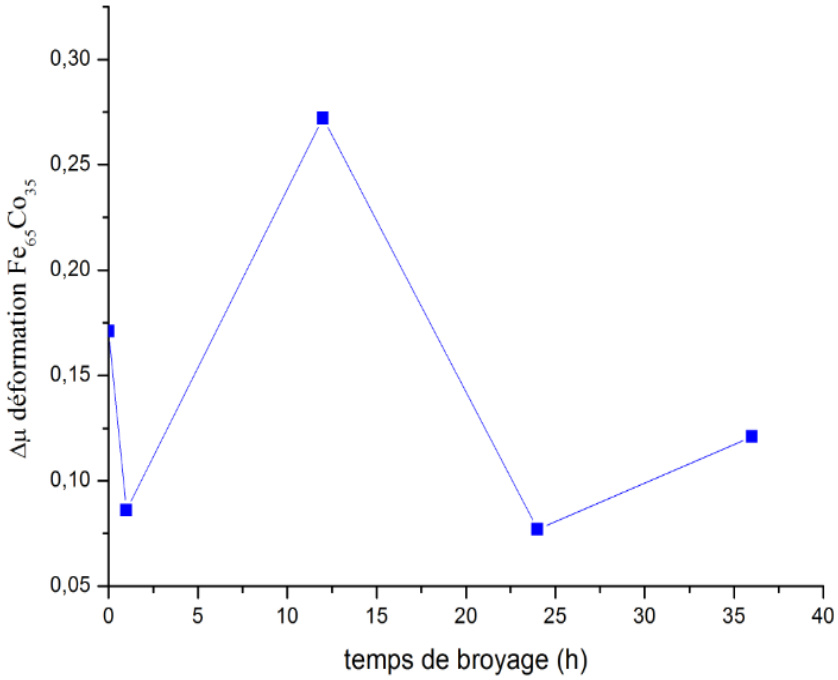


Figure III.9 Variations de l'écart entre les microdéformations obtenues dans ($Fe_{65}Co_{35}$) en fonction de la durée de broyage , par les méthodes de Williamson-Hall et Scherrer .

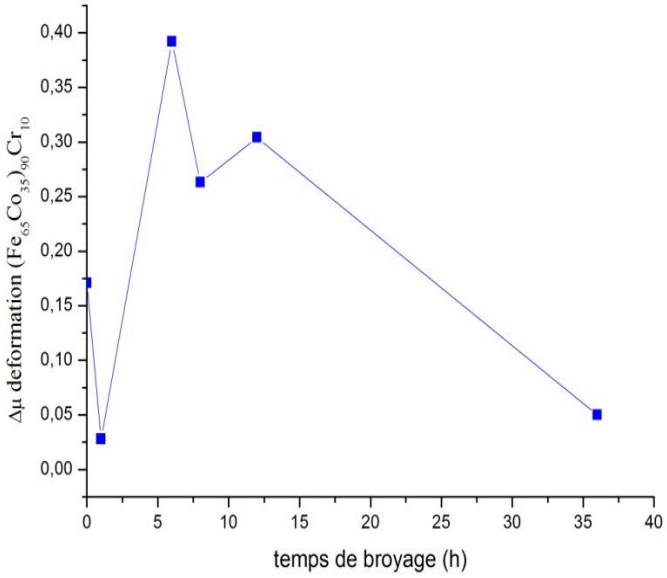


Figure III.10 Variations de l'écart entre les microdéformations obtenues dans ($Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ en fonction de la durée de broyage , par les méthodes de Williamson-Hall et Scherrer.

III.2.3 Évolution du paramètre cristallin

Les variations du paramètre cristallin a en fonction du temps de broyage, pour les 2 types d'échantillon $Fe_{65}Co_{35}$ et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, sont montrées sur les **Figures III.11**et **III.12**.

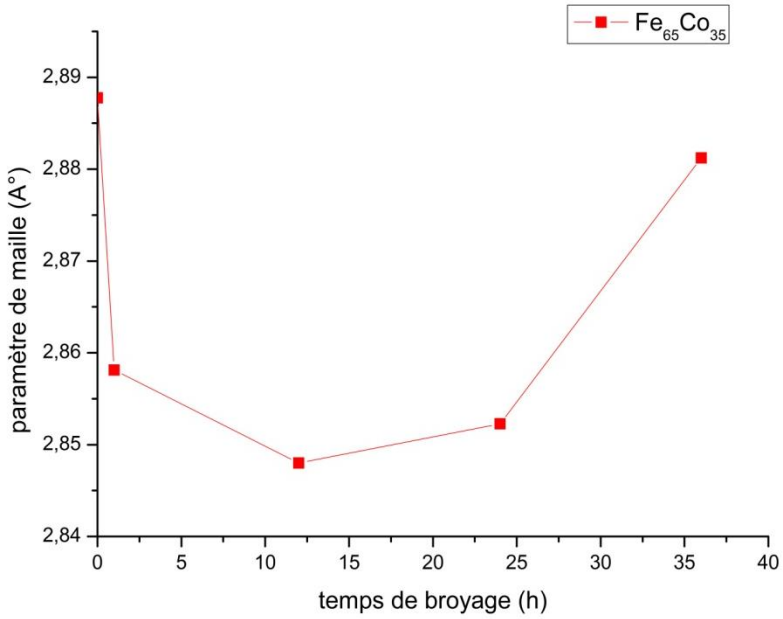


Figure III.11 Evolution du paramètre de maille $Fe_{65}Co_{35}$ en fonction de la durée du broyage.

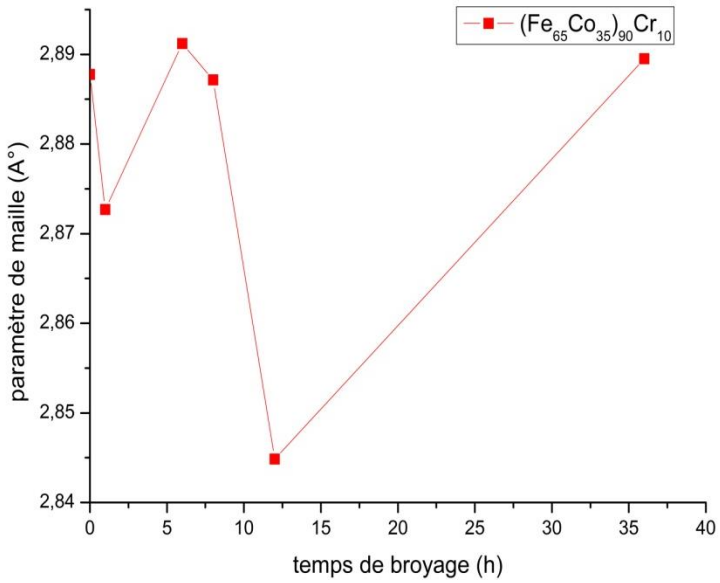


Figure III.12 Evolution du paramètre de maille $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ en fonction de la durée du broyage.

Ces courbes ont été obtenues en traçant le paramètre de maille calculé pour chaque pic, c'est-à-dire pour chaque angle de Bragg θ , en fonction de la valeur correspondante du terme $\cos^2\theta / \sin\theta$.

Une procédure d'extrapolation est ensuite effectuée pour obtenir la valeur de l'ordonnée à l'origine **[2].**

De manière factuelle, on peut diviser ces graphes en quatre parties, une diminution de a entre 0 et 1 heure de broyage, une augmentation jusqu'à 6 heures de broyage, une deuxième diminution jusqu'à 12 heures de broyage et enfin, une augmentation jusqu'à 36 heures de broyage.

Globalement, ce comportement est le fruit de mécanismes physiques divers, isolés ou en compétition les uns avec les autres. Par exemple, la déformation plastique induite dans le processus de broyage, particulièrement au début du processus, avec son cortège de défauts qui l'accompagne, est probablement responsable de la forte croissance du paramètre cristallin a.

Il est également possible que la formation de la solution solide ne soit pas encore finalisée, engendrant ainsi des variations de a, à un moment précis du broyage .

Par ailleurs, la phase de diminution du paramètre a , pour les deux alliages, peut avoir des origines différentes .En effet, concernant le binaire $Fe_{65}Co_{35}$, la décroissance de a peut être expliquée par la possible substitution d'atomes Fe par ceux de Co dans le sous-réseau Fe et aussi par la formation de défauts (lacunes, dislocations, joints de grains) [**3-7**].

Rappelons que le rayon atomique de Co est nettement plus faible que celui de Fe.

Entre 12 et 36 h de broyage, l'augmentation de a est attribuée à la migration des atomes de Co hors du sous réseau de Fe, en direction des joints de grains. A cause des fractures qui apparaissent, la distance de diffusion entre les différentes poudres sous collision est fortement réduite par la génération des nouvelles surfaces fraiches et par conséquent, les atomes des différentes poudres se meuvent plus aisément, en occupant les sites adjacents vacants du réseau, formant ainsi une solution solide Fe Co dont le paramètre cristallin varie peu , de 0.2852 nm à 0.2881 nm , entre 12 et 36h de broyage, respectivement.

Cependant, pour le ternaire $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, l'augmentation de a pourrait être comprise par une compétition diffusionnelle entre Co et Cr , dans le sous réseau Fe, étant entendu que le coefficient de diffusion de Co est de très loin, supérieur à celui de Cr **[6,7]** .

Cette variation est peut être attribuée à un changement de la composition de cette phase. Il faut toutefois rappeler que les mécanismes mis en jeu pour l'augmentation et la diminution du paramètre cristallin sont différents , selon qu'il s'agit d'un désordre induit par un antisite ou par des défauts triples, respectivement.

Notons également que le rayon atomique de Co est plus petit que celui de Cr.

De manière plus générale, le processus de diminution de la taille moyenne des cristallites est le produit d'une compétition entre la génération de dislocations créées par le processus de broyage et la dynamique de recristallisation des matériaux, due à l'augmentation locale de la température **[8].**

A la suite de Fetch **[9]**, il apparait que ce processus suit trois étapes :

Dans la première, la déformation est localisée dans des bandes de cisaillement, consistant en l'arrangement de dislocations existant en forte densité, à un certain niveau de contraintes.

Dans la seconde , ces dislocations se déplacent , s'annihilent et se recombinent pour former des joints de grains de faible désorientation ,séparant les grains.

Finalement, ces grains acquièrent des orientations totalement aléatoires, les uns par apport aux autres.

La **Figure III.13** schématise ce mécanisme.

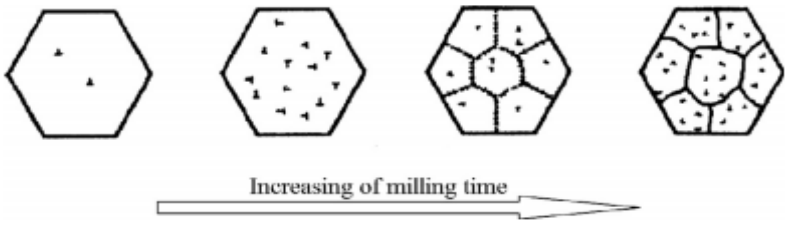


Figure III.13 Mécanisme de réduction de la taille des grains.

III.3. propriétés magnétiques

III.3.1 Cycles d'hystérésis

Le point de départ de toute étude de propriétés magnétiques d'un matériau est la détermination du cycle d'hystérésis qui lui est associé , dans les conditions opératoire choisies.

C'est en effet à partir de ce graphe que tous les paramètres importants sont extraits, comme le champ rémanent Br, l'aimantation à saturation Bs ou le champ coercitif Hc.

Les **Figures III.14** et **III.15** montrent l'évolution de l'aimantation des échantillons en fonction du champ magnétique appliqué et ce , pour différents temps de broyage.

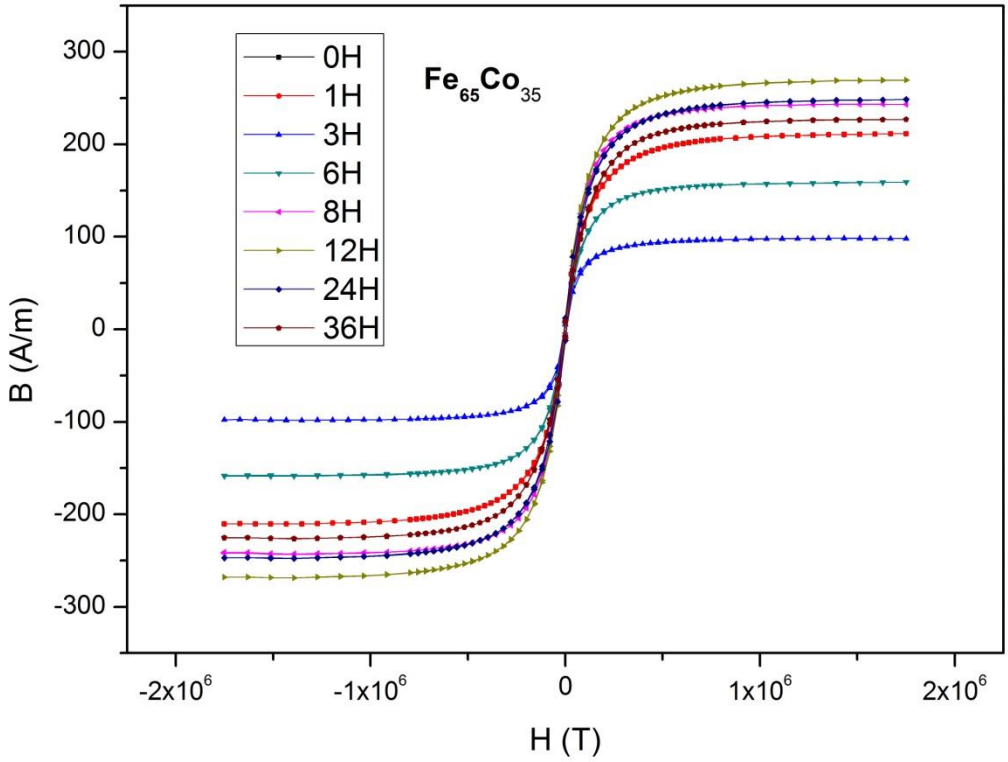


Figure III. 14 Cycles d'hystérésis des poudres $Fe_{65}Co_{35}$

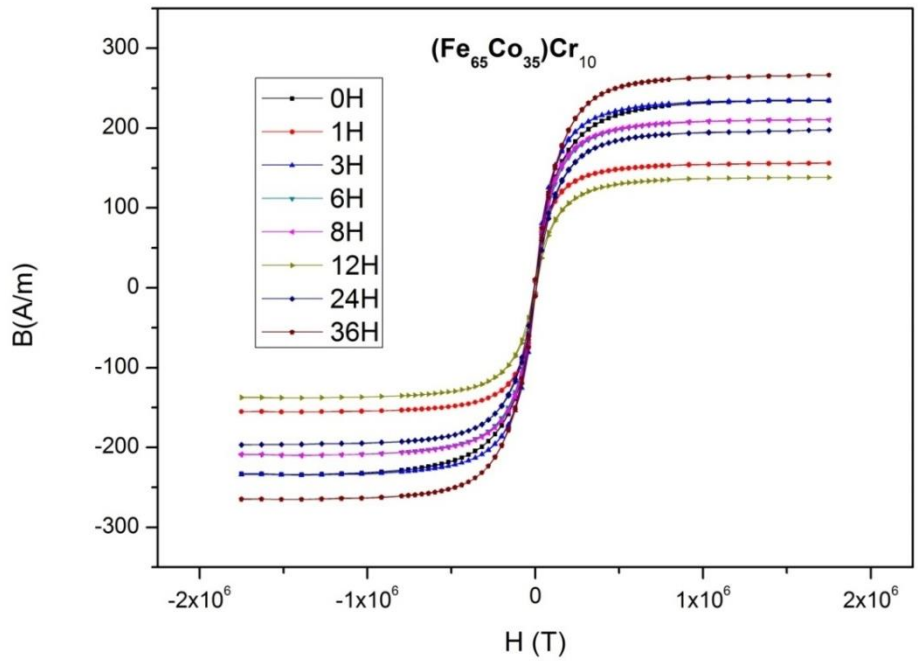


Figure III.15 Cycles d'hystérésis des poudres ($Fe_{65}Co_{35}$)Cr_{10}

Toutes ces courbes vont être exploitées pour déterminer les paramètres pertinents qui sont susceptibles de qualifier magnétiquement les alliages étudiés.

III.3.2 Champ coercitif , Aimantation à saturation , Champ rémanent.

De manière générale, les propriétés magnétiques d'un matériau sont améliorées lorsque ses particules ont une taille réduite jusqu'à l'échelle nanométrique mais, en même temps, elles sont affectées négativement par l'existence de défauts et de micro-contraintes, apparaissant lors de processus de broyage.

Plus spécifiquement, elles tirent leur origine de la micro/nanostructure des échantillons étudiés et de la précipitation/ ségrégation d'une fraction importante d'atomes au niveau des interfaces et/ou joints de grains, situation qui permet de construire des ponts entre cristallites **[10,11]**.

Par exemple, la coercivité H_c est souvent considérée comme un paramètre important car elle contribue fortement à permettre l'identification de la nature magnétique du matériau, dure ou « soft » , avec ce que cela engendre comme conséquences technologiques .

Une valeur elevée de H_c indique l'existence de microdéformations, d'impuretés, de pores et de divers défauts qui apparaissent durant l'opération de broyage.

La nécessité d'avoir une faible valeur de H_c implique donc l'obtention de valeurs peu élevées de paramètres sus-cités **[12].**

La **Figure III .16** montre les évolutions respectives de Hc pour les deux systèmes étudiés.

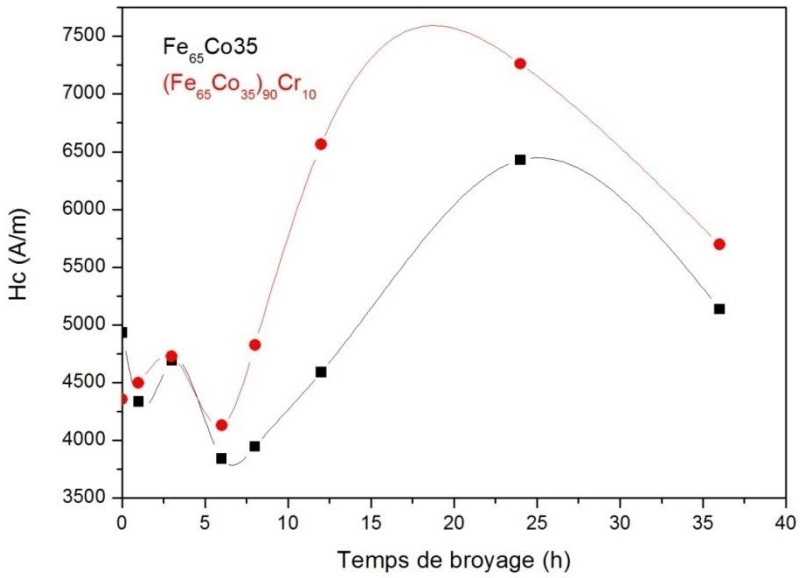


Figure III.16. Variations de H_c , pour $Fe_{65}Co_{35}$ et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction du temps de broyage.

Il apparait qu'entre 0 et 8 heures de broyage, le comportement de H_c est assez erratique , en ce sens que pour $Fe_{65}Co_{35}$, il décroit, croit et redécroit successivement , tandis que pour $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, c'est le phénomène inverse qui apparait , une décroissance suivie d'une augmentation.

Ce dernier résultat est tout fait comparable à celui trouvé par S.Khosravi et al **[13]** .On admet que la chute de Hc durant les premiers temps de broyage est attribuée à la diminution de la fraction volumique de Co , quand il passe de la phase hexagonale compacte (H.C) à cellle cubique à faces centrées (CFC). En effet, les structures H.C sont connues pour avoir une anisotropie magnéto-cristalline plus élevée que celles qui sont CFC **[14]** ; or, l'analyse des diffractogrammes montre la disparition progressive de Co hexagonal compact au profit de Co cubique à faces centrées, d'où le comportement de Hs .

Par ailleurs, le fait que Hs augmente entre 8et 24 heures de broyage, dans les alliages binaire et ternaire, pourrait être lié à une accumulation de défauts et à une plus grande contamination, au regard de la durée du broyage qui est plus élevée.

Pour un temps de broyage supérieur à 24 heures, Hc diminue, en raison d'autres phénomènes.

Mc Henry et al **[15]** ont montré que Hc décroit rapidement avec la diminution de la taille moyenne des cristallites lorsque le mur du domaine a une taille supérieure à celle de la taille des cristallites.

De plus, durant cette période de broyage, les particules changent de forme, passant d'une forme lamellaire à une forme sphérique, menant ainsi à la réduction d'une anisotropie liée à la forme.

Enfin, les atomes de Cr et de Co se dissolvent dans le sous réseau de Fe, ceci occasionne la décroissance de l'effet de blocage du mouvement des murs/parois de domaines, suite à la diminution du nombre d'inclusions gênantes.

Au delà d'un certain temps de broyage, on a monté que la synthèse du nano-alliage est complète, ce qui se traduit par la diminution de Hc .

Par ailleurs, les variations de l'aimantation à saturation, Bs ,en fonction de temps ,sont montrées sur la **Figure III.17.**

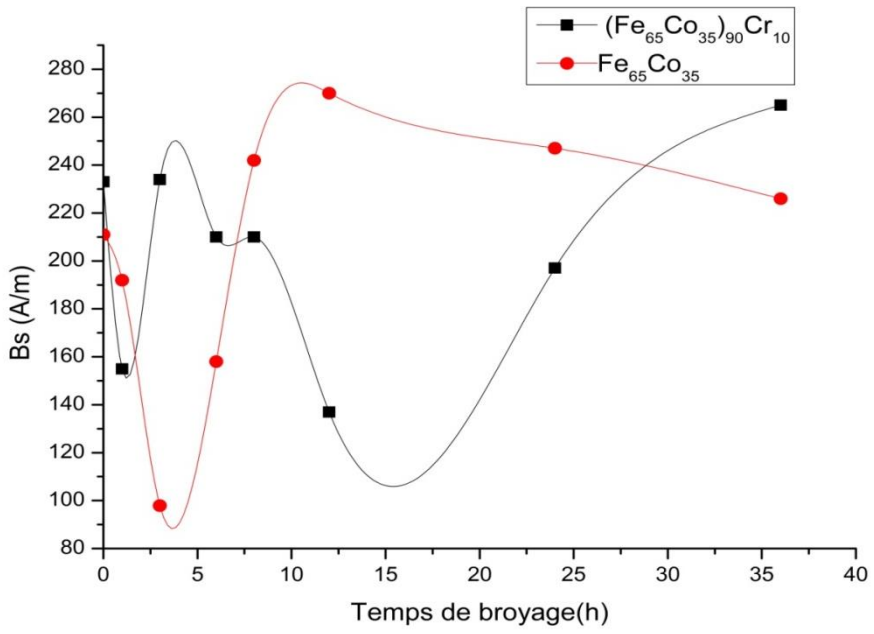


Figure III.17 Variations de l'aimantation à saturation, Bs , pour $(Fe_{65}Co_{35})$et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$,en fonction de la durée du broyage .

On peut d'abord remarquer que les valeurs de Bs ,pour les 2 échantillons, ont un comportement différent, l'addition de Cr apparait donc comme perturbante.

De plus, contrairement aux résultats de la littérature, **[16]** Bs n'est pas constant dans le cas de $Fe_{65}Co_{35}$.

Dans notre cas, Bs est sensible aux évolutions microstructurales du matériau, c'est à dire aux défauts de toutes sortes qui y apparaissent et à leur mouvement, en particulier au début du broyage

Dans une seconde étape, la diminution de la taille moyenne des cristallites, associée à une éventuelle modification de leur forme, de lamellaire à sphéroïdale, induit une perte d'anisotropie, donc une augmentation de Bs.

Cette tendance est susceptible d'être renforcée par l'augmentation du paramètre cristallin et par la finalisation du processus de synthèse du produit.

Concernant le ternaire, la présence de Cr, qui est antiferromagnétique, peut expliquer la diminution de Bs. En effet, le moment magnétique total est affecté par une modification de la configuration entre atomes voisins ; par conséquent et partant du constat que Fe et Co sont ferromagnétiques, la présence de Cr dans leur environnement immédiat va engendrer une chute brutale de Bs.

Cette situation apparait entre 0et 6 heures de broyage. Ensuite, Bs croit entre 6 et 24 heures, ceci est attribué à l'augmentation du paramètre cristallin, caractérisée par la **Figure III.11**, à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline, suite à une modification de la forme des cristallites et à la finalisation du processus d'obtention du ternaire.

Quant aux autres segments des courbes Bs=f(t), aucune analyse satisfaisante ne peut être avancée pour expliquer leurs variations.

Enfin , la rémanence ,Br, a également été mesurée en fonction du temps de broyage et ce ,pour les deux types d'échantillons ,($Fe_{65}Co_{35}$) et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$.

Rappelons que la rémanence Br mesure l'induction ou la densité de flux persistante dans un aimant après avoir été magnétisé. Pour simplifier, plus cette valeur est grande et plus l'aimant est fort.

La **Figure III.18** caractérise son évolution.

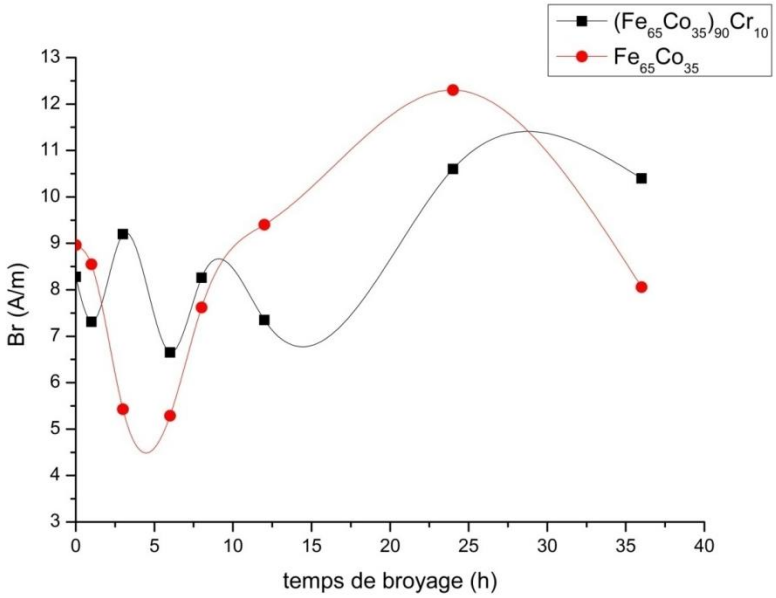


Figure III.18 Variations de l'induction rémanente, Br , pour ($Fe_{65}Co_{35}$)et $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, en fonction de la durée du broyage.

Partant du constat que Br et Bs se comportent de la même manière, nous émettons l'hypothèse que les mécanismes qui ont été avancés pour expliquer les variations de l'aimantation à saturation Bs=f(t), sont les mêmes qui prévalent dans le cas des courbes Br =f(t).

En résumé, une analyse croisée de l'ensemble des résultats montre que les valeurs de Br et Bs sont relativement élevées, impliquant ainsi que ($Fe_{65}Co_{35}$) et$(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ possèdent une énergie magnétique de grande ampleur.

A partir de 12 heures de broyage, l'alliage ($Fe_{65}Co_{35}$) semble se former et atteindre une forme de stabilité ; ceci est dû à la disparition du cobalt.

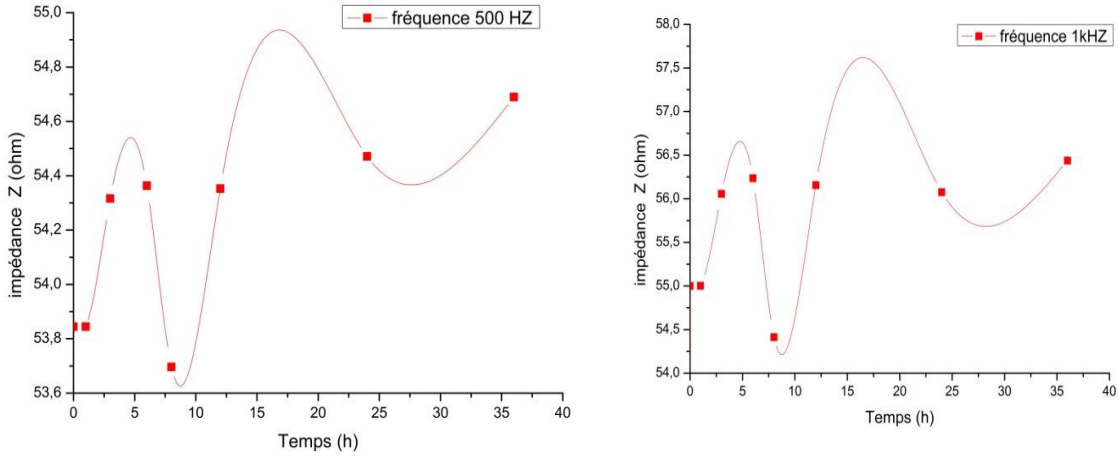
Par ailleurs, le fait que Hc admette des valeurs élevées laisse envisager une possible utilisation de cet alliage dans les disques durs, qui gardent l'information magnétique.

Concernant le ternaire $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, il est clair que l'ajout de chrome perturbe sa formation , qui se fait à partir de 12 heures de broyage ; ceci est caractérisé par une instabilité constatée durant cette période et se manifeste particulièrement dans les variations du champ rémanent Br .

Enfin, dans une plage importante de temps, Hc reste quasi constante, avec une évolution comparable à celle constatée pour ($Fe_{65}Co_{35}$) ; néanmoins, Hc est magnifié aux alentours de 24 heurs, ceci confirme l'influence du chrome et donc , accrédite l'idée de la dureté magnétique du ternaire étudié.

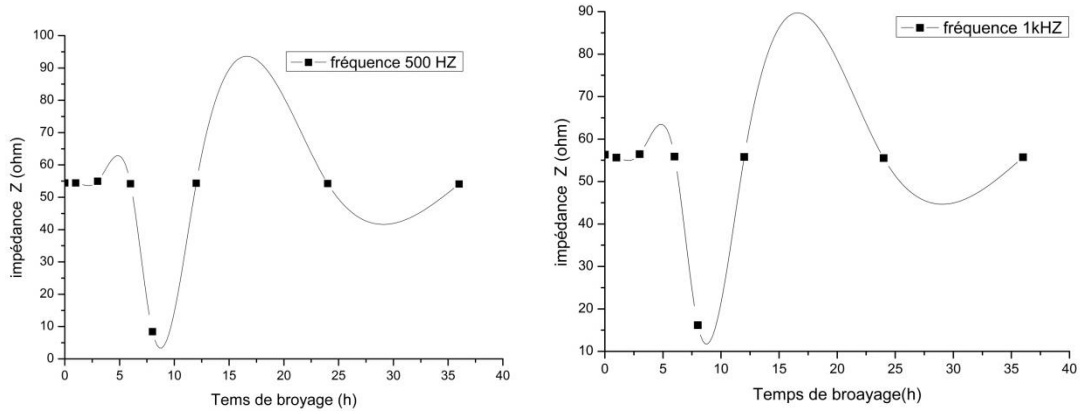
III.3.3 Courants de Foucault

Les **Figures III.19.a** et **III.19.b** correspondent respectivement aux courbes d'évolution de l'impédance Z en fonction du temps de broyage t, obtenues pour deux fréquences différentes, 500Hz et 1 KHz , dans l'alliage ($Fe_{65}Co_{35}$) , tandis que les **Figures III.20.a** et **III.20.b** caractérisent les variations relatives à Z=f(t), pour les mêmes fréquences mais obtenues dans le ternaire $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$.



a) 500Hz **b)**1KHz

Figure III.19: Variations de l'impédance Z pour $Fe_{65}Co_{35}$, en fonction de la durée de broyage, pour deux fréquences : a) 500Hz et b)1 KHz .



a) 500Hz **b)** 1KHz

Figure III.20 : Variations de l'impédance Z pour $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$ en fonction de la durée du broyage, à deux fréquences : a) 500Hz et b)1KHz .

Concernant l'alliage binaire, la première remarque que l'on peut faire est que les courbes Z=f(t), obtenues pour les deux fréquences, confirment les résultats obtenus par DRX et VSM.

En effet, dés 12 heures de broyage, Z admet un quasi constance, ce résultat est à relier avec Hc et avec la courbe appropriée de DRX. Il a été mentionné plus haut que ce point remarquable correspond au début de la formation de l'alliage, avant de se stabiliser.

Notons qu'un deuxième point remarquable, correspondant à t=8heures, est également à relever ; certains auteurs affirment qu'il correspond à une instabilité métallurgique, matérialisée ici par une polarisation magnétique **[17]** .

Concernant maintenant l'alliage ternaire, des résultats tout à fait comparables ont été obtenus, pour ce qui relève du début de la formation de l'alliage et de sa stabilité .En effet, ce processus apparait dés 8heures de broyage, quelque soit la fréquence considérée.

Là encore, pour t=8heures, la même instabilité métallurgique semble survenir , elle est attribuée au fait qu'une polarisation magnétique, due à l'orientation des spins des différents constituants, soit responsable de cette situation **[17].**

Comme les comportements de l'alliage ternaire, en courants de Foucault pour les deux fréquences, sont comparables , ceci implique la nécessité d'utiliser des fréquences assez basses pour interpréter l'état métallurgique de la poudre, car le choix de ces dernières dépend essentiellement de la

profondeur de l'échantillon à contrôler qui elle , est inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence **[18].**

Il est à noter , de plus , qu'à partir de 12 heures de broyage , l'action de Cr devient prépondérante . Cela est , en effet , matérialisé par une valeur élevée de Z , qui correspond à une dureté plus élevée.

Par ailleurs , les **Figures III.21 a, b, c et d** caractérisent les évolutions respectives de la partie inductive de l'impédance Z , en fonction de sa partie résistive et ce , pour les deux systèmes étudiés. Pour illustrer ces comportements , nous n'avons montré que les graphes qui correspondent à deux temps de broyage , 0 et 24 heures.

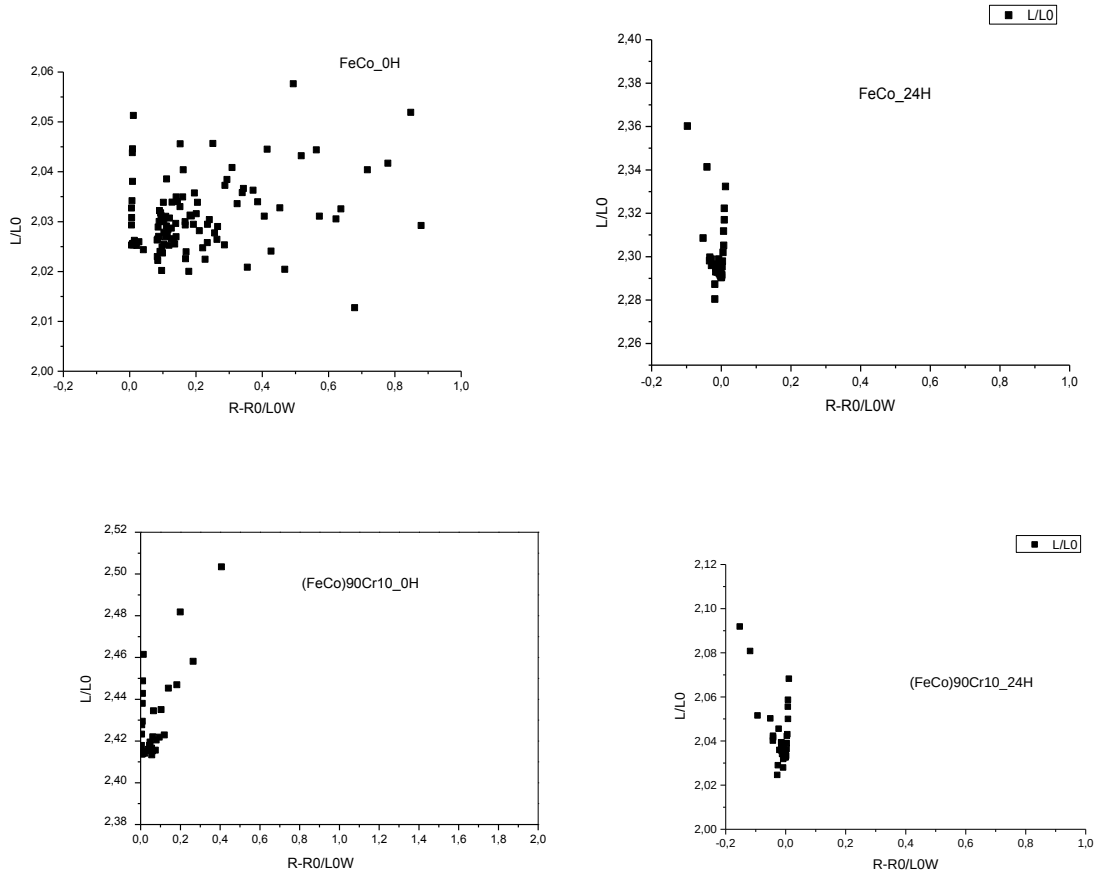


Figure III.21 Graphes représentatifs de la partie imaginaire de Z en fonction de sa partie réelle .
FeCo : a) 0 h ; b) 24 h - **FeCoCr** : c) 0 h ; d) 24 h

L'analyse de ces différentes courbes , sur la base des commentaires trouvés dans la littérature, relatifs aux systèmes qui ressemblent aux nôtres ou qui s'en rapprochent ,affirme que ces résultats

sont importants , en ce sens que le contrôle non destructif d'échantillons par courants de Foucault permet de diagnostiquer leur état nanostructural.

Par ailleurs , il est constaté un certain éparpillement dans les courbes d'impédance ,il est probablement dû à la mauvaise compacité des échantillons , ainsi qu'à la porosité existante **[17].**

Références bibliographiques du chapitre III

[1].Khosravi, S., Alizadeh, M., Sharafi, S., Karimi-Maleh, H., & Atar, N. (2015). Structural, magnetic and electron transfer effect of Cr additive on Fe 65 Co 35 nanopowder fabricated mechanical alloying. Powder Technology, 279, 262-268.

[2].Khajepour, M., & Sharafi, S. (2011). Structural and magnetic properties of nanostructured Fe 50 (Co 50)–6.5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling. Journal of Alloys and Compounds, 509(29), 7729-7737..

[3] Chermahini, M. D., Sharafi, S., Shokrollahi, H., Zandrahimi, M., & Shafyei, A. (2009). The evolution of heating rate on the microstructural and magnetic properties of milled nanostructured Fe 1− x Co x (x= 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.7) powders. Journal of Alloys and Compounds, 484(1), 54-58.

[4].Chermahini, M. D., Zandrahimi, M., Shokrollahi, H., & Sharafi, S. (2009). The effect of milling time and composition on microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe–Co alloys. Journal of Alloys and Compounds,477(1), 45-50.

[5].Chermahini, M. D., Sharafi, S., Shokrollahi, H., & Zandrahimi, M. (2009). Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and Fe 50 Co 50 powders prepared by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds,474(1), 18-22.

[6].Bhattachaya, A. K., & Arzt, E. (1992). Diffusive Reaction During Mechanical Alloying of Intermetalics. Scripta Metall. Mater, 27, 635-639.

[7].Schaffer, G. B., & McCormick, P. G. (1990). Displacement reactions during mechanical alloying. Metallurgical Transactions A, 21(10), 2789-2794.

[8].Chen, C. W. (2013). Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials. Courier Corporation.

[9].Fecht, H. J. (1995). Nanostructure formation by mechanical attrition.Nanostructured Materials, 6(1), 33-42.

[10].Koohkan, R., Sharafi, S., Shokrollahi, H., & Janghorban, K. (2008). Preparation of nanocrystalline Fe–Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320(6), 1089-1094.

[11].Chermahini, M. D., Sharafi, S., Shokrollahi, H., & Zandrahimi, M. (2009). Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and Fe 50 Co 50 powders prepared by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds,474(1), 18-22.

[12]. Shokrollahi, H. (2009). The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying. Materials & Design,30(9), 3374-3387.

[13].Ghaferi, Z., Sharafi, S., & Bahrololoom, M. E. (2015). Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited FeCoW alloy. Applied Surface Science, 355, 766-773.

[14].Alleg, S., Azzaza, S., Bensalem, R., Suñol, J. J., Khene, S., & Fillion, G. (2009). Magnetic and structural studies of mechanically alloyed (Fe 50 Co 50) 62 Nb 8 B 30 powder mixtures. Journal of Alloys and Compounds, 482(1), 86-89.

[15].McHenry, M. E., Willard, M. A., & Laughlin, D. E. (1999). Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. Progress in Materials Science, 44(4), 291-433.

[16]. Yousefi, M., & Sharafi, S. (2012). The effect of simultaneous addition of Si and Co on microstructure and magnetic properties of nanostructured iron prepared by mechanical alloying. Materials & Design, 37, 325-333.

[17]. Zergoug, M., Oubouchou, H., & Haddad, A. (2008). Détermination des nano structure par les méthodesmagnétiques. In Cofrend-Congrès Toulouse 2008.

[18]. Mohn, P. (2006) Magnétisme à l'état solide: une introduction (Vol 134.).Springer Science & Business Media.

Conclusion et Perspectives

Dans cette étude, nous avions pour ambition de synthétiser de nouveaux nanomatériaux, ayant des propriétés améliorées par rapport à celles prévalant pour leurs équivalents plus massifs.

Notre choix s'est porté sur deux nano-alliages, un binaire ($Fe_{65}Co_{35}$) et un ternaire $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Cr_{10}$, la raison principale étant la qualité présumée de leurs propriétés magnétiques et donc, de leurs applications potentielles.

Dans un premiers temps, nous avons synthétisé nos produits en utilisant un broyeur mécanique de haute énergie et en faisant varier le temps de broyage.

Dans un deuxième temps , nous avons caractérisé nos échantillons en adoptant de multiples techniques ,telles que la Diffraction X, la Microscopie Electronique à Balayage, les courants de Foucault et la Magnétomètrie à échantillon vibrant.

Les résultats les plus probants que nous avons obtenus sont divers et variés, nous allons les résumer :

-Les courbes de DRX montrent que l'effet du temps de broyage est indéniable. En effet, pour le binaire, l'alliage se forme dés 12 h de broyage, situation suivie d'une plage de stabilité liée à la disparition progressive de Co.

Concernant le ternaire, il semble que l'addition de Cr perturbe la formation de l'alliage qui apparait à des temps de broyage supérieurs à 12 h .Ceci est bien montré par l'étude relative à l'évolution du champ rémanent, Br.

-L'analyse conjointe des graphes de DRX et d'EDS affirme l'existence d'une contamination non détectable de nos produits, à l'exception de l'oxygène , incontournable dans tous les processus de synthèse et de conservation.

-L'analyse de la répartition des éléments fait apparaitre leur homogénéité relative dans les deux systèmes étudiés. Notons néanmoins que Cr est moins bien reparti que les autres.

-L'étude des propriétés magnétiques fait apparaitre des valeurs de champ rémanent , Br, et d'aimantation à saturation, Bs ,élevées pour le binaire ,impliquant l'existence d'une énergie magnétique appréciable.

De plus , Br et Bs se comportent de manière similaire .Partant du constat que le champ coercitif , Hc ,est élevé ,il est permis de dire que ce matériau est dur magnétiquement ,donc susceptible d'être utilisé dans les disque durs ,qui gardent l'information magnétique .

-La présence de Cr dans le ternaire , amplifie la valeur maximale de Hc, bien que conservant une allure de la courbe Hc=f(t) , similaire à celle obtenue dans le cas du binaire .Cette situation apparait autour de t=24h et a pour conséquence de rendre le ternaire plus dur magnétiquement que le binaire.

- L'utilisation de la technique des courants de Foucault a d'abord permis de confirmer les résultats de DRX et de VSM , obtenus pour les systèmes binaire et ternaire ,

Concernant l'alliage binaire, la première remarque que l'on peut faire est que les courbes Z=f(t), obtenues pour les deux fréquences, confirment les résultats obtenus par DRX et VSM , soit un début de formation des alliages à 12 et 8 heures de broyage , respectivement , suivie d'une stabilisation ,ainsi qu'à l'existence d'une instabilité métallurgique, attribuée au fait qu'une polarisation magnétique, due à l'orientation des spins des différents constituants**.**

Il est à noter , de plus , qu'à partir de 12 heures de broyage , l'action de Cr devient prépondérante . Cela est , en effet , matérialisé par une valeur élevée de Z , qui correspond à une dureté plus élevée.

Cette étude préliminaire mériterait d'être poursuivie et approfondie car les propriétés de ces nano-alliages ternaires ont été révélées et améliorées par rapport à celles du binaire .

L'influence de Cr devrait , en particulier , faire l'objet d'une étude plus systématique.

Annexe II.1 Identification par DRX

L'identification de phases se fait en comparant les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle est la Powder Diffraction File (PDF) de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD), ex- JCPDS : Joint committee on powder diffraction standards, ex- comité E4 de l'ASTM.

Cette base contient plus de 150000 fiches (année 2004), il faut donc des algorithmes informatiques puissants pour sélectionner les fiches les plus proche du diffractogramme.

La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (*search*), puis une confrontation des fiches *probables* avec ce qui est possible chimiquement (*match*) ; on parle donc fréquemment de *search/match* pour désigner cette procédure. Il se peut que plusieurs fiches, plusieurs signatures différentes, soient semblables et donc permettent d'expliquer le diffractogramme.

Dans ce cas, seule une connaissance de l'échantillon, son histoire , sa composition élémentaire, ….c , peut permettre de choisir le ou les bons candidats. Il se peut aussi que la signature du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur.

Dans tous les cas, l'algorithme informatique ne peut que proposer des fiches *probables*, le choix final des fiches à retenir appartient entièrement à l'utilisateur. Grace à l'identification du diffractogramme, on peut vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,…) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé.

Annexe III.1 Aspects théoriques relatifs à la méthode de Williamson-Hall et Scherrer

En diffraction des rayons X, l'information obtenue sur la taille et la microdéformation des cristallites est dérivée de l'analyse de profil de pics. La largeur à mi-hauteur (FWHM) et la forme de profil des pics peuvent être interprétées en termes de taille et de microdéformation de cristallite. Une petite taille de cristallite et/ou une forte microdéformation causent un élargissement de pics. À ces deux effets s'ajoute l'effet instrumental qu'il faut soustraire. En effet, le profil de raie mesuré est un produit de convolution de la fonction instrumentale et les fonctions caractéristiques de l'échantillon **[1].**

A.1. Contribution Instrumentale

L'élargissement dû à l'appareillage fait essentiellement intervenir la géométrie et l'optique du diffractomètre ainsi que la distribution de longueur d'onde de la source. Il est donc spécifique des conditions expérimentales utilisées. Connaissant le profil instrumental, et si en néglige l'effet d'absorption, on peut calculer la taille des cristallites et les microcontraintes.

La fonction d'instrumentation est déterminée à partir d'une poudre standard (Si, LaB_6,…) de taille de cristallites très importante (> 1µm) ne conduisant pas à donc pas à un effet d'élargissement. Pour le calcul de la taille de la taille de cristallite par la formule de Scherrer nous avons besoin de connaître l'évolution de la largeur instrumentale en fonction de l'angle du diffractomètre. Il est possible de travailler à partir de la largeur intégrale β au lieu de la largeur à mi-hauteur FWHM. La fonction de résolution peut être approchée par un polynôme de degré 2 en tan(θ) selon l'équation de Caglioti **[1,2]**

$$FWHM^2 = U_{instr}\ \tan^2\theta + V_{instr}\tan\theta + W_{instr} \qquad (1)$$

où U_{instr}, V_{instr} et W_{instr} sont les paramètres propres au diffractomètre et FWHM la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction **[1,2]**

La détermination de U_{instr}, V_{instr} et W_{instr} s'effectue en minimisant une fonction d'écart, (Figure 1), avec les données déterminées expérimentalement sur la poudre standard (Si, LaB_6,….).

L'ajustement de résultats expérimentaux , tirés des caractéristiques des appareillages utilisés , avec la relation (1) , a permis de déterminer les valeurs de U_{instr}=0.01494, de V_{instr}= - 0.01053 et de W_{instr} =0.00643 **[2]**

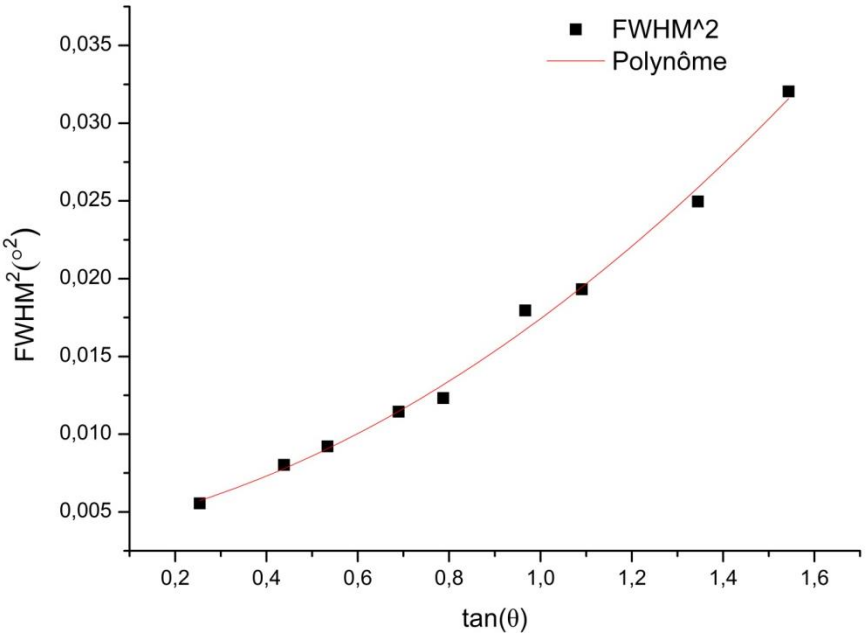


Figure A2.1 Polynôme de Caglioti

Le tracé du polynôme de Caglioti en fonction de 2θ donne la fonction de résolution du diffractomètre .

La fonction d'instrumentation permet de soustraire la contribution de l'instrument à celle de l'échantillon selon la position du pic en 2θ **[2]**

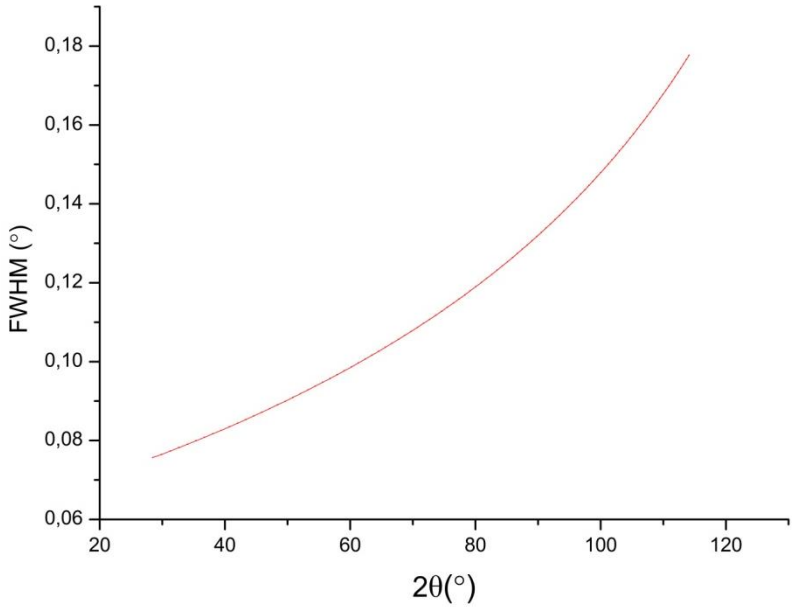


Figure A2. 2 Fonction d'instrumentation du diffractomètre **.**

A.2 Formule de Scherrer (élargissement dû à la taille de cristallites)

Un des moyens de déterminer la taille des cristallites est d'utiliser la formule de Scherrer **[1],**qui relie la largeur d'un pic à la taille des cristallites. La formule est la suivante :

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2)$$

où D_{hkl} est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl), λ la longueur d'onde de la radiation monochromatique utilisée et β la largeur du pic structurale en radians.

Nous avons le choix de travailler, soit avec la largeur à mi-hauteur, soit avec la largeur intégrale du pic qui est égale à sa surface divisée par sa hauteur (c'est la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même surface que le pic). K est une constante (entre 0.87 et 1) qui dépend du facteur de forme des cristallites.

Pour obtenir la largeur à mi-hauteur structurale ($FWHM_{struc.}$) du pic , il est nécessaire d'éliminer la contribution de l'instrument ($FWHM_{instru.}$) , à la largeur du pic mesuré ($FWHM_{mesur.}$) ,c'est à dire **[1],**

$$FWHM_{struc.}=FWHM_{mesur.} - FWHM_{instru.} \qquad (3)$$

La plage théorique de validité de la formule est : 1 nm<D<1 µm. La formule est bien adaptée pour les cristallites de petite taille. Pour une taille supérieure à 1 µm, des effets autres, tels les extinctions primaires , limitent l'application de la formule. En dessous de 1 nm, la taille des cristallites s'approche d'une unité moléculaire et le spectre de diffraction ressemble plutôt à un spectre amorphe **[1].**

A.3 Formule de la Tangente (élargissement dû à la microdéformation)

La microdéformation ε est une variation autour de la valeur moyenne , de la distance réticulaire , $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$, causée par les dislocations, inclusions, macles, …. Ceci est différent du décalage angulaire dû à la déformation de l'échantillon par les contraintes résiduelles **[1]**

L'élargissement du pic dû à la microdéformation est représenté par la formule de la Tangente **[1]**

$$\beta = 4\varepsilon \tan\theta \qquad (4)$$

La plage théorique de la validité de la formule est : 0.005 % <ε< 5 % **[1]**

A.4 Formule de Williamson-Hall

Ces auteurs considèrent que la largeur d'un pic de diffraction donné s'écrit comme suit :

Largeur de pic = Elargissement de taille + Elargissement de microdéformation , c'est-à-dire :

$$\beta = \frac{K\lambda}{D_{hkl}\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \Rightarrow \beta\cos\theta = \frac{K\lambda}{D_{hkl}} + 4\varepsilon\sin\theta \qquad (5)$$

La taille des cristallites et la microdéformation peuvent être déterminées avec la pente et la valeur de l'ordonnée à l'origine ,du graphe de Williamson-Hall $\beta\cos\theta = f(\sin\theta)$ **[1].**

La largeur de raie de plusieurs pics sur une large plage 2θ nécessite d'être analysée**[1].**

Références

[1].Gravereau, P. (2011). Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres (Doctoral dissertation, Sciences Chimiques).

[2].Courleux, A. (2011). Physico-chimie des échanges matrice/renfort dans un matériau composite acier/TiC (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).

SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciements

Listes des figures

Liste des tableaux

Résumé

Introduction générale 01

Présentation de l'établissement d'accueil 04

Chapitre I: LES MATERIAUX NANOSTRUCTURES

I.1 Introduction 07

I.2 Définition 08

I.3 Classement des nanomatériaux 08

I.4 Propriétés des nanomatériaux 10

I.4.1 Origine de nouvelles propriétés 10

I.4.2 Quelques propriétés des nanomatériaux 13

I.4.2.1 Propriétés mécanique 13

I.4.2.2 Propriétés électriques 13

I.4.2.3 Propriétés optiques 14

I.4.2.4 Propriétés magnétiques 14

A. Introduction 14

B. Généralités sur les matériaux magnétiques 15

1-Matériaux magnétiques non ordonnés 15

2-Matériaux magnétiques ordonnés 15

C. Cycle d'hystérésis 16

D. Classification des matériaux magnétiques 17

-Les matériaux magnétiques doux 17

-Les matériaux magnétiques durs 18

-Les matériaux supports de l'enregistrement 18

E. Processus d'aimantation 18

F. Influence de la réduction de la taille des particules magnétiques sur la coercitivité 20

G. Applications des nanostructures magnétiques 22

1-Domaine médical 22
2-Domaine de l'enregistrement magnétique 22
I.5 Méthodes de production des nanomateriau 23
I.5.1 Approches « bottom up » et « top down » 23
I.5.2 Mécanosynthèse 24
a-Introduction 24
b- Principe 26
c- Paramètres influençant la poudre obtenue par mécanosynthèse 27
α- paramètres contrôlables 27
-La nature des poudres 27
-Le type de broyeur 27
-L'intensité de broyage 27
-Le temps de broyage 27
-La nature des billes et des jarres 27
-Le rapport masse bille/masse poudre 28
-Le degré de remplissage (billes+ jarres) 28
β- paramètres non contrôlables 28
- La contamination 28
- La température de broyage 28
I.6 Etat de l'art sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages nanostructures FeCo, $(Fe\ Co)_{1-x}\ Cr_x$ élaborés par mécanosynthèse 29
I.6.1 Introduction 29
I.6.2 Métaux de base 29
I.6.2.1 Le Fer 29
I.6.2. 2 Le Cobalt 29
I.6.2. 3 Le Chrome 30
I.6.3 Diagrammes d'équilibres des alliages binaires 31
I.6.3.1 Diagramme d'équilibre FeCo 31
I.6.3.2 Diagramme d'équilibre des alliages FeCr 31
I.6.3.3 Diagramme d'équilibre CoCr 33
I.6.4 Propriétés magnétiques des alliages binaire 33
I.6.4.1 Propriétés magnétiques de Fe-Co 35

I.6.4.2 Propriétés magnétiques de Fe-Cr 35

I.6.4.3 Propriétés magnétiques de CoCr 36

Références bibliographiques du chapitre I 38

Chapitre II: Protocoles expérimentaux utilisés

Elaboration des nanomatériaux et techniques de caractérisation.

II.1 Synthèse des nanopoudres 43

II.1.1 Préparation des échantillons 43

II.1.2 Elaboration des échantillons par mécanosynthése 45

II.1.3 Conditions expérimentales de la mécanosynthèse de nos produits 45

II.2.4 Description du broyeur planétaire P7 46

II.2 Techniques de caractérisation 47

II.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 48

A. Principe de la technique 48

II.2.1 Les électrons secondaires 49

II.2.2 Les électrons rétrodiffusés 50

II.2.3 Les rayons X ou (photons X) 50

B. Présentation du microscope électronique à balayage utilisé 50

II.2.2 Analyse par diffraction des rayons x 51

A. Intérêt 51

B. Principe de la technique 52

C. Type de diffractomètre utilisé 53

D. calcul des paramètres de maille 53

E. Taille des cristallites 54

F. Identification par DRX 55

II. 2. 3 Magnétométrie à échantillon vibrant (“vibrating sample magnetometer: VSM”) 55

A. Intérêt 55

B. Principe de la technique 56

C. Équipement utilisé 56

II.2.4 Caractérisation non destructive par courant de Foucault (CF) 57

A. Intérêt 57

B. Principe de la technique 57

C. Répartition des courants de Foucault 58

D. Profondeur de pénétration standard 59

E. Mesure de l'impédance Z 60

F Diagramme d'impédance 60
G. Construction du digramme d'impédance 61

H. Variation des paramètres dans le diagramme d'impédance 62

Références bibliographiques du chapitre II 63

Chapitre III : Partie résultats et discussion

III.1 Introduction 65

III.2 Etude structurale 66

III.2.1 Variations de la taille moyenne des cristallites 69

III.2.2 Evolution de la micro déformation en fonction du temps de broyage 71

III.2.3 Evolution du paramètre cristallin 74

III.3 Propriétés magnétiques 76

III.3.1 Cycles d'hystérésis 76

III.3.2 Champ coercitif , Aimantation à saturation , Champ rémanent 78

III.3.3 Courants de Foucault 82

Références bibliographiques du chapitre III 86

conclusion générale et perspectives 88

Annexe 90

Introduction Générale

Chapitre I

Matériaux Nanostructures

Chapitre II

Protocoles Expérimentaux

Chapitre III

Résultats et Discussion

Conclusion et Perspectives

Annexes