

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار-عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE DES SOLIDES



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Nanomatériaux et Applications

(Physique des matériaux)

Matériaux magnéto-caloriques nanostructurés : corrélation microstructure-comportement magnétique

M^{elle} CHABI Thaounza

Directrice de Thèse Nadia BENSEBAA Professeure UBM Annaba

Co-directeur de thèse Safia ALLEG Professeure UBM Annaba

Devant le jury :

Président: Abdelmalik DJEKOUN Professeur UBM Annaba

Examineurs: Miloud IBRIR Professeur U. M'Sila

 Sofiane LOUIDI MCA U. Skikda

 Fatma HADEF MCA U. Skikda

2019

Remerciements

الحمد لله
Avant tout

Le travail de cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de Physique, Université Badji Mokhtar, Annaba-Algérie.

*Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans la bienveillance, la patience, les conseils et la clairvoyance de ma directrice de thèse le Pr. **Nadia BENSEBAA**, ainsi que de ma co-directrice de thèse le Pr. **Safia ALLEG**, professeures à l'université Badji Mokhtar, Annaba-Algérie. Que ces quelques mots de remerciements leur démontrent toute l'estime que j'ai pour elles et toute ma gratitude.*

*Je remercie sincèrement le Pr. **J. J. SUÑOL**, professeur au département de physique à l'université de Girona-Espagne ainsi que le Pr. **J. M. GRENECHE**, professeur à l'université du Maine-Le Mans-France, de leurs accueils au sein de leurs laboratoires respectifs. Mes séjours ont été des plus enrichissants que ce soit sur le plan professionnel ou le plan humain.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Mr **Abdelmalik DJEKOUN**, professeur à l'université Badji Mokhtar, Annaba, pour avoir accepté de présider le jury, Mr **Miloud IBRIR**, professeur à l'université de M'sila, Mme **Fatma HADEF**, maitre de conférence à l'université de Skikda et Mr **Sofiane LOUIDI**, maitre de conférence à l'université de Skikda, qui ont accepté d'examiner ce travail.*

Du plus profond de mon cœur, merci à mes très chers parents, à ma sœur Thara et son mari Lotfi, à mon frère Saad et son épouse Fatima, à mes très chères petites sœurs Faiza, Ferroudja et Farah. A tonton Yacine et setti Ferroudja. Merci à tous mes amis (es) et collègues : Wahiba, Hayette, Noussa, Habiba, Hadjer, Maroua, Ahlem, Alima, Meriem, Roumaissa, Aicha, Naouel, Sara, Assia, Rima, Karima, Affef, Leila, Imed, Oussama, Fouad et Papito.

Mon parcours universitaire a été influencé, dirigé et surtout enrichi par pleins de formidables enseignants à qui je dis Merci.

Résumé

Les composés type Nanoperm $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) ont été élaborés par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures dans un broyeur planétaire type Retsch PM 400. Les changements morphologiques, microstructuraux et structuraux ont été suivis, en fonction de la teneur en bore, par microscopie électronique à balayage et diffraction de rayons X en utilisant le programme d'affinement "MAUD" basé sur la méthode de Rietveld. Les propriétés magnétiques, thermiques et magnétocaloriques ont été étudiées par spectrométrie Mössbauer, magnétomètres et analyse calorimétrique différentielle programmée, respectivement. Les morphologies des mélanges de poudres sont différentes les unes des autres et sont dépendantes de la teneur en bore. La distribution des particules de poudre est relativement large avec une grande quantité de fragments fins dont la majorité possède une taille de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction montrent la formation d'une structure nanocomposite où le $\text{Fe}\alpha$ et le borure Fe_2B sont dispersés dans une matrice type amorphe pour toutes les compositions. La solution solide $\text{Fe}(\text{Nb})$ a été seulement observée pour le mélange 5 %B alors que les mélanges 15 et 20 %B ont révélé la présence du borure FeB . La taille moyenne des cristallites des différentes phases obtenues varie entre 7 et 24 nm. Les résultats de la spectrométrie Mössbauer confirment ceux de la diffraction de rayons X. L'augmentation de la teneur en bore conduit à une augmentation de la proportion relative de la phase type amorphe et de la coercivité, H_c , tandis que l'aimantation à saturation, M_s , diminue jusqu'à atteindre 92 uem/g pour le mélange 20 %B. Le durcissement magnétique est mis en évidence par l'augmentation importante de H_c pour l'échantillon 20 %B de 0,014 à 0,0595 T en abaissant la température de 400 à 5 K, respectivement. La température de Curie, T_c , de la phase amorphe augmente avec l'augmentation de la teneur en bore jusqu'à 15 %B, puis diminue. Le mélange de poudre 20 %B présente des caractéristiques magnétocaloriques et le maximum de l'entropie magnétique, $|\Delta S_M|$ augmente avec le champ magnétique appliqué atteignant une valeur de l'ordre de 1,45 J/kg.K. Les thermogrammes DSC présentent plusieurs pics endothermiques et exothermiques qui s'étalent sur le domaine de températures 50–700°C.

Mots clés: *Nanomatériaux; Broyage mécanique haute énergie; Fe-Nb-B; Diffraction de rayons X; Spectrométrie Mössbauer; Mesures magnétiques; Effet magnétocalorique; DSC.*

Abstract

The mechanical alloying process has been used to prepare a mixture of powders $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15$ and 20) from pure elemental powders in a high energy planetary ball mill. The effect of the boron on the morphological, structural, microstructural, hyperfine, magnetic, magnetocaloric and thermal properties has been investigated by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry, vibrating sample magnetometer, magnetometer linear extraction BS1 and differential scanning calorimetry. The morphologies of the powder mixtures are different from each other and are dependent on the boron content. The distribution of powder particles is relatively wide with a large quantity of fine fragments, whose the majority have a size of about $1\mu\text{m}$. The XRD results reveal the formation of a nanocomposite structure where nanocrystalline bcc α -Fe and Fe_2B phases are embedded into an amorphous matrix. The FeB boride is observed for higher boron contents ($x = 15$ and 20) and the crystallite sizes are in the range of $7\text{--}24$ nm. The results of Mossbauer spectrometry confirm those of X-ray diffraction. As the B content increases, the amorphous phase-relative proportion and coercivity increase, whereas the saturation magnetization decreases. An important magnetic hardening occurs by lowering the temperature from 400 to 5 K for $x = 20$ %B. The variation of the Curie temperature can be attributed to the heterogeneity of the amorphous matrix. The 20 %B powder mixture exhibits magnetocaloric characteristics, and the maximum magnetic entropy increases with the magnetic field applied reaching a value of about 1.45 J/kg.K. The DSC thermograms present several endothermic and exothermic peaks, which are spread over the temperature range $50\text{--}700$ °C and show structural heterogeneity confirmed by the variation of the Curie temperature.

Keywords: *Nanomaterial; Mechanical alloying; Fe-Nb-B alloys; X-ray diffraction; Mössbauer spectrometry; Magnetic properties; Magnetocaloric effect; DSC.*

ملخص

تم انتاج مجموعة من الخلائط من نوع Nanoperm ذات التراكيب $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ حيث ($x = 5, 10, 15, 20$) عن طريق الطحن الميكانيكي عالي الطاقة للمساحيق الأولية B و Fe, Nb في مطحنة كوكبية من نوع Retsch PM 400 تحت جو الارغون, ثم تمت دراسة المساحيق المتحصل عليها بواسطة المجهر الالكتروني الماسح, الاشعة السينية, القياسات المغناطيسية و التحليل التفاضلي الحراري. بينت الدراسات عن الاختلافات في مورفولوجيا المساحيق عن بعضها البعض باختلاف نسبة B المكون لها ويكون توزع جزيئاتها واسعا نسبيا مع وجود الشظايا الدقيقة والتي يبلغ حجم معظمها حوالي 1 مايكرومتر. كشفت نتائج الاشعة السينية بان المساحيق الأربعة عبارة عن مركبات مكونة من حبيبات نانومترية $Fe\alpha$ و Fe_2B منتشرة في مصفوفة غير مبلورة, بين الخليط B % 5 عن وجود $Fe(Nb)$, بينما الخليطان B % 20 و 15 يحتويان على FeB. يتراوح متوسط حجم البلورات ما بين 7 و 24 نانومتر. نتائج مطياف Mössbauer تؤكد نتائج الاشعة السينية. تؤدي الزيادة في نسبة B في زيادة المركبة غير المبلورة و كذلك في مغناطيسية القساوة, H_c , بينما مغناطيسية التشبع, M_s , تتناقص. تزداد درجة حرارة كوري, T_c , للمركبة غير المبلورة بزيادة نسبة B الى غاية B % 15 ثم تتناقص بالنسبة للخليط B % 20. يعتبر هذا الأخير مرشح جيد للتبريد المغناطيسي.

مفاتيح الكلمات: المواد النانوية؛ طحن ميكانيكي عالي الطاقة؛ Fe-Nb-B؛ الاشعة السينية؛ التبريد المغناطيسي.

Table des matières

Introduction générale.	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1 Nanomatériaux.	4
I.1.1 Propriétés des nanomatériaux.	5
I.1.2 Applications des nanomatériaux.	6
I.2 Nanomagnétisme.	6
I.2.1 Classification des matériaux magnétiques.	6
I.2.1.1 Matériaux diamagnétiques.	7
I.2.1.2 Matériaux paramagnétiques.	8
I.2.1.3 Matériaux ferromagnétiques.	9
I.2.1.4 Matériaux antiferromagnétiques.	9
I.2.1.5 Matériaux ferrimagnétiques.	10
I.2.2 Propriétés des matériaux magnétiques.	10
I.2.3 Classification des matériaux ferromagnétiques.	11
I.3 Broyage mécanique haute énergie.	12
I.3.1 Principe du broyage.	13
I.4 Amorphisation par broyage mécanique.	15
I.5 Effet magnétocalorique.	17
I.5.1 Théorie de base.	17
I.5.2 Caractérisation des matériaux magnétocaloriques.	18
I.5.2.1 Changement de la température adiabatique (ΔT_{ad}) et de l'entropie magnétique (ΔS_M).	19
I.5.2.2 Puissance de refroidissement relatif.	21
I.5.3 Transition de phase magnétique de premier et deuxième ordre dans les matériaux magnétocaloriques.	22
I.6 Système Fe-Nb-B.	24
I.6.1 Diagramme d'équilibre Fe-B.	24

I.6.2. Les nanoperm Fe-Nb-B.	25
<i>Chapitre II : Techniques expérimentales</i>	
II.1 Préparation des poudres.	28
II.2 Caractérisation des poudres broyées.	28
II.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).	29
II.2.2 Spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).	29
II.2.3 Diffraction de rayons X.	30
II.2.3.1 Méthode d'affinement des diffractogrammes X.	30
II.2.4 Spectrométrie Mössbauer.	33
II.2.4.1 Facteur f (facteur Debye Waller).	33
II.2.4.2 Action de l'environnement sur les niveaux nucléaires.	34
II.2.5 Mesures magnétiques.	38
II.2.6 Calorimétrie différentielle programmée.	39
<i>Chapitre III : Etude structurale et microstructurale</i>	
III.1 Analyse morphologique.	41
III.2 Analyse par diffraction de rayons X (DRX).	43
III.2.1 Etude structurale.	49
III.2.2 Etude microstructurale.	51
III.2.3 Proportions relatives des phases.	52
III.3 Conclusion.	54
<i>Chapitre IV : Propriétés magnétiques, magnéto-caloriques et thermiques</i>	
IV.1 Analyse hyperfine.	55
IV.1.1 Analyse des spectres Mössbauer.	55
IV.1.2 Distribution des champs hyperfins.	63
IV.1.3 Paramètres hyperfins moyens $\langle B \rangle$, $\langle DI \rangle$.	65
IV.2 Propriétés magnétiques.	66
IV.2.1 Cycles hystérésis.	67
IV.2.1.1 Champ coercitif.	68
IV.2.1.2 Aimantation à saturation.	70

IV.2.1.3 Aimantation rémanente réduite.	72
IV.2.2 Cycles d'hystérésis à différentes températures.	73
IV.2.2.1 Champ coercitif.	74
IV.2.2.2 Aimantation à saturation	75
IV.2.3.3 Aimantation rémanente réduite.	75
IV.2.3 Analyse thermomagnétique M-T.	76
IV.3 Effet magnéto-calorique.	78
IV.4 Comportement critiques.	81
IV.4.1 Tracés d'Arrott.	82
IV.4.2 Tracés d'Arrott-Noakes ou Arrott modifiés.	83
IV.4.3 Tracés de Kouvel-Fisher.	86
IV.4.4 Isotherme critique.	86
IV.4.5 Comportement d'échelle.	87
IV.5 Analyse thermique.	88
IV.6 Conclusion.	97
Conclusion générale.	98
Références bibliographiques.	100

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	<i>Matériau diamagnétique en l'absence (a) et en présence (b) du champ magnétique externe.</i>	8
Figure I.2	<i>Matériau paramagnétique en l'absence (a) et en présence (b) du champ magnétique H externe.</i>	8
Figure I.3	<i>Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique en l'absence (a) et en présence (b) du champ magnétique externe.</i>	9
Figure I.4	<i>Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques.</i>	11
Figure I.5	<i>Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques durs et doux.</i>	12
Figure I.6	<i>Cycle magnéto-calorique.</i>	19
Figure I.7	<i>Schéma de l'entropie du matériau magnéto-calorique, MMC, en fonction de la température, montrant le S_M (flèche verticale) et le T_{ad} (flèche horizontale).</i>	19
Figure I.8	<i>Représentation schématique de l'aimantation (M) et de la chaleur spécifique (C_H) en fonction de la température et du champ magnétique appliqué pour les matériaux à transition de phase de second ordre (a, c) et de premier ordre (b, d)</i>	23
Figure I.9	<i>Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B.</i>	24
Figure II.1	<i>Broyeur planétaire Retsch PM400 (Girona, Espagne).</i>	29
Figure II.2	<i>Microscope électronique à balayage type DSM Zeiss 960A (Girona, Espagne).</i>	30
Figure II.3	<i>Diffractogramme type "PANanalytical Empyrean" (LM2S-Annaba, Algérie).</i>	31
Figure II.4	<i>Représentation du déplacement isomérique.</i>	35
Figure II.5	<i>Représentation de la séparation quadripolaire.</i>	35
Figure II.6	<i>Levée complète de la dégénérescence.</i>	36
Figure II.7	<i>Interaction hyperfine.</i>	37
Figure II.8	<i>Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) (LM2S, Annaba-Algérie).</i>	38
Figure II.9	<i>Schéma du principe des magnétomètres BS1.</i>	39

Figure II.10	<i>(a) DSC822 de Mettler Toledo (Gironna, Espagne), (b) SDC131EVO (LM2S, Annaba–Algérie).</i>	40
Figure III.1	<i>Micrographies MEB des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).</i>	42
Figure III.2	<i>Spectres EDS des mélanges de poudres $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).</i>	42
Figure III.3	<i>Variation de la distribution de la taille des particules de poudres en fonction de la teneur en B.</i>	43
Figure III.4	<i>Evolution des diffractogrammes de rayons X des mélanges de poudres $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).</i>	44
Figure III.5	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange 5 %B.</i>	45
Figure III.6	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange 10 %B.</i>	46
Figure III.7	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange 15 %B.</i>	46
Figure III.8	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange 20 %B.</i>	47
Figure III.9	<i>Evolution des paramètres cristallins a, c (a) et du rapport c/a (b) du borure Fe_2B en fonction de la teneur en bore.</i>	51
Figure III.10	<i>Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et du taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, de la phase Fea en fonction de la teneur en bore.</i>	52
Figure III.11	<i>Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et du taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, du borure Fe_2B en fonction de la teneur en B.</i>	53
Figure III.12	<i>Variation des proportions relatives des phases formées en fonction de la teneur en bore.</i>	53
Figure IV.1	<i>Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, des mélanges de poudres $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).</i>	56
Figure IV.2	<i>Ajustement du spectre Mössbauer du mélange 5 %B.</i>	57
Figure IV.3	<i>Ajustement du spectre Mössbauer du mélange 10 %B.</i>	57
Figure IV.4	<i>Ajustement du spectre Mössbauer du mélange 15 %B.</i>	58
Figure IV.5	<i>Ajustement du spectre Mössbauer du mélange 20 %B.</i>	58
Figure IV.6	<i>Spectre Mössbauer du composé $Fe_{27,9}Nb_{2,2}B_{69,9}$ (% atomique) (Alleg, et al. 2010).</i>	59
Figure IV.7	<i>Evolution de la proportion relative des phases Fea, Fe_2B et</i>	63

	<i>amorphe en fonction du bore.</i>	
Figure IV.8	<i>Distributions des champs hyperfins, $P(B)$, des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$.</i>	65
Figure IV.9	<i>Evolution du champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, et du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ en fonction de la teneur en bore</i>	67
Figure IV.10	<i>Cycles d'hystérésis des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ à 300K.</i>	68
Figure IV.11	<i>Variation du champ coercitif et de la taille moyenne des particules de poudre en fonction de la teneur en B.</i>	69
Figure IV.12	<i>Variation de l'aimantation à saturation, M_s, et de la proportion de la phase amorphe en fonction de la teneur en B.</i>	71
Figure IV.13	<i>Variation de l'aimantation à saturation, M_s, en fonction de la fraction cristalline.</i>	71
Figure IV.14	<i>Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s, en fonction de la teneur en B.</i>	72
Figure IV.15	<i>Cycles d'hystérésis des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ à différentes températures.</i>	73
Figure IV.16	<i>Variation du champ coercitif, H_c, à différentes températures et de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction de la teneur en B.</i>	74
Figure IV.17	<i>Variation de l'aimantation à saturation, M_s, à différentes températures et de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction du B.</i>	75
Figure IV.18	<i>Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s, à différentes températures en fonction du bore.</i>	76
Figure IV.19	<i>Dépendance en température de l'aimantation pour les différents mélanges.</i>	77
Figure IV.20	<i>Dérivée de l'aimantation par rapport à la température (dM/dT).</i>	77
Figure IV.21	<i>Variation de la température de Curie en fonction de la teneur en B.</i>	78
Figure IV.22	<i>Variation de l'entropie magnétique (ΔS_M) en fonction de la température du mélange $Fe_{72}Nb_8B_{20}$.</i>	79
Figure IV.23	<i>Variation de la capacité de réfrigération magnétique, RCP, et de la largeur à mi-hauteur, δT_{FWHM}, en fonction du champ magnétique à $T= 490$ K.</i>	80
Figure IV.24	<i>Variation de l'aimantation M en fonction du champ appliqué μ_0H à différentes températures pour le mélange $Fe_{82}Nb_8B_{20}$ broyé.</i>	82

Figure IV.25	<i>Isothermes M^2 en fonction de $\mu_0 H/M$ du mélange $Fe_{72}Nb_8B_{20}$ calculées à partir des isothermes M ($\mu_0 H$).</i>	83
Figure IV.26	<i>Tracés d'Arrott modifiés pour le mélange 20 %B en fonction de la température ; (a) modèle du champ moyen ; (b) 3D Heisenberg ; (c) Ising et (d) 3D champ moyen tricritique.</i>	84
Figure IV.27	<i>Variation de la pente relative RS en fonction de la température du mélange 20 %B.</i>	85
Figure IV.28	<i>Evolution de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité initiale, en fonction de la température, déduite à partir des tracés d'Arrott modifiés du mélange 20 %B.</i>	86
Figure IV.29	<i>Variation de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité initiale en fonction de la température suivant la technique de KF pour le mélange 20 %B.</i>	87
Figure IV.30	<i>Isothermes critiques dans une échelle linéaire et logarithmique du mélange 20 %B.</i>	87
Figure IV.31	<i>Evolution du terme $M/ \varepsilon ^\beta$ en fonction de $H/ \varepsilon ^{\beta+\gamma}$ en-dessous et au-dessus de la température de transition T_c du mélange 20 %B.</i>	88
Figure IV.32	<i>Courbes DSC des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ broyés pendant 50 h.</i>	90
Figure IV.33	<i>Courbes DSC des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ broyés pendant 50 h.</i>	91
Figure IV.34	<i>Thermogrammes DSC du mélange 20 %B à différentes vitesses de chauffage.</i>	92
Figure IV.35	<i>Tracé de Kissinger du mélange 20 %B concernant les pics endothermique (pic1) et exothermique (pic3).</i>	93
Figure IV.36	<i>Cycles d'hystérésis avant et après traitement thermique des mélanges de poudres.</i>	95
Figure IV.37	<i>Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en bore, avant et après traitement thermique, des mélanges de poudres.</i>	96
Figure IV.38	<i>Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en bore, avant et après traitement thermique, des mélanges de poudres.</i>	96

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	<i>Applications des nanomatériaux en fonction des sécateurs d'activité.</i>	7
Tableau II.1	<i>Propriétés physiques des éléments purs : Fe, Nb et B.</i>	28
Tableau III.1	<i>Paramètres structuraux microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes X du mélange de poudre $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).</i>	50
Tableau IV.1	<i>Paramètres hyperfins de la phase Fe_x.</i>	60
Tableau IV.2	<i>Paramètres hyperfins de la solution solide $Fe(Nb)$.</i>	61
Tableau IV.3	<i>Paramètres hyperfins du borure Fe_2B.</i>	62
Tableau IV.4	<i>Température de Curie, entropie magnétique et capacité de réfrigération magnétique de certains alliages Fe-Nb-B.</i>	80
Tableau IV.5	<i>Valeurs des exposants critiques de certains modèles physiques.</i>	83
Tableau IV.6	<i>Températures des pics et enthalpies dégagées pour le mélange 20 %B à différentes vitesses.</i>	93

Liste des symboles

a,b,c	Paramètres cristallins
ΔH	Enthalpie de mélange
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	Taux de microdéformations
$\Delta a, \Delta b, \Delta c$	Déviations relatives des paramètres cristallins
Rexp	Estimation de l'erreur minimale
Rwp	Facteur de profil pondéré
U, V et W	Coefficients de Caglioti
y _{bi}	Contribution du fond continu
B, B _{hyp}	Champ hyperfin
DI	Déplacement isomérique
SQ	Séparation quadripolaire
f	Facteur de Lamb-Mössbauer
$\langle B \rangle$	Champ hyperfin moyen
$\langle DI \rangle$	Déplacement isomérique moyen
DCH	Distribution de champ hyperfin
P(B)	Distribution du champ hyperfin
M _s	Aimantation à saturation
M _r	Aimantation rémanente
T	Température
T _c	Température d'ordre critique
T _g	Température de transition vitreuse
nm	Nanomètre
DRX	Diffraction de rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
NANOPERM	Alliage Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb)
ECM	Effet magnétocalorique
FM	Matériau ferromagnétique
PM	Matériau paramagnétique
H	Champ magnétique
M	Aimantation
ΔS_M	Entropie magnétique
RCP	Pouvoir de refroidissement relatif
$\beta, \gamma, \text{ et } \delta$	Exposants critiques
M _s	Aimantation spontanée
χ	Susceptibilité magnétique

Introduction
générale

Introduction générale

La nanotechnologie est définie comme étant l'ensemble des théories, des techniques, des mécanismes et des réalisations qui visent à produire et manipuler des objets de tailles comparables à celles des molécules et des atomes de longueur caractéristique de l'ordre de quelques nanomètres. Ainsi, la technologie sollicite les nanomatériaux dans plusieurs domaines allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, etc. Les nanomatériaux sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques dont la taille est inférieure à 100 nm. Ils se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité et sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale avec un arrangement désordonné appelé communément joint de grain dans le cas des poudres nanostructurées. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent des propriétés fondamentales nouvelles, par comparaison à celles des matériaux massifs. Le comportement des particules nanométriques apparaît plus sensible aux perturbations extérieures telles que l'influence magnétique des particules voisines ainsi que l'influence du champ extérieur par rapport à celui d'un matériau massif. Ces propriétés spécifiques découlent, notamment, du grand nombre d'atomes appartenant aux surfaces (nanoparticules), aux interfaces (multicouches, nanocristallins) et aux joints de grains (poudres nanostructurées) résultant de leur très faible taille (nanométrique). Les nanomatériaux peuvent être synthétisés soit, en décomposant les matériaux à gros grains en des dimensions de plus en plus petites soit en assemblant des atomes, des molécules ou des agrégats. L'élaboration de ces matériaux repose sur trois grandes méthodes : voie physique, voie chimique et procédés mécaniques tels que le broyage mécanique haute énergie qui constitue la technique d'élaboration utilisée dans notre travail.

Le broyage mécanique haute énergie est un mode d'élaboration puissant et hors équilibre qui permet la production des alliages nanostructurés à partir d'un mélange de poudres élémentaires. Il peut contribuer à l'amélioration de certaines propriétés mécaniques, thermiques et magnétiques. Ces dernières peuvent être améliorées lorsque la taille des grains est réduite à l'échelle nanométrique, alors que la présence de contraintes et de défauts introduits lors du processus du broyage peut altérer le comportement magnétique. La propriété magnétique globale est une compétition entre la diminution de la

taille des grains et l'augmentation de la contrainte. Ainsi, les propriétés magnétiques intrinsèques des nanoparticules dépendent fortement de la taille des cristallites tandis que les propriétés extrinsèques sont corrélées aux interactions dipolaires.

Parmi les nanomatériaux magnétiques les plus étudiés ayant suscité un progrès remarquable, nous citons les alliages à base de fer tels que les Nanoperm qui semblent être des candidats efficaces pour une éventuelle application dans la réfrigération magnétique (Škorvánek et Kováč 2004 ; Yu, et al. 2017 ; Hu, et al. 2019). Les alliages type Nanoperm, Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb), contiennent environ 80 % de fer, 7 % de métaux de transition (M = Zr, Hf, Nb) ainsi que 13 % de bore. L'un des avantages de ces matériaux est leur importante teneur en fer et l'absence très miscible avec le fer. Ces matériaux sont très intéressants du point de vue industriel et fondamental en raison de leurs propriétés magnétiques douces. Ils peuvent, donc, être utilisés dans de nombreuses applications industrielles telles que la télécommunication, les générateurs, les capteurs, etc. L'augmentation des proportions du bore et du niobium dans les alliages amorphes à base de fer joue un rôle important dans la stabilité thermique (Suñol, et al. 2009). La conséquence est que la cristallisation se fait sous forme de cristaux de fer pur qui permet d'obtenir une température de Curie proche de 769 °C et une induction à saturation élevée (entre 1,5 et 1,7 T) qui est liée au fait que les cristaux sont constitués de fer pur. Parmi les alliages Nanoperm, on trouve le system Fe-Nb-B qui a suscité une grande attention en raison de ses bonnes propriétés (Makino, et al. 1995 ; Alleg, et al. 2010). Il a été préparé par différentes techniques d'élaboration telles que : melt-spining (Zhu, et al. 2017), arc-melting (Kaban, et al. 2014), broyage mécanique haute énergie (Alleg, et al. 2010), etc. Dépendant de la teneur en bore, il a été rapporté que le produit final est, généralement, constitué des phases suivantes à savoir le $Fe\alpha$, les borures et la phase amorphe (Škorvánek, et al. 1999).

L'objectif du présent travail est d'étudier l'effet du bore sur les mécanismes de formation des mélanges de poudres $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) élaborés par broyage mécanique haute énergie. Les propriétés morphologiques, microstructurales, structurales, hyperfines, magnétiques et magnéto-caloriques et thermiques, ont été suivies par microscope électronique à balayage, diffraction de rayons X, spectrométrie Mössbauer, analyse calorimétrique différentielle et mesures magnétiques, respectivement.

Le mémoire de thèse s'articule autour de quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous avons présenté quelques notions concernant les matériaux magnétiques où on a mis l'accent sur les nanomatériaux magnétiques et leurs propriétés, le broyage mécanique haute énergie et l'effet magnétocalorique. Un état d'art sur les travaux antérieurs relatifs au système Fe-Nb-B est aussi présenté. Dans le second chapitre, nous avons exposé les conditions d'élaboration des poudres nanostructurées ainsi que les différentes techniques de leurs caractérisations. Le troisième chapitre fait l'objet d'une étude morphologique, structurale et microstructurale des poudres broyées en fonction de la teneur en bore. Dans le quatrième chapitre sont présentés les résultats de l'étude hyperfine, magnétique, magnétocalorique et thermique. Enfin, les principaux résultats obtenus et les perspectives sont résumés dans la conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique qui aborde de manière générale les nanomatériaux magnétiques et leurs propriétés, le broyage mécanique haute énergie en tant que méthode d'élaboration des nanomatériaux, l'effet magnéto-calorique et enfin une synthèse sur les travaux antérieurs relatifs au système Fe-Nb-B sera présentée.

I.1 Nanomatériaux

Les nanomatériaux ont suscité un grand intérêt dans les récentes recherches en tant que matériaux structuraux, légers, prometteurs avec un large potentiel d'applications industrielles. En raison de leurs très petites dimensions, les matériaux nanocristallins présentent une structure fine et une grande fraction de volume des joints de grains, ce qui améliore considérablement leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques par rapport à leurs homologues polycristallins à gros grains. La partie importante de leur microstructure consiste en des interfaces à haute densité, avec une fraction substantielle d'atomes résidant aux joints de grains.

La caractéristique commune des matériaux nanostructurés est la variation, à l'échelle nanométrique (de quelques nm jusqu'à des dizaines de nm), d'au moins un des paramètres microstructuraux (dimension, taille des grains, composition chimique, densité atomique, orientation cristallographique). Les dimensions recherchées sont en général inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme de dimension que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement. Les matériaux nanostructurés sont synthétisés par une large variété de méthodes et peuvent être classés en fonction de diverses caractéristiques (Kumar et Kunbhat 2016 ; Tiwari, et al. 2012 ; Megeswari, et al. 2016 ; Buzea, et al. 2017). Ces dernières changent en fonction de la méthode d'élaboration utilisée.

Les récentes recherches suggèrent que la taille, la distribution de taille et les propriétés de surface des particules sont des facteurs fondamentaux pour comprendre le comportement des nanomatériaux. Ainsi, ils peuvent être considérés comme les bases de la classification des nanomatériaux. Par ailleurs, la planéité, la sphéricité et le rapport d'aspect sont des caractéristiques morphologiques qui sont prises en compte pour la classification des nanomatériaux. Une classification générale entre les particules à fort et faible allongement peut être expliquée comme suit (Ahmad, et al, 2016) :

- Les nanotubes et nanofils, avec diverses formes telles que des hélices, des zigzags, des ceintures, ou peut-être des nanofils dont le diamètre varie avec la longueur et qui sont classés dans la catégorie des nanomatériaux à facteur de forme élevé.
- Les petites morphologies qui sont : cubique, sphérique, ovale, hélicoïdale, pilier ou prisme.

Les nanomatériaux peuvent être également classés selon la composition car ils peuvent être composés d'un seul matériau constitutif ou être un composite de plusieurs matériaux. Les matériaux à composition unique sont rarement trouvés dans la nature, ils sont synthétisés par diverses méthodes. Ce sont généralement des agglomérations de matériaux de compositions variées. Sur la base de la composition des phases, les nanomatériaux peuvent être classés comme suit (Ahmad, et al, 2016) :

- Les solides monophasés : ils peuvent être cristallins, des particules, des couches amorphes, etc.
- Les solides multiphasés : ils comprennent des composites matriciels, des particules enrobées, etc.
- Les systèmes multiphasiques : ils comprennent des colloïdes, des gels aérosols, des fluides ferreux, etc.

I.1.1 Propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux possèdent des caractéristiques structurales qui se situent entre celles des atomes et des matériaux massifs. Les propriétés des matériaux ayant des dimensions nanométriques sont significativement différentes de celles des matériaux à gros grains. Ceci est principalement dû à la taille nanométrique des matériaux qui entraîne : (i) une grande fraction d'atomes en surface ; (ii) une énergie de surface élevée ; (iii) un confinement spatial et (iv) des imperfections réduites, qui n'existent pas dans les matériaux massifs qui leur correspondent.

En raison de leurs petites dimensions, les nanomatériaux ont un rapport surface/volume extrêmement important, ce qui fait d'eux des atomes de surface ou d'interface importants entraînant, ainsi, des propriétés de matériau dépendantes de la surface. En particulier, lorsque les dimensions des nanomatériaux sont comparables à la longueur, tout le matériau sera affecté par les propriétés de surface. Cela peut, à son tour, améliorer ou modifier les propriétés des matériaux massifs. Par exemple, des nanoparticules métalliques peuvent être utilisées comme catalyseurs très actifs. Les capteurs chimiques issus des nanoparticules et des nano-fils ont amélioré la sensibilité et la sélectivité des capteurs. Les tailles nanométriques des nanomatériaux ont également un effet de confinement spatial sur les matériaux qui apportent les effets quantiques.

Réduire les défauts dans les nanomatériaux est également un facteur important dans la détermination de leurs propriétés. Les nanostructures et nanomatériaux favorisent un

processus d'auto-purification des impuretés et des défauts intrinsèques qui se déplaceront près de la surface lors d'un recuit thermique. Cette amélioration affecte les propriétés des nanomatériaux. Par exemple, la stabilité chimique de certains nanomatériaux peut être améliorée. Les propriétés mécaniques des nanomatériaux seront également meilleures que celles des matériaux massifs. Les propriétés mécaniques supérieures des nanotubes de carbone sont bien connues en raison de leur taille nanométrique.

I.1.2 Applications des nanomatériaux

Toutes les grandes familles des nanomatériaux tels que les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones...etc, permettent des innovations dans de nombreux secteurs d'activité tels que : la santé, l'automobile, l'électronique, l'environnement ou encore la défense. Le *tableau I.1* résume certaines applications des nanomatériaux dans divers secteurs d'activités.

I.2 Nanomagnétisme

Le magnétisme dans les nanomatériaux (également appelé nanomagnétisme) est l'une des disciplines scientifiques à la pointe des domaines émergents de la nanoscience et de la nanotechnologie. Les récents progrès dans les croissantes techniques des nanomatériaux et les outils d'observation du magnétisme ont suscité un énorme intérêt dans les nanostructures magnétiques pour les explorations fondamentales ainsi que pour diverses applications potentielles. Les nanoparticules des matériaux magnétiques ont des moments magnétiques par atome et une anisotropie magnétique différents de ceux de leurs équivalents massifs. La taille d'une nanoparticule magnétique est si petite qu'elle ne peut contenir qu'un seul domaine au lieu d'un grand nombre de domaines dans un alliage massif classique. En raison de ce domaine unique, une nanoparticule magnétique peut avoir un superparamagnétisme où le spin d'une nanoparticule entière s'inverse sous un champ de perturbation externe. Le magnétisme dans les nanomatériaux peut être manipulé via la taille et la croissance de structures artificielles qui n'existent pas dans la nature.

I.2.1 Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont définis comme des matériaux qui changent de comportement magnétique sous un champ magnétique externe. Il existe cinq principaux types de matériaux magnétiques (Issa, et al. 2013) : diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique

Tableau I.1 : Applications des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et aérospatial	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux renforcés et plus légers. • Peintures anti-rayures/salissures/corrosion. • Aditifs pour diesel permettant une meilleure combustion. • Pneumatique plus durable.
Electronique et communication	<ul style="list-style-type: none"> • Mémoires à haute densité. • Processeurs miniaturisés. • Cellules solaires. • Ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides. • Technologies sans fil.
Agroalimentaire	<ul style="list-style-type: none"> • Emballages actifs. • Additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants.
Chimie et matériaux	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibiteurs de corrosion. • Catalyseurs multifonctionnels. • Textiles et vêtements antibactériens et ultrarésistants. • Isolation thermique.
Pharmacie et santé	<ul style="list-style-type: none"> • Médicament et agents actifs. • Régénération des os et tissus. • Microchirurgie : nano-implants et prothèses. • Imagerie médicale.
Energie	<ul style="list-style-type: none"> • Cellules photovoltaïques nouvelle génération. • Nouveaux types de batteries. • Matériaux isolants plus efficaces. • Entreposage d'hydrogène combustible.
Environnement et écologie	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution des émissions de dioxyde de carbone. • Production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer. • Pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables.
Défense	<ul style="list-style-type: none"> • Détecteurs d'agents chimiques et biologiques. • Systèmes de surveillances miniaturisés. • Systèmes de guides plus précis.

I.2.1.1 Matériaux diamagnétiques

Les matériaux diamagnétiques possèdent des atomes sans électrons non appariés et présentent un moment magnétique nul. Leur réponse magnétique dans un champ

magnétique externe est très faible et l'aimantation induite sera dans la direction opposée au champ appliqué (**Figure I.1**). Après le retrait du champ, ils ne conservent aucun moment magnétique. Un matériau diamagnétique isotrope est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative ($|\chi|$ de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}). Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.



Figure I.1 : Matériau diamagnétique en l'absence (a) et en présence (b) du champ magnétique externe.

I.2.1.2 Matériaux paramagnétiques

Dans les matériaux paramagnétiques (Gd, Mg, Li, Ta), les domaines magnétiques sont absents même si les atomes ont un moment magnétique dû aux électrons non appariés. Après l'application d'un champ magnétique externe, les atomes s'alignent le long de la direction du champ résultant en un moment magnétique faible (**Figure I.2**). Après le retrait du champ, les matériaux paramagnétiques n'ont pas d'aimantation rémanente. Les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive et faible ; elle est comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} à l'ambiante.



Figure I.2 : Matériau paramagnétique en l'absence (a) et en présence (b) du champ magnétique H externe.

I.2.1.3 Matériaux ferromagnétiques

Dans les matériaux ferromagnétiques (Fe, Ni, Co), le magnétisme est dû aux moments magnétiques résultant d'électrons non appariés (Huber 2005). Le matériau possède des domaines contenant un grand nombre d'atomes avec des moments magnétiques parallèles. Chaque domaine a un moment magnétique pointant dans une direction spécifique (*Figure I.3*). Du fait de l'orientation aléatoire des moments magnétiques des domaines, le moment magnétique du matériau est nul. Dans un champ magnétique externe, les domaines du matériau ferromagnétique s'alignent le long de la direction du champ magnétique appliqué, résultant en un grand moment magnétique. Après le retrait du champ externe, il reste un moment magnétique résiduel. A l'instar des matériaux paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux et le matériau se comporte, alors, comme un matériau paramagnétique.

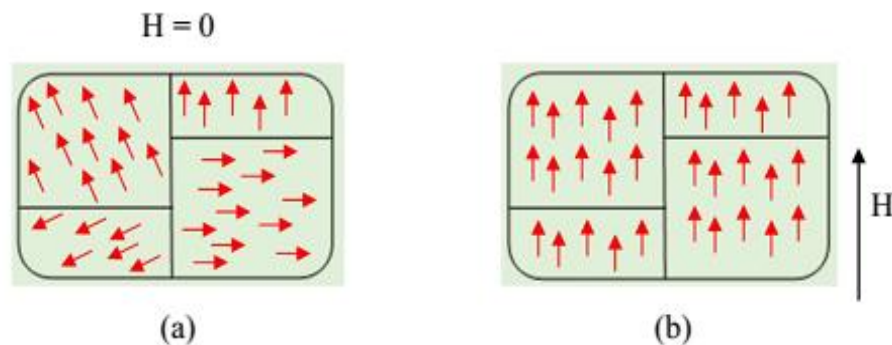


Figure I.3 : Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique en l'absence (a) et en présence (b) du champ magnétique externe.

I.2.1.4 Matériaux antiferromagnétiques

Les matériaux antiferromagnétiques ont deux types d'atomes différents occupant des positions de réseau différentes. Les deux types d'atomes ont des moments magnétiques opposés, résultant en un moment magnétique nul. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des matériaux paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de ce type de matériaux.

I.2.1.5 Matériaux ferrimagnétiques

Les matériaux ferrimagnétiques (magnétite- Fe_3O_4) ont également différents types d'atomes occupant différents sites de réseau avec des moments magnétiques antiparallèles, mais des amplitudes différentes. Les moments magnétiques ne s'annulent donc pas, ce qui se traduit par un moment magnétique spontané. Dans un champ magnétique externe, les matériaux antiferromagnétiques et ferrimagnétiques se comportent de la même manière que les matériaux ferromagnétiques.

I.2.2 Propriétés des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont caractérisés par des propriétés dites intrinsèques (qui dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (en fonction de la microstructure). Les propriétés magnétiques intrinsèques sont influencées par les caractéristiques structurales à l'échelle atomique telles que la température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnéto-cristalline. Généralement, ces propriétés sont fortement liées d'une part, à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins et d'autre part, à l'interaction des électrons entre eux ainsi qu'à leur interaction avec les noyaux. Elles sont indépendantes de la quantité de la matière. 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.

Dans les matériaux ferromagnétiques, l'énergie magnétostatique favorise que le moment magnétique total du matériau soit nul. Les matériaux magnétiques présentent localement une aimantation spontanée due à l'alignement de leurs moments magnétiques atomiques. Habituellement, pour traiter l'énergie magnétostatique, un matériau ferromagnétique à l'échelle macroscopique est divisé en domaines magnétiques, à l'intérieur desquels les moments magnétiques sont tous alignés, séparés par des parois de domaine. L'orientation différente de ces domaines produit une magnétisation moyenne nette et nulle. La configuration du domaine détermine le processus de magnétisation lorsqu'un champ magnétique est appliqué, donnant lieu à la boucle d'hystérésis.

L'hystérésis représente les phénomènes ou les mécanismes irréversibles qui ont lieu lors de l'évolution de l'état du matériau. Le cycle d'hystérésis magnétique correspond à la variation de l'induction magnétique (ou de l'aimantation) d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un

échantillon. En général, d'un point de vue pratique, on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c). La **figure I.4** montre les cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques.

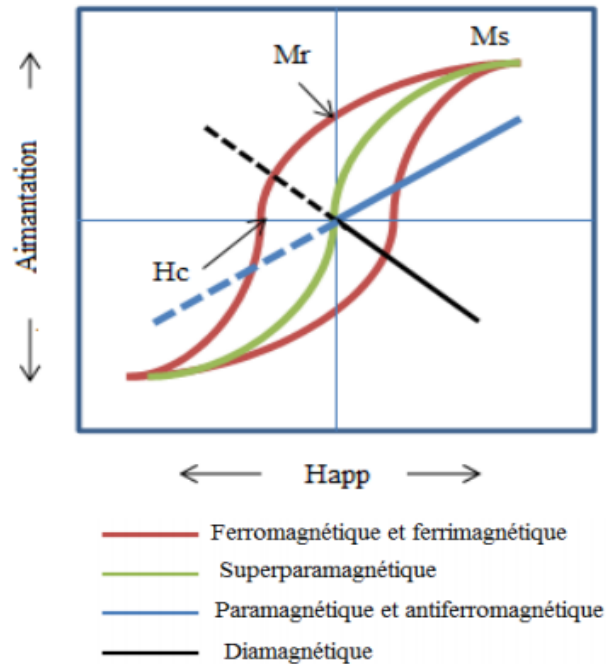


Figure I.4 : Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques.

I.2.3 Classification des matériaux ferromagnétiques

Selon la forme du cycle d'hystérésis et la valeur de champ coercitif, les matériaux magnétiques (ferromagnétiques et ferrimagnétiques) peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétiques doux et matériaux magnétiques durs (**Figure I.5**).

Les matériaux magnétiques durs sont caractérisés par un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 KA/m), une induction rémanente élevée et une faible perméabilité qui les rend difficiles à aimanter et désaimanter. Dans ces matériaux, on cherche à entraver au maximum la réorientation des moments magnétiques dans les domaines de Weiss et le déplacement des parois de Bloch. Parmi les matériaux magnétiques durs les plus utilisés, on trouve les alliages PtCo, les ferrites dures, Samarium-Cobalt, etc. Ils sont utilisés dans les aimants permanents, les aimants de levage, les noyaux des haut-parleurs, les moteurs électriques de faible puissance, les lentilles magnétiques pour tubes cathodiques, etc.

Les matériaux magnétiques doux présentent un champ coercitif faible qui est, généralement, inférieur à 1000 A/m. Dans ces matériaux, lorsque le champ extérieur varie, aucun obstacle ne doit s'opposer au déplacement des parois de Bloch et à la réorientation des domaines magnétiques, c'est-à-dire les parois de domaine doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué. En d'autres termes, ces matériaux présentent peu de défauts dans leurs structures cristallines, ainsi qu'une anisotropie réduite. Ils sont caractérisés par une très haute perméabilité (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement), une aimantation à saturation M_s élevée, un faible champ coercitif (ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué) et de faibles pertes par hystérésis (faible surface du cycle d'hystérésis). Les alliages nanocristallins magnétiques doux ont fait l'objet de nombreuses recherches intensives au cours des années. Il existe deux grandes familles d'alliages nanocristallins magnétiques doux : les FINEMET (Yoshizawa, et al. 1988) et les NANOPERM (Suzuki, et al. 1991). Généralement, la microstructure de ces systèmes est constituée de cristaux ferromagnétiques de granulométrie nanométrique intégrés dans une matrice ferromagnétique amorphe. Dans le but d'étendre les propriétés magnétiques douces exceptionnelles de ces matériaux à des températures plus élevées, les alliages de type HITPERM ont été développés (Willard, et al. 1998 ; Franco, et al. 2002).

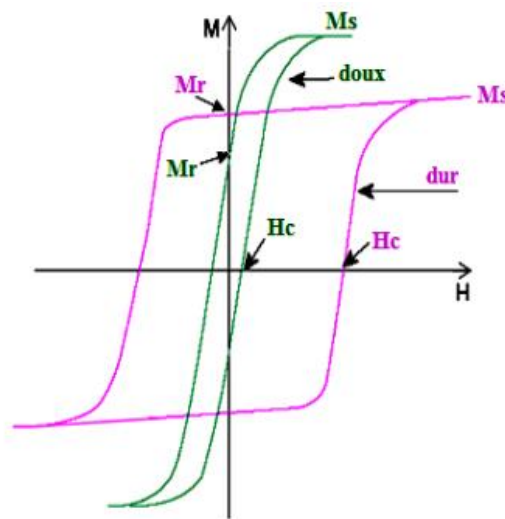


Figure I.5 : Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques durs et doux.

I.3 Broyage mécanique haute énergie

Le broyage mécanique haute énergie est un procédé mécanique qui permet la production de matériaux homogènes sous forme de poudres présentant une microstructure fine contrôlée. Sa spécificité par rapport aux autres procédés classiques réside dans l'aspect

nanostructural des poudres. Le broyage est décrit comme étant une succession d'évènements où la répétition des phénomènes de fracture, soudage, ressoudage et fragmentation des particules de poudres, occasionnés par les collisions bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre, affecte la nature structurale, microstructurale et chimique du produit final. Ce dernier possède généralement une composition proche de celle du mélange de départ et est constitué de cristallites nanométriques séparés par des joints de grains.

Plusieurs recherches ont montré que le broyage mécanique haute énergie peut fournir des microstructures difficiles et parfois impossibles à obtenir avec d'autres techniques. Il peut surmonter les difficultés de fabrication liées à l'obtention d'une solubilité élevée des solides et au mélange d'éléments avec une pression de vapeur élevée et/ou une grande différence de points de fusion. Le broyage mécanique offre l'avantage d'éliminer le besoin de traitement en phase liquide (ou gazeuse) et à haute température. De plus, il ne nécessite pas de miscibilité des constituants à l'état liquide et offre, ainsi, une plus grande flexibilité dans le choix des matériaux constitutifs. Une large liste de travaux de recherches a été consacrée au broyage mécanique haute énergie (Brahimi, et al. 2017 ; Alleg, et al. 2017 ; Gupta, et al. 2017).

I.3.1 Principe du broyage

Pendant le processus de broyage, les particules de poudre sont piégées entre les billes en collision et subissent une déformation plastique sévère. Les collisions bille/poudre/bille entraînent les événements suivants :

1- Soudures à froid et fractures répétées de particules. Ce processus entraîne le mélange des constituants et la formation de composites de poudres. Lors du broyage mécanique haute énergie de poudres de métal ductile, les modifications de la morphologie et de la microstructure des particules se produisent suite à un processus simultané de soudage à froid et de fracture. Au début du broyage, le soudage à froid des particules de poudre prédomine, ce qui entraîne une augmentation continue de la taille des particules. Après un certain temps de broyage, les particules se déforment dans la mesure où les fissures commencent à se former, se propagent et fracturent finalement les particules. Ceci est suivi d'une étape stable dans laquelle il existe un équilibre entre les fréquences des processus de soudage à froid et de fracture, de sorte que la taille moyenne des particules reste inchangée. L'effet de ces deux processus est déterminé par les propriétés mécaniques

des poudres élémentaires, telles que le module d'élasticité, la ductilité, la limite d'élasticité, la dureté et le taux d'érouissage ainsi que par l'amplitude de l'impact des billes en collision. Lorsque toutes les poudres élémentaires sont ductiles, le broyage mécanique tend à développer un composite en couches alternatives, avec une épaisseur de couche progressivement affinée avec l'augmentation du temps de broyage. Pour les systèmes ductiles-fragiles, le broyage mécanique crée une structure composite à particules ultrafines avec une distribution uniforme de la phase fragile dans une matrice ductile. La présence de particules dures peut faciliter le processus de fracture. De ce fait, le temps requis pour atteindre l'état d'équilibre peut être réduit. En revanche, lorsque tous les constituants sont fragiles, seul un mélange homogène de poudres initiales est formé pendant le broyage mécanique. Une telle microstructure fine fournit des interfaces étendues entre les couches qui conviennent à toute réaction potentielle entre des constituants à des temps de broyage plus longs ou durant le traitement ultérieur (par exemple : presse à chaud, extrusion à chaud, pulvérisation thermique).

2- Création d'une densité élevée de défauts de réseau (défauts ponctuels, dislocations, défauts d'empilement, etc.) induits par une déformation plastique sévère. Les particules de poudres sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées entraînant non seulement un affinement atteignant des tailles de l'ordre du nanomètre, mais également la création de réseaux de dislocation dans les bandes de cisaillement ainsi qu'une réorganisation en joints de grains à faible puis à forte désorientation.

3- Transfert de matière par diffusion de composants. La diffusion lors du broyage mécanique est considérablement accélérée par les défauts du réseau et par une augmentation momentanée de la température des particules piégées entre des billes en collision. La modélisation ainsi que les déductions tirées de la structure du produit final suggèrent une augmentation de la température allant de 373 à 473 K, résultant de l'énergie cinétique du broyage. Cependant, si une réaction exothermique importante est impliquée, le broyage peut générer des températures locales beaucoup plus élevées. Dans un système statique, la vitesse des réactions à l'état solide est souvent contrôlée par la diffusion des atomes à travers la phase du produit qui se développe le long des interfaces. Par conséquent, la vitesse de réaction est considérablement réduite avec le temps car la couche de produit intermédiaire croissante empêche toute interdiffusion supplémentaire des atomes aux interfaces en agissant comme une barrière de diffusion. En revanche, dans les techniques de traitement dynamique telles que le broyage mécanique, les nouvelles

interfaces entre constituants/réactifs sont créées en permanence par déformations répétées, fracture et soudage à froid des particules de poudre lors des collisions. En conséquence, la phase intermédiaire du produit est fragmentée et dispersée dans la matrice. Ainsi, ils ne peuvent pas affecter la cinétique de la réaction à l'état solide à moins qu'une fraction élevée de produit ne soit formée.

Dans les expériences du broyage mécanique, il a été démontré que, non seulement le temps de broyage, mais également d'autres paramètres pourraient avoir une influence significative sur les phénomènes susmentionnés. Ces paramètres incluent le type de broyeur (Mahboubi, et al. 2010 ; Carrillo, et al 2018), le matériau constituant les outils de broyage (Kunyu, et al. 2013 ; Zhang, et al. 2008), l'intensité de broyage (Eckert, et al. 1988 ; Dastanpoor et Enayati, 2015), le rapport massique billes/poudre (Murty, et al. 1995 ; Sriatun, et al. 2018), la température de broyage (Takacs, et al 2006) et l'atmosphère de broyage (Yoon, et al. 2017 ; Hajalilou, et al. 2015). Tous ces paramètres ont une influence sur les forces résolues au point de contact de la bille avec la poudre dans des conditions ambiantes (température, atmosphère) et selon les propriétés du matériau donné (Chattopadhyay, et al. 2001). La variation de ces paramètres peut entraîner des différences concernant la séquence et le temps requis pour la transformation et la phase finale. Par conséquent, en contrôlant ces paramètres, une grande variété de matériaux allant de structures stables à métastables peut être synthétisée.

I.4 Amorphisation par broyage mécanique

Au cours des dernières décennies, les matériaux amorphes sont devenus un sujet d'un grand intérêt du point de vue scientifique et industriel. Ils présentent des propriétés différentes de celles des matériaux cristallins en raison de l'absence de symétrie translationnelle. Cependant, ils ont un ordre à courte distance ($< 10 \text{ \AA}$) et certains auteurs proposent l'existence, dans certains cas, d'un ordre dit de gamme moyenne de (10-30 \AA) (Li, et al. 2009). De ce fait, les matériaux amorphes possèdent des propriétés intéressantes telles que d'excellentes propriétés magnétiques douces, une résistance mécanique, une dureté et une résistance à la corrosion élevées (Suryanarayana et Inoue 2010). Les propriétés magnétiques des alliages amorphes dépendent, entre autres, de leur composition chimique, des conditions d'élaboration et du traitement thermique (Gondro, et al. 2013 ; Gondro, et al. 2014). Un traitement thermique contrôlé de ces alliages pourrait conduire à

la production d'un matériau nanocristallin présentant des grains cristallins de diamètre > 100 nm (Al-Haj et Barry 1998, Nabialek 2015).

Le broyage mécanique haute énergie a été désigné comme étant une technique appropriée pour produire des alliages amorphes depuis leurs toutes premières élaborations au début des années 80 par Yermakov et al. (Yermakov, et al. 1981) et Koch et al. (Koch, et al. 1983). Cependant, bien que l'amorphisation mécanique ait été réalisée il y a presque 40 ans, la cinétique du processus d'amorphisation n'a pas encore été élucidée.

Weeber et Bakker ont proposé une classification des possibles réactions d'amorphisation dues à l'interdiffusion sous équilibre métastable, en les classant en trois types selon les mécanismes impliqués, basés sur les caractéristiques des diagrammes de diffraction des rayons X (Weeber et Bakker 1988). Le type I est caractérisé par une diminution continue de la taille des cristallites et un décalage des positions des pics de diffraction. Le type II est défini par une diminution de l'intensité des pics de diffraction des éléments et un large pic caractéristique de l'amorphe. Quant au type III, il est caractérisé par la formation d'un composé intermétallique intermédiaire cristallin qui se transforme en un alliage amorphe homogène avec un broyage plus long. Plusieurs études ont montré que la force motrice pour l'amorphisation des composés intermétalliques est due soit à un excès en teneur du soluté soit à la création d'une concentration de défauts critique augmentant leur énergie libre en fonction de l'amorphe (Koch 1996 ; Yavari et Pesré 1990).

Suryanarayana décrit différentes tentatives pour caractériser la thermodynamique de l'amorphisation par broyage. En général, les conditions présentées sont tels que la phase amorphe soit plus thermodynamiquement stable que la phase cristalline avec une forte concentration de défauts (Suryanarayana 2001). Delogu et Coco ont étudié la théorie de la cinétique de l'amorphisation mécanique en fonction du nombre d'impacts qu'une particule de poudre doit subir pour être amorphisée (Delogu et Coco, 2007). D'autres études rapportent simplement une description qualitative (Djakonova, et al. 2004) ou appliquent directement la théorie classique de nucléation et de croissance (Konishi, et al. 2016, Alleg, et al. 2010 ; El-Eskandarary, et al. 1999) basée sur la théorie de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (Johnson et Mehl 1939 ; Avrami et Chem 1941 ; Kolmogorov 1937).

Blázquez et al. ont décrit un modèle cinétique pour le processus d'amorphisation qui se produit pendant le broyage (Blázquez, et al. 2017). Ils supposent qu'une région désordonnée initiale qui entoure la cristallite et qui se développe vers le noyau interne du

cristal peut être un processus de contrôle d'interface. Le modèle a été appliqué avec succès à l'amorphisation mécanique du composé $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ élaboré par broyage mécanique. A partir de l'analyse du processus d'amorphisation dans le cadre de ce modèle, l'épaisseur de la couche désordonnée entourant le cristal obtenu est de l'ordre de 1 Å.

I.5 Effet magnétocalorique

Un pourcentage élevé de l'énergie utilisée dans le monde est consacré aux systèmes de gestion thermique, tels que les climatiseurs et les réfrigérateurs (Khan, 2016). Le refroidissement magnétique, utilisant l'effet magnétocalorique (EMC), offre un potentiel élevé pour répondre à l'urgente demande mondiale en matière de gestion thermique qui respecte l'environnement et économise de l'énergie. Le refroidissement magnétique basé sur l'EMC a suscité un intérêt considérable en tant que technologie permettant de réduire le réchauffement climatique (Gschneidne, et al. 2000 ; Franco et al. 2012 ; Balli, et al. 2017 ; Julia, et al. 2017). Le refroidissement magnétique peut, en principe, être utilisé pour des applications à petite et à grande échelle, alors que la technologie classique basée sur un compresseur à vapeur n'est généralement utile que pour des applications à grande échelle. Le refroidissement magnétique repose sur le retournement quasi instantané des spins magnétiques sous champ magnétique (Shull 1993, Chaudhary, et al. 2014). En principe, il peut atteindre l'efficacité de Carnot et présenter une efficacité énergétique nettement supérieure à celle des systèmes classiques à compression de vapeur (Zimm, et al. 1998). Un plus petit nombre de pièces mobiles dans les systèmes de refroidissement magnétiques peut faciliter une durée de vie prolongée (Chauhan, et al. 2015).

I.5.1 Théorie de base

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque d'un matériau magnétique (antiferromagnétique ou ferromagnétique) qui se traduit par une variation de température réversible (réchauffement et refroidissement) du matériau sous l'action ou suppression d'un champ magnétique (Warburg, 1881). En effet, l'application d'un champ magnétique va aligner les moments magnétiques et si ce processus est mené de façon adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur, l'entropie totale doit rester constante. La mise en ordre des moments magnétiques sera compensée par l'apparition d'un désordre dans les arrangements atomiques qui se traduit par une augmentation de la température : c'est l'échauffement par aimantation adiabatique. Inversement, la suppression du champ favorise le désordre des moments magnétiques au détriment des arrangements atomiques

qui se traduit par une diminution de la température de la substance : c'est le refroidissement par désaimantation adiabatique.

Le cycle de réfrigération magnétique d'un matériau magnétocalorique (MMC) peut être décrit en termes de moments magnétiques, de vibrations de réseau et des états électroniques associés à l'entropie magnétique, à l'entropie de réseau et à l'entropie électronique. La variation des vibrations du réseau et des moments magnétiques dépend de la magnitude du champ magnétique appliqué et de la température du matériau. L'entropie d'un solide magnétique (S) à pression constante est fonction à la fois de la température (T) et du champ magnétique (H) et correspond à la somme des entropies magnétique (S_M), réseau (S_{Lat}) et électronique (S_{el}).

$$S(T, H) = S_m(T, H) + S_{lat}(T) + S_{el}(T) \quad (I.1)$$

Parmi ces trois types d'entropies, l'entropie magnétique dépend fortement du champ. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué de manière adiabatique, les moments magnétiques s'alignent parallèlement au champ, ce qui diminue l'entropie magnétique (**Figure I.6.a et b**). L'entropie totale du système ne change pas, car les vibrations du réseau augmentent pour compenser la diminution de l'entropie magnétique. Par conséquent, la température du système augmente. En utilisant un fluide caloporteur approprié, la température du système peut être ramenée à sa valeur initiale (**Figure I.6.c**). Il est important de noter que lorsque le champ magnétique est éliminé de manière adiabatique, l'entropie magnétique augmente et par conséquent, l'entropie du réseau et la température diminuent (**Figure I.6.d**). Une fois le matériau magnétocalorique refroidi, il peut absorber la chaleur de la charge thermique. Ainsi, un cycle de réfrigération magnétique peut être construit.

I.5.2 Caractérisation des matériaux magnétocaloriques

L'EMC des matériaux magnétiques est associé au changement isothermique de l'entropie magnétique (S_M) et au changement de température adiabatique (T_{ad}). La **figure I.7** montre l'évolution de l'entropie magnétique en fonction de la température, avec ou sans champ magnétique appliqué. Les processus isothermiques et adiabatiques sont désignés par des lignes verticales et horizontales.

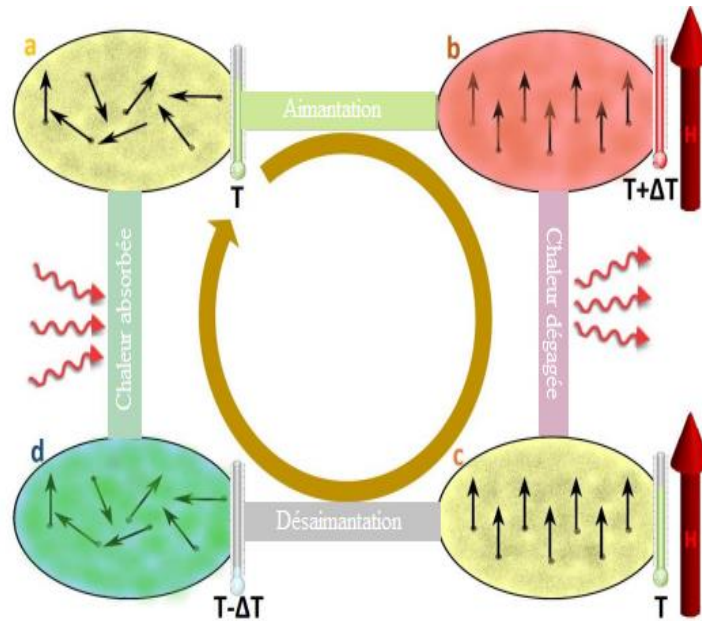


Figure I.6 : Cycle magnéto-calorique.

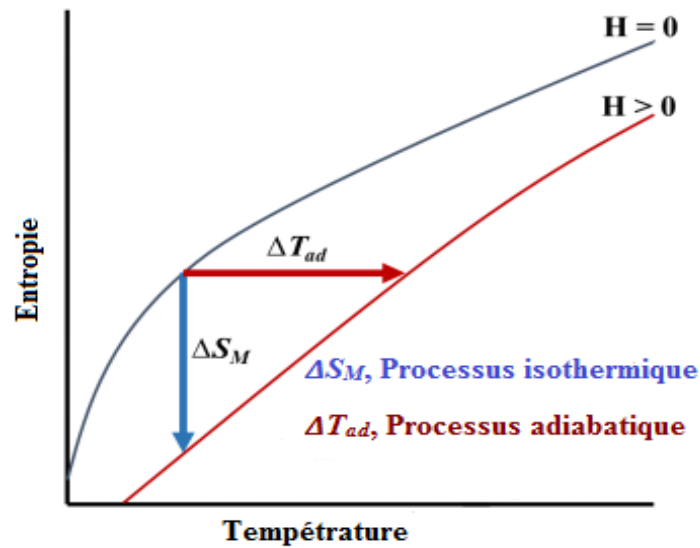


Figure I.7. Schéma de l'entropie du matériau magnéto-calorique, MMC, en fonction de la température, montrant le S_M (flèche verticale) et le T_{ad} (flèche horizontale).

I.5.2.1 Changement de la température adiabatique (ΔT_{ad}) et de l'entropie magnétique (ΔS_M)

Si la variation du champ magnétique appliqué est représentée par ΔH, la variation adiabatique de la température (T_{ad}) peut être définie par (Law, 2012) :

$$\Delta T_{ad} = \int_0^H -\frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (I.2)$$

Où C_H et M sont la capacité thermique spécifique et l'aimantation respectivement. L'intégration de l'équation I.2 donne l'équation de Maxwell:

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (I.3)$$

L'approximation numérique de la relation de Maxwell ci-dessus peut s'écrire comme suit :

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H_i) - M_i(T_i, H_i)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (I.4)$$

À l'aide de l'équation I.4 et des isothermes magnétiques, il est possible de calculer la dépendance en fonction de la température du changement d'entropie magnétique. Si le facteur de forme est inclus, alors l'équation de Maxwell ci-dessus doit être recalculée en utilisant le champ interne ($H = H_{ap} - NM$, où N est le facteur de démagnétisation ; $N = 1/3$ pour les particules sphériques), au lieu du champ appliqué. Cependant, cette correction n'affecte généralement pas de manière significative le ΔS_M (réduction d'environ 5% de l'amplitude) (Moreno-Ramírez, et al. 2015).

Selon la deuxième loi de la thermodynamique, le changement infinitésimal de l'entropie magnétique peut être décrit comme :

$$dS_M = \frac{C_H}{T} dT \quad (I.5)$$

En utilisant la troisième loi de la thermodynamique, à savoir, l'entropie d'un système est supposée être nulle à la température $T = 0$ et l'intégration de l'équation I.4, le changement d'entropie en réponse à un changement de champ magnétique peut être exprimé par (Tishin, et al. 2003) :

$$\Delta S_M = \Delta S(T) = \int_0^T \frac{[C_H(H_f, T) - C_H(H_i, T)]}{T} dT \quad (I.6)$$

Où $C_H(H_f, T)$ et $C_H(H_i, T)$ représentent, à pression constante P , la chaleur spécifique du matériau au champ magnétique final et au champ magnétique initial, respectivement. Les équations ci-dessus peuvent être utilisées pour développer de nouveaux matériaux avec un grand EMC. L'interprétation des valeurs de ΔT_{ad} pour un matériau magnétocalorique est plus simple que les valeurs de ΔS_M . Cependant, il est plus difficile de déterminer expérimentalement ΔT_{ad} , car l'équation de ΔT_{ad} contient la variable C_H et certains laboratoires ne disposent pas d'équipement pour sa mesure.

Un matériau ne peut avoir un grand EMC que lorsque le changement d'aimantation avec une température à champ constant $(\partial M/\partial T)_H$ est important et que la capacité thermique C_H est faible (Phan, et al. 2005). ΔT_{ad} et ΔS_M sont des mesures de performance pertinentes, car la capacité thermique varie en fonction du type de matériau magnétocalorique, par exemple, les manganites ont une capacité thermique beaucoup plus grande que celle des alliages à base de Gd (Phan, et al. 2005). Les informations suivantes sur le EMC des matériaux peuvent être développées (équations I.2, I.3 ou I.4) : Dans les matériaux paramagnétiques et ferromagnétiques, la magnétisation décroît avec l'augmentation de la température, c'est-à-dire $(\partial M/\partial T)_H < 0$. Par conséquent, ΔS_M devrait être négatif et ΔT_{ad} devrait être positif pour les changements de champ positifs ($\Delta H > 0$). Dans les matériaux ferromagnétiques, la valeur de $|(\partial M/\partial T)_H|$ est la plus grande à T_C . Donc $|\Delta S_M(T, H)|$ devrait être maximum à $T = T_C$. Tishin et al. ont rapporté que, dans la limite de ΔH tendant à zéro, ΔT_{ad} indique un pic près de T_C pour les ferromagnétiques (Tishin, et al. 1999). Le comportement de ΔT_{ad} et $|\Delta S_M(T)|$ devrait être similaire, c'est-à-dire réduire progressivement des deux côtés de T_C . Pour la même valeur de $|\Delta S_M(T)|$, la valeur de ΔT_{ad} sera plus grande à une température absolue supérieure (T) et à une capacité calorifique inférieure. Les matériaux paramagnétiques montrent une valeur significative de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ uniquement à des températures proches du zéro absolu. La petite valeur de $|(\partial M/\partial T)_H|$ est compensée par la faible capacité thermique. En outre, un changement de température adiabatique important n'est prévu que si le solide commande spontanément.

I.5.2.2 Puissance de refroidissement relative

La puissance de refroidissement relative (*RCP*) ou la capacité de réfrigération est un autre paramètre de performance important du MMC. C'est une mesure de la quantité de chaleur transférée entre les réservoirs chauds et froids au cours d'un cycle de réfrigération. Pour les matériaux prometteurs à EMC, un *RCP* élevé est également nécessaire. Un grand *RCP* implique un matériau à EMC supérieur (Phan, et al. 2005). Le *RCP* est défini comme suit :

$$RCP = |\Delta S_M|(T_{chaude} - T_{froide}) \quad (I.7)$$

Où $|\Delta S_M|$ est le changement de l'entropie magnétique, T_{chaude} et T_{froide} sont les températures aux extrémités chaude et froide des réservoirs, respectivement. Le *RCP* du MMC peut être estimé à partir des tracés de ΔS_M en fonction de T , comme le produit du maximum ΔS_M et

de la largeur mi-hauteur de la température totale à (δT_{FWHM}) du pic de la courbe ΔS_M en fonction de T :

$$RCP(S) = \Delta S_M \times \delta T_{FWHM} \quad (I.8)$$

Le RCP a été calculé par intégration numérique de $\Delta S_M (T)$ sous toute la largeur à mi-hauteur de la température maximale :

$$RCP(S) = \int |\Delta S_M (\max)| dT \quad (I.9)$$

Engelbrecht et al. ont rapporté que la forme de la courbe ΔS_M en fonction de T est cruciale pour de bonnes performances (Engelbrecht, et al. 2010). Lors de simulations de périphériques, ils ont constaté que différents modèles de matériaux avec le même RCP pouvaient fonctionner différemment en fonction de la forme.

Les matériaux magnéto-caloriques représentent les éléments les plus importants d'un système de refroidissement magnétique. Les facteurs suivants doivent être pris en compte pour choisir un MMC pour le refroidissement magnétique près de la température ambiante :

1. Performance élevée de l'EMC près de la température ambiante ;
2. Grande plage de température de travail ;
3. Faible coût ;
4. Hystérésis magnétique et thermique faible ;
5. Grande aimantation à saturation ;
6. Haute conductivité thermique et faible chaleur spécifique ;
7. Traitement facile et bonne stabilité chimique.

I.5.3 Transition de phase magnétique de premier et deuxième ordre dans les matériaux magnéto-caloriques

Il existe deux groupes de matériaux magnéto-caloriques, à savoir le premier ordre et le deuxième ordre, divisés en fonction de la nature de la transition de phase magnétique. La *figure I.8* montre la représentation schématique de l'aimantation (M) et de la chaleur spécifique (C_H) pour les matériaux du second ordre (a, c) et du premier ordre (b, d) en ce qui concerne la température et le champ magnétique. Les matériaux qui présentent une discontinuité dans la première dérivée de l'énergie libre de Gibbs par rapport à une variable thermodynamique au cours d'une transition de phase sont appelés matériaux à transition de phase magnétique de premier ordre (TMPO). La chaleur spécifique (C_H)

présente une divergence à la température de transition. Avec l'application d'un champ magnétique, cette divergence est atténuée où le pic de C_H est décalé vers d'autres températures.

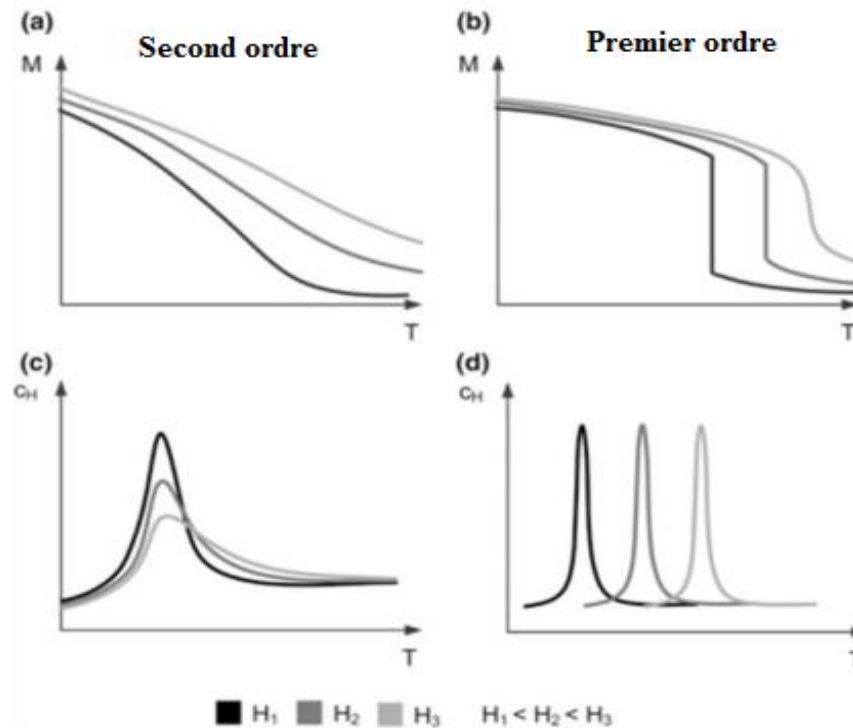


Figure I.8 : Représentation schématique de l'aimantation (M) et de la chaleur spécifique (C_H) en fonction de la température et du champ magnétique appliqué pour les matériaux à transition de phase de second ordre (a, c) et de premier ordre (b, d) (JakaTušek, et al. 2015).

Les matériaux ayant une transition de phase de premier ordre présentent une forte augmentation du changement d'entropie magnétique sur une plage de température étroite (Chen et al. 2016 ; Zhang, et al. 2015). Par exemple, $Gd_5Si_2Ge_2$ est un matériau à «géant» EMC, qui présente une transition ferromagnétique, FM, à paramagnétique, PM, accompagné par un changement de phase structural de la structure cristalline orthorhombique à monoclinique (Moore, et al. 2006). Les transitions de phase magnétiques de second ordre (TMSO) sont des transitions avec des dérivées premières continues de l'énergie libre de Gibbs en ce qui concerne la température mais des dérivées secondes discontinues. La nature continue de la transformation donne une valeur finie pour dM/dT et dS/dT , atteignant un maximum à la température de transition. C_H montre une discontinuité à cette température de transition. Cependant, avec le champ appliqué, la discontinuité peut être étalée. Les matériaux ayant un TMSO présentent un ΔS_M plus petit avec un large

intervalle de température. Ces matériaux ont une hystérésis magnétique et thermique minimale ou nulle. De nombreux alliages à base de fer présentent une transformation magnétique du second ordre. Ces alliages ont été étudiés sous forme massive, en ruban et en nanoparticules.

I.6 Système Fe-Nb-B

I.6.1 Diagramme d'équilibre Fe-B

La diffusion du bore dans le fer forme des solutions solides d'insertion à cause de leurs petits rayons atomiques (Alleg, et al. 2015 ; Alleg, et al. 2013). Néanmoins, le bore est très peu soluble dans le fer d'après le diagramme d'équilibre Fe-B illustré dans la *figure I.9* (Liao, et al 1997). On observe, ainsi, la formation de trois solutions solides :

- 1- les solutions $\text{Fe}\alpha$ et $\text{Fe}\delta$ de structure cubique centrée ;
- 2- la solution $\text{Fe}\gamma$ de structure cubique à face centrée ;
- 3- et la solution solide B- β pour les fortes concentrations en B, de structure rhomboédrique.

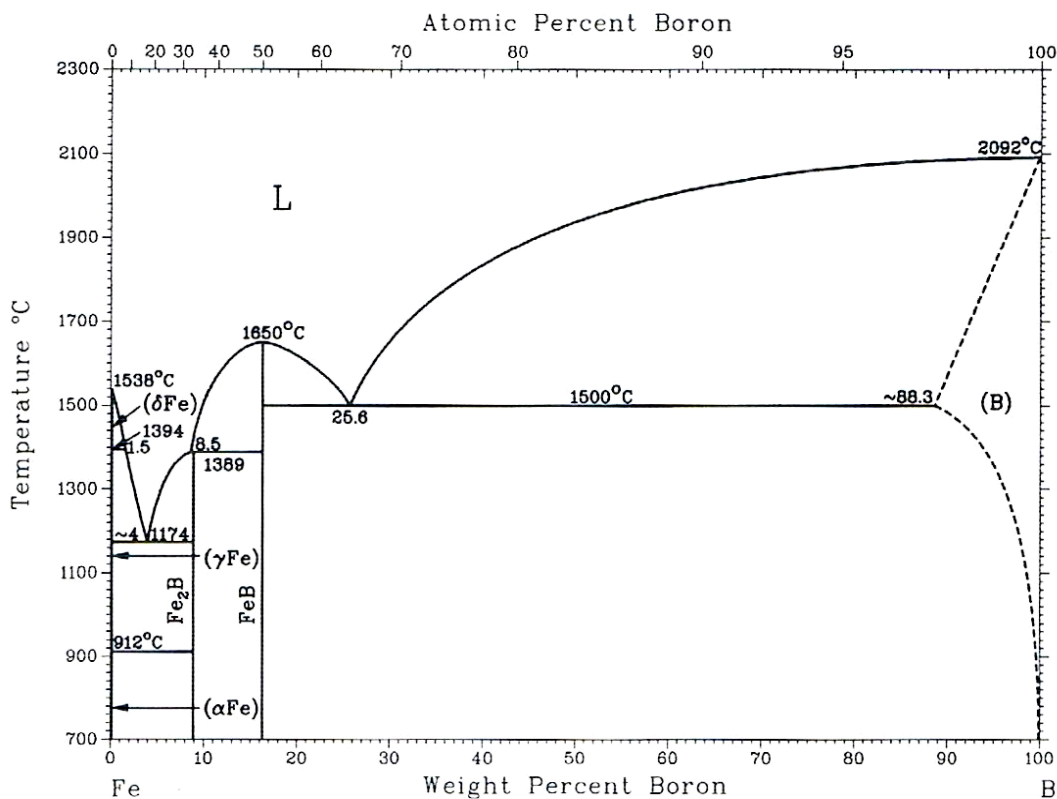


Figure I.9 : Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B (Liao et al.1997).

Deux composés intermétalliques qui représentent les borures de fer sont formés dans le domaine des concentrations intermédiaires : le borure Fe_2B de structure tétragonale avec un pourcentage massique de fer de 8% et le borure FeB de structure orthorhombique avec un pourcentage massique de fer de 16 à 16,2%. D'autres borures de structures métastables peuvent se former dans les alliages Fe-B ou même dans les alliages Fe-Nb-B tels que le borure Fe_3B et le borure Fe_{23}B_6 (Torrens, et al. 2008).

I.6.2. Les nanoperm Fe-Nb-B

Les alliages Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) ou Nanoperm qui contiennent environ 80 % de fer, 7 % de métaux de transition (M = Zr, Hf, Nb) et 13% de bore sont structuralement et magnétiquement biphasés puisqu'ils sont composés de nanograins ferromagnétiques durs dispersés de façon homogène dans une matrice amorphe ferromagnétique douce (Ling-Fei, et al. 2006). Ces matériaux sont très intéressants du point de vue industriel et fondamental en raison de leurs propriétés magnétiques douces telles que la perméabilité effective et la densité de flux magnétique à saturation (Ipus, et al. 2010 ; Blázquez, et al. 2014 ; Stoica, et al. 2008). Par conséquent, ils peuvent être utilisés dans de nombreuses applications industrielles telles que la télécommunication, les générateurs, les capteurs, etc. L'augmentation des proportions du bore et du niobium dans les alliages amorphes à base de fer joue un rôle important dans la stabilité thermique (Suñol, et al. 2009). Ainsi, la nanocristallisation se fait sous forme de cristaux de fer pur qui permet d'obtenir une induction à saturation élevée (1,5–1,7 T) et une température de Curie de l'ordre de 769°C. Parmi les alliages Nanoperm, on trouve le system Fe-Nb-B qui a attiré une grande attention en raison de ses bonnes propriétés (Ipus, et al. 2014 ; Alleg, et al. 2010 ; Makino, et al. 1995 ; Makino, et al. 1997). Il a été préparé par différentes techniques d'élaboration à savoir : melt-spining (Imafuku, et al. 2001), arc-melting (Zivotsky, et al. 2008), broyage mécanique haute énergie (Alleg, et al. 2010), etc. Dépendant de la teneur en bore, il a été rapporté que le produit final est, généralement, constitué des phases suivantes : le Fe_α , les borures et la phase amorphe (Skorvanek, et al. 1999).

Par ailleurs, le système Fe-Nb-B a largement été étudié en raison de ses excellentes propriétés magnétiques douces avec des valeurs de densités de flux magnétique à saturation B_s comprises entre 1,5 et 1,7 T (Suzuki, et al. 1991 ; Makino, et al. 1995 ; Makino, et al. 1997), une perméabilité μ_e de $16,10^4$ à 1 kHz et zéro magnétostriction (Naitoh, et al. 1997). Makino et al ont montré que l'alliage $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$ élaboré par melt

spining était composé d'une phase amorphe, des grains $Fe\alpha$ ayant des tailles entre 20-45 nm et une structure cristallisée comprenant des grains relativement gros. Ils ont trouvé une valeur faible de la perméabilité μ_e due à la non uniformité de la nanostructure (Makino, et al. 2003).

Les verres métalliques $Fe_{67}Nb_5B_{28}$ synthétisés par arc melting ont montré de bonnes propriétés magnétiques douces avec une aimantation à saturation élevée et une faible coercivité ainsi qu'une stabilité thermique élevée avec une température de début de cristallisation $T_x > 950$ K (Zhu, et al. 2017). L'augmentation de la température de recuit de cet alliage a fait augmenter l'aimantation à saturation, M_s , et le champ coercitif, H_c .

Dans l'étude faite par Imafuku et al, la cristallisation des alliages amorphes $Fe_{90-x}Nb_{10}B_x$ ($x = 10, 20$ et 30) préparés par melt spining s'est faite comme suit (Imafuku, et al. 2001) : *amorphe* \rightarrow *type Mn- α* \rightarrow *type Fe- α* \rightarrow *type $Fe\alpha, Fe_3B$ et Fe_2B* . Pour une teneur plus élevée en bore ($Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$ et $Fe_{60}Nb_{10}B_{30}$), la cristallisation suit le processus suivant : *amorphe* \rightarrow *type $Fe_{23}B_6$* \rightarrow *type $Fe\alpha, Fe_3B$ et Fe_2B* .

La cristallisation complète des alliages amorphes $Fe_{85}Nb_5B_{14}$, après un recuit, a conduit à la formation des phases suivantes : $Fe\alpha$, Fe_2B et Fe_3B (Karolus, et al. 2006). Par ailleurs, le borure $FeNbB$ de structure hexagonale et de groupe d'espace P-62m a été obtenu lors du broyage de l'alliage Fe-Nb-B (Blázquez, et al. 2007 ; Ramasamy, et al. 2017). Sviridova, et al. ont révélé la formation d'une nouvelle phase métastable $Nb_5Fe_{33}B_{10}$ de structure tétragonale et de groupe d'espace I4mm (Sviridova, et al. 2016).

Les alliages $Fe_{65+x}Nb_{10}B_{25-x}$ ($x = 0, 5$ et 10) préparés par arc melting présentent des propriétés magnétiques douces à l'état vitreux qui sont détériorées après la cristallisation en raison de la précipitation des grains de borures métastables ayant une taille de l'ordre de 14 nm (Torrens, et al. 2010).

Ramasamy et al. ont élaboré des rubans amorphes $Fe_{80}Nb_{10}B_{10}$ par broyage mécanique. Ils ont observé la formation de phases nanocristallines et la modification sévère du processus de cristallisation de la phase amorphe résiduelle (Ramasamy, et al. 2017). Blázquez et al ont élaboré des alliages $Fe_{75}Nb_5B_{20}$ par broyages mécanique haute énergie (Blázquez, et al. 2007). Il a été rapporté que la valeur du champ coercitif diminuait avec l'augmentation du temps de broyage. En outre, l'amorphisation complète de l'alliage $Fe_{27,9}Nb_{2,2}B_{69,9}$ a été observée après 100 h de broyage (Alleg, et al. 2010).

Le broyage mécanique du composé $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ a été réalisé en utilisant différentes poudres de bore (cristalline, amorphe commercial) afin de préparer le mélange de poudres initial (Ipus, et al. 2013). L'évolution microstructurale des poudres broyées a montré que l'addition du bore est nécessaire pour développer une phase amorphe. Les auteurs ont montré que le taux d'amorphisation varie en fonction de la nature du bore utilisé dans le mélange initial.

L'étude réalisée sur les alliages $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_5\text{B}_{10}$, élaborés par broyage mécanique haute énergie en utilisant deux types de poudres de bore (cristalline, amorphe commercial) a révélé que la présence de poudre de bore, indépendamment de sa microstructure initiale, est très efficace pour réduire la taille des cristaux et que le champ hyperfin moyen diminuait dans les deux alliages (Blázquez, et al. 2014).

Dans le domaine de la magnéto-calorie, Min, et al. ont montré que dans l'alliage amorphe $\text{Fe}_{93-x}\text{Nb}_7\text{B}_x$ ($x = 9, 14$ et 20) préparé par trempe rapide, la température de Curie T_c augmente avec l'augmentation de la teneur en bore atteignant des valeurs qui varient de 299 à 419 K alors que les valeurs respectives de l'entropie ΔS_M sont de l'ordre de 1,44, 1,07 et 0,97 J/Kg K (Min, et al. 2007). Waske et al. ont étudié la variation de l'entropie magnétique des rubans amorphes Fe-Nb-B préparés par trempe rapide en fonction de la température pour une variation de champ de $\Delta H = 2$ T. Les valeurs de ΔS_{\max} varient autour de 1,5 J/kg K (Waske, et al. 2013).

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les conditions d'élaboration et les techniques de caractérisations des mélanges de poudres broyées $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ pendant 50h.

II.1 Préparation des poudres

Les poudres élémentaires de fer (taille des particules 6-8 μm , pureté 99,7%), niobium (taille des particules 74 μm , pureté 99,85%) et bore amorphe (pureté 95-97%) ont été utilisées pour l'élaboration des mélanges ternaires $\text{Fe}_{87}\text{Nb}_8\text{B}_5$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_8\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{77}\text{Nb}_8\text{B}_{15}$ et $\text{Fe}_{72}\text{Nb}_8\text{B}_{20}$ dans un broyeur planétaire type Retsch PM 400 avec un rapport masse billes/poudre de 7:1 et une vitesse de rotation de 700 trs/min (**Figure II.1**). Les jarres en acier inoxydable comprenant les billes également en acier inoxydable ainsi que les poudres élémentaires ont été scellées sous atmosphère d'argon afin d'éviter toute contamination à l'air. Pour éviter l'élévation de la température à l'intérieure de la jarre, le broyage a été interrompu pendant 15 minutes toutes les 30 minutes. Les principales propriétés du fer, niobium et bore sont regroupées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Propriétés physiques des éléments purs : Fe, Nb et B.

Propriétés	Eléments		
	Fer	Niobium	Bore
N° atomique	26	41	5
Masse atomique (g/mole)	55,847	92,906	10,811
Diamètre atomique (nm)	0,248	0,285	0,160
Electronégativité	1,83	1,60	2,04
Température de fusion (°C)	1535	2477	2092
Structure magnétique	ferromagnétique	paramagnétique	paramagnétique
Densité (g/cm ³)	7,87	8,58	2,47
Configuration électronique	3d ⁶ 4s ²	4d ⁴ 5s ¹	2s ² p ¹

II.2 Caractérisation des poudres broyées

Plusieurs propriétés des mélanges $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) broyés pendant 50 h ont été étudiées en se dotant de plusieurs techniques complémentaires à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

couplée au MEB, la diffraction de rayons X (DRX), la spectrométrie Mössbauer (SM), le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), le magnétomètre à extraction linéaire BS1 et la calorimétrie différentielle programmée (DSC).



Figure II.1 : Broyeur planétaire Retsch PM400 (Girona, Espagne).

II.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la microstructure d'un matériau telle que la dimension ou la distribution de la taille des grains par un principe qui consiste en un faisceau électronique très fin de l'ordre de 100 Å qui tombe sur l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électron, il y'a essentiellement : rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie ; émission d'électrons secondaires de faible énergie provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ; émission de rayons X et les électrons Auger.

La morphologie des poudres broyées $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) a été suivie à l'aide d'un microscope électronique à balayage type DSM960A Zeiss (Girona, Espagne) dont la résolution est de 25 à 4 nm et le grossissement est de 4 à 300 000 fois, fonctionnant sous une tension égale à 20 kV (*Figure II.2*).

II.2.2 Spectroscopie d'énergie dispersive (EDS)

L'analyse par EDS couplée au MEB s'effectue sur un échantillon afin de comparer sa composition chimique utilisée lors de son élaboration à celle mesurée car l'oxygène n'est

pas inclus dans la mesure quantitative. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon permettant ainsi de vérifier l'existence de tous les éléments initiaux et de détecter toute contamination auquel l'échantillon est susceptible d'être affecté.



Figure II.2 : Microscope électronique à balayage type DSM Zeiss 960A (Girona, Espagne).

II.2.3 Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée dans le but de suivre l'évolution des propriétés structurales et microstructurales des mélanges $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20). Grâce à un diffractomètre type "PANanalytical Empyrean" doté d'une anticathode en cobalt de longueur d'onde $\lambda_{\text{Co}} = 0,178897$ nm, les diffractogrammes ont pu être enregistrés en géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) dans un domaine angulaire de 25 à 80° en 2θ avec un pas de $0,02^\circ$ (**Figure II.3**). Les diffractogrammes obtenus ont été portés au programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction) (Lutterotti, 2000) pour y être ajustés et ainsi traiter simultanément l'analyse structurale et microstructurale.

II.2.3.1 Méthode d'affinement des diffractogrammes X

Dans les années 70, Rietveld a développé une méthode d'affinement des données de diffraction neutronique qui s'est par la suite étendue aux diagrammes de rayons X de poudres polycristallines (Rietveld 1969). Elle permet de faire une analyse et une estimation de chaque phase présente. C'est une méthode d'affinement de structure qui utilise une technique de

minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un model structural un diagramme expérimental. Pour être plus précis, la fonction minimisée appelée le résidu s'écrit :

$$M = \sum_i w_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (\text{II.1})$$

Où Y_i et Y_{ci} sont, respectivement, l'intensité observée et calculée ; w_i est le poids associé à l'intensité Y_i . Lors de l'affinement par la méthode des moindres carrés, w_i est pris égal à $1/Y_{ci}$. A partir d'un modèle structural, chaque contribution Y_{ci} est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continue :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_k J_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \Omega_{i\phi k} \quad (\text{II.2})$$

Où Y_{bi} : intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$, S : facteur d'échelle, J_k : facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion, Lp_k : facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation de la multiplicité, O_k : fonction d'orientation préférentielle, A : facteur d'absorption, F_k : facteur de structure et Ω_{ik} : fonction de profile des pics.



Figure II.3 : Diffractogramme type "PANalytical Empyrean" (LM2S- Annaba, Algérie).

La fonction Ω_{ik} rend compte du profil de raie est une fonction Pseudo-Voigt définie comme la contribution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne tandis que le fond continu est décrit par une fonction polynôme. Le modèle de profil consiste à l'affinement de la position du pic, l'intensité maximum, la largeur à mi-hauteur HWHM et le paramètre de mélange. En général, les paramètres HWHM et η sont contraints par une représentation analytique, telle que la formule de Caglioti et al. (Caglioti 1958):

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (II.3)$$

$$\eta = a\theta + b \quad (II.4)$$

Où U, V, W, a et b sont les paramètres ajustables qui caractérisent la contribution du diffractomètre.

La méthode de Rietveld (Rietveld 1969) est utilisée par de nombreux programmes y compris le programme MAUD. Ainsi, lors de l'ajustement par ce dernier, l'élargissement dû à l'effet de contraintes montre une évolution angulaire fonction de $\tan \theta$. Les paramètres affinés sont le zéro du goniomètre, le facteur de mise à l'échelle, les paramètres de maille, les positions atomiques, etc. Le programme MAUD procède par itérations successives. La qualité de l'affinement obtenu est évaluée en faisant la différence entre le diagramme calculé et les valeurs observées.

Le facteur de profil est fréquemment utilisé pour rendre compte de la qualité de l'affinement. Ce facteur s'écrit :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i} \quad (II.5)$$

De même, pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basés sur les intensités intégrées, on calcule habituellement le facteur de Bragg :

$$R_p = \frac{\sum_i |I_k - I_k^{cal}|}{\sum_i I_k} \quad (II.6)$$

Où I_k représente l'intensité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion.

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé.

Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le "goodness of fit" χ^2 .

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{II.7})$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum I w_i Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

$$R_{exp} = \left[\frac{\sum I w_i Y_i^2 (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum I w_i Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.9})$$

Où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme et P le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement. Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction.

II.2.4 Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale. Elle permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnant dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde. C'est une technique qui se présente comme un bon nombre de méthodes spectroscopiques, car l'échantillon étudié est soumis à un faisceau de radiation se situant dans le domaine des rayons γ . Les spectres se présentent ainsi comme une succession de pics sur un fond continu, dont les caractéristiques constituent une fiche d'identité du matériau étudié.

II.2.4.1 Facteur f (facteur Debye Waller)

Dans un réseau cristallin, l'énergie de recul de l'atome lors de l'absorption ou de l'émission, amortie par l'ensemble du réseau peut devenir négligeable face à l'énergie du rayonnement γ . Ainsi, une fraction f des atomes du réseau effectue une transition nucléaire sans modification de son état vibratoire. Cette fraction f, ou bien la probabilité d'émission, sans changement de la longueur d'onde, est donnée par la formule de Debye :

$$f = \exp(-K^2 \langle x^2 \rangle) \quad (\text{II.10})$$

Avec $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ facteur d'onde du rayonnement et $\langle x^2 \rangle$ valeur quadratique moyenne de déplacement du noyau autour de sa position d'équilibre dans la direction de propagation du rayonnement.

L'effet Mössbauer n'apparaît que si f n'est pas trop petit. Pour cela, il faut une température de l'échantillon aussi basse que possible et un déplacement des atomes faible devant la longueur d'onde du rayonnement. Par conséquent, l'effet Mössbauer ne peut être observé dans les gaz et liquides. Au contraire, il est observable dans les solides, cristallins amorphes et solutions gelées.

Dans le cas de petites particules, pour des tailles inférieures à un seuil, une diminution du facteur de Debye Waller, au sein même de la particule liée à la diminution de la cohésion structurale, est observée. De plus, les atomes de surface étant fortement moins liés que les atomes du cœur, leur capacité à contrecarrer l'absorption du rayonnement s'en trouve fortement affecter. Enfin, la faible taille de la particule provoque des changements dans les fréquences hautes et basses de coupure du spectre de phonons.

Pour les particules de taille nanométrique, il en résulte une forte diminution du facteur f due aux phénomènes précédemment cités, mais aussi due au fait que l'ensemble de la particule recule sous l'effet de l'absorption du rayonnement γ du fait de sa trop faible inertie. Il est possible de définir, pour une particule, une taille critique pour l'observation de l'effet Mössbauer. La valeur du facteur f est aussi fortement dépendante du mode d'élaboration des nanoparticules ainsi que de leur conditionnement (nanograins, nanoparticules, précipités dans une matrice ou dans une résine).

II.2.4.2 Action de l'environnement sur les niveaux nucléaires

Les niveaux d'énergie des noyaux peuvent être modifiés par des interactions entre le noyau et son environnement. On distingue trois types d'interactions :

- ❖ Les interactions électriques, qui sont de deux types, conduisant aux observables suivantes :
 - Déplacement isomérique (ou effet de taille) ;
 - Effet quadripolaire (ou effet de forme).
- ❖ Les interactions de type dipolaire magnétique.

Le déplacement isomérique (DI) résulte de la pénétration des électrons dans le noyau entraînant un déplacement de l'état d'énergie fondamental et excité des niveaux nucléaires au cours de la transition par rapport à leurs valeurs théoriques (*Figure II.4*). Il est lié à la densité électronique dans le noyau et au rayon quadratique moyen. Les électrons internes au noyau sont soumis à un potentiel électrostatique nucléaire différent de celui qui existerait

si le noyau était ponctuel. La connaissance de DI fournit des informations sur la valence de l'élément considéré, la configuration électronique de l'atome résonnant et la coordination.

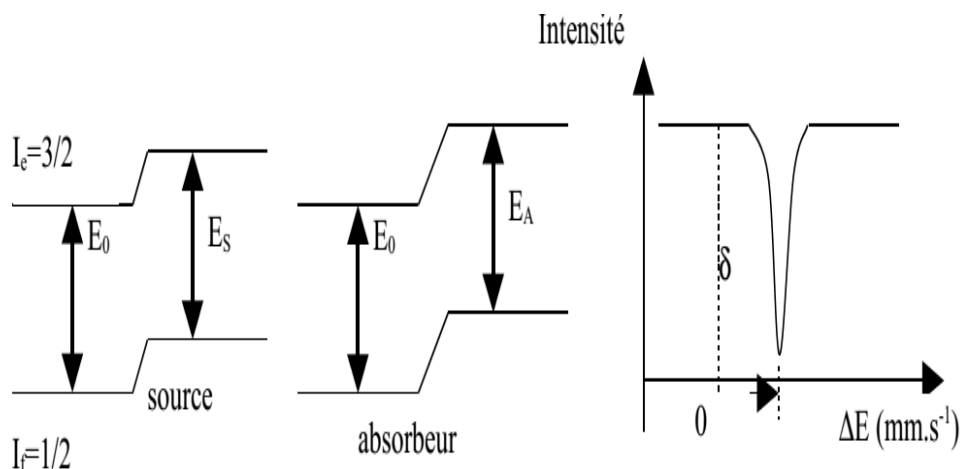


Figure II.4 : Représentation du déplacement isomérique.

L'effet de forme ou effet quadripolaire représente l'interaction entre le moment quadripolaire des noyaux et le gradient de champ électrique dû aux charges extérieures au noyau (**Figure II.5**). L'existence de l'interaction électrique de forme entre le noyau résonnant et son environnement entraîne une levée partielle de dégénérescence du niveau excité. Il en résulte deux sous niveaux séparés $m = 1/2$ et $m = 3/2$ et deux transitions permises de champ électrique : la distribution asymétrique des électrons de valence dépendant de la configuration de l'ion sonde et la disposition géométrique des charges dues aux charges extérieures. Le deuxième paramètre fournit des informations sur la symétrie du site cristallographique dans lequel l'atome sonde est engagé (transition structurale, distorsion, etc.).

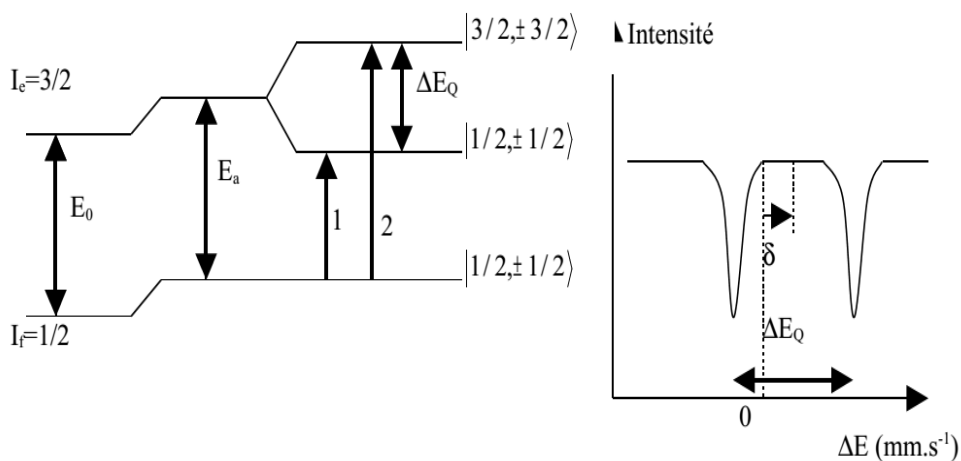


Figure II.5 : Représentation de la séparation quadripolaire.

Dans le cas du fer trivalent ($3d^5$), haut spin, la contribution des électrons de valence est nulle du fait de sa symétrie sphérique. Seule la contribution du réseau agira sur la levée de dégénérescence de certains niveaux. Par contre, pour le fer divalent ($3d^6$) haut spin, place un électron excédentaire sur les niveaux les plus bas. Du fait de la distribution asymétrique de charge et de la proximité plus grande de ces électrons au noyau, la contribution du noyau est toujours nettement supérieure.

L'interaction de type magnétique résulte de l'interaction du moment magnétique avec un champ magnétique effectif H_{eff} . La présence de cette interaction magnétique entraîne une levée complète de la dégénérescence aussi bien pour l'état fondamental que pour l'état excité (**Figure II.6**). Chaque état de spin I est alors scindé en niveaux $2I+1$ différents équidistants séparés par une énergie égale $g\mu_B$ traduisant 6 transitions permises. L'écart entre les raies externes permet d'estimer la valeur du champ hyperfin H_{hyp} qui a plusieurs origines : terme de polarisation, contribution dipolaire, contribution orbitale et électrons de conduction. En suivant l'évolution du champ hyperfin en fonction de la température, on peut rendre des transitions magnétiques. Pour connaître l'arrangement magnétique des moments de Fe, il est nécessaire de travailler en présence d'un champ magnétique extérieur et la forme du spectre (champ magnétique effectif H_{eff} et intensités des raies intermédiaires) permettant alors de remonter à la configuration magnétique hors champ. Ainsi, le champ effectif s'écrit :

$$H_{eff} = H_{app} + H_d + H_l + H_{hyp} \quad (II.11)$$

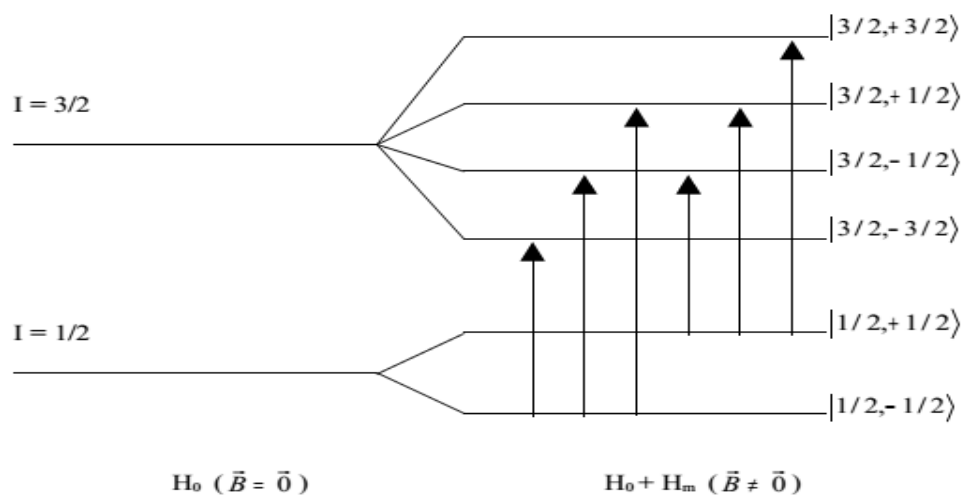


Figure II.6 : Levée complète de la dégénérescence.

Où H_{app} représente le champ magnétique extérieur, H_d et H_l représentent le champ démagnétisant et le champ de Lorentz respectivement. Dans le cas des nanoparticules isolées, les deux termes H_d et H_l deviennent significatifs et la présence d'un champ extérieur permet généralement de s'affranchir des fluctuations superparamagnétiques.

Généralement, les trois types d'interactions interviennent simultanément pour déterminer la structure (**Figure II.7**). La superposition de ces interactions entraîne des modifications complexes. Le sextuplet magnétique va présenter une dissymétrie de la raie par rapport au centre. Les interactions magnétiques permettent de déterminer la température d'ordre par spectrométrie Mössbauer et de mesurer les champs hyperfins.

Le facteur f , ou directement $\langle x \rangle$, dépend de la rigidité du réseau (Roth 1967). Ainsi, lorsque $\langle x \rangle$ est grand (cas des liquides et gaz), il n'y a pas d'effet Mössbauer. En revanche, dans le cas des solides possédant un réseau rigide, le facteur f est maximal. Dans le cas de petites particules, pour des tailles inférieures à un seuil, une diminution au sein même de la particule liée à la diminution de la cohésion structural γ est observée.

L'enregistrement des spectres Mössbauer consiste à mesurer la vitesse de comptage de rayons γ (ou de leurs absorptions dans l'échantillon) en fonction de la vitesse de la source (ou du numéro de canal du circuit d'enregistrement). Les spectres des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) broyés sont enregistrés puis ajustés grâce au programme MOSFIT (Varret, et al. 1986).

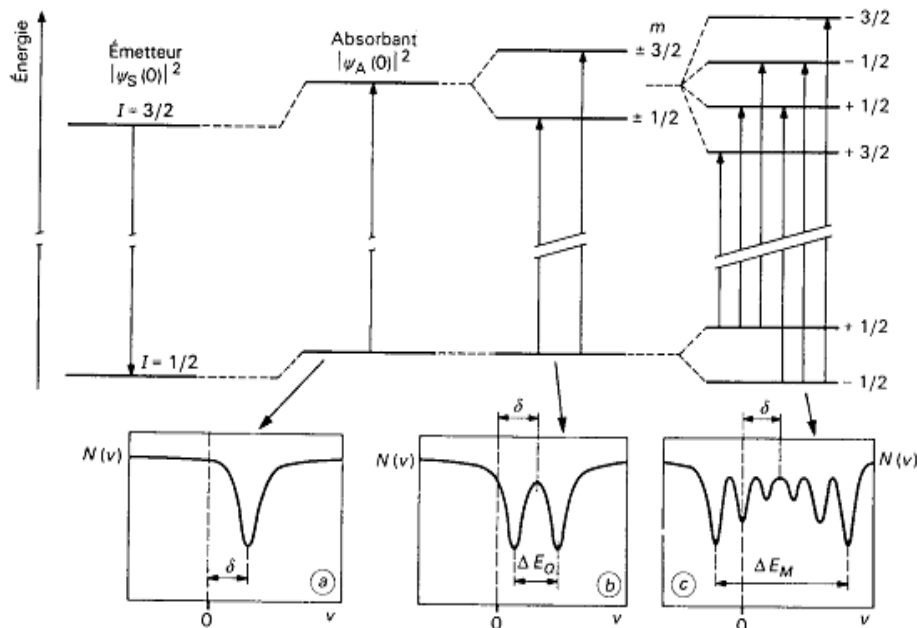


Figure II.7 : Interaction hyperfine.

II.2.5 Mesure magnétiques

Un magnétomètre à échantillon vibrant de type LakeShare a été utilisé afin de tracer les cycles d'hystérésis à température ambiante des mélanges de poudres $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20). Le champ coercitif, l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente sont les principales grandeurs qui peuvent être tirées d'un cycle d'hystérésis et ainsi, effectuer une étude magnétique. Pour cela, l'échantillon est placé au bout d'une tige en verre entre deux pôles d'un électro-aimant (**Figure II.8**). La tige porte échantillon entre en vibration tandis que l'échantillon est soumis au champ magnétique généré par électro-aimant. En vibrant, l'échantillon produit un flux magnétique variable dont l'intensité est proportionnelle à son moment magnétique. Cette variation de flux est détectée à l'aide de bobines de capture associées à une détection synchrone à la fréquence des vibrations et le signal sortant est enregistré.

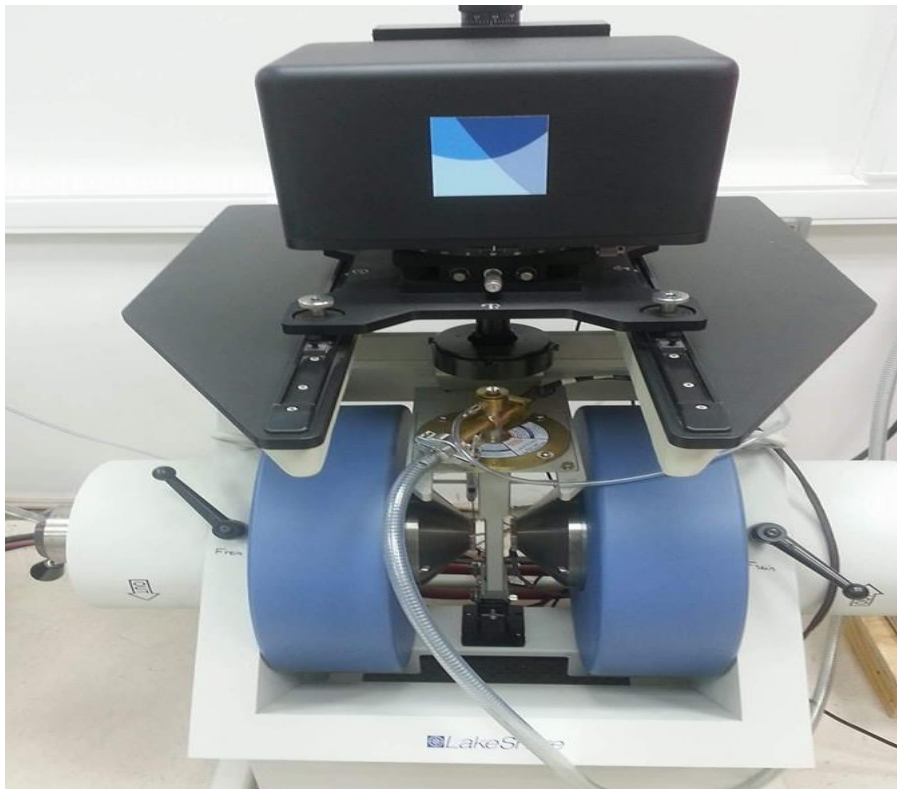


Figure II.8 : Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) (LM2S, Annaba-Algérie).

Les mesures magnétiques permettent de déceler le comportement des différents alliages en fonction de leurs compositions chimiques pour le domaine de basses et hautes températures et en particulier une éventuelle transition magnétique à une température donnée. Pour la détermination des différentes propriétés magnétiques des mélanges de

poudre $Fe_{92-x}Nb_8B_x$, un magnétomètre à extraction linéaire BS1 a été utilisé afin de mesurer l'aimantation en fonction de la température ou en fonction du champ appliqué (**Figure II.9**). Le principe du magnétomètre à extraction BS1 consiste en un échantillon de volume V_0 et de moment magnétique M se déplaçant entre les deux bobines de mesure de la tension induite qui est intégrée dans les bobinages avec un voltmètre intégrateur. Ces mesures d'aimantation peuvent se faire sous champ et à température variable ou inversement.

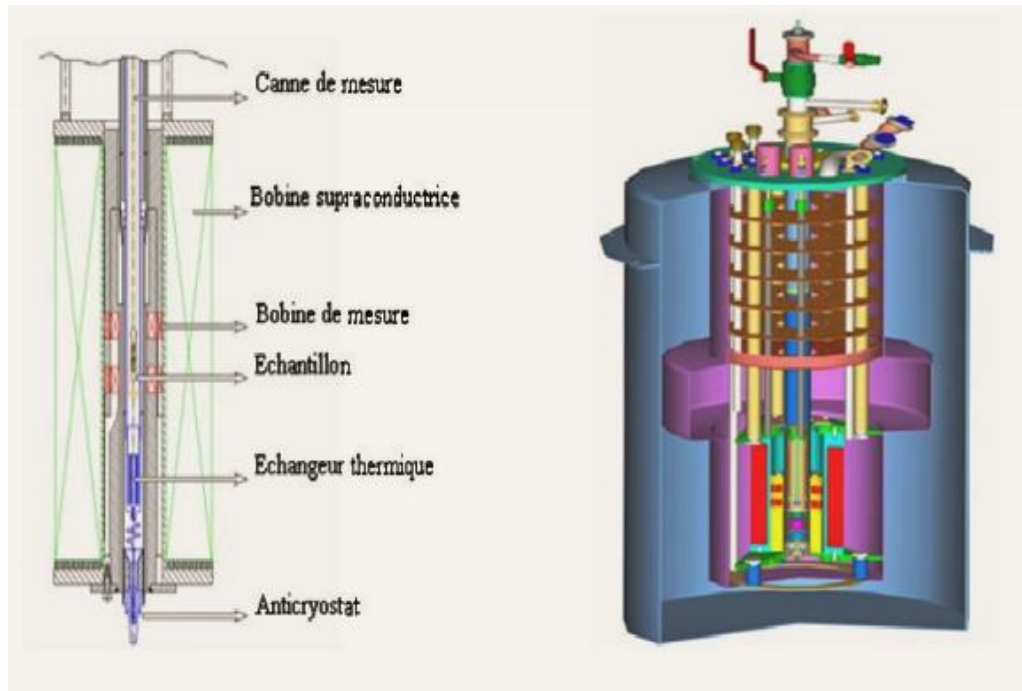


Figure II.9 : Schéma du principe des magnétomètres BS1.

II.2.6 Calorimétrie différentielle programmée

La calorimétrie différentielle programmée (DSC) mesure l'énergie transférée vers ou à partir d'un échantillon subissant un changement physique ou chimique. La DSC se compose d'une chambre de chauffage qui contient deux petites "casseroles" ou creusets. Un creuset contient l'échantillon et l'autre contient un matériau de référence qui ne subit aucun changement physique ou chimique pendant l'analyse. Les deux creusets sont chauffés électriquement et séparément mais à des températures constantes. Un ordinateur contrôle l'énergie électrique qui maintient la même température dans l'échantillon et les creusets de référence tout au long de l'analyse. La DSC mesure la différence de quantité d'énergie, le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Lorsqu'un changement physique ou chimique se produit dans l'échantillon, ce dernier émet ou absorbe de l'énergie, et la DSC mesure la différence d'énergie fournie au creuset de

l'échantillon et au creuset de référence. L'analyse thermique des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ a été réalisée sur deux appareils qui sont : la DSC822 de Mettler Toledo dans un intervalle de températures 25-700°C avec une vitesse de montée de 10°C/min sous atmosphère d'argon (Gironna, Espagne) et l'autre appareil est la DSC131EVO dans un intervalle de température de 25-700°C avec une vitesse de montée de 10°C (LM2S, Annaba–Algérie) (**Figure II.10**).



Figure II.10 : DSC822 de Mettler Toledo (Gironna, Espagne) (a), DSC131EVO (LM2S, Annaba–Algérie) (b).

Chapitre III

Analyse morphologique, structurale et microstructurale

Ce chapitre est consacré à l'étude morphologique, structurale et microstructurale des mélanges de poudres broyées $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ par microscopie électronique à balayage et diffraction de rayons X.

III.1 Analyse morphologique

Les micrographies MEB fournissent des informations sur les mécanismes qui contrôlent le processus de broyage à savoir : la forme, la taille des particules, les phénomènes d'homogénéisation et d'agglomération. Pendant le processus de broyage, les particules de poudre sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fracture et de soudage à froid. Les particules ductiles sont aplaties suite aux collisions bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre par un processus de micro-forgeage, alors que les particules fragiles sont fracturées et soudées entraînant, ainsi, un changement de la forme des particules individuelles. Les surfaces formées présentent, par conséquent, une activité élevée qui se traduit par une forte liaison entre les phases dures et la matrice métallique.

L'évolution morphologique des particules de poudres des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) après 50 h de broyage est représentée sur la **figure III.1**. Les morphologies des mélanges de poudres obtenues sont différentes les unes des autres et sont dépendantes de la teneur en bore. Les particules ductiles (Fe, Nb) sont aplaties par les forces de compression dues à la collision des billes à l'intérieur des jarres alors que les particules dures et fragiles (B) sont fracturées et soudées. Par conséquent, le processus de microdéformation entraîne une modification de la forme des particules individuelles. La micrographie du mélange 5 %B montre une distribution inhomogène de la taille et de la forme des particules. La coexistence de fines et grosses particules dans les mélange 10 et 15 %B résulte d'une part, de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage et d'autre part, de la nature des poudres de départ (ductiles/fragiles). L'important affinement des particules de poudre observé dans le mélange 20 %B peut être lié à la prédominance du processus de fracture ainsi qu'à la poudre du bore qui est dure et fragile.

L'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie EDS, couplée au MEB, a été effectuée sur les échantillons dans le but de comparer leurs compositions chimiques nominales à celles mesurées et de vérifier, ainsi, l'existence de tous les éléments Fe, Nb et B dans les mélanges de poudres (**Figure III.2**). Les résultats obtenus confirment la présence des éléments initiaux en plus d'autres éléments tel que le Cr et le Mn issues des billes ou bien des jarres. La distribution de la taille moyenne des particules de poudres a été estimée en analysant les micrographies MEB à l'aide du logiciel *Image J* (Rasband 1997).

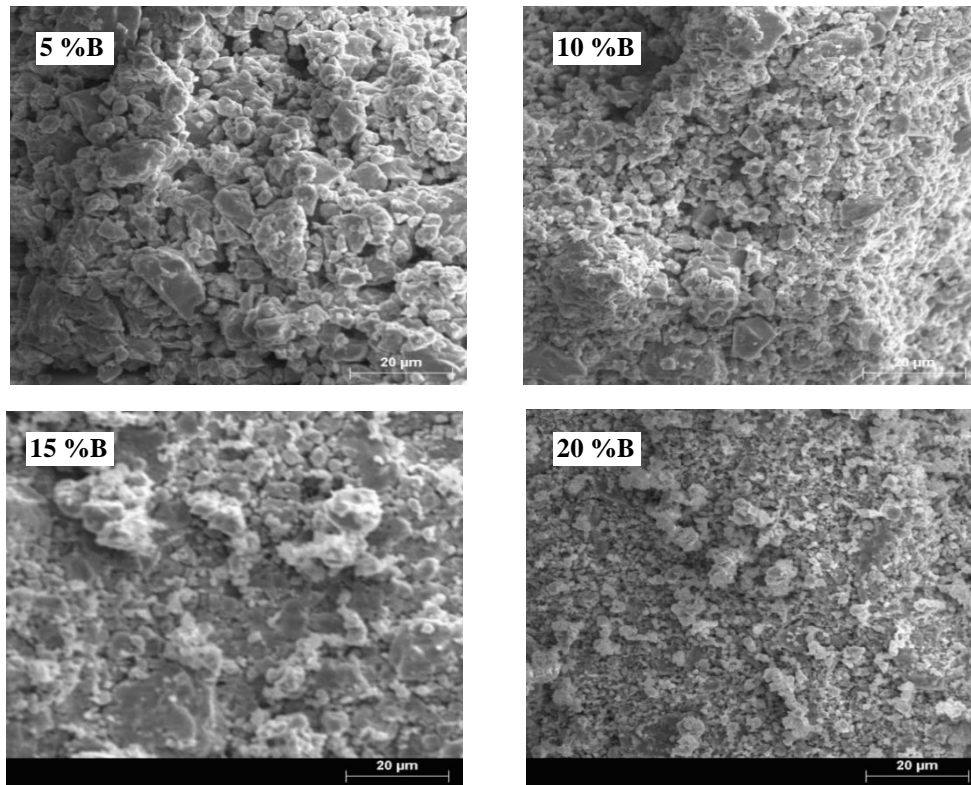


Figure III.1 : Micrographies MEB des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).

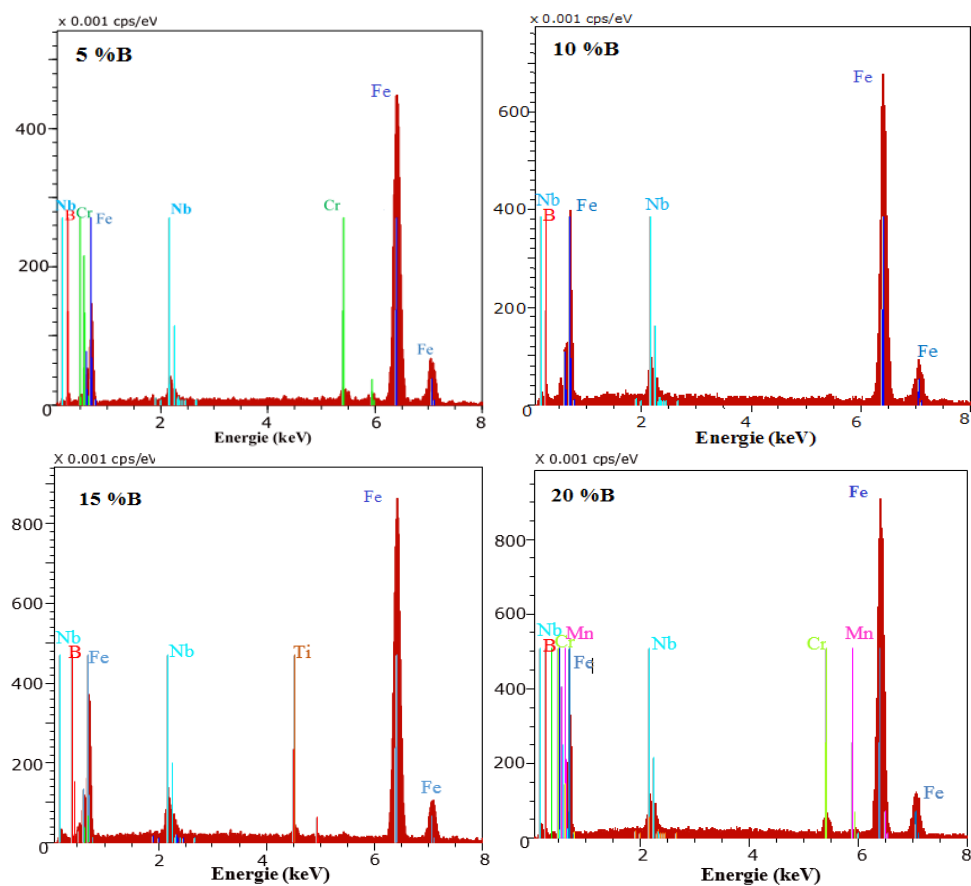


Figure III.2 : Spectres EDS des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).

L'évolution de la distribution des particules de poudres broyées pendant 50 h pour les différentes teneurs en bore est présentée sur la **figure III.3**. L'augmentation de la proportion des fines particules avec la teneur en B peut être assignée au caractère amorphe de la poudre du bore. La distribution est relativement large avec une grande quantité de fragments fins dont la majorité possède une taille de l'ordre de 1 μm avec des proportions de l'ordre de 42%, 45%, 51% et 52% pour les concentrations 5, 10, 15 et 20 %B, respectivement.

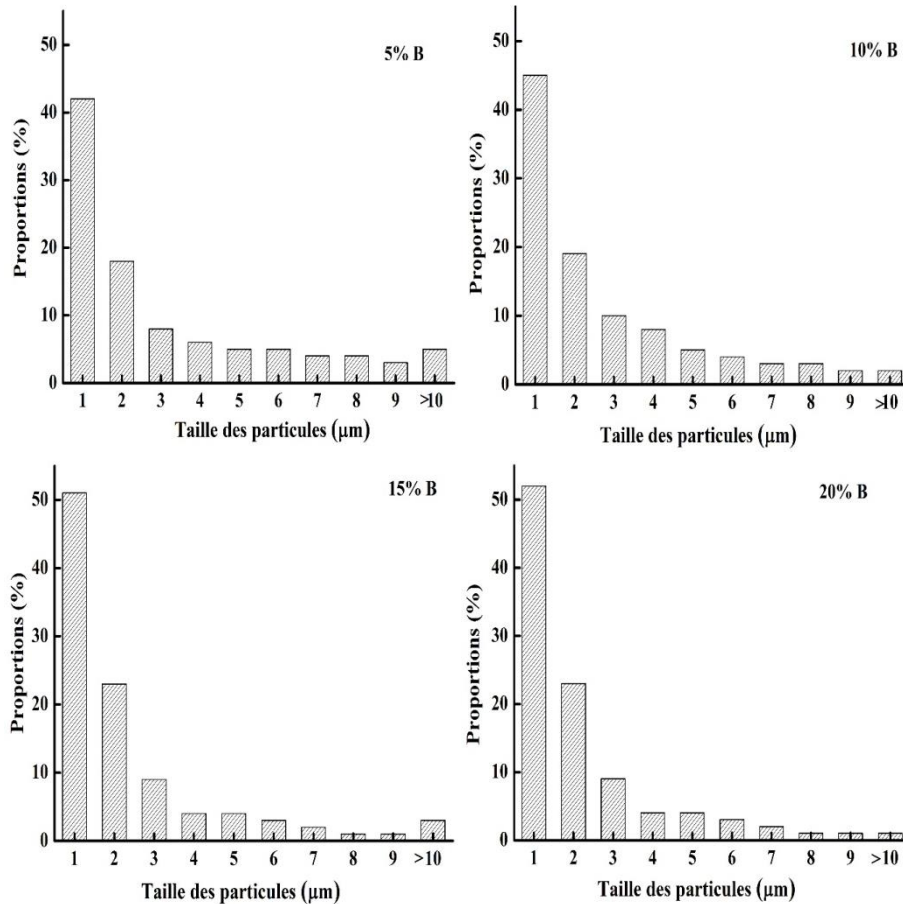


Figure III.3 : Variation de la distribution de la taille des particules de poudres en fonction de la teneur en B.

III.2 Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

La **figure III.4** illustre l'évolution des diffractogrammes de rayons X des mélanges de poudres $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ broyés pendant 50 h. L'élargissement des pics de diffraction et la réduction de leurs intensités sont généralement liés à la diminution de la taille des cristallites et à l'augmentation de la densité de défauts (lacunes, dislocations, joints de grains, etc.) lors du processus de broyage. En plus de l'existence d'un large pic (halo) situé à $2\theta \approx 52^\circ$, qui est caractéristique d'une structure fortement désordonnée, tous les

diagrammes de diffraction montrent la présence de phases nanocristallines à savoir : $Fe\alpha$, Fe_2B et FeB . L'augmentation de la teneur en bore entraîne l'apparition de nouveaux pics de Bragg qui sont assignés à la formation de nouvelles phases.

Les affinements Rietveld des diffractogrammes des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ sont effectués avec l'introduction de trois à quatre phases parmi les structures suivantes : la solution solide (SS) $Fe(Nb)$ de structure cubique centrée ; la phase $Fe\alpha$ de structure cubique centrée et de paramètre cristallin $a_0 = 0,28665 \text{ nm}$; le borure Fe_2B de structure tétragonale et de paramètres cristallins $a_0 = 0,511 \text{ nm}$ et $c_0 = 0,4249 \text{ nm}$ et le borure FeB de structure orthorhombique et de paramètres cristallins $a_0 = 0,4053 \text{ nm}$, $b_0 = 0,5495 \text{ nm}$ et $c_0 = 0,2946 \text{ nm}$. Afin d'ajuster la partie désordonnée, le modèle de Le Bail a été utilisé où une phase amorphe a été introduite dans tous les affinements avec une taille et un taux de microdéformations fixes ($\langle L \rangle = 1 \text{ nm}$, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = 0$) (Lutterotti version 2.55).

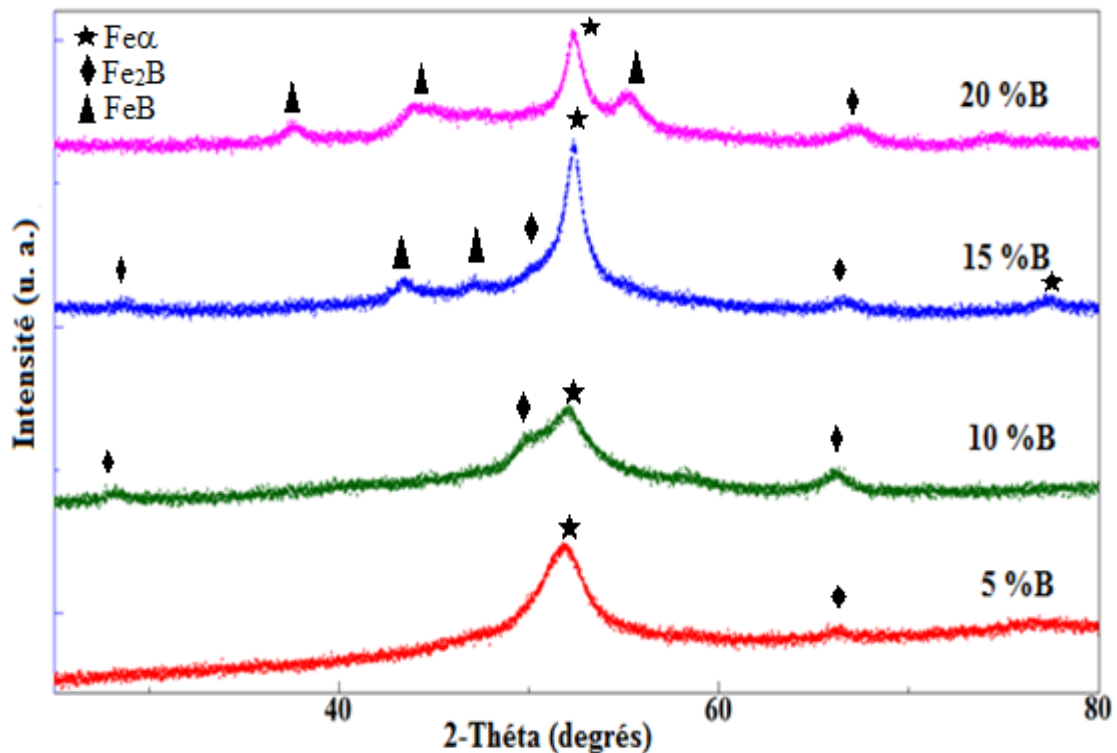


Figure III.4 : Evolution des diffractogrammes de rayons X des mélanges de poudres $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).

Le diffractogramme de rayons X du mélange faible en bore (5%) montre la présence de différents pics de Bragg qui sont associés au $Fe\alpha$, à la solution solide $Fe(Nb)$ qui possède le pic le plus intense, au borure Fe_2B et à la phase désordonnée type amorphe (**Figure III.5**). La solution solide $Fe(Nb)$ a été formée suite à la diffusion des atomes de

niobium dans le réseau du fer. En effet, le Nb forme des solutions solides de substitution car son rayon atomique ($r_{\text{Nb}} = 0,1425 \text{ nm}$) est supérieur à celui du Fe ($r_{\text{Fe}} = 0,1241 \text{ nm}$) ce qui explique l'expansion du réseau cristallin du Fe et l'augmentation de son paramètre cristallin. Škorvánek, et al. ont obtenu une solution solide sursaturée Fe(Nb) avec un paramètre cristallin très proche de celui du fer étant donné que la solubilité du Nb dans le fer est très faible (moins de 1% at) (Škorvánek, et al. 2002).

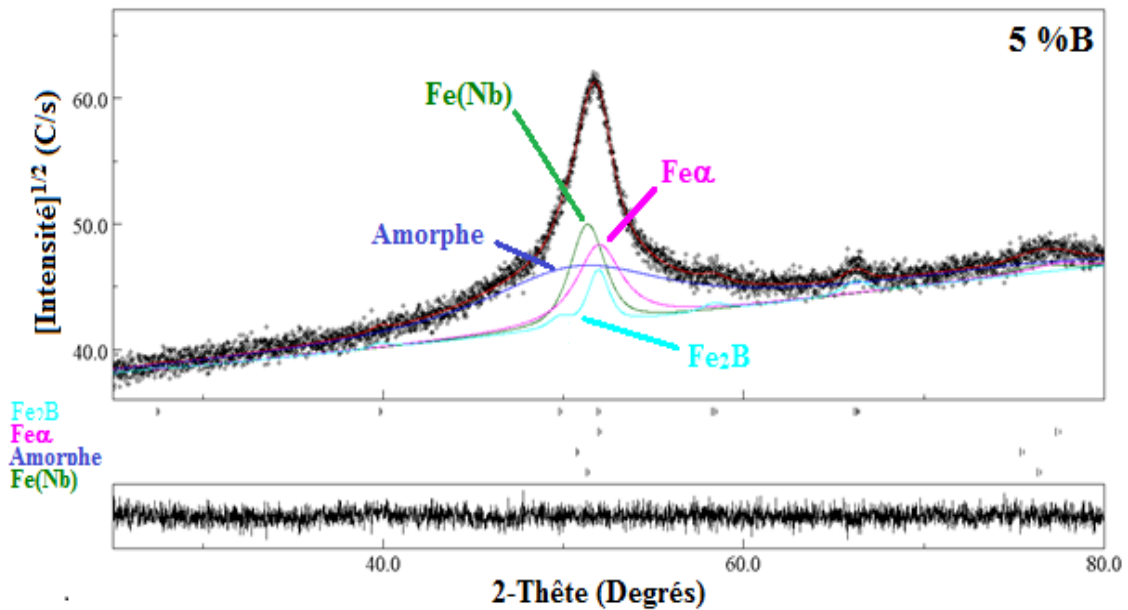


Figure III.5 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange 5 %B.

L'intensité des pics de Bragg du borure Fe_2B augmente, pour le mélange 10 %B, alors que celle de la phase $\text{Fe}\alpha$ diminue fortement. Cette diminution peut être liée à la réduction de la taille des cristallites et à l'augmentation de la densité des différents types de défauts à l'intérieur des domaines de diffraction (**Figure III.6**). L'augmentation de la teneur en B, jusqu'à 15 et 20%, entraîne l'apparition de nouveaux pics de Bragg attribuables à la formation du borure FeB (**Figures III.7 et III.8**).

Généralement, la formation des borures, tels que FeB et Fe_2B , est assignée à la réaction continue entre le Fe et le B qui possèdent des coefficients de diffusion similaires et une enthalpie de formation négative ($\Delta H = -38 \text{ kJ/mol}$) (De Boe et Boom 1989). La diffusion des solutés dans la matrice du Fe peut être accélérée par la présence d'une grande variété de défauts cristallins tels que les dislocations, les lacunes, les défauts d'empilements et les joints de grains, qui sont introduits par la déformation plastique sévère dans les particules de poudre lors du processus de broyage. Par conséquent,

l'affinement des paramètres microstructuraux réduit les distances de diffusion et la légère augmentation de la température au cours du broyage facilite le processus de diffusion conduisant à la formation de composés intermétalliques. D'après le diagramme de phase du binaire Fe-B (*Figure I.9*), on observe que les phases Fe_2B et FeB peuvent être formées à l'équilibre thermodynamique avec des teneurs respectives en B de l'ordre de 8,8 et 16% massique.

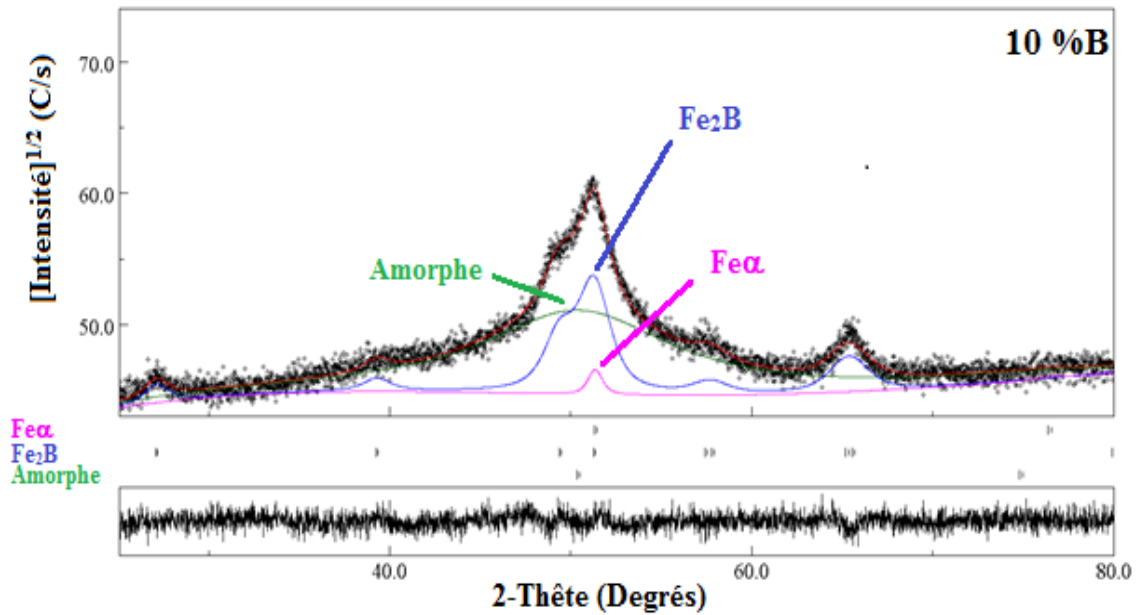


Figure III.6 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange 10 %B.

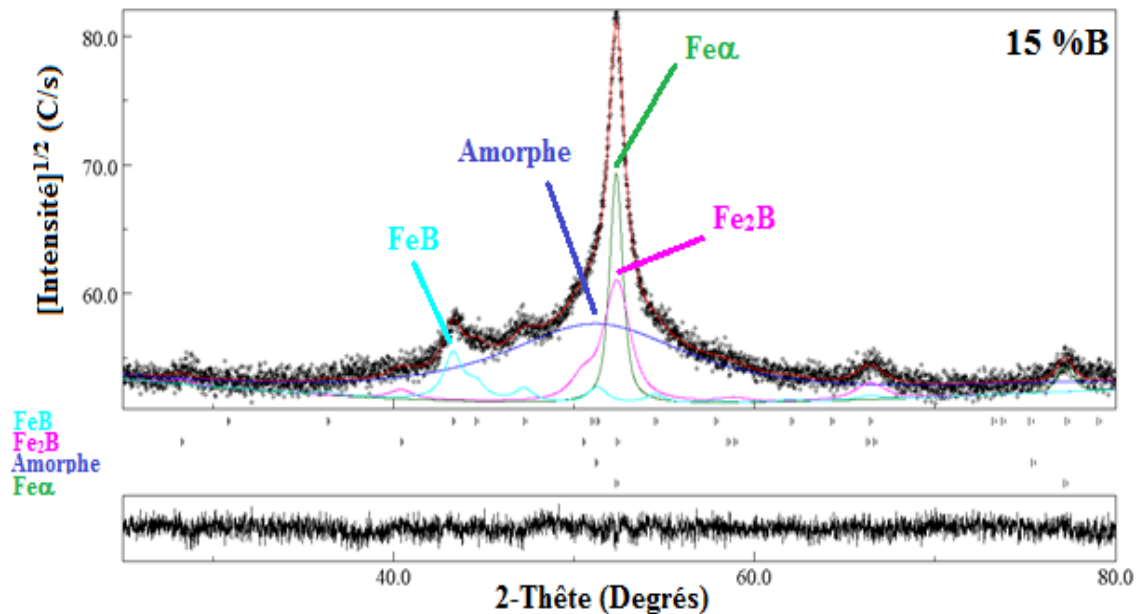


Figure III.7 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange 15 %B.

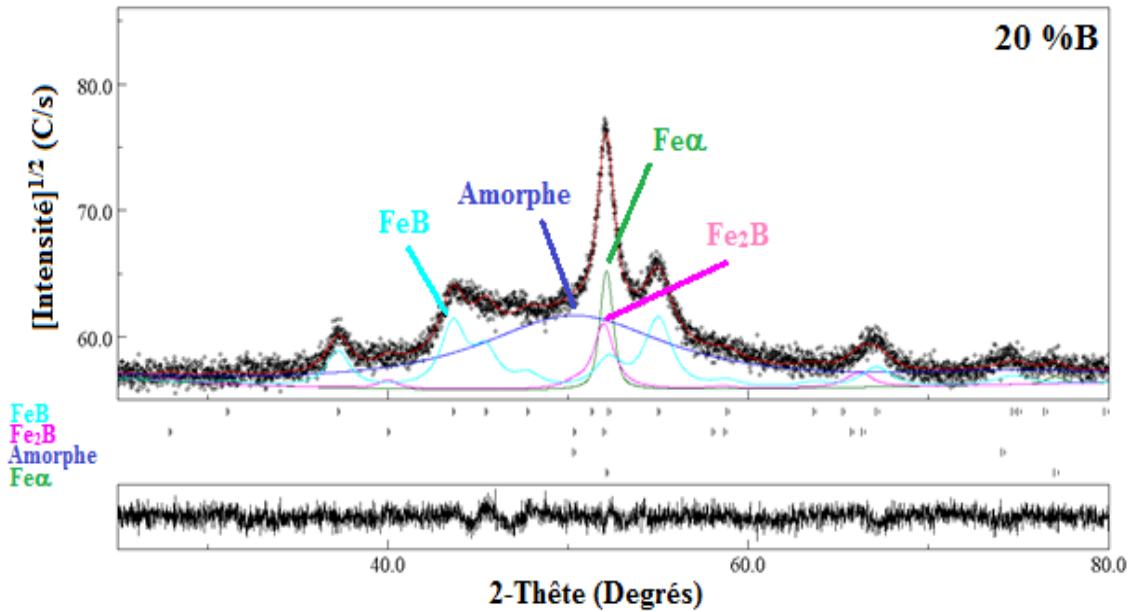


Figure III.8 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange 20 %B.

Le borure Fe_2B a, souvent, été observé dans de nombreux alliages à base de bore (Fernandes de Carvalho, et al. 2017 ; Souillah, et al. 2012 ; González, et al. 2003 ; Pilarczyk et Kucharczyk 2013 ; Gharsallah, et al. 2017) et notamment dans les nanoperm tels que FeNbB (Ramasamy et al. 2017 ; Sünol, et al. 2004). La formation de la phase Fe_2B a également été observée après un recuit du mélange des poudres $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ élaboré par broyage mécanique (Ling-fe, et al. 2006). Par ailleurs, d'autres études réalisées sur le broyage des alliages FeNbB (Alleg, et al. 2010) et FeCoNbB (Younes 2012) ont montré la formation du borure FeB après 10 h et 6 h de broyage, respectivement.

L'élaboration des mélanges de poudres $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($x = 25, 40, 50$ et 75) dans un broyeur planétaire P7 avec un rapport massique billes/poudre de 14:1 a conduit à la formation de nanograins de Fe_2B , avec une taille des cristallites de l'ordre de 10 nm, dispersés dans une phase majoritaire type amorphe (Miguel, et al. 2004). De même, González et al. ont trouvé que le borure Fe_2B se forme après 20 h de broyage du mélange $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ (González, et al. 2003).

La présence du bore métalloïde dans les alliages FeNbB empêche la formation de grains de structure cubique centrée, améliore la capacité de formation de phases amorphes, fournit de bonnes propriétés magnétiques et donne une meilleure stabilité thermique. L'amorphisation par broyage mécanique devient possible lorsque l'énergie libre de la phase cristalline est plus élevée que celle de la phase amorphe (Suryanarayana 2001, Suryanarayana 2004). Il a été rapporté que l'addition d'un élément d'alliage, ayant une

énergie de mélange positive à un élément constitutif dans un système d'alliage, accélère le processus de formation de la phase amorphe (Park, et al. 2005 ; Park, et al. 2006).

La formation de la phase désordonnée amorphe dans le système FeNbB, élaboré par broyage mécanique haute énergie, peut être liée à la présence d'une grande quantité de défauts structuraux dans les sites interstitiels déformant, ainsi, localement le réseau cristallin. Par conséquent, l'interdiffusion entre les poudres élémentaires est accélérée et l'énergie libre des phases cristallines augmente par rapport à celle de la phase amorphe conduisant à un désordre atomique et facilitant le processus d'amorphisation. De plus, la structure locale compacte est favorisée, d'une part, par la ségrégation des inclusions de bore aux joints de grains et, d'autre part, par la forte interaction entre les atomes de Fe et de B ainsi que par la présence de trois éléments (Fe, Nb et B) ayant une différence significative entre leurs rayons atomiques ($r_{\text{Nb}} = 0,1425 \text{ nm} > r_{\text{Fe}} = 0,1241 \text{ nm} > r_{\text{B}} = 0,078 \text{ nm}$). Ce comportement du bore a été observé dans plusieurs études (Hasegawa et Ray 1978 ; Gómez-Polo, et al. 2008 ; Ipus, et al. 2013). Ainsi, lorsque les déformations atomiques locales, générées par les différences de taille entre Fe, Nb et B, atteignent un niveau critique, le nombre de coordinations atomiques locales change et l'instabilité topologique du réseau cristallin conduit à la formation de la phase amorphe. Cette dernière se produit aux interfaces Fe/B, Fe/Nb et Nb/B et le mélange des poudres élémentaires à l'échelle atomique est favorisé par les énergies de mélange négatives élevées qui sont de l'ordre de -45, -38 et -39 kJ/mol pour Fe-B, Nb-Fe et Nb-B respectivement (De Boe et Boom 1989). La formation de la phase amorphe peut également être accélérée par l'augmentation de la teneur en bore. En effet, dans les alliages à base de Fe contenant moins de 12% atomique de B, une solution solide sursaturée métastable Fe(B) a été obtenue au lieu d'une phase amorphe (Alleg, et al. 2010 ; Hasegawa et Ray, 1978). L'étude de l'alliage $\text{Zr}_{66,7-x}\text{Nb}_{33,7}\text{B}_x$ ($x = 0, 3$ et 5% atomique), élaboré par broyage mécanique en utilisant un broyeur type Fritsch P6 et un rapport massique billes/poudre de 15:1, a révélé que l'addition du B au mélange de poudres améliore de façon efficace la stabilité mécanique de la phase amorphe (Yan, et al. 2011).

Le processus d'amorphisation a été étudié dans le système $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($10 \leq x \leq 90$) (Okuruma, et al. 1992). Selon l'analyse par diffraction de rayons X, les séquences de transformation ont été classées en trois groupes : i) $x \leq 20$: $\text{Fe} + \text{B} \rightarrow \text{amorphe} + \text{Fe}$; ii) $25 \leq x \leq 35$: $\text{Fe} + \text{B} \rightarrow \text{amorphe} + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$; iii) $x \geq 50$: $\text{Fe} + \text{B} \rightarrow \text{amorphe} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{FeB}$. La formation de la phase amorphe a été observée pour toutes les gammes de

composition. Cependant, elle s'est transformée en Fe₂B pour des temps de broyage plus longs.

III.2.1. Etude structurale

Les distorsions du réseau cristallin induites par les déformations plastiques sévères et l'impact des billes à l'intérieur des jarres sont clairement mises en évidence par les changements des paramètres cristallins en fonction de la teneur en bore. Les paramètres cristallins (*a*, *b* et *c*) et leurs déviations relatives, exprimées par :

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0}, \Delta b = \frac{b - b_0}{b_0} \text{ et } \Delta c = \frac{c - c_0}{c_0}$$

par rapport à ceux d'un cristal parfait (*a*₀, *b*₀ et *c*₀) des différentes phases obtenues sont déduits de l'affinement Rietveld et résumés dans le *tableau III.1*.

Tableau III.1 : Paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X des mélanges Fe_{92-x}Nb₈B_x (*x* = 5, 10, 15 et 20).

% B	Phases	a (nm) ± 10 ⁻⁴	Δa (%)	b (nm) ± 10 ⁻⁴	Δb (%)	c (nm) ± 10 ⁻⁴	Δc (%)	<L> (nm) ± 2	<σ ² > ^{1/2} ± 10 ⁻³ (%)	Proportion (%) ± 1
5 %B	Feα	0,2867	0,04	–	–	–	–	07	0,6	16,0
	Fe (Nb)	0,2899	1,15	–	–	–	–	12	1,3	24,0
	Fe ₂ B	0,5162	1,02	–	–	0,4205	-1,03	08	0,4	12,4
	Amorphe	–	–	–	–	–	–	–	–	47,6
10 %B	Feα	0,2867	0,04	–	–	–	–	20	0,4	06,4
	Fe ₂ B	0,5169	1,15	–	–	0,4198	-1,20	08	0,3	38,9
	Amorphe	–	–	–	–	–	–	–	–	54,7
15 %B	Feα	0,2868	0,07	–	–	–	–	23	0,3	29,3
	Fe ₂ B	0,5173	1,23	–	–	0,4194	-1,29	08	1,0	09,6
	FeB	0,4080	0,66	0,5709	-3,75	0,3040	3,19	10	0,2	04,9
	Amorphe	–	–	–	–	–	–	–	–	56,2
20 %B	Feα	0,2867	0,04	–	–	–	–	24	0,3	06,9
	Fe ₂ B	0,5208	1,20	–	–	0,4175	-1,74	09	0,2	09,7
	FeB	0,4137	2,07	0,5577	-1,47	0,2972	0,88	11	0,4	14,7
	Amorphe	–	–	–	–	–	–	–	–	66,0

Le paramètre cristallin de la phase Feα est indépendant de la teneur en bore. La solution solide Fe(Nb), obtenue seulement pour le mélange 5 %B, possède un paramètre cristallin de l'ordre de 0,2899 nm, qui est supérieur à celui du Feα pur. L'extension du réseau cristallin du Feα, qui atteint une valeur de l'ordre de 1,15%, est due aux

déformations plastiques subies par le mélange de poudres lors du broyage ainsi qu'à la substitution des atomes de Fe dans la matrice par des atomes de niobium dont le rayon est plus grand que celui des atomes de bore.

Les paramètres cristallins, a et c , du borure Fe_2B possèdent un comportement antagoniste (*Figure III.9.a*). Le paramètre cristallin, a , augmente lentement jusqu'à 15 %B puis rapidement atteignant une valeur de l'ordre de 0,5208 nm pour le mélange 20 %B. Par contre le paramètre cristallin, c , diminue de façon linéaire jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 0,4175 nm. La contraction du réseau cristallin peut être traduite par les valeurs négatives des déviations relatives Δc (*Tableau III.1*). Si nous prenons en compte le fait que les atomes de Fe, dans la phase Fe_2B pure, sont situés dans les positions (0,165, 0,665, 0) et les atomes de B dans les positions (0, 0, 0,25), il est donc possible d'expliquer l'augmentation du paramètre a en supposant que dans le borure Fe_2B les atomes de B remplacent ceux du Fe dans leurs positions sachant que le rayon atomique du B est plus petit que celui du Fe. L'affinement de la taille des cristallites ($\langle L \rangle \sim 8$ nm) pourrait, également, être une cause supplémentaire des distorsions importantes des réseaux cristallins. Le rapport c/a de la phase Fe_2B diminue en fonction de la teneur en bore et atteint une valeur de 0,8016 nm pour le mélange riche en bore (*Figure III.9.b*).

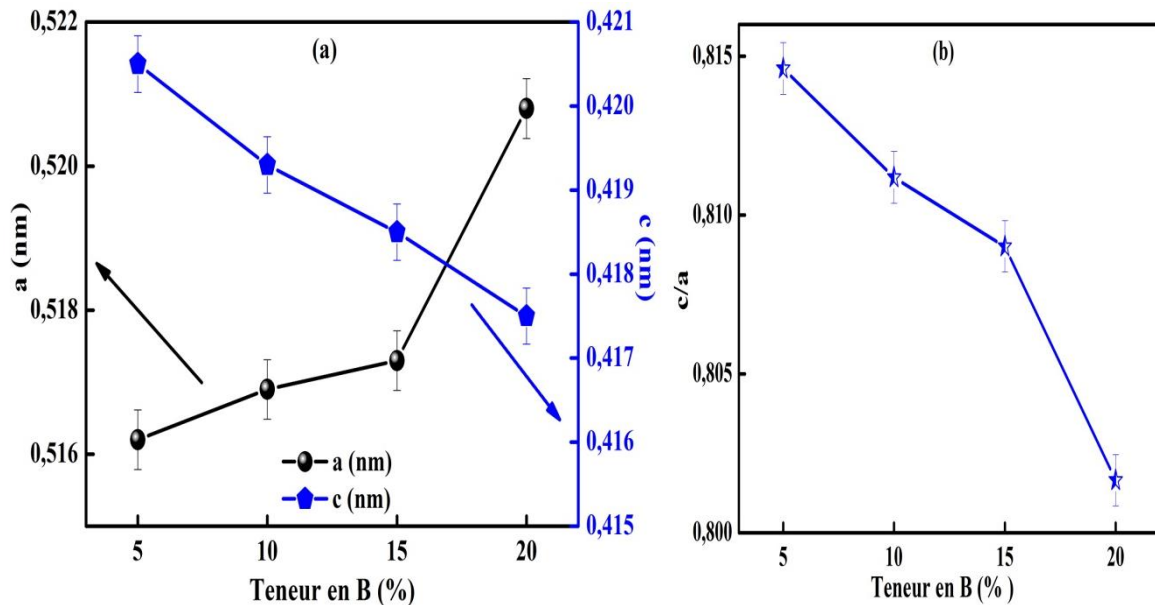


Figure III.9 : Evolution des paramètres cristallins a , c (a) et du rapport c/a (b) du borure Fe_2B en fonction de la teneur en bore.

L'étude du composé broyé $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{21}\text{Nb}_7\text{B}_{15}$ a rapporté que les paramètres cristallins, a et c , ont atteint des valeurs de l'ordre de 0,5150 nm et 0,4197 nm, respectivement, après 96 h de broyage (Souilah 2008). Un résultat similaire a aussi été observé dans les intermétalliques nanocristallins type Fe_2B (Sui, et al. 1994 ; Liu, et al. 1993). Les auteurs ont noté l'augmentation de a et la diminution de c avec l'affinement considérable de la taille des cristallites. Rico et al. ont constaté que le paramètre a augmente de 0,511 à 0,515 nm alors que c demeure constant lors de l'étude de l'alliage broyé FeAlB (Rico, et al. 2005).

Les variations des paramètres cristallins de la phase orthorhombique FeB , observée seulement pour les mélanges 15 et 20 %B, sont présentées dans le **tableau III.1**. Ces paramètres montrent des fluctuations par rapport à ceux du cristal parfait traduites par les déviations respectives suivantes : $\Delta a = 0,66\%$, $2,07\%$; $\Delta b = -3,75\%$, $-1,47\%$ et $\Delta c = 3,19\%$, $0,88\%$. Les déviations importantes des paramètres b et c peuvent être liées à la présence d'un grand nombre de défauts structuraux qui créent des perturbations à l'intérieur du réseau cristallin.

III.2.2 Etude microstructurale

La taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et le taux moyen des microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, des phases formées sont présentés dans la **figure III.10**. On observe que la taille moyenne des cristallites des différentes phases varie entre 7 et 24 nm. La taille moyenne des cristallites du borure Fe_2B demeure indépendante de la teneur en bore et atteint une valeur de l'ordre de 8 nm (**Figure III.11**). Rico, et al. ont obtenu un comportement similaire lors du broyage de l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{30-x}\text{B}_x$ (Rico, et al. 2013). Parallèlement, il est observé une augmentation du taux de microdéformations des particules de poudre qui dérivent de la distribution des contraintes internes. Ces dernières sont liées à la forte densité des défauts tels que les défauts d'empilement et aux autres formes de désordre atomique. Les valeurs du taux de microdéformations des différentes phases formées varient entre 0,2% et 1,3%.

III.2.3. Proportion relatives des phases

Les variations des proportions relatives des phases $\text{Fe}\alpha$, Fe_2B et type amorphe, en fonction de la concentration du bore, sont montrées sur la **figure III.12**. On remarque que la fraction volumique de la phase $\text{Fe}\alpha$ diminue jusqu'à 6,4%, augmente puis diminue à nouveau pour atteindre 6,9%. Simultanément, la proportion relative du borure

Fe₂B augmente jusqu'à 38,9% pour le mélange 10 %B, décroît puis atteint 9,6% et demeure constante. Cette diminution inattendue est probablement liée à la ségrégation des atomes de bore dans les joints de grains. Ce résultat particulier peut être dû à l'instabilité du processus de ségrégation et son effet peut être inhibé au-delà de cette concentration critique. Un tel comportement a été observé dans l'alliage Fe₆₀Al_{40-x}B_x préparé par broyage mécanique haute énergie (Rico, et al. 2005). Par ailleurs, la fraction volumique de la phase désordonnée type amorphe augmente avec la teneur en bore et atteint une valeur de l'ordre de 66% pour le mélange riche en B. Ce résultat traduit le caractère amorphe du bore. La proportion de la phase amorphe formée lors du broyage mécanique de l'alliage Fe₇₅Nb₂₀B₅ a été estimée à 20% (Blázquez, et al. 2007).

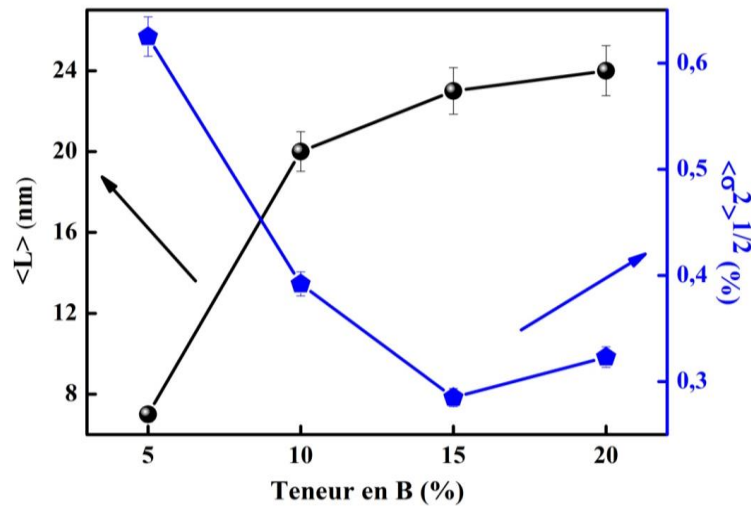


Figure III.10 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et du taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, de la phase Fe α en fonction de la teneur en bore.

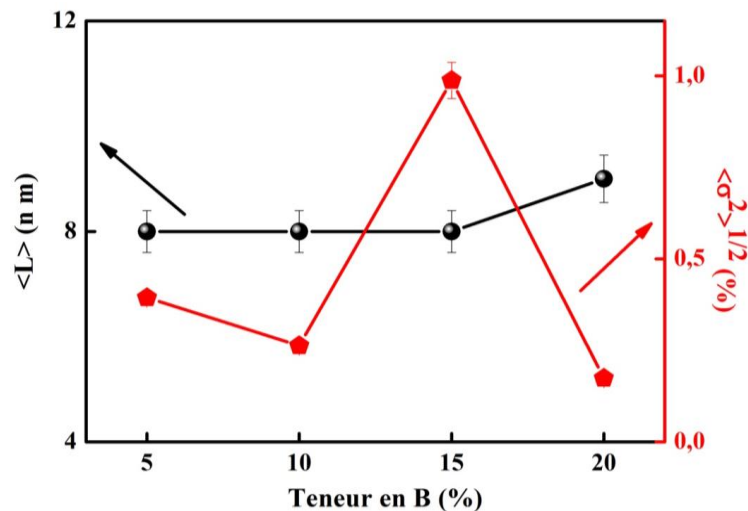


Figure III.11 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et du taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, du borure Fe₂B en fonction de la teneur en B.

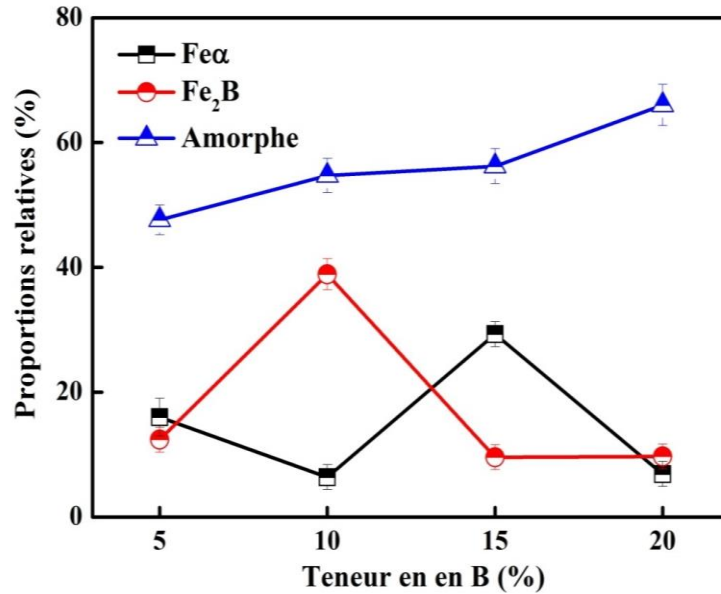


Figure III.12 : Variation des proportions relatives des phases formées en fonction de la teneur en bore.

III. 3 Conclusion

Les résultats de l'analyse microstructurale et structurale des mélanges de poudres $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) déduits de l'observation par microscopie électronique à balayage et l'analyse détaillée des profils de pics de diffraction de rayons X par le programme *MAUD*, basé sur la méthode de Rietveld, sont présentés en fonction de la teneur en bore.

Les morphologies des mélanges de poudres sont différentes les unes des autres et sont dépendantes de la teneur en bore. L'important affinement des particules de poudre observé dans le mélange 20 %B peut être lié à la prédominance du processus de fracture ainsi qu'à la poudre du bore qui est dure et fragile. La distribution des particules de poudre est relativement large avec une grande quantité de fragments fins dont la majorité possède une taille de l'ordre de 1 μm . L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction montrent la formation d'une structure nanocomposite où le $Fe\alpha$ et le borure Fe_2B sont dispersés dans une matrice type amorphe pour tous les mélanges de poudres. La solution solide $Fe(Nb)$ a été seulement observée pour le mélange 5 %B alors que les mélanges 15 et 20 %B ont révélé la présence du borure FeB . La taille moyenne des cristallites des différentes phases varie entre 7 et 24 nm. La fraction volumique de la phase type amorphe augmente avec la teneur en bore et atteint 66% pour le mélange 20 %B.

Chapitre IV

Propriétés magnétiques, magnétocaloriques et thermiques

Ce chapitre est consacré à l'étude magnétique, magnétocalorique, thermique et du comportement critique et des mélanges de poudres broyées $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ par spectrométrie Mössbauer, magnétomètres et analyse calorimétrique différentielle.

IV.1 Analyse hyperfine

La structure hyperfine est définie, en mécanique quantique, comme étant une interaction entre un dipôle magnétique nucléaire résultant du spin nucléaire et un dipôle magnétique électronique associé au moment cinétique orbital et au spin de l'électron.

Sensible à l'environnement immédiat du noyau de l'isotope choisi, la spectrométrie Mössbauer est un moyen d'investigation à la fois local et sélectif de la matière à l'état solide. Cette sonde est donc très employée dans l'étude des propriétés physiques et chimiques des corps solides cristallisés ou amorphes. Un premier paramètre accessible à la mesure est le déplacement isomérique de la raie Mössbauer, qui représente un petit décalage de l'énergie E_0 de la transition nucléaire dû à la pénétration de certains électrons dans le noyau et renseigne, notamment, sur l'état de valence de l'ion Mössbauer et la nature des liaisons chimiques qui le concernent. Les structures hyperfines des niveaux nucléaires résultent de l'action sur les moments magnétiques nucléaires (ou sur les moments quadripolaires électriques) des champs magnétiques (respectivement des gradients de champ électrique) vus par les noyaux dans l'échantillon étudié. L'analyse de ces structures fournit des renseignements sur les propriétés magnétiques de l'échantillon ainsi que sur le nombre et les caractéristiques de symétrie locale des divers types de sites occupés par les atomes. Enfin, les spectres Mössbauer sont sensibles à certaines propriétés dynamiques : amplitude et anisotropie des vibrations cristallines, diffusion des atomes dans le cristal et agitation de leurs moments magnétiques.

La substitution des atomes de fer par d'autres atomes étrangers provoque une perturbation à la fois de la densité de spin et de charge aux sites du fer qui conduit à des changements dans le champ magnétique hyperfin et dans le déplacement isomérique par rapport au champ magnétique hyperfin et au déplacement isomérique du fer pur. Ces changements peuvent être évalués par les incréments ΔB_1 , ΔB_2 , ΔDI_1 et ΔDI_2 provoqués par la présence d'impuretés comme premiers (nn) et seconds (nnn) plus proches voisins, respectivement. Ces paramètres, caractéristiques d'un atome donné mais non dépendants de sa concentration, reflètent un effet bien localisé.

IV.1.1 Analyse des spectres Mössbauer

La *figure IV.1* montre les spectres Mössbauer des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20), enregistrés à 300 K, après 50 h de broyage. On constate que la structure

hyperfine est fortement dépendante de la teneur en bore. Ceci est mis en évidence par le changement significatif de la forme des spectres Mössbauer qui est lié à la substitution et/ou à l'insertion des atomes de B et/ou de Nb dans la matrice du fer conduisant, par conséquent, à la formation de structures variées. La présence de différents types d'environnements et la formation des borures expliquent l'abaissement de la ligne de base et l'élargissement des raies du sextuplet du $Fe\alpha$. Par ailleurs, le spectre Mössbauer du mélange 20 %B est typique d'une structure très désordonnée et défectueuse et présente un profil à raies très élargies et asymétriques. En effet, les déformations plastiques sévères, qui engendrent des défauts structuraux tels que : lacunes, interstices, défauts d'empilement, joint de grains, etc., provoquent une distorsion des structures cristallographiques les rendant moins cristallines et entraînent la formation de phases désordonnées. L'allure des spectres Mössbauer peut être influencée non seulement par les changements de l'environnement du fer mais aussi par l'affinement continu de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique et l'augmentation de la densité de défauts cristallins induits lors du processus de broyage mécanique.

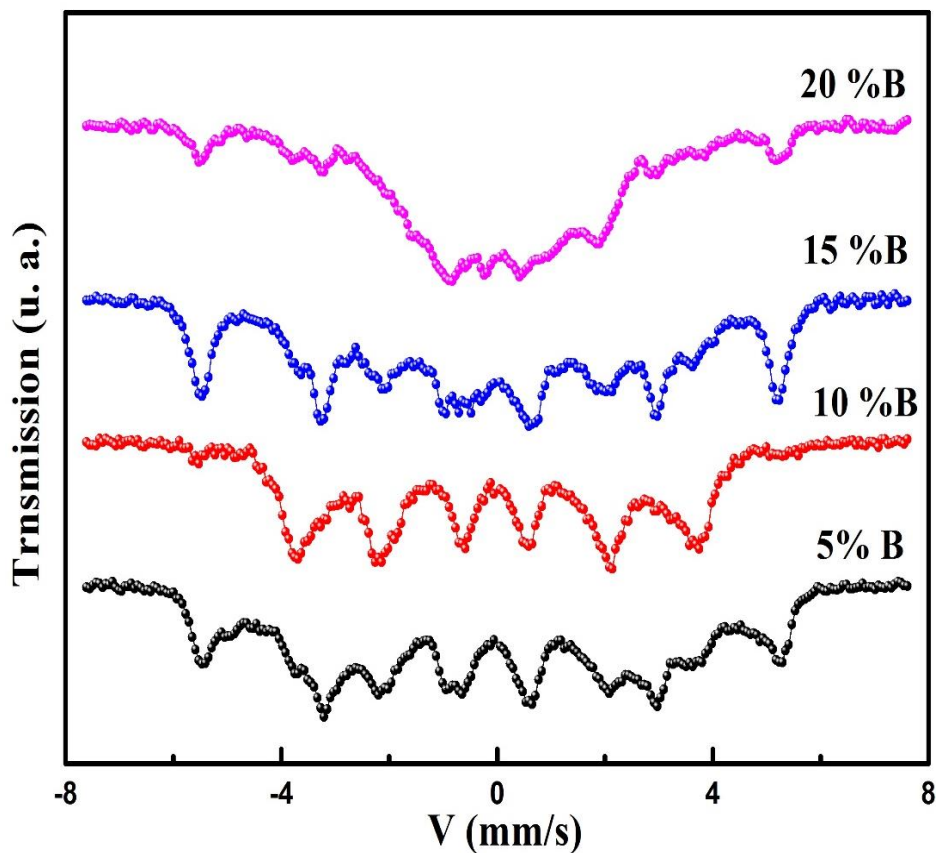


Figure IV.1 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, des mélanges de poudres $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20).

La forme et l'allure des quatre spectres Mössbauer a requis l'utilisation d'un seul modèle d'ajustement. Ainsi, tous les spectres ont été ajustés à l'aide d'une distribution de champs hyperfins (DCH) et d'un certain nombre de composantes indépendantes qui varie suivant l'allure de chaque spectre : i) quatre (04) composantes pour 5 %B (*Figure IV.2*), ii) trois (03) composantes pour 10 %B (*Figure IV.3*), iii) quatre (04) composantes pour 15 %B (*Figure IV.4*) et iv) trois (03) composantes dont un doublet paramagnétique pour 20 %B (*Figure IV.5*).

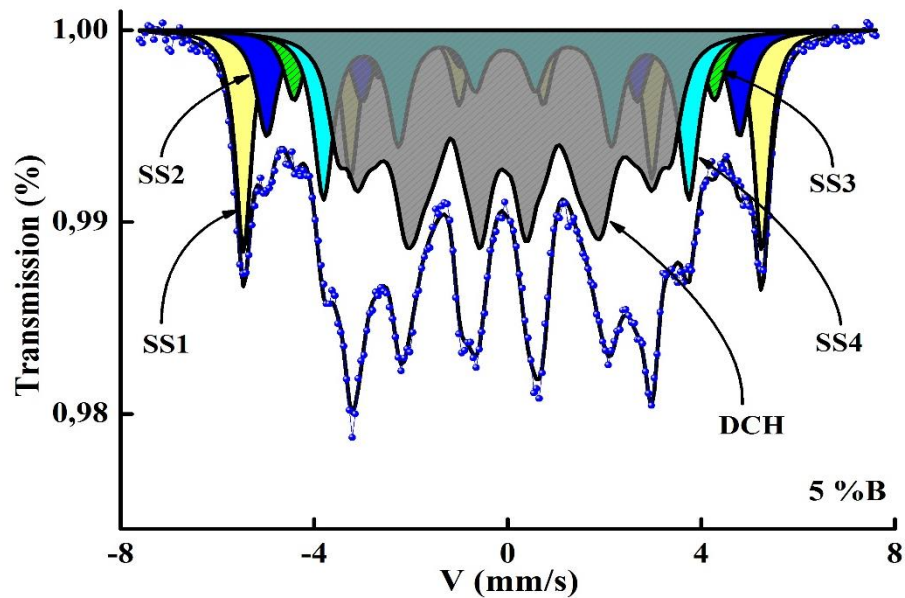


Figure IV.2 : Ajustement du spectre Mössbauer du mélange 5 %B.

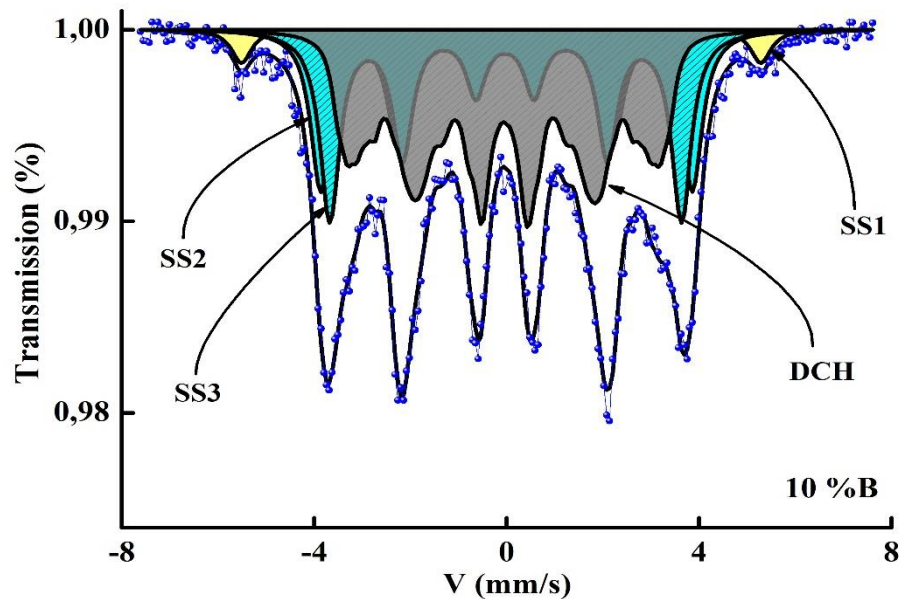


Figure IV.3 : Ajustement du spectre Mössbauer du mélange 10 %B.

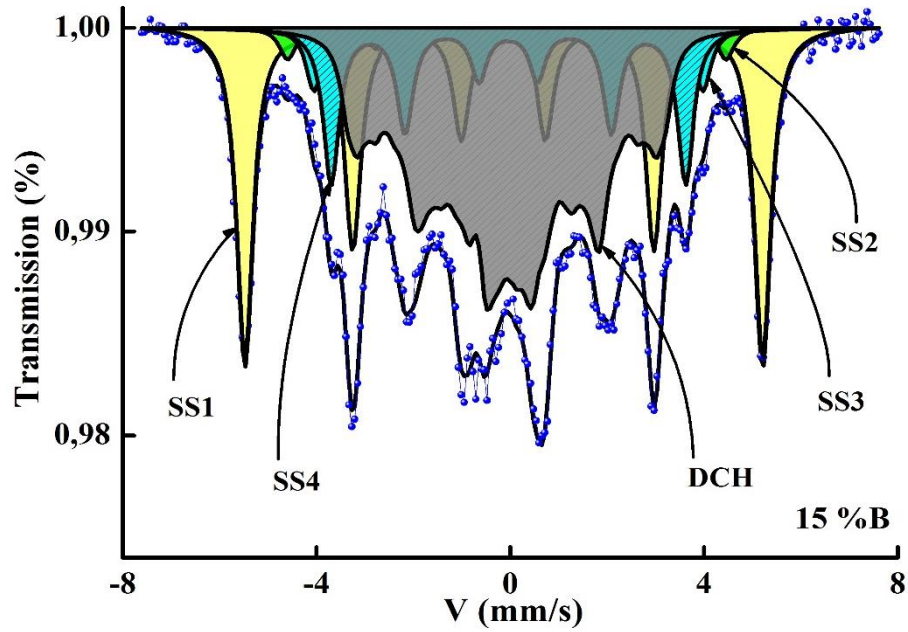


Figure IV.4 : Ajustement du spectre Mössbauer du mélange 15 %B.

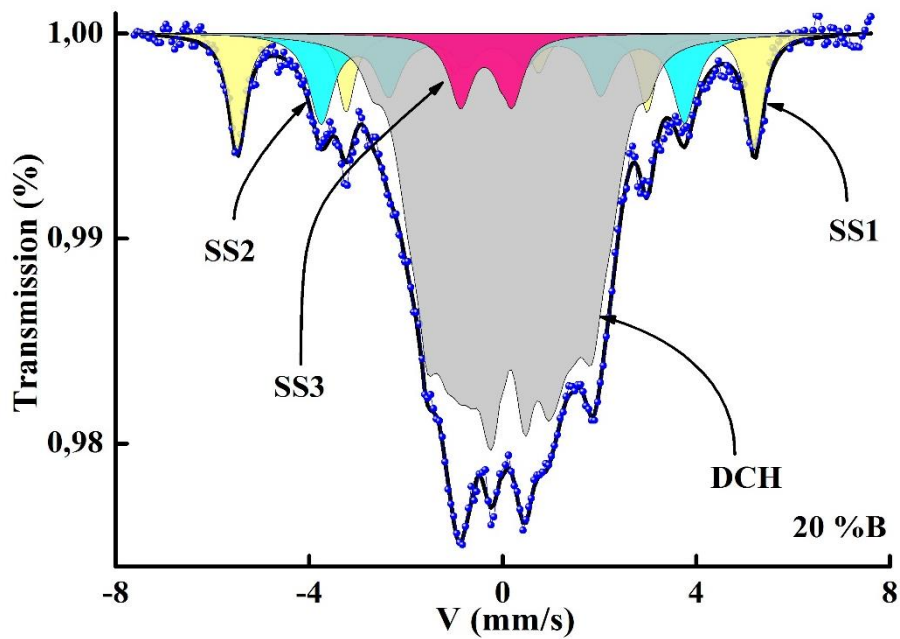


Figure IV.5 : Ajustement du spectre Mössbauer du mélange 20 %B.

Pour le mélange 20 %B, le matériau consiste en une matrice désordonnée type amorphe dans laquelle sont dispersés des nanograins de $\text{Fe}\alpha$ et de Fe_2B . Sachant que le Nb et le B possèdent une faible solubilité dans la matrice du Fe, ils sont, souvent, rejetés des cristallites vers la matrice amorphe et retardent, ainsi, la croissance des grains de la phase $\text{Fe}\alpha$. Cette croissance est altérée par l'enrichissement en Nb et B qui stabilise la phase

amorphe. La présence du doublet paramagnétique, de déplacement isomérique $DI \sim -0,203$ mm/s et de séparation quadripolaire $SQ \sim 0,996$ mm/s, peut être attribuée aux effets de la déformation plastique sévère et la réduction de la taille des cristallites, pendant le processus de broyage, qui peuvent conduire à une structure désordonnée et donc à un enrichissement de la matrice principale en B et Nb. Ainsi, les défauts structuraux introduits induisent une grande variété de nombres d'espacements et de distributions angulaires des proches voisins autour des atomes de Fe. En effet, la fragmentation progressive des particules nanométriques puis la décomposition de l'ordre magnétique peuvent être responsables de l'existence de la contribution paramagnétique. L'allure du spectre Mössbauer de l'alliage $Fe_{27,9}Nb_{2,2}B_{69,9}$ (% atomique) broyé pendant 50 h (Alleg, et al. 2010) confirme l'existence du doublet paramagnétique et la formation de la phase amorphe (*Figure IV. 6*).

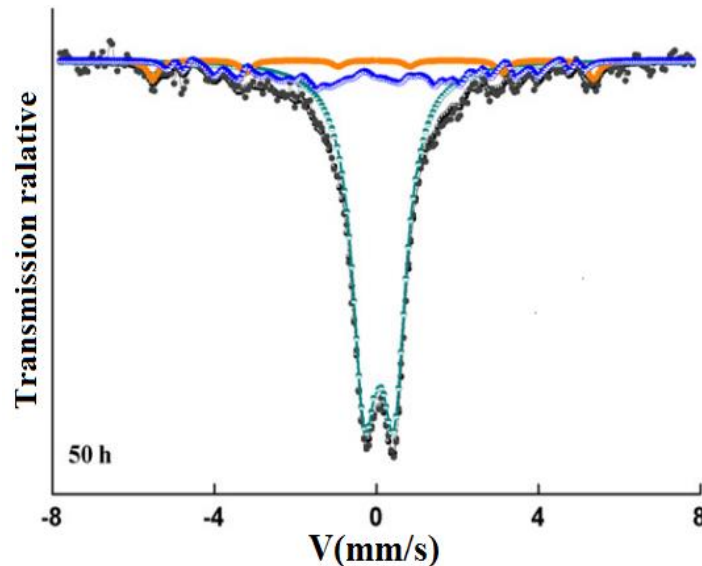


Figure IV.6 : Spectre Mössbauer du mélange $Fe_{27,9}Nb_{2,2}B_{69,9}$ (% atomique.) (Alleg, et al. 2010).

Les résultats de l'ajustement des spectres Mössbauer de toutes les compositions ont révélé la présence d'un sextuplet, de champ hyperfin $B \sim 33$ T, relatif au fer non mélangé avec le B et le Nb (*Tableau IV.1*). La variation du déplacement isomérique, DI, et de la séparation quadripolaire, SQ, peut être attribuée aux déformations plastiques sévères qui génèrent une distorsion du réseau cristallin du fer. Quant aux largeurs de raies, on constate que leurs valeurs sont nettement supérieures à celles du spectre standard du Fe où $\Gamma = 0,19$ mm/s. Cet élargissement significatif est typique des matériaux ferromagnétiques désordonnés et indique que l'environnement local de chaque atome de Fe n'est pas le même.

Tableau IV.1 : Paramètres hyperfins de la phase $Fe\alpha$.

Mélanges	Sous spectres	B (T) ± 0.01	DI (mm/s) ± 0.01	2ε (mm/s) ± 0.01	Γ (mm/s) ± 0.01	Aire relative (%) ± 1
5 %B	SS1	33,1	0,023	0,027	0,39	18,8
10 %B	SS1	33,4	0,039	-0,025	0,50	04,8
15 %B	SS1	33,0	0,005	0,004	0,40	31,0
20 %B	SS1	33,0	0,011	-0,016	0,42	12,4

Les paramètres hyperfins de la solution solide $Fe(Nb)$ sont rassemblés dans le **tableau IV.2**. Les valeurs des champs hyperfins et des déplacements isomériques traduisent la présence d'éléments non magnétiques (Nb et/ou B) au voisinage de l'atome du fer. Il est connu que la présence d'un atome de B sur la première sphère de coordination du fer réduit le champ hyperfin de 3 T et augmente le déplacement isomérique de 0,07 mm/s environ (Ino, et al. 1985), alors que l'atome de Nb diminue aussi bien le champ hyperfin de 3,5 et 2,3 T, s'il est premier ou second plus proche voisin respectivement, que le déplacement isomérique de -0,05 mm/s (Van der Woude et Sawatzky, 1974). Ces résultats montrent que cette composante ne peut, alors, être qu'une solution solide $Fe(Nb)$. On note que la solubilité maximale du Nb dans le $Fe\alpha$ est comprise entre 0,095 et 0,330 % atomique en Nb de 873 à 1123 K, respectivement (Abrahamson, et al. 1966).

Comme le fer est relativement plus électronégatif que le niobium, le transfert de charges s se fait du niobium vers le fer. La présence du niobium dans le plus proche voisinage du fer a pour effet de diminuer le déplacement isomérique de celui-ci. De plus, le transfert d'électrons d qui se fait des atomes de fer vers les atomes de niobium voisins conduit à la diminution de l'effet d'écran du noyau de fer et donc à une densité d'électrons s plus grande et un déplacement isomérique faible.

Les résultats de la diffraction de rayons X et de la spectrométrie Mössbauer, concernant la solution solide $Fe(Nb)$, ne sont pas analogues. En fait, la diffraction de rayons X montre la présence de $Fe(Nb)$ uniquement pour le mélange 5 %B. Par contre, la spectrométrie Mössbauer a révélé sa présence pour les mélanges 5 et 15 %B. Par conséquent, la solution solide $Fe(Nb)$ détectée par spectrométrie Mössbauer, ne peut être qu'un environnement de fer riche en niobium. Ce résultat montre que la spectrométrie Mössbauer est très sensible aux environnements immédiats du fer. En outre, la faible

proportion de Fe(Nb), qui est de l'ordre de 2,9% pour le mélange 15 %B explique les résultats de la diffraction de rayons X quant à la non-détection de cette solution.

Tableau IV.2 : Paramètres hyperfins de la solution solide Fe(Nb).

Mélanges	Sous spectres	B (T) ± 0.01	DI (mm/s) ± 0.01	2ε (mm/s) ± 0.01	Γ (mm/s) ± 0.01	Aire relative (%) ± 1
5 %B	SS2	30,2	0,012	0,073	0,52	11,9
	SS3	26,8	0,047	0,045	0,50	07,5
10 %B	---	---	---	---	---	---
15 %B	SS2	27,9	0,032	0,006	0,40	02,9
20 %B	---	---	---	---	---	---

Le spectre Mössbauer de la phase cristalline ordonnée Fe₂B pure consiste, généralement, en deux sextuplets possédant des interactions magnétiques et électriques combinées avec les mêmes valeurs pour le déplacement isomérique mais légèrement différentes pour le champ hyperfin (24 et 23,2 T) et la séparation quadripolaire d'après les travaux antérieurs (Weisman, et al. 1969 ; Murphy et Herskowitz, 1973, Nowik, et al. 2007). Les paramètres hyperfins de la phase Fe₂B, déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer, sont regroupés dans le **tableau IV.3**. Les valeurs des champs hyperfins sont comparables à celles de la littérature (Choo, et al. 1976, Yao, et al. 2001). Pour les mélanges 5 et 20 %B, il est montré la présence du site FeI (SS4 et SS2 respectivement) tandis que les mélanges 10 et 15 %B révèlent la formation simultanée des deux sites FeI (SS2 et SS3 respectivement) et FeII (SS3 et SS4 respectivement). Les données cristallographiques telles que, les distances Fe–Fe et Fe–B ainsi que le nombre des atomes de Fe au voisinage du Fe et le nombre des atomes de B au voisinage du Fe peuvent expliquer la présence de deux sites magnétiques de ce borure.

La phase Fe₂B de structure tétragonale possède un empilement formé de couches d'atomes de fer : ab ab... entre lesquelles sont interposées des couches de bore : a a a Chaque atome de bore possède 8 atomes de fer voisins et chaque atome de fer possède 4 atomes de bore voisins. Le nombre d'atomes de fer plus proches voisins est de 11. Le processus de broyage permet aux éléments, qui diffusent lentement, de se mélanger rapidement et ceci grâce aux déformations plastiques sévères induites et à l'augmentation de la température des particules de poudres. Ainsi, à cause du faible rayon atomique du B,

les réactions débutent à l'interface Fe/B, même avec un faible pourcentage de bore, et sont liées à la ségrégation des atomes de bore dans les défauts structuraux tels que les joints de grains. L'atome de bore s'insère aisément en site octaédrique en dilatant la structure cubique centrée et en restructurant le réseau cristallin du fer en un réseau de structure tétragonale Fe₂B, ce qui conduit à la formation du borure Fe₂B. En effet, Rico et al. ont observé la formation du borure Fe₂B de champ hyperfin 22 T après 12 et 24 h de broyage du composé Fe₆₀Al_{40-x}B_x (0 ≤ x ≤ 20) dont la fraction relative accroit avec l'augmentation de la concentration en bore (Rico, et al. 2005). Il a été rapporté que le champ hyperfin de la phase Fe₂B était de l'ordre de 23,2 T lors de l'étude des alliages (Fe_{0,99}Mo_{0,01})₇₈Si₉B₁₃ (Yao, et al. 2001).

Tableau IV.3 : Paramètres hyperfins du borure Fe₂B.

Mélanges	Sous spectres	B (T) ± 0.01	DI (mm/s) ± 0.01	2ε (mm/s) ± 0.01	Γ (mm/s) ± 0.01	Aire relative (%) ± 1
5 %B	SS4	23,3	0,100	0,021	0,50	18,1
10 %B	SS2	23,8	0,126	0,026	0,50	23,1
	SS3	22,5	0,113	0,013	0,32	27,5
15 %B	SS3	24,8	0,089	0,005	0,40	05,6
	SS4	22,6	0,100	-0,037	0,40	13,8
20 %B	SS2	23,2	0,062	0,163	0,60	13,3

Lors de l'étude des alliages Fe₆₅Nb₁₀B₂₅ et Fe₇₀Nb₁₀B₂₀ entièrement cristallins, les auteurs ont montré la présence de la phase Feα et du borure Fe₂B en plus d'un singulet relatif à la phase paramagnétique FeNbB (Torrens, et al. 2008). Les proportions relatives de la phase Feα ont augmenté pour les deux composés atteignant 5,6% pour Fe₆₅Nb₁₀B₂₅ et 22,8% pour Fe₇₀Nb₁₀B₂₀.

La **Figure IV.7** présente l'évolution des proportions relatives des phases Feα, Fe₂B et amorphe en fonction de la teneur en bore. Pour les mélanges 5 et 10 %B, les proportions relatives des deux phases Feα et Fe₂B se comportent de manière antagoniste. La proportion de la phase Feα diminue jusqu'à 4,8% pour le mélange à 10 %B, augmente rapidement jusqu'à 31% pour le mélange 15 %B puis décroît à nouveau pour atteindre 12,4% pour le mélange riche en bore. Simultanément, la fraction du borure Fe₂B augmente rapidement pour le mélange 10 %B atteignant 50,6% puis montre une diminution jusqu'à 13,3% pour le mélange 20 %B. Cette diminution peut être assignée à l'amorphisation de la phase Fe₂B.

Ce résultat est analogue à celui trouvé en DRX où il a été expliqué que le processus de ségrégation des atomes de bore est instable dans la matrice du fer. Par ailleurs, la proportion de la phase désordonnée amorphe augmente pour atteindre 69,3% pour le mélange 20 %B. La ressemblance typique des *figures IV.7* et *III.12* confirme la concordance entre les résultats de la DRX et de la spectrométrie Mössbauer.

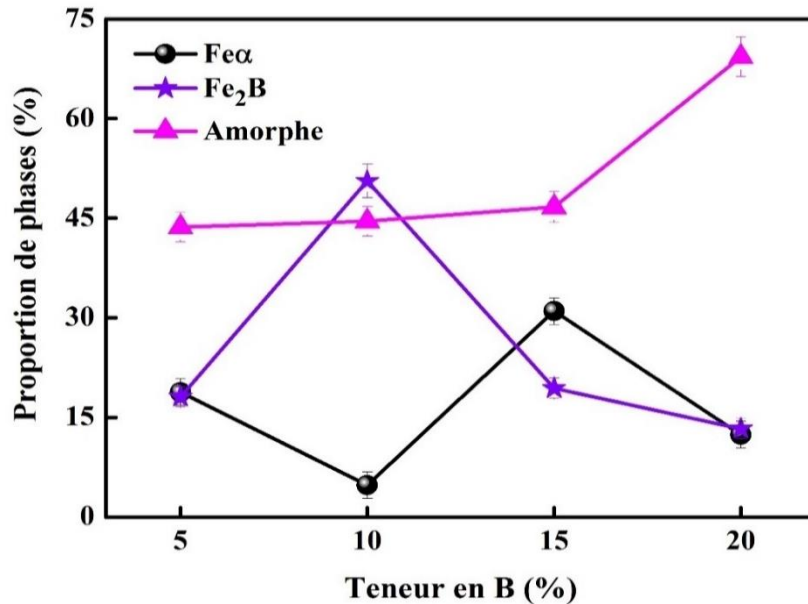


Figure IV.7 : Evolution de la proportion relative des phases $Fe\alpha$, Fe_2B et amorphe en fonction du bore.

III.1.2 Distributions des champs hyperfins

Les alliages ferromagnétiques amorphes montrent des spectres à six raies avec des raies très larges. De tels spectres caractérisent la présence d'un grand nombre de positions non-équivalentes de noyaux résonants dans le système et leur analyse est généralement effectuée par une distribution des inductions hyperfines, $P(B)$ (Gonser 1975). Dans les systèmes amorphes, $P(B)$ reflète non seulement les fluctuations du nombre de plus proches voisins, mais aussi la fluctuation des distances des atomes de fer (et/ou autres) qui aboutissent à un élargissement supplémentaire comparable des distributions (dans la distribution surtout pour la phase amorphe). En d'autres termes, la distribution de champ hyperfin est liée aux atomes de fer de la région fortement désordonnée ou amorphe qui sont engagés dans un réseau très défectueux et aux différents types d'environnements locaux du fer. Le désordre structural se forme suite à l'existence d'une large variation de moment magnétique d'un site de fer à un autre qui est du à la substitution des atomes de Fe par ceux du B et/ou du Nb, d'où une distribution des paramètres hyperfins. Ainsi, on

observe une apparition et une disparition des raies qui sont dues à la formation de phases intermédiaires. Généralement, dans le cas des alliages type nanoperm, tous les spectres Mössbauer sont constitués de larges raies chevauchantes qui correspondent à une matrice désordonnée amorphe et de raies étroites pointues confirmant la présence de cristaux de Fe (Hasiak, et al. 2010).

Les distributions des champs hyperfins, déduites de l'ajustement des spectres Mössbauer, renseignent sur l'état d'avancement du mélange des poudres à l'échelle atomique à travers l'évolution des environnements locaux de l'atome de fer et l'ordre atomique à cours distance. Les courbes des distributions du champ hyperfin $P(B)$ des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ relatives aux différents teneurs en bore sont représentées sur la **figure IV.8**. Pour tous les mélanges, la composante centrée sur le champ hyperfin $B \approx 33$ T est caractéristique du fer qui n'a pas réagi avec les atomes des éléments B et Nb. L'émergence d'un environnement riche en bore, centré sur les champs hyperfins de l'ordre de 23,5 T, est assignée à la formation du borure tétragonale Fe_2B . Ceci montre que le mélange débute entre le fer et le bore résultant en une réaction à l'interface Fe/B. La partie bas champs de la courbe $P(B)$ ($B < 20$ T) peut être associée à la phase fortement désordonnée riche en éléments non magnétiques (Nb et B). Pour le mélange 20 %B, la contribution à faible champ, $B \sim 10,5$ T, avec un déplacement isomérique, $DI = 0,281$ mm/s, et une proportion relative de l'ordre de 15,8%, peut être liée aux atomes de fer situés dans des environnements riches en bore. D'après ces paramètres hyperfins, cet environnement ne peut être que le borure FeB qui a été également observée en DRX. En effet, il a été montré que le mélange de poudres se fait via l'interdiffusion du Fe et du B qui possèdent des coefficients de diffusions similaires (Balogh, et al. 1995). La distribution du champ hyperfin de l'alliage $Fe_{50}B_{50}$ a révélé une distribution variant entre 0 et 30 T avec un maximum à $B = 16,8$ T qui correspond au borure FeB (Stoesser, et al. 2014). Cette valeur est environ 30% plus élevée que celle rapportée par Cooper et al (Cooper, et al. 1964). Van der Woude et al. et Chien et al. ont montré la formation de la phase FeB avec un champ hyperfin $B_{max} = 11,8$ T (Van der Woude et Vincze 1980 ; Chien et Unruh 1982).

Les distributions de champs hyperfins des mélanges de poudres $Fe_{94-x}Nb_6B_x$ ($x = 9, 14$ et 20) broyés pendant 80 h, ont montré la présence d'une large gamme de champs variant de 0 à 36 T (Sünol, et al. 2004). La distribution a été divisée en trois zones : (i) les champs hyperfins entre 31 et 36 T ont été assignés au fer pur ; (ii) les champs hyperfins entre 24 et 31 T ont été liés à un environnement de fer où les atomes de fer sont substitués

par les atomes de Nb et/ou les atomes de B ; (iii) la zone entre 5 et 24 T a été associée à des environnements de fer entre autre à des borures (FeB , Fe_2B et Fe_3B).

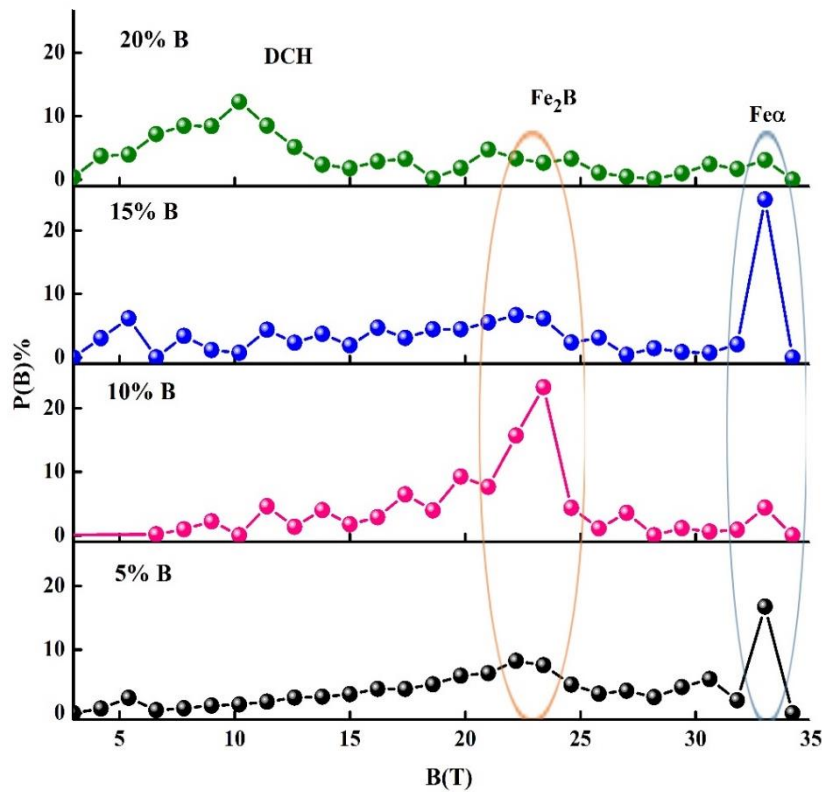


Figure IV.8 : Distributions des champs hyperfins, $P(B)$, des mélanges $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$.

III.1.3 Paramètres hyperfins moyens $\langle B \rangle$, $\langle DI \rangle$

Le changement des paramètres hyperfins moyens avec la teneur en bore est caractéristique de la progression des mélanges $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ à l'échelle atomique. Les comportements antagonistes du champ hyperfin moyen et du déplacement isomérique moyen peuvent être corrélés aux changements des densités de spin et de charge dans le cas du champ hyperfin et du déplacement isomérique respectivement, et traduisent, ainsi, la complexité du processus d'amorphisation à l'état solide (Figure IV.9). Le champ $\langle B \rangle$ diminue lentement pour atteindre une valeur de l'ordre de 20,12 T, augmente légèrement à 21,39 T puis diminue à nouveau jusqu'à 13 T. Simultanément, le déplacement isomérique moyen augmente légèrement jusqu'à 0,097 mm/s pour le mélange 10 %B, diminue puis augmente encore une fois pour atteindre 0,219 mm/s pour le mélange 20 %B (Figure IV.9). Pour les faibles teneurs en bore, la diminution de $\langle B \rangle$ et l'augmentation de $\langle DI \rangle$ sont principalement attribuées à la dissolution progressive des atomes de niobium et de bore dans la matrice du fer qui conduisent à la réduction du moment magnétique du Fe et

donc, à la diminution du champ magnétique hyperfin. L'anomalie observée pour le mélange 10 %B, qui consiste en une légère augmentation du champ hyperfin de 1,27 T et une diminution du déplacement isomérique qui passe de 0,097 à 0,061 mm/s, peut être expliquée par le fait que les atomes de bore ségrégent dans les joints de grains favorisant la formation des borures, comme ça été mentionné en DRX. Pour le mélange riche en bore (20%), la diminution rapide de $\langle B \rangle$ est liée à la diffusion des éléments non magnétiques (Nb et B) dans le réseau du Fe et à la progression de la phase désordonnée type amorphe. L'augmentation importante de $\langle DI \rangle$, qui passe de 0,061 à 0,219 mm/s, peut être associée à la réduction de la densité de charge dans les sites des atomes de fer qui peut être expliquée par l'augmentation de la densité de charges des électrons s aux noyaux de fer suite au transfert de charge des atomes de B vers la bande d vacante du fer. En effet, la présence d'un atome de Nb dans la première ou la deuxième sphère de coordination diminue le déplacement isomérique de -0,03 mm/s et -0,02 mm/s, respectivement (Błachowski et al, 2005), alors que la présence de l'atome de B au voisinage de l'atome de fer, augmente le déplacement isomérique de 0,01 mm/s (Ino, et al. 1985). Par conséquent, on peut conclure que l'effet du Nb est masqué par celui du B et la phase désordonnée type amorphe formée pour ce mélange est probablement très riche en bore.

IV.2 Propriétés magnétiques

Les nouveaux comportements magnétiques des matériaux nanocristallins par rapport aux matériaux conventionnels sont la conséquence de la réduction de la taille des grains et des interactions magnétiques entre grains ou couches. Les bandes d'énergie du solide sont remplacées dans les agrégats par des niveaux d'énergies discrets dont l'écart moyen augmente lorsque la taille devient très petite. Les propriétés magnétiques, qui sont sensibles à la structure électronique, sont drastiquement altérées. Pour les échelles microniques et sous-microniques, le changement essentiel concerne la structure des domaines et les parois des domaines. La minimisation requise de l'énergie magnétostatique est à l'origine de la présence de domaines magnétiques. L'épaisseur des parois des domaines dépend de plusieurs paramètres, principalement l'anisotropie magnétocristalline. Les moments magnétiques, à l'échelle atomique, sont alignés dans le même sens au sein d'un même domaine. Par contre, leur orientation varie d'un domaine à l'autre. Des domaines adjacents aimantés dans des directions différentes sont séparés par une paroi de domaine dont l'épaisseur est égale à trois fois environ la longueur d'échange entre moments.

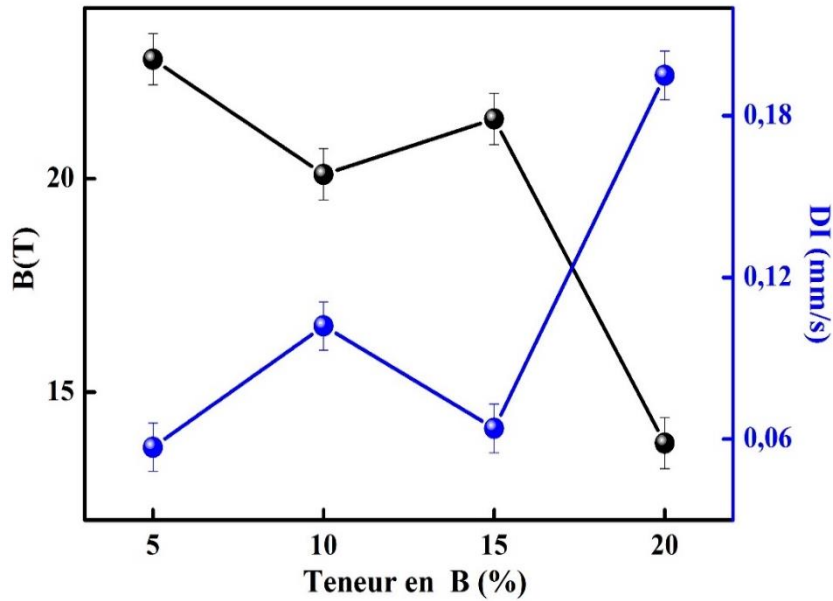


Figure IV.9 : Evolution du champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, et du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ en fonction de la teneur en bore.

IV.2.1 Cycles d'hystérésis

On appelle hystérésis les phénomènes ou les mécanismes irréversibles qui ont lieu lors de l'évolution de l'état du matériau. Le cycle d'hystérésis magnétique représente la variation de l'induction magnétique (ou de l'aimantation) d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Son aire représente l'énergie dépensée, par unité de volume du matériau, pour réorienter les moments magnétiques des domaines et déplacer les parois de Bloch, au cours d'un cycle complet de variation de champ magnétique extérieur. Le cycle d'hystérésis permet de donner des caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon. En général, on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour déterminer certaines grandeurs physiques telles que le champ coercitif (H_c), l'aimantation à saturation (M_s) et l'aimantation rémanente (M_r)

La variation des cycles d'hystérésis des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ en fonction de la teneur en bore est représentée sur la **figure IV.10**. On constate que tous les cycles sont de forme sigmoïdale, fermés, étroits et saturent rapidement avec le champ appliqué. Il est bien connu que de telles courbes sont habituellement obtenues dans les composés nanostructurés qui possèdent de petits domaines magnétiques (Alleg, et al. 2016 ; Zhu, et al. 2017 ; Pang, et al. 2019). La présence de distorsions structurales à l'intérieur des grains ainsi que la forte densité de précipités, qui entravent le mouvement des parois, sont à l'origine de ces formes. Dans les matériaux magnétiques doux, les petites pertes

d'hystérésis sont généralement les propriétés souhaitées, représentant l'énergie consommée en cyclant un matériau entre +H et -H (Chiraik, et al.2005 ; Wu, et al 2014 ; Alleg, et al. 2015 ; Parsons, et al. 2019). A partir de ces courbes d'hystérésis, nous avons déduit les valeurs du champ coercitif, H_c , de l'aimantation à saturation, M_s , et de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s , correspondantes aux différents pourcentages de bore.

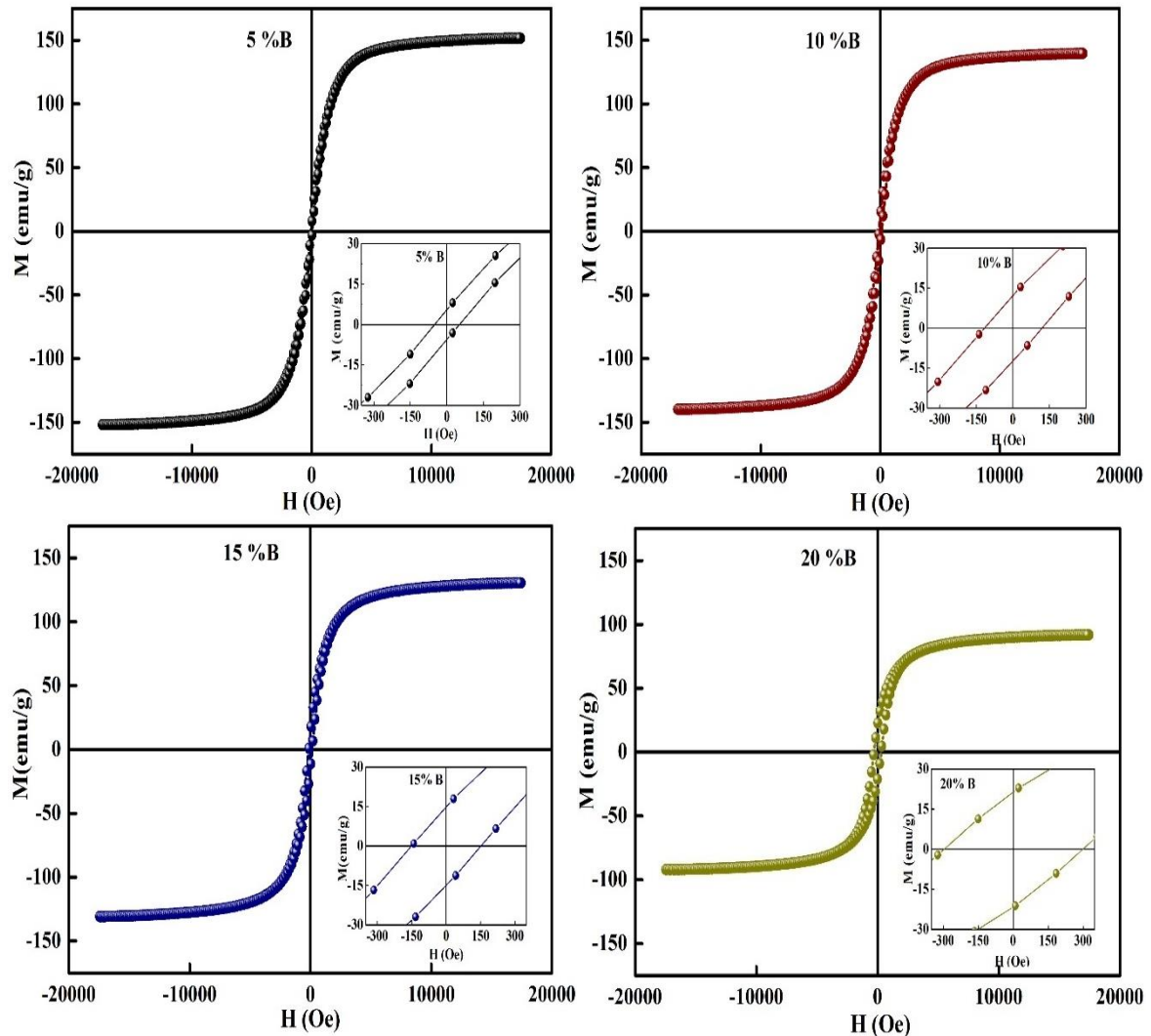


Figure IV.10 : Cycles d'hystérésis des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ à 300K.

IV.2.1.1 Champ coercitif

Le champ coercitif est le champ pour lequel l'aimantation se retourne irréversiblement quelle que soit la direction du champ extérieur appliqué. Il est, généralement, défini comme étant le champ nécessaire pour lequel l'aimantation du système est nulle (fixe le moment magnétique à zéro). H_c représente aussi le champ minimal qu'il faut appliquer pour changer le sens de l'aimantation. En 1948, Stoner et

Wohlfarth ont montré que le renversement de l'aimantation se fait par rotation uniforme des moments magnétiques (rotation cohérente) (Stoner et Wohlfarth, 1948). La **figure IV.11** montre la variation du champ coercitif, H_c , en fonction de la teneur en bore. L'augmentation de H_c jusqu'à une valeur importante de 298 Oe peut être expliquée par la présence des inclusions non magnétiques et la dominance de l'effet de l'augmentation considérable de la densité des défauts structuraux tels que les dislocations et les lacunes qui bloquent le mouvement des parois des domaines magnétiques durant le retournement de l'aimantation. L'augmentation de H_c est, également, tributaire de la diminution du couplage entre les grains ferromagnétiques à travers la phase amorphe. Cette diminution peut être associée à la substitution (ou insertion) des atomes magnétiques de Fe par ceux des éléments non magnétiques Nb ou B. Par ailleurs, la grande distribution des particules de poudre observée dans les micrographies MEB et les interactions magnétiques entre les particules individuelles peuvent être une cause supplémentaire de l'augmentation de H_c . L'anisotropie étant étroitement liée à la forme de l'objet, le moment total tend, alors, à être aligné suivant des directions énergétiquement plus favorables.

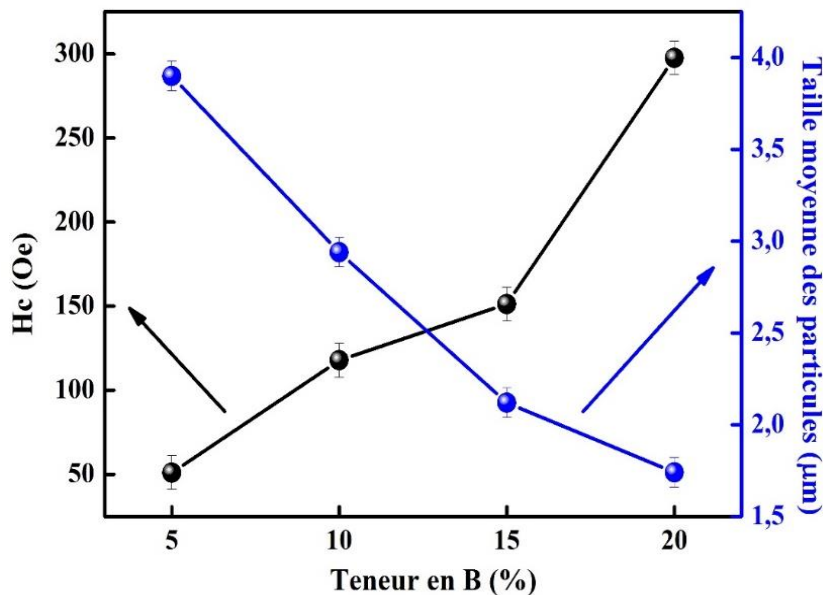


Figure IV.11 : Variation du champ coercitif et de la taille moyenne des particules de poudre en fonction de la teneur en B.

Une autre origine de l'augmentation de H_c est la présence des borures, particulièrement Fe_2B , qui possèdent un caractère magnétique dur et jouent le rôle de centres de piégeage des parois du domaine magnétique. Ces borures ont été souvent la cause de la détérioration des propriétés magnétiques. Ainsi, le matériau tend à se durcir car son anisotropie magnétique est plus élevée que celle de la phase cubique centrée. La

réduction de la taille des grains favorise la formation de monodomains magnétiques qui sont plus difficiles à orienter à cause de la présence de la phase Fe_2B . Un comportement analogue a été observé par Rico et al. où l'augmentation de H_c a été attribuée à l'augmentation de la fraction volumique de la phase Fe_2B en fonction de la teneur en bore (Rico, et al. 2005). L'accroissement de H_c dans les alliages FeNbB a été lié aux forts échanges des interactions de couplage entre les nanocristaux et la phase amorphe résiduelle obtenue (Zhu, et al. 2017). D'autres études ont attribué l'augmentation de H_c à la présence des joints de grains et des phases désordonnées amorphes (Yu, et al. 2000).

IV.2.1.2 Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation est une propriété intrinsèque d'un matériau ferromagnétique. Elle est définie comme étant le moment magnétique par unité de volume. Les matériaux ferromagnétiques à l'équilibre sont caractérisés par une aimantation globale nulle. Pour diminuer son énergie, le corps ferromagnétique se subdivise en domaines magnétiques d'aimantations individuelles non nulles, mais avec des orientations différentes et dont la somme statistique est nulle. Si on applique un champ magnétique H extérieur, une aimantation spontanée apparaît. Au fur et à mesure que l'intensité du champ magnétique appliqué augmente, l'aimantation du matériau augmente également, jusqu'à une valeur maximale appelée aimantation à saturation M_s . La *figure IV.12* présente la variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction de la teneur en bore. M_s diminue de manière continue jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 92 uem/g pour le mélange riche en bore (20%). La diminution de M_s peut être relative à la réduction du moment magnétique induit par la modification de la configuration électronique des plus proches voisins des atomes magnétiques de Fe. En effet, la coordination atomique ou l'environnement électronique sont étroitement liés au moment magnétique qui diminue à cause de la présence des éléments non magnétiques, Nb et B. D'autre part, l'augmentation de la fraction de la phase désordonnée type amorphe en fonction de la teneur en bore peut être à l'origine de la réduction de M_s (*Figure IV.12*). En effet, le grand désordre structural et l'augmentation de la densité des joints de grains entraînent la diminution du moment magnétique des atomes de fer. Lors de l'étude du composé $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$, il a été observé que M_s diminue au fur et à mesure que la formation de la phase amorphe est accélérée (Ipus, et al. 2014). Les auteurs ont obtenu une valeur de l'ordre de 145 uem/g pour un temps de broyage supérieur à 10 h. Par contre, Blázquez et al. ont montré que M_s est presque indépendante du temps de broyage dans le composé $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_5\text{B}_{20}$ (Blázquez, et al.

2007). Suite à l'amorphisation totale du composé $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$, une valeur faible de M_s et proche de zéro a été obtenue après 220 h de broyage (Caamaño, et al. 2001). Des études réalisées sur les nanoperm et les finemet ont révélé que ces derniers perdent leur aimantation avec la formation des borures tels que Fe_2B (Varga et al. 1994, Chakravarty, 1980).

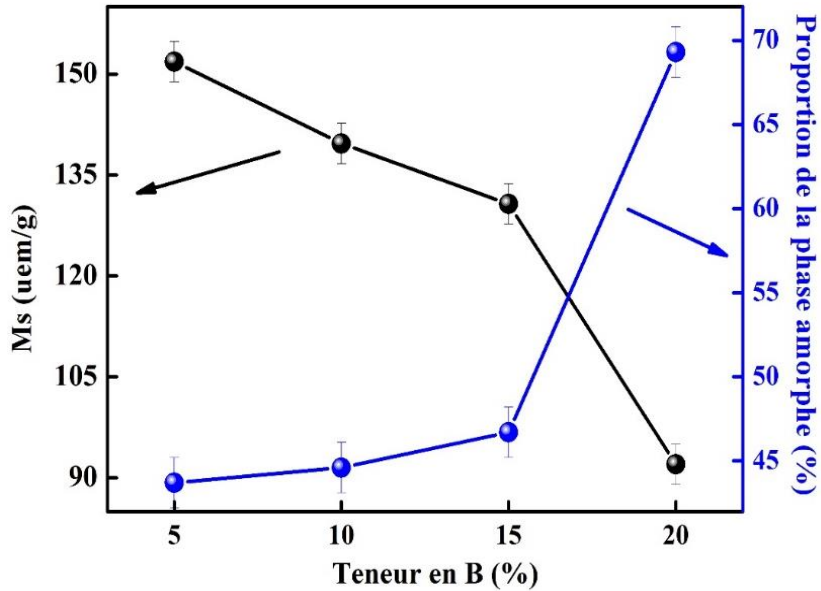


Figure IV.12 : Variation de l'aimantation à saturation, M_s , et de la proportion de la phase amorphe en fonction de la teneur en B.

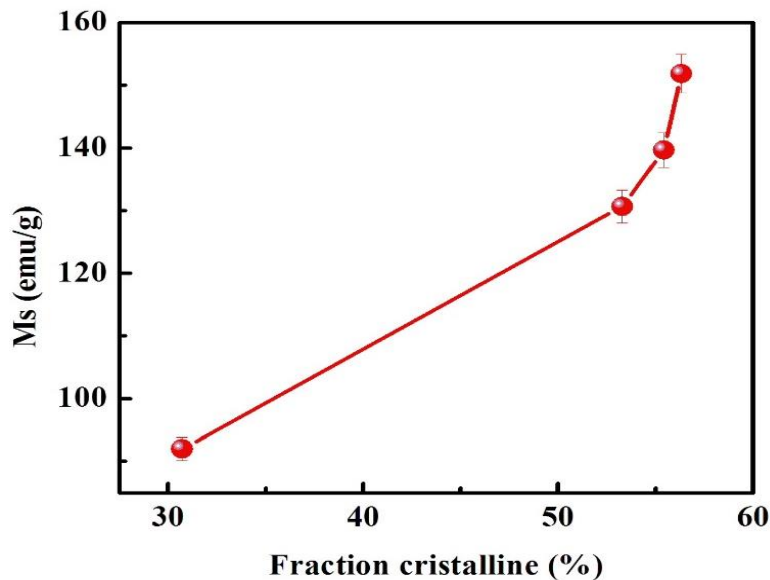


Figure IV.13 : Variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction de la fraction cristalline.

La *figure IV.13* montre l'augmentation de l'aimantation à saturation avec la fraction cristalline magnétique. On peut supposer que le système étudié $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ est principalement composé de $\text{Fe}\alpha$ et de Fe_2B qui constituent la partie nanocristalline et d'une phase désordonnée type amorphe enrichie en éléments non magnétiques Nb et B.

IV.2.1.3 Aimantation rémanente réduite

Le calcul de l'énergie magnétique peut être effectué grâce au paramètre M_r/M_s qui représente l'aimantation rémanente réduite. Il permet de déduire le type de domaine à savoir : le monodomaine (single domain, SD), le multidomaine (multidomain, MD) ou le pseudo-monodomaine (pseudo-singledomain, PSD). La *figure IV.14* montre l'évolution de l'aimantation rémanente réduite en fonction de la teneur en bore. On constate que M_r/M_s augmente légèrement jusqu'à 15 %B puis atteint une valeur de l'ordre de 0,23 pour le mélange 20 %B. Cette augmentation peut être attribuée à la formation des borures qui servent de pièges pour les parois des domaines magnétiques. Selon les modèles basés sur le déplacement des parois des domaines mobiles et les résultats expérimentaux, les valeurs typiques de 0,1 à 0,5 correspondent aux pseudo-monodomaines (PSD) et celles inférieures à 0,1 aux multidomaines (MD) (Fallot 1935). Par conséquent, les deux compositions 5 et 10 %B appartiennent aux monodomaines alors que celles à 15% et 20 %B font partie des pseudo-monodomaines.

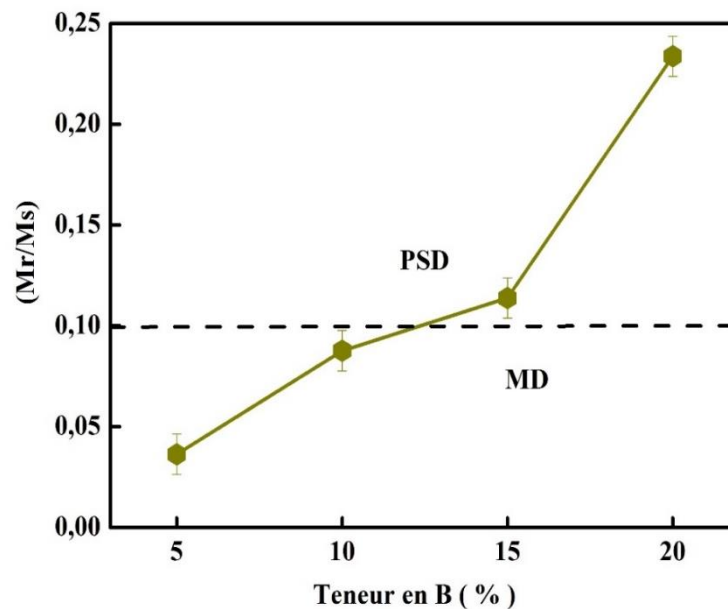


Figure IV.14 : Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s , en fonction de la teneur en B.

IV.2.2 Cycles d'hystérésis à différentes températures

Les phénomènes d'hystérésis sont dus, pour les champs faibles, aux déplacements irréversibles des parois de Bloch dont l'énergie varie avec la position. Pour des champs suffisamment importants, l'hystérésis provient de forces d'anisotropie qui maintiennent, dans une direction donnée, le sens de l'aimantation spontanée après sa rotation. Les cycles d'hystérésis des mélanges de poudres $Fe_{92-x}Nb_8B_x$, pris à différentes températures, sont montrés sur la *figure IV.15*. Tous les cycles sont fermés, étroits, saturés et possèdent une forme sigmoïdale. Ils présentent de faibles pertes d'hystérésis qui sont caractéristiques des matériaux doux. Pour les champs faibles, l'augmentation de l'aimantation avec le champ appliqué peut être relative à l'élimination des parois de Bloch qui entraînent une croissance des domaines magnétiques. Pour les champs forts, on constate que l'aimantation atteint une saturation totale en raison de l'alignement des dipôles magnétiques.

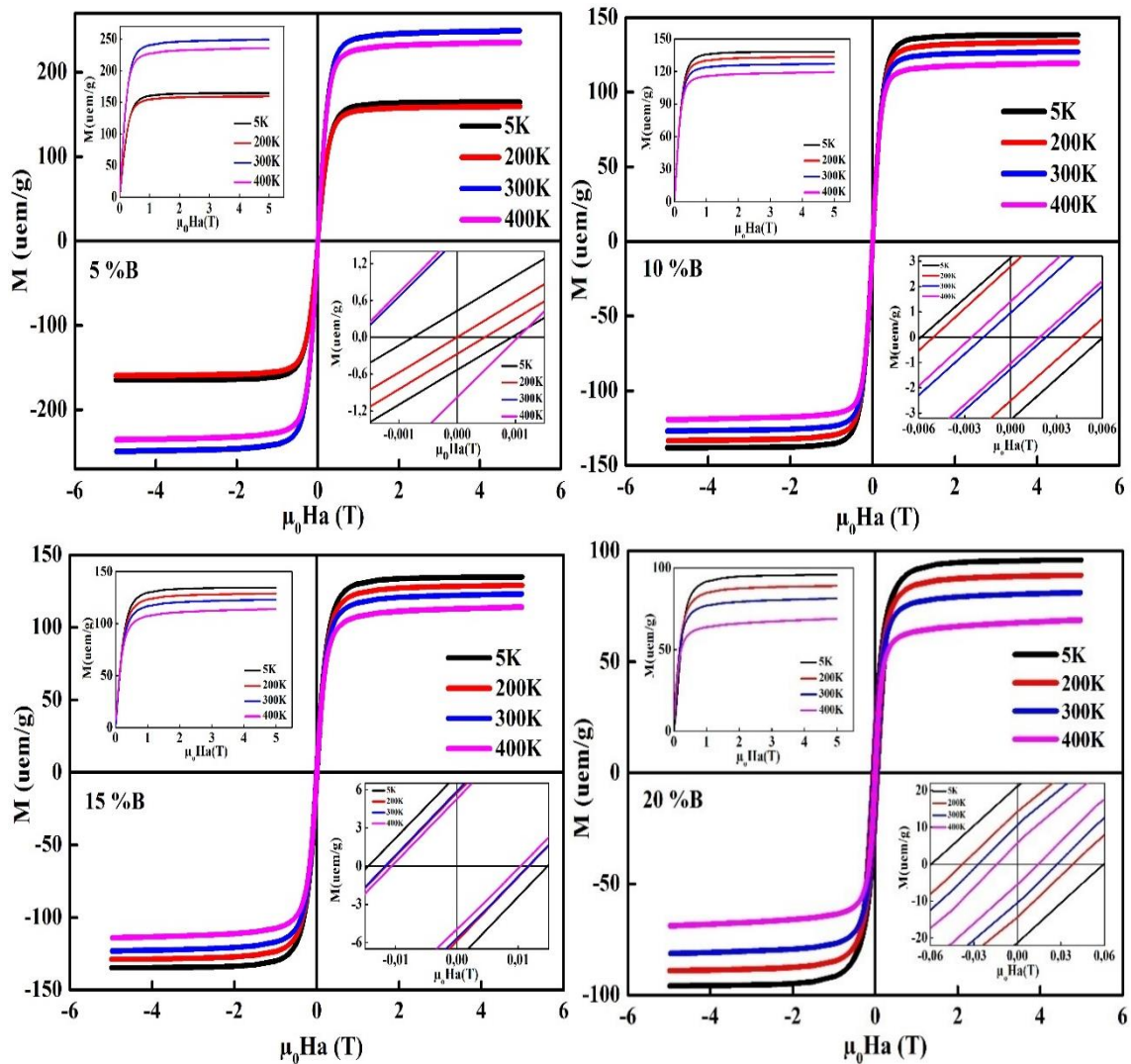


Figure IV.15 : Cycles d'hystérésis des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ à différentes températures.

IV.2.2.1 Champ coercitif

La *figure IV.16* montre la variation du champ coercitif, en fonction de la teneur en bore, pour différentes températures. Le champ coercitif augmente au fur et à mesure que la concentration en bore augmente. Le durcissement magnétique à faibles températures est mis en évidence par l'augmentation importante de H_c , pour le mélange 20 %B, de 0,014 à 0,06 T lorsque la température diminue de 400 à 5 K, respectivement. La présence de petits précipités dans la phase magnétique dure peut être à l'origine de l'augmentation de H_c . Sachant que le bore est un matériau fragile et dur, les inclusions de bore ne vont pas, alors, se mélanger à la matrice, même après amorphisation du matériau. En outre, la très faible miscibilité de Fe, Nb et B conduit à la présence d'inclusions non encore mélangées au sein de la phase amorphe. Ces inclusions empêchent le mouvement des parois du domaine menant à l'augmentation de la coercivité. Une telle hypothèse peut être confirmée par l'augmentation de la proportion relative de la phase désordonnée type amorphe en fonction de la teneur en B qui présente le même comportement que H_c (*figure IV.16*). La réduction de la magnétostriction et l'inhomogénéité magnétique avec l'addition du B peuvent être responsables des propriétés magnétiques douces des alliages $Fe_{92-x}Nb_8B_x$. L'étude du composé $Fe_{67}Nb_5B_{28}$ a rapporté que les propriétés magnétiques douces étaient renforcées par la précipitation de la phase $Fe\alpha$ qui est due à la forte interaction entre les grains de $Fe\alpha$ et la matrice amorphe (Zhu, et al. 2017).

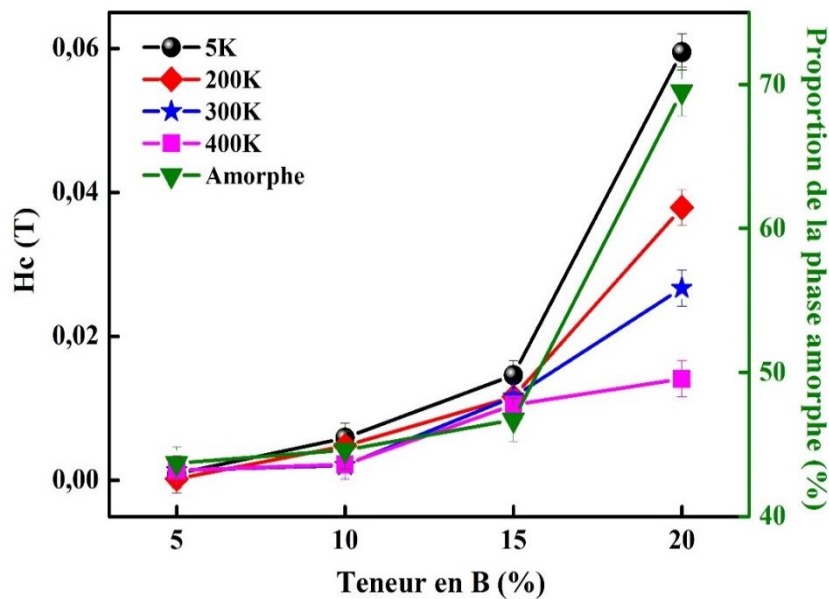


Figure IV.16 : Variation du champ coercitif, H_c , à différentes températures et de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction de la teneur en B.

IV.2.2.2 Aimantation à saturation

La variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction de la teneur en bore, pour différentes températures est présentée sur la *figure IV.17*. Pour toutes les températures, M_s diminue progressivement avec l'addition du B et atteint une valeur de l'ordre 69 uem/g pour le mélange 20 %B et pour la température la plus élevée 400 K. La diminution de M_s est probablement liée à la formation de la phase magnétique dure, Fe_2B , ainsi qu'au désordre structural qui est introduit pendant le processus de broyage. Le moment magnétique diminue à cause du changement de la configuration des plus proches voisins des atomes de Fe via la substitution des atomes de Fe par ceux du Nb et/ou du B. En effet, le moment magnétique atomique est supposé dépendre du nombre des atomes magnétiques et métalloïdes dans la première sphère de coordination. La diminution de M_s peut, alors, être corrélée à la diminution de la coordination des plus proches voisins des atomes magnétiques due au pourcentage atomique élevé en métalloïdes (Nb + B). La compétition entre les structures magnétiques et non magnétiques peut également être à l'origine de la diminution de M_s . Kong et al. ont obtenu une augmentation de 20% de M_s après la précipitation de la phase nanocristalline Fe_α dans la matrice amorphe (Kong, et al. 2011)

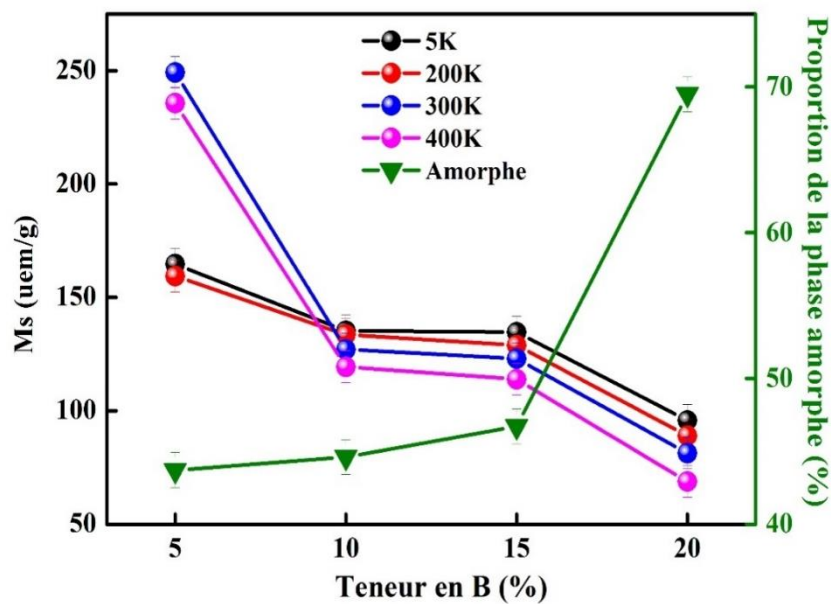


Figure IV.17 : Variation de l'aimantation à saturation, M_s , à différentes températures et de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction du B.

IV.2.2.3. Aimantation rémanente réduite

La *figure IV.18* montre la variation de l'aimantation rémanente, M_r/M_s , en fonction de la teneur de bore, pour différentes températures. Le rapport M_r/M_s augmente

en fonction de la concentration du B pour toutes les températures. Cependant, pour le mélange 20 %B, on constate que M_r/M_s augmente lorsque la température diminue atteignant une plus grande valeur pour 5K. Les mélanges 5, 10 et 15 %B sont des multi-domaines ($M_r/M_s < 0,1$) pour toutes les températures. Toutefois, le mélange 20 %B est multi-domaine pour 400 K et pseudo-monodomaine ($0,1 < M_r/M_s < 0,5$) pour 5, 200 et 300 K.

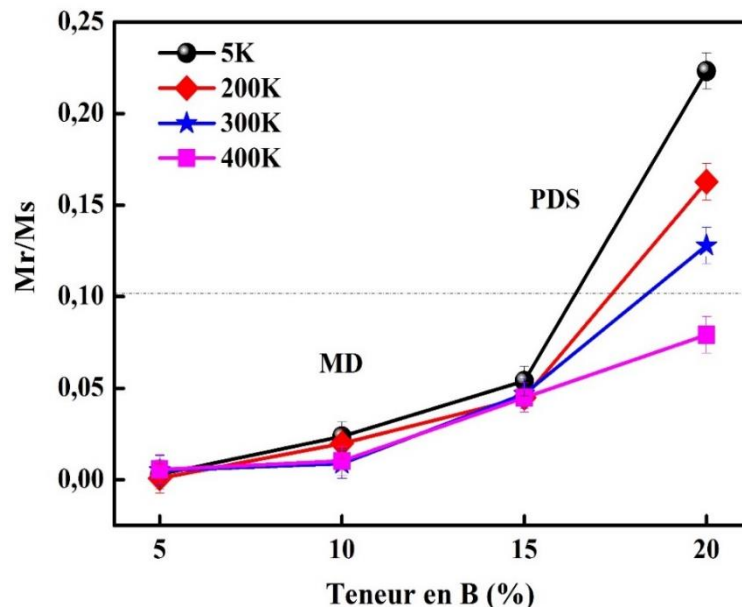


Figure IV.18 : Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s , à différentes températures en fonction du bore.

IV.2.3 Analyse thermomagnétique

La **Figure IV.19** présente les mesures de l'aimantation en fonction de la température, $M(T)$, dans l'intervalle de température 200–750 K, sous un champ magnétique appliqué de 0,05 T. Les courbes exhibent des comportements différents selon la teneur en bore. En effet, l'aimantation diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à 560 K puis augmente vers 670 K pour le mélange 5 %B. Cette augmentation peut être attribuée à la cristallisation de la phase désordonnée type amorphe. Au-delà de 740 K, la diminution de l'aimantation peut être associée à la présence de la transition ferromagnétique-paramagnétique de la solution solide Fe(Nb). L'effet de la concentration du bore sur la composition de la phase amorphe et par conséquent, sur la température de transition magnétique est mis en évidence par la dérivée de l'aimantation par rapport à la température, dM/dT (**Figure IV.20**). La température de Curie, T_c , augmente avec l'augmentation de la teneur en bore jusqu'à 15 %B, puis diminue pour 20 %B (**Figure**

IV.21). T_c dépend de l'interaction d'échange entre les moments magnétiques qui, à son tour, dépend de la distance entre les atomes magnétiques. Ainsi, T_c dépend de la composition et de la structure atomique.

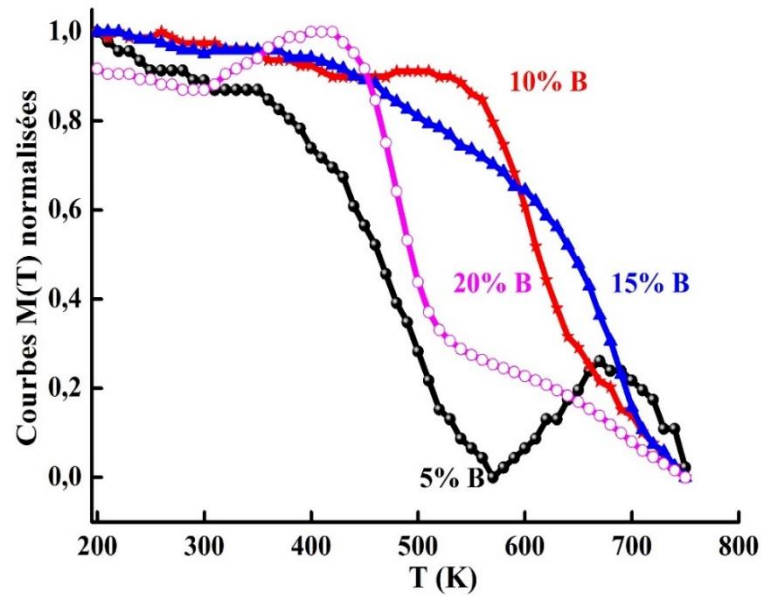


Figure IV.19 : Dépendance en température de l'aimantation pour les différents mélanges.

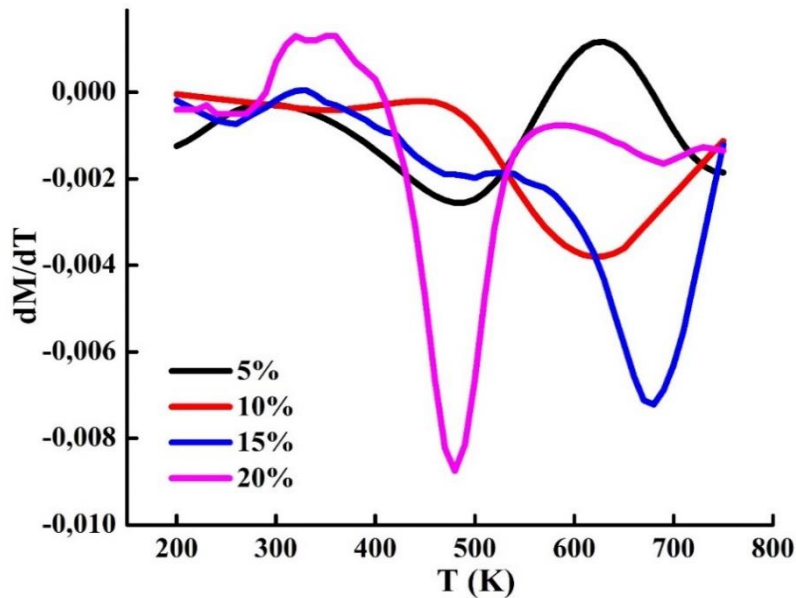


Figure IV.20 : Dérivée de l'aimantation par rapport à la température (dM/dT).

Il est bien connu que le bore et le niobium ont des effets différents sur la température de Curie. Le bore génère un fort couplage magnétique intergranulaire qui conduit à l'augmentation de T_C , alors que le niobium réduit le couplage intergranulaire

d'où la diminution de T_c . Ainsi, l'augmentation de T_c peut être liée à l'effet du bore pour les mélanges 5, 10 et 15 %B, alors que sa diminution, dans le cas du mélange 20 %B, elle peut être due à la présence des atomes de Nb dans le voisinage immédiat des atomes de Fe. En outre, les larges pics des courbes dM/dT peuvent être liés à l'existence d'une distribution de T_c dans la phase amorphe. Stokłosa et al. ont montré que la température de Curie augmente avec l'augmentation de la concentration du bore pour les alliages amorphes $Fe_{98-x}Nb_2B_x$ ($x = 11, 14, 16, 18$ et 20) (Stokłosa, et al. 2010). Les résultats obtenus dans le système $Fe_{100-x}B_x$ ($x = 15$ à 35) révèlent que la température de Curie de la phase amorphe augmente avec l'addition du bore jusqu'à 820 K pour 28 %B, puis décroît dans les alliages riches en bore ($x > 28\%$) (Nakajima, et al. 1988).

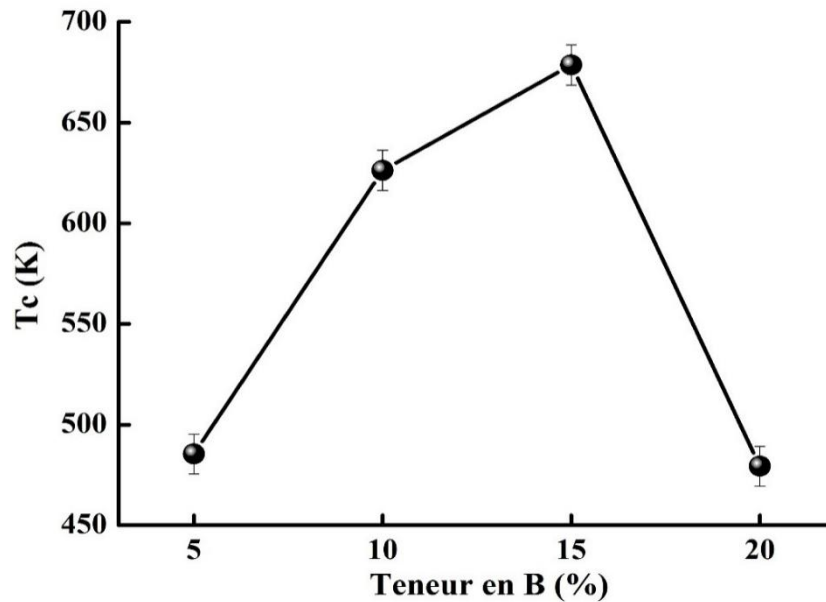


Figure IV.21 : Variation de la température de Curie en fonction de la teneur en B.

IV.3 Effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques. Il est caractérisé par le changement de l'entropie, ΔS_M , suite à l'application/suppression d'un champ magnétique dans des conditions isothermes. La variation de l'entropie magnétique ΔS_M est exprimée par la relation de Maxwell comme suit :

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (IV.1)$$

Où T est la température, et H le champ magnétique maximal. L'intégration numérique des isothermes de l'aimantation donne les valeurs de ΔS_M :

$$\Delta S_M(T, M) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H_{i+1}) - M_i(T_i, H_i)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (\text{IV.3})$$

Où M_i et M_{i+1} sont les valeurs de l'aimantation aux températures T_i et T_{i+1} , respectivement, sous le champ H_i .

L'évolution de l'entropie, $-\Delta S_M$, du mélange 20 %B, en fonction de la température pour différents champs appliqués, est montrée sur la **figure IV.22**. Le maximum de l'entropie magnétique, $-\Delta S_M^{max}$, augmente avec l'augmentation du champ appliqué pour atteindre une valeur de l'ordre de 1,45 J/kg.K sous un champ appliqué de 5 T. La valeur de l'entropie magnétique sous un champ de 2T est comparable à celles trouvées par d'autres chercheurs pour le même système (**Tableau IV.4**). La diminution de T_c peut être liée à la diminution des interactions magnétiques causées par la réduction des distances interatomiques Fe–Fe. Concernant la variation de $-\Delta S_M$, elle peut être due à la composition de la phase amorphe.

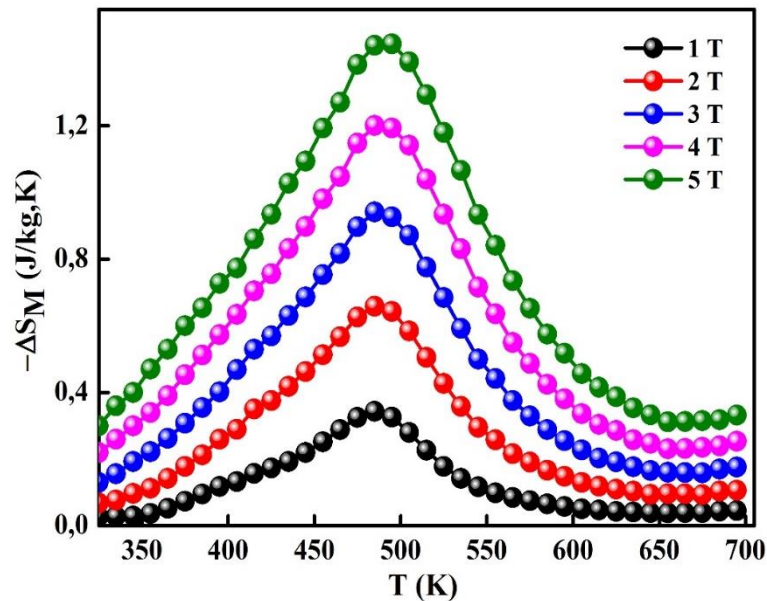


Figure IV.22 : Variation de l'entropie magnétique (ΔS_M) en fonction de la température du mélange $Fe_{72}Nb_8B_{20}$.

La capacité de réfrigération magnétique, ou puissance de refroidissement (*relative cooling power, RCP*), est un facteur qui permet d'évaluer l'efficacité des matériaux magnéto-caloriques pour une éventuelle application dans le domaine de la réfrigération magnétique. La capacité de réfrigération magnétique est donnée par :

$$RCP = -\Delta S_M^{max} \cdot \delta T^{FWHM} \quad (\text{IV.4})$$

Où ΔS_M^{max} est la valeur maximale de la variation de l'entropie magnétique, et δT^{FWHM} la largeur à mi-hauteur du pic de $-\Delta S_M$ correspondant. De même que $-\Delta S_M$, la capacité de réfrigération augmente avec l'augmentation du champ appliqué pour atteindre une valeur de l'ordre de 239 J/Kg sous un champ magnétique appliqué de 5T (**Figure IV.23**).

Tableau IV.4 : Température de Curie, entropie magnétique et capacité de réfrigération magnétique de certains alliages Fe-Nb-B.

Composition	Structure	Tc (K)	$ \Delta S_M $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta\mu_0H$ (T)	RCP (Jkg ⁻¹)	Références
Fe ₈₅ Nb ₇ B ₁₀	Amorphe	335	0,8	1,5	---	Shishkin, et al. 2016
Fe _{80,5} Nb ₇ B _{12,5}	Amorphe	363	0,72	0,7	---	Škorváneek, et al. 2004
Fe ₇₅ Nb ₁₀ B ₁₅	Amorphe	250	0,60	1,5	115	Ipus, et al. 2009
Fe ₇₉ Nb ₇ B ₁₄	Amorphe	372	1,07	1,5	---	Min, et al. 2007
Fe ₇₅ Nb ₁₀ B ₁₅	Amorphe (40 h de broyage)	395	0,95	1,5	---	Ipus, et al. 2014
Fe ₇₂ Nb ₈ B ₂₀	Amorphe + nanocristaux	487	0,66	2	154	Présent travail

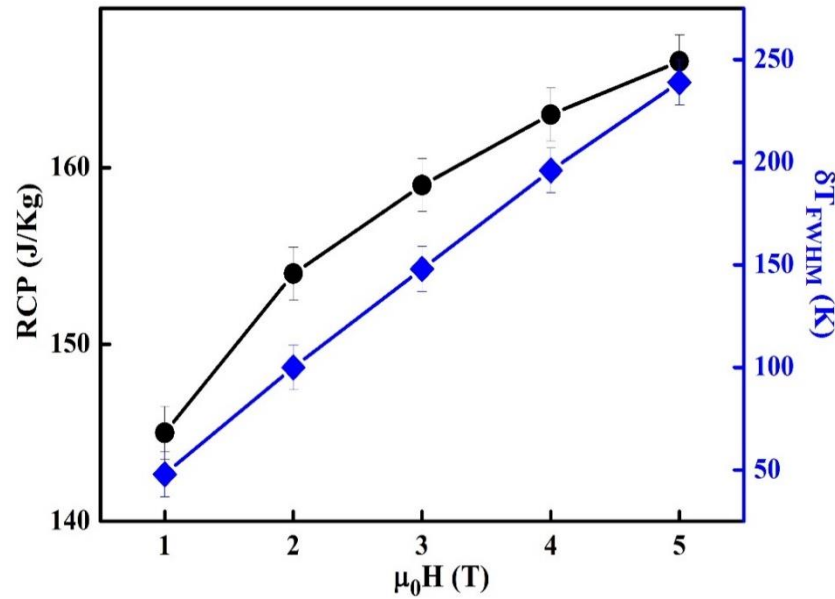


Figure IV.23 : Variation de la capacité de réfrigération magnétique, RCP, et de la largeur à mi-hauteur, δT_{TFWHM} , en fonction du champ magnétique à $T = 490$ K.

IV.4 Comportement critique

Le problème fondamental de la théorie des transitions de phase magnétique consiste à étudier le comportement d'un système donné au voisinage de son point critique. Ce dernier représente la température de transition ferromagnétique/paramagnétique. Ce comportement est marqué par le fait que les différentes grandeurs physiques appartenant au système possèdent des singularités au point critique. Ces singularités sont, généralement, exprimées en termes de loi de puissance caractérisée par un ensemble d'exposants critiques, qui déterminent qualitativement la nature du comportement d'un système donné. Selon la théorie d'échelle, la transition de phase près de la température de Curie, T_c , est caractérisée par des exposants critiques β , γ , et δ , où β est associé à l'aimantation spontanée M_s ($\mu_0 H = 0$) en-dessous de T_c ; γ est associé à la susceptibilité magnétique initiale χ_0 en dessous de T_c , et δ peut être déduit de l'isotherme magnétique à $T = T_c$ (Fisher 1976).

- En-dessous de T_c , la dépendance en température de l'aimantation spontanée est régie par l'exposant β à travers la relation :

$$M_s(T) = M_0(-\varepsilon)^\beta; \quad \varepsilon < 0, \quad T < T_c \quad (\text{IV.5})$$

Où $\varepsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ est la température réduite, et M_0 une amplitude critique.

- Au-dessus de T_c , γ est l'exposant associé à la susceptibilité magnétique isotherme. Il est défini par:

$$\chi_0^{-1}(T) = \left(\frac{h_0}{M_0}\right) \varepsilon^\gamma; \quad \varepsilon > 0 \quad (\text{IV.6})$$

- A $T = T_c$, l'exposant δ lie M et H par la relation :

$$M = D(\mu_0 H)^{1/\delta}; \quad \varepsilon = 0 \quad (\text{IV.7})$$

Où h_0 , M_0 et D sont des amplitudes critiques.

Dans la région critique, l'équation d'état magnétique ou relation entre les variables M ($\mu_0 H$, ε), $\mu_0 H$, et T est donnée par :

$$M(\mu_0 H, \varepsilon) = |\varepsilon|^\beta f_\pm(\mu_0 H / |\varepsilon|^{\beta+\gamma}) \quad (\text{IV.8})$$

Où f_+ pour $T > T_c$, et f_- pour $T < T_c$ sont des fonctions analytiques régulières. L'échelle $M/|\varepsilon|^\beta$ représentée en fonction de $\mu_0 H / |\varepsilon|^{\beta+\gamma}$, montre que les isothermes magnétiques près de T_c se divisent en deux branches en-dessous et au-dessus de T_c . Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour analyser la transition de phase et extraire les exposants critiques à partir des courbes $M(\mu_0 H)$ à savoir, les tracés d'Arrott (Arrott 1957), les tracés d'Arrott-Noakes ou tracés d'Arrott modifiés (Arrott et Naokes 1967), les tracés de Kouvel-Fisher (Kouvel et Fisher 1964) et l'isotherme critique (**Figure IV.24**). Les valeurs théoriques des exposants critiques relatifs aux modèles du champ moyen, d'Heisenberg à trois dimensions, d'Ising à trois dimensions et tricritique sont regroupées dans le **tableau IV.5**.

IV.4.1. Tracés d'Arrott

La représentation graphique du carré de l'aimantation, M^2 , en fonction de H/M pour chaque température, donne les tracés d'Arrott. Ces derniers constituent un ensemble de lignes droites parallèles autour de la température critique T_c . Pour $T < T_c$, l'ordonnée à l'origine est égale à M_S^2 , et pour $T > T_c$ il n'y a plus d'aimantation spontanée. Par conséquent, l'abscisse à l'origine est égale à $1/\chi_0$, soit l'inverse de la susceptibilité initiale. Dans le cas du mélange 20 % B, les isothermes d'Arrott (**Figure IV.25**) ne forment ni de lignes droites ni parallèles, ce qui est une caractéristique des matériaux désordonnés. Par conséquent, cette méthode n'est pas adéquate pour préciser le comportement critique du mélange 20 % B. Il est serait donc préférable d'utiliser les tracés d'Arrott modifiés.

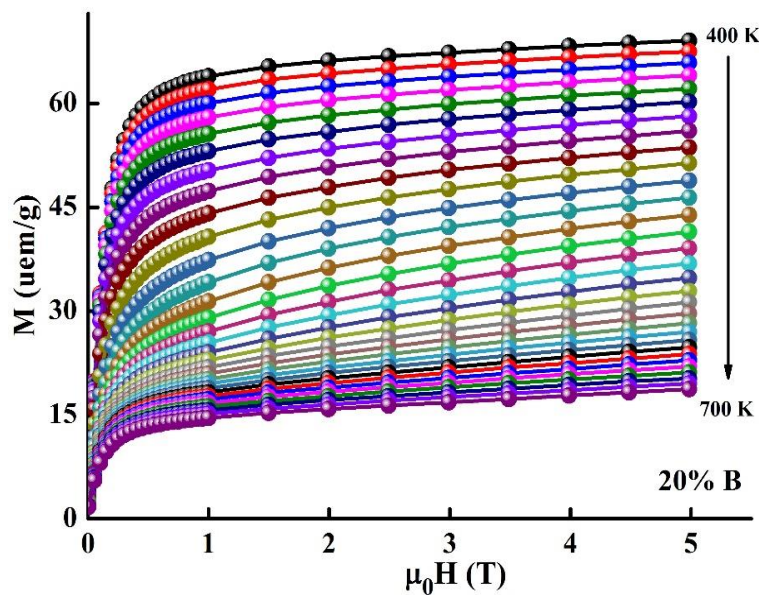


Figure IV.24 : Variation de l'aimantation M en fonction du champ appliqué $\mu_0 H$ à différentes températures pour le mélange $Fe_{82}Nb_8B_{20}$ broyé.

Tableau IV.5 : Valeurs des exposants critiques de certains modèles physiques.

Modèle	Exposants			Référence
	β	γ	δ	
Champ moyen	0,5	1,0	3,0	Fisher, 1967
Tricritique du champ moyen	0,25	1,0	5,0	
Heisenberg à trois dimensions	0,365	1,336	4,8	
Ising à trois dimensions	0,325	1,241	4,82	

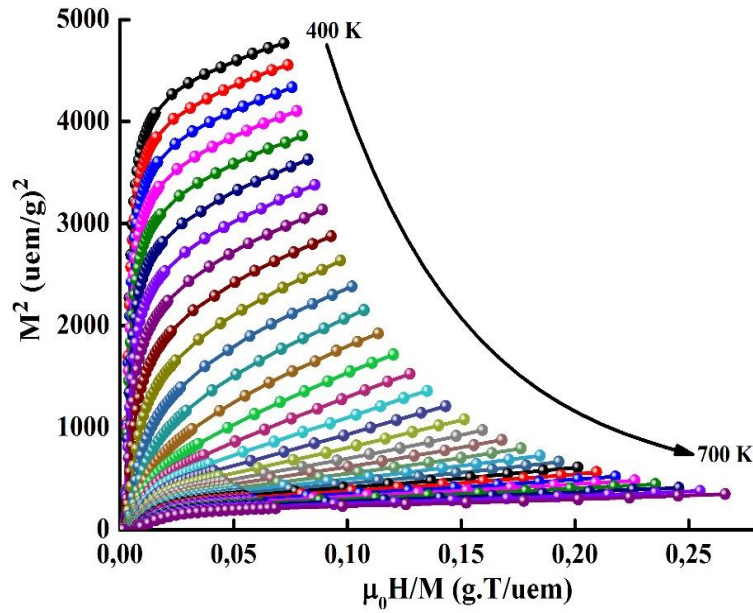


Figure IV.25 : Isothermes M^2 en fonction de $\mu_0 H/M$ du mélange $Fe_{72}Nb_8B_{20}$ calculées à partir des isothermes $M(\mu_0 H)$.

IV.4.2 Tracés d'Arrott-Noakes ou Arrott modifiés

Les tracés d'Arrott modifiés peuvent être utilisés pour la détermination des exposants critiques et la température de Curie. Dans cette technique, les données $M = f(T, \mu_0 H)$ sont converties en série d'isothermes $M^{1/\beta} = f((\mu_0 H/M)^{1/\gamma})$:

$$(\mu_0 H/M)^{1/\gamma} = x(T - T_c)/T + y(M)^{1/\beta} \quad (IV.9)$$

Où x et y sont des constantes. Le principe de cette méthode consiste à commencer par les valeurs des exposants critiques des différents modèles : $\beta = 0,5$ et $\gamma = 1$ (modèle du champ moyen), $\beta = 0,365$ et $\gamma = 1,336$ (modèle 3D Heisenberg), $\beta = 0,25$ et $\gamma = 1$ (modèle du champ moyen critique) et $\beta = 0,325$ et $\gamma = 1,241$ (modèle 3D Ising), pour représenter les tracés d'Arrott modifiés. La **figure IV.26** montre les tracés d'Arrott modifiés du mélange

20 %B. On remarque que les isothermes sont linéaires et parallèles pour les champs forts. La partie champ fort est utilisée pour analyser les tracés d'Arrott conventionnels ou modifiés, car la partie champ faible ne présente aucune linéarité. Généralement, les anomalies à champ faible apparaissent dans la plupart des matériaux. L'interprétation de ces déviations en termes d'une diminution mutuelle de l'alignement des domaines magnétiques est inadéquate. La variation de la pente relative, RS , en fonction de la température est utilisée pour déterminer le modèle adéquat qui décrit les systèmes magnétiques. RS est donnée par la relation suivante :

$$RS = \frac{\text{Pente du fit linéaire de chaque isotherme } M^{1/\beta} = f[(H/M)^{1/\gamma}]}{\text{Pente du fit linéaire de l'isotherme coïncidant la température } T_c} \quad (\text{IV.10})$$

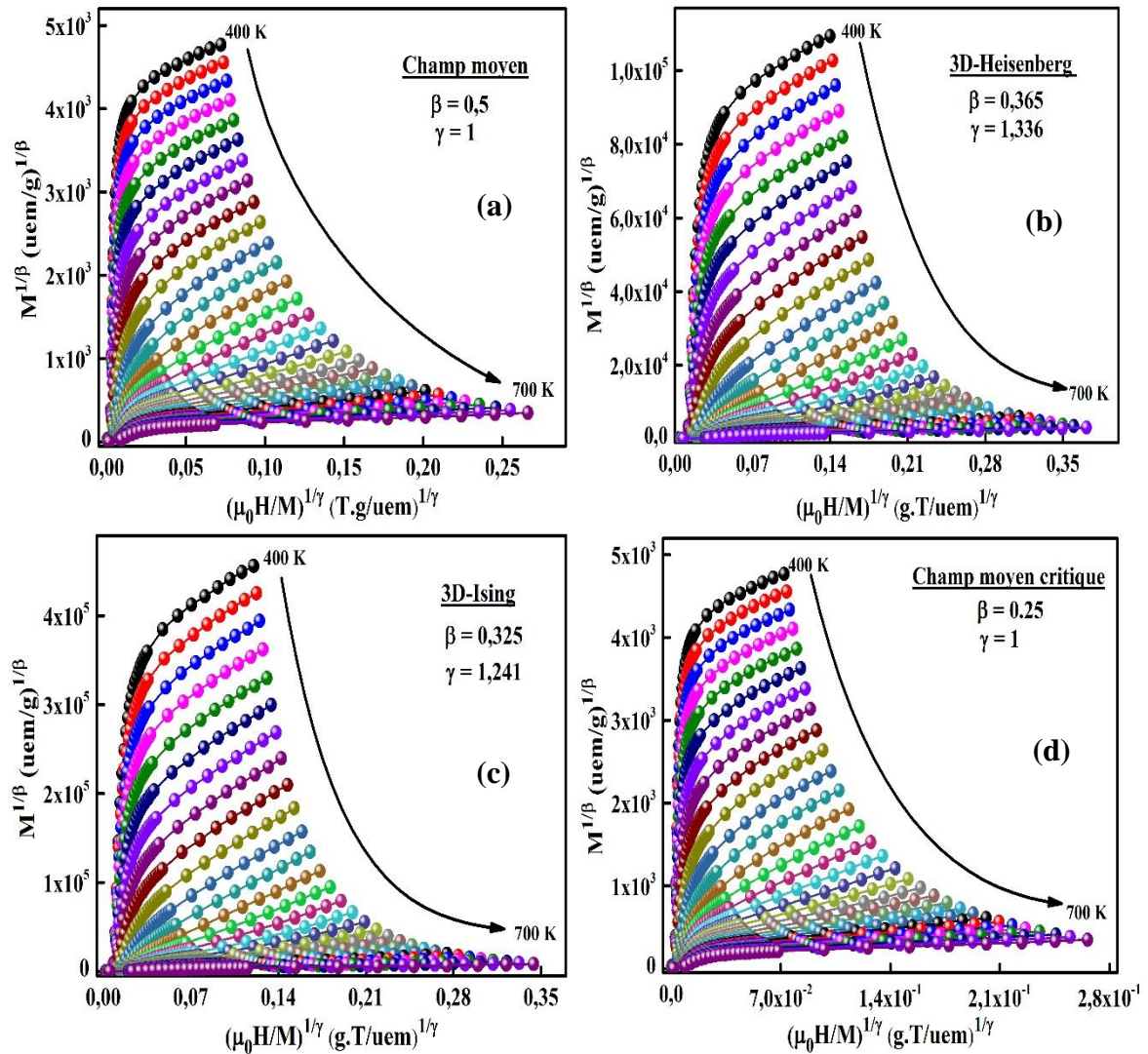


Figure IV.26 : Tracés d'Arrott modifiés pour le mélange 20 %B en fonction de la température : (a) modèle du champ moyen ; (b) 3D Heisenberg ; (c) Ising et (d) 3D champ moyen tricritique.

Le mélange 20 %B présente une pente relative proche de 1 pour le modèle du champ moyen (**Figure IV.27**). L'extrapolation linéaire des données expérimentales à champ fort permet la détermination des valeurs de $M_S(T, 0)$ et $\chi_0^{-1}(T, 0)$. Les données $M_S(T)$ (en-dessous de T_c) et $\chi_0^{-1}(T)$ (au-dessus de T_c) ont été ajustées à l'aide des équations IV.5 et IV.6, respectivement. En ajustant les courbes $M_S(T)$ et $\chi_0^{-1}(T)$, de nouvelles valeurs de β , γ et de la température de Curie ont été obtenues. Après plusieurs essais, les valeurs des exposants critiques β , γ et T_c ont convergé vers des valeurs optimales. Les résultats obtenus sont indiqués dans la **figure IV.28**. Les valeurs des exposants critiques sont proches de celles du champ moyen, et les températures critiques sont décalées vers une valeur plus grande que celle déterminée à partir des courbes $M(T)$. La théorie du champ moyen considère que tous les moments magnétiques sont égaux. Elle ne prévoit pas l'existence d'un ordre magnétique à grande distance en-dessous de la température critique. Néanmoins, elle néglige les fluctuations instantanées des spins. De ce fait, elle surestime la valeur de la température critique T_c . L'exposant critique β indique la croissance du moment ordonné pour des températures inférieurs à T_c . Alors que pour $T = T_c$, γ présente la divergence de la susceptibilité magnétique, et δ montre la courbure de la variation $M(H)$. Les valeurs de β qui sont inférieures à 0,5 indiquent une croissance rapide des moments ordonnés, alors que les valeurs de γ qui sont inférieures à l'unité révèlent une grande divergence de χ .

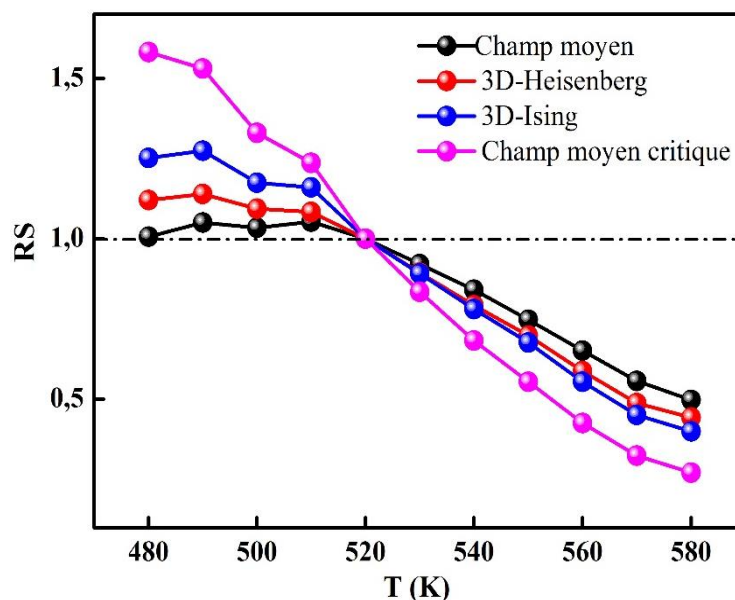


Figure IV.27 : Variation de la pente relative RS en fonction de la température du mélange 20 %B.

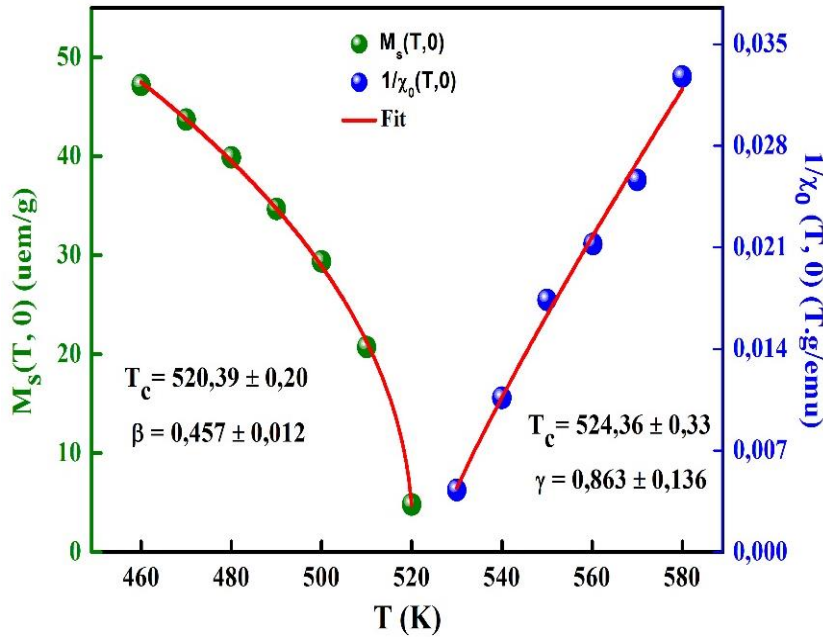


Figure IV.28 : Evolution de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité initiale, en fonction de la température, déduite à partir des tracés d'Arrott modifiés du mélange 20 %B.

IV.4.3 Tracés de Kouvel-Fisher

Les tracés de Kouvel-Fisher représentent l'évolution de $M_S(T, 0)(dM_S(T, 0)/dT)^{-1}$ et $\chi_0^{-1}(T, 0)(d\chi_0^{-1}(T, 0)/dT)^{-1}$ en fonction de la température (**Figures IV.29**). Cette méthode se base sur un processus itératif jusqu'à l'obtention de lignes droites avec des pentes égales à $1/\beta$ et $1/\gamma$. L'intersection de l'extrapolation linéaire de ces droites avec l'axe des abscisses donne la température de transition. Les valeurs des exposants critiques et des températures de Curie (T_c) déterminées à partir de cette méthode, sont proches de celles obtenues par le tracé d'Arrott.

IV.4.4 Isotherme critique

Une loi en puissance caractérisée par un exposant critique δ (équation IV.3) peut décrire la variation de l'aimantation en fonction du champ à la température critique ($T = T_c$). Cette technique consiste à déterminer l'exposant δ à partir de l'isotherme critique $M(T = T_c)$. Les tracés des isothermes critiques sont montrés sur la **figure IV.30**. δ peut être obtenu directement à partir du tracé de $\log(M)$ en fonction de $\log(\mu_0 H)$. Généralement, les isothermes sont convexes pour $T < T_c$, et concaves pour $T > T_c$. Les valeurs de β , γ et δ montrent bien que les exposants critiques du mélange 20 %B sont régis par la dimension du réseau du champ moyen.

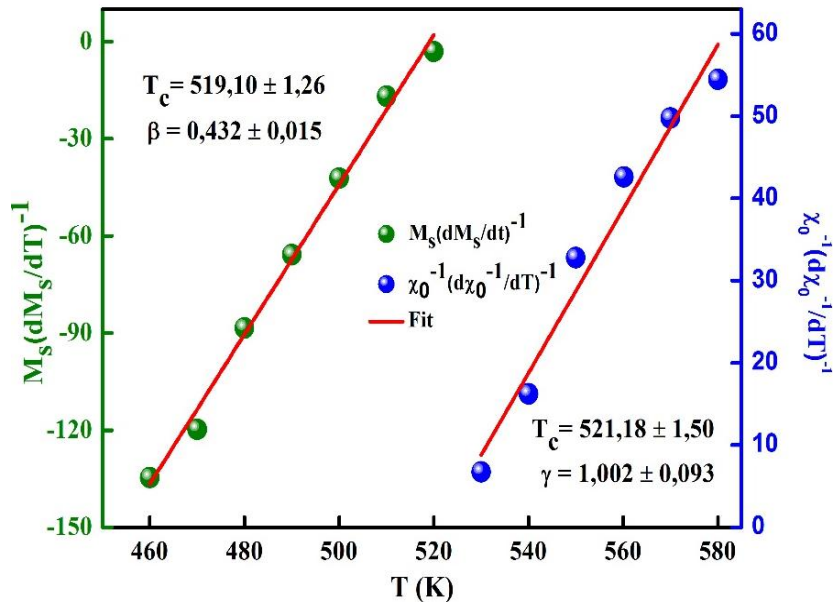


Figure IV.29 : Variation de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité initiale en fonction de la température suivant la technique de KF pour le mélange 20 %B.

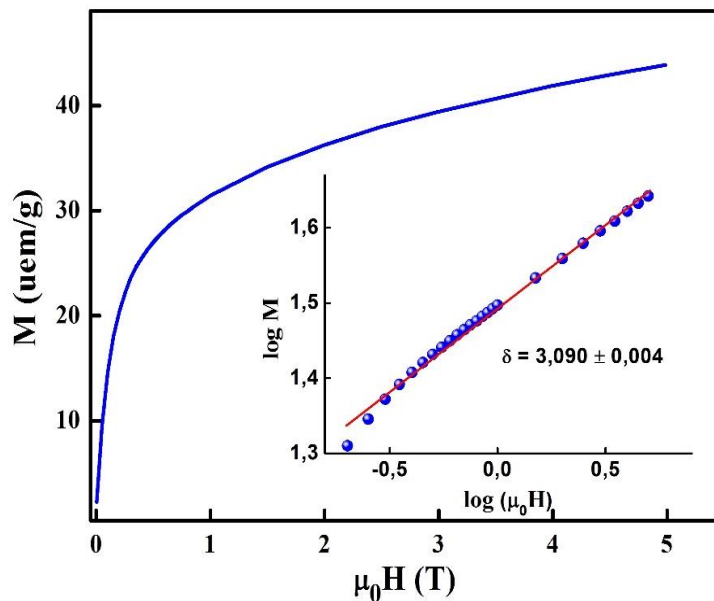


Figure IV.30 : Isothermes critiques dans une échelle linéaire et logarithmique du mélange 20 %B.

V.4.5 Comportement d'échelle

La loi d'échelle a été utilisée dans le but de vérifier la validité des exposants critiques trouvés expérimentalement. Cette dernière suppose que la région critique, le champ intense et l'aimantation doivent obéir au comportement universel d'échelle. L'hypothèse de la mise à l'échelle qui est décrite par l'équation IV.4, est représentée par l'évolution de $M/|\epsilon|^\beta$ en fonction de $H/|\epsilon|^{\beta+\gamma}$ (**Figure IV.31**). Les deux branches en-dessous

et au-dessus de T_c confirment que les valeurs obtenues des exposants critiques et T_c sont en accord avec la théorie d'échelle.

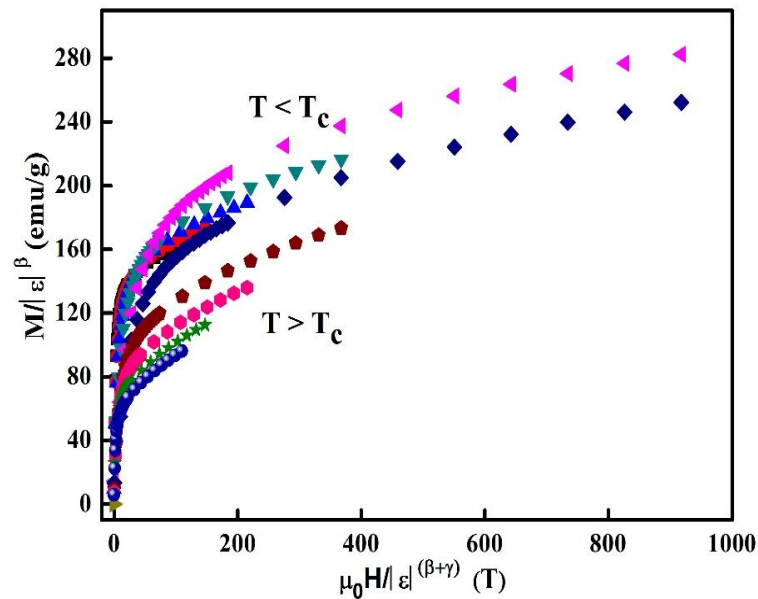


Figure IV.31 : Evolution du terme $M/\varepsilon|\beta$ en fonction de $H/\varepsilon|\beta+\gamma$ en-dessous et au-dessus de la température de transition T_c du mélange 20 %B.

IV.5 Analyse thermique

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique de mesure rapide et simple à utiliser, notamment dans l'analyse thermique des réactions des poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie. La DSC mesure le flux de chaleur qui se produit dans un matériau lorsque celui-ci est chauffé, refroidi ou maintenu de manière isotherme à une température constante. Elle permet de déterminer les effets endothermiques et exothermiques, de mesurer les enthalpies de transition ou de réaction et de déterminer la capacité thermique spécifique. Dans la DSC, les transitions physiques et les réactions chimiques peuvent être déterminées quantitativement. Le point de fusion, l'enthalpie de fusion, la transition vitreuse des matériaux amorphes, l'énergie d'activation et le coefficient d'Avrami sont des paramètres qui peuvent être déterminés par la DSC.

L'évolution des thermogrammes DSC des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) est montrée sur la *figure IV.32*. L'existence de plusieurs pics endothermiques et exothermiques qui s'étalent sur le domaine de température $50-700^\circ\text{C}$, est due aux états structuraux et microstructuraux des mélanges de poudres broyées. Pour tous les thermogrammes, le large pic exothermique qui est centré sur les températures $189,7^\circ\text{C}$, 262°C , 286°C et 327°C pour les mélanges 5, 10, 15 et 20 %B, respectivement, peut être

attribué à la relaxation des contraintes, au rétablissement et à la relaxation structurale. La présence de réactions exothermiques étalées reflète l'état désordonné des poudres induit par l'accumulation des défauts structuraux tels que les lacunes, les dislocations, les interstices et les joints de grains. De telles réactions ont toujours été observées dans les thermogrammes DSC des poudres nanostructurées obtenues par broyage mécanique haute énergie (Souilah, et al. 2012 ; Alleg, et al. 2013 ; Brahim, 2017). Les pics exothermiques centrés sur les températures 389°C pour 5 %B, 433°C pour 10 %B et 496,5°C pour 15 %B peuvent être liés à la formation de nanocristaux de $Fe\alpha$. Les mélanges de poudres exhibent un large pic exothermique centré sur 545,8°C pour 5 %B, 537°C pour 10 %B, 532°C et 584°C pour 15 %B et 496,5 pour 20 %B. Ce pic peut être associé à la formation de la solution solide $Fe(Nb)$.

Les pics endothermiques centrés sur les températures 589°C, 587°C, 563°C et 587,6°C pour 5, 10, 15 et 20 %B, respectivement, peuvent être attribués à la température de transition ferromagnétique-paramagnétique ou température de Curie, T_c . Cette température qui est inférieure à celle du fer pur (760°C), peut être liée à la solution $Fe(Nb)$. La température de Curie est détectée par la DSC comme étant un changement du flux de chaleur dû à une faible quantité d'énergie associée à la transition ferro-paramagnétique. La diminution de T_c pour le mélange 15 %B peut être attribuée au changement du nombre de coordination et à la distance entre les atomes du fer. Il a été montré que l'augmentation de la teneur en niobium diminue la température de Curie, augmente la température de cristallisation et inhibe la croissance des grains (Yavari, et al. 1990 ; Heczko, et al. 1996). Le niobium diminue la température de Curie de 25 K/at.% (Egami 1981). Le pic endothermique situé vers 609°C peut être assigné à la température de Curie du borure Fe_2B .

Dans les alliages Fe-B et les nanoperm, la cristallisation se fait généralement en deux étapes (Makino, et al. 1994 ; Kopcewicz, et al. 2002 ; Chrobak, et al. 2004 ; Kong, et al. 2011 ; Zang, et al. 2017). La première étape consiste en la transformation structurale de la phase amorphe en une phase nanocristalline, et la seconde correspond à la cristallisation de la phase amorphe résiduelle et la formation des phases $Fe\alpha$, Fe_2M et Fe_3M ($M = Nb, Zr$). Dans les alliages amorphes $Fe_{86-x}Nb_xB_{14}$ ($2 \leq x \leq 8$), le niobium provoque un ralentissement du processus de diffusion, ce qui conduit à l'augmentation de la température de nanocristallisation de 735 à 820°C pour les alliages à 2 et 8 %Nb, respectivement, élaborés par melt-spinning (Chrobak, et al. 2004).

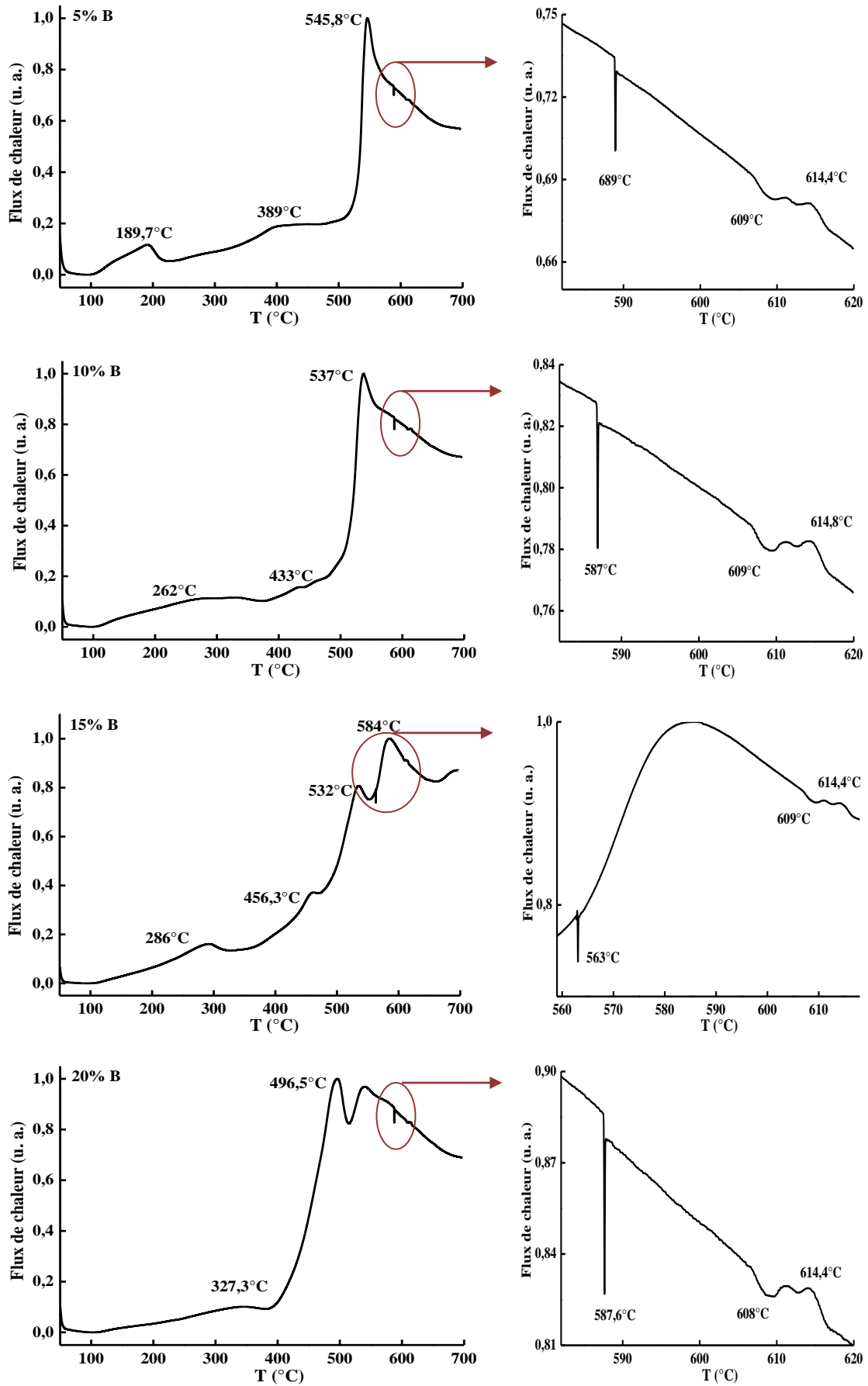


Figure IV.32 : Courbes DSC des mélanges $Fe_{92-x}Nb_xB_x$ broyés pendant 50 h (DSC822 Mettler Toledo).

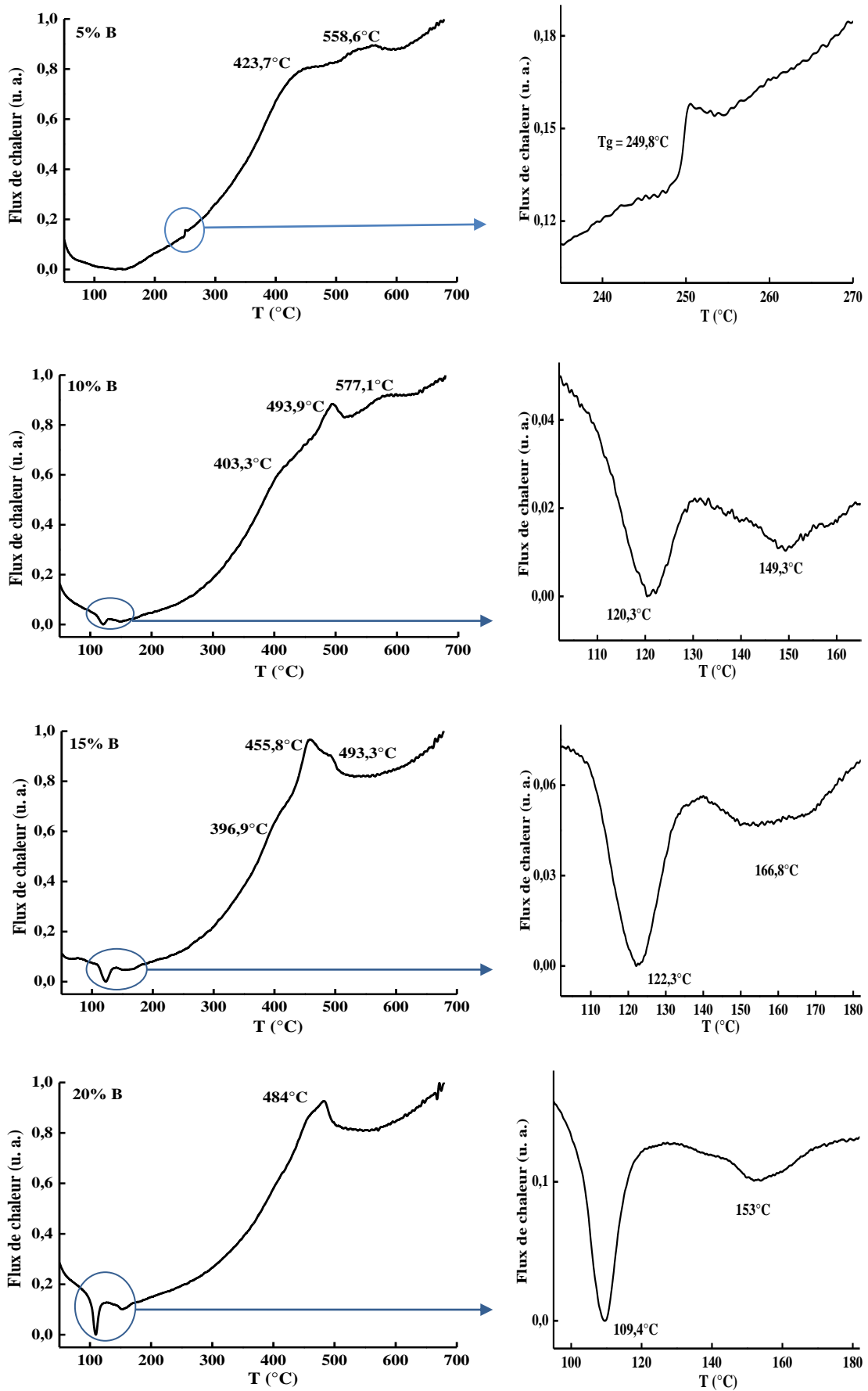


Figure IV.33 : Courbes DSC des mélanges $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ broyés pendant 50 h (DSC131EVO).

L'hétérogénéité des mélanges de poudres est mise en évidence clairement par les thermogrammes DSC de la *figure IV.33*. Elle se traduit par la présence de plusieurs pics endothermiques et exothermiques qui s'étalent sur le domaine de températures 50–700°C. Le mélange 5 %B présente une température de transition vitreuse, T_g , de 249,8°C qui confirme la présence de la phase amorphe. Les pics endothermiques centrés sur 120,3°C et 149,3°C pour le mélange 10 %B, 122,2°C et 166,9°C pour 5 %B et 109,4°C et 153°C pour 20 %B, respectivement, peuvent être associés à la température de Curie de la phase amorphe. Les larges pics exothermiques centrés sur 423,7°C et 558,6°C pour 5 %B, 403,3°C, 493,3°C et 577°C pour 10 %B, 396,9°C, 455,8°C et 493,3°C pour 15 %B et 484°C pour 20 %B peuvent être liés à la cristallisation de la phase amorphe.

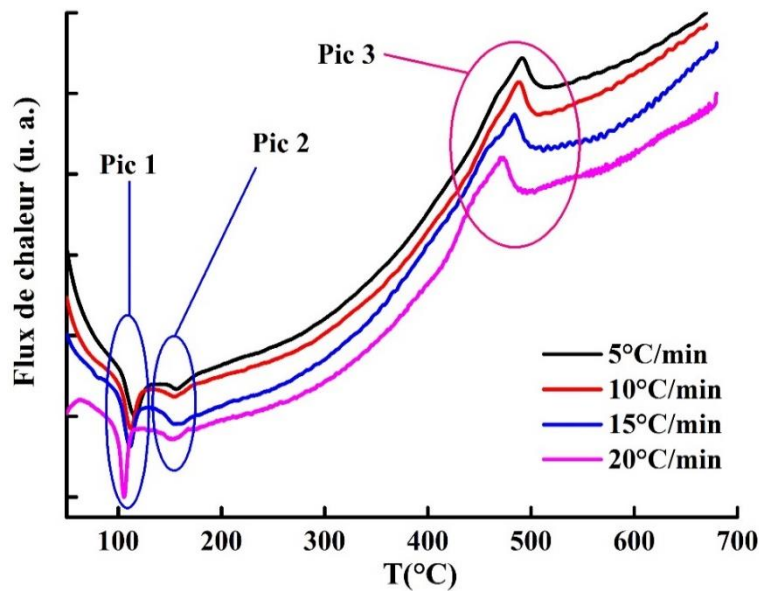


Figure IV.34 : Thermogrammes DSC du mélange 20 %B à différentes vitesses de chauffage.

Afin d'étudier la cinétique de transformation de phase du mélange 20 %B, des mesures non isothermes ont été effectuées, par DSC, à différentes vitesses de chauffage à savoir, 5, 10, 15 et 20°C/min (*Figure IV.34*). Tous les thermogrammes exhibent une même allure, caractérisée par deux pics endothermiques entre 100 et 200°C, et un large pic exothermique entre 300 et 550°C. Les pics endothermiques peuvent être attribués à la température de Curie de la phase amorphe, alors que le pic exothermique peut être lié à la température de cristallisation de la phase amorphe (*Tableau IV.6*).

L'énergie d'activation est un paramètre important qui caractérise le processus de cristallisation. Cette dernière peut être définie comme étant la valeur du seuil d'énergie au-delà duquel la variation de l'énergie est suffisante pour que les atomes se réarrangent de

l'état désordonné vers un état ordonné. L'énergie d'activation peut être calculée par la méthode de Kissinger (Kissinger 1956), qui est une méthode d'analyse non-isotherme représentée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right) = \frac{E_a}{RT} + C$$

Tableau IV.6 : Températures des pics et enthalpies dégagées pour le mélange 20 %B à différentes vitesses.

Vitesses	Température	Pic 1	Pic 2	Pic 3
	Enthalpie			
5°C/min	T (°C)	105,3	152,68	470,13
	ΔH (J/g)	16,40	3,54	73,51
10°C/min	T (°C)	111,25	154,52	483,17
	ΔH (J/g)	14,70	6,79	104,10
15°C/min	T (°C)	111,61	155,40	487,20
	ΔH (J/g)	13,10	3,50	75,15
20°C/min	T (°C)	115,72	157,41	490,15
	ΔH (J/g)	15,40	3,22	76,52

Où V est la vitesse de chauffage, T_p la température du pic de cristallisation, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, et C une constante. L'énergie d'activation, E_a , peut être calculée à partir de la pente du tracé de $\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right)$ en fonction de $1/T$ (**Figure IV.35**).

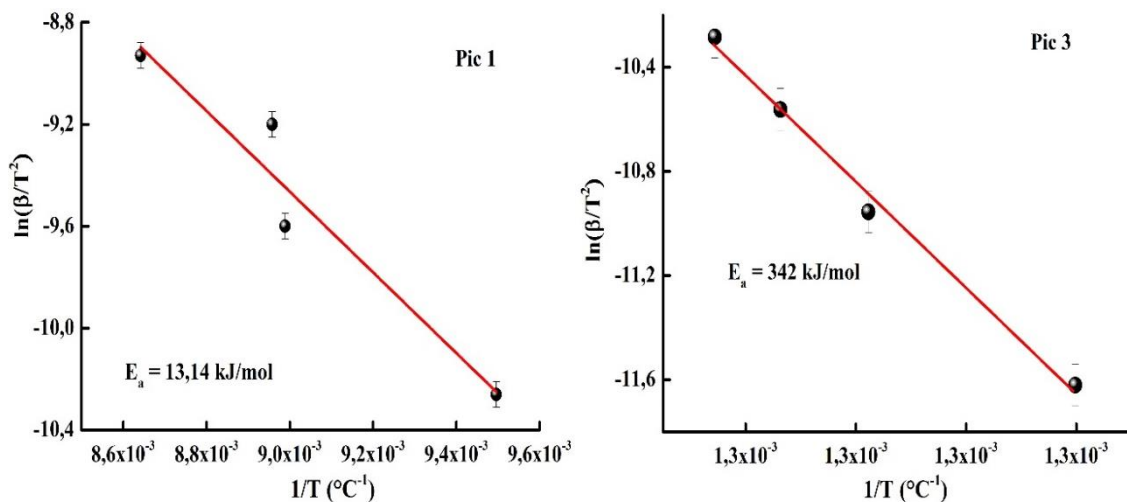


Figure IV.35 : Tracé de Kissinger du mélange 20 %B concernant le pic endothermique (pic1) et le pic exothermique (pic3).

La méthode de Kissinger ne permet d'obtenir qu'une seule valeur au cours d'une transformation, supposée gouvernée par un seul mécanisme. Le calcul de E_a pour le pic exothermique a révélé une valeur de l'ordre de 342 kJ/mol. Cette valeur qui peut être associée au grossissement des grains est comparable à celles obtenues pour les alliages $Fe_{74}Nb_6B_{20}$ (Sũnol, et al. 2004) et $Fe_{86}Zr_7B_6Cu_1$ (Duhaj, et al 1994). Pour la présence du pic endothermique, l'énergie d'activation est très faible ($E_a = 13,14$ kJ/mol). Comparé à celle du pic de cristallisation. Ceci est en accord avec le fait que l'énergie d'activation associée à la transformation ferromagnétique-paramagnétique ou T_c est faible.

L'effet du traitement thermique sur les poudres nanostructurées est mis en évidence par les mesures magnétiques comme le montre la **figure IV.36**. Les cycles d'hystérésis présentent une forme sigmoïdale caractéristique des matériaux ferromagnétiques. Ils sont fermés, saturés et plus ou moins étroits. On constate une augmentation de l'aimantation à saturation pour les différentes compositions. Cette augmentation significative peut être attribuée à la cristallisation de la phase amorphe, et la présence de plusieurs phases magnétiques dont le $Fe\alpha$, la solution solide $Fe(Nb)$ et le borure Fe_2B (**Figure IV.37**). L'aimantation à saturation des poudres broyées et traitées diminue presque linéairement en fonction de la teneur du bore. Cette diminution est importante pour le mélange 20 %B. La diminution de M_s par rapport à celle du fer pur traduit le désordre structural et la présence d'atomes étrangers dans le voisinage immédiat des atomes du fer.

L'élargissement des cycles d'hystérésis des mélanges 15 et 20 %B peut être dû à un durcissement magnétique. Le champ coercitif peut être affecté par les défauts structuraux tels que les joints de grains, les dislocations, les lacunes, etc. Il dépend aussi de la taille des particules, leur forme, les énergies internes, etc. La variation du champ coercitif en fonction de la teneur en bore avant et après le traitement thermique est montrée sur la **figure IV.38**. On constate que H_c augmente presque linéairement avec l'augmentation de la teneur en bore. L'augmentation avant le traitement thermique, peut être liée à l'effet de la déformation plastique sévère et par conséquent, à l'introduction des contraintes internes dues aux différents types de défauts cristallins. Ces défauts servent à piéger les parois des domaines magnétiques lors de leur mouvement durant le retournement de l'aimantation. Pour les poudres traitées jusqu'à 10 %B, H_c reste presque constant, puis augmente rapidement et linéairement entre 10 et 20 %B, où il passe de 69 Oe à 396 Oe. Ainsi, H_c augmente presque 6 fois après l'ajout de 10 %B. L'augmentation de H_c après le traitement thermique peut être liée à plusieurs facteurs à savoir, la distribution de la taille des

particules, l'anisotropie de forme, la présence de précipités non magnétiques, la présence de phases dures tel que le borure Fe_2B , et la diminution du couplage entre grains ferromagnétiques dans la phase amorphe résiduelle.

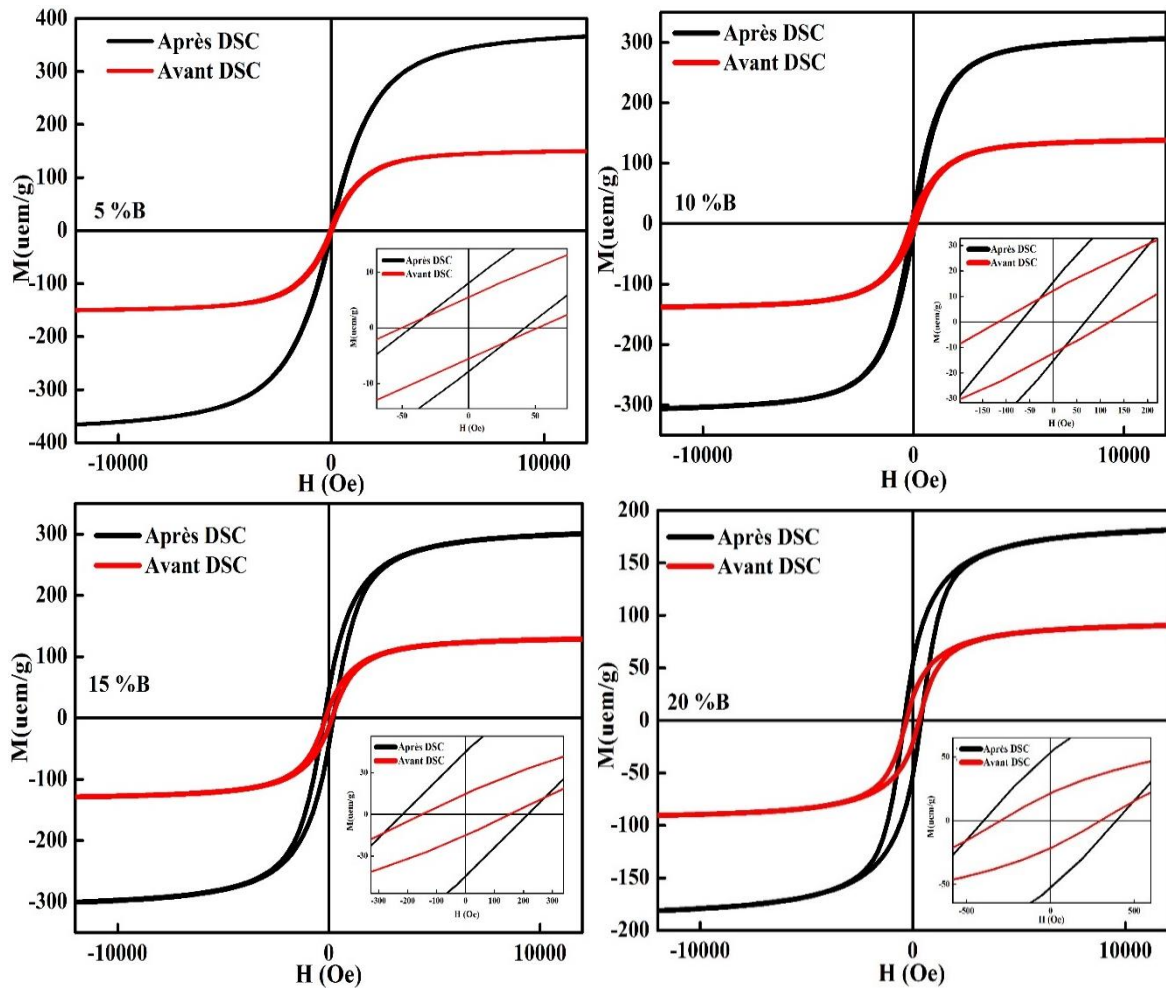


Figure IV.36 : Cycles d'hystérésis avant et après traitement thermique des mélanges de poudres.

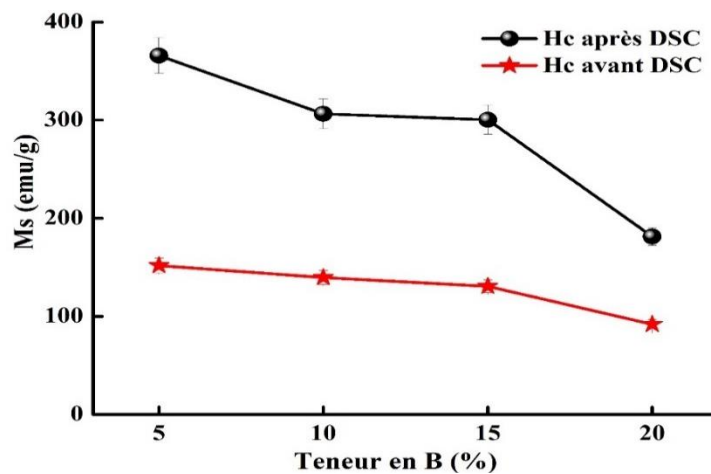


Figure IV.37 : L'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en bore, avant et après traitement thermique, des mélanges de poudres.

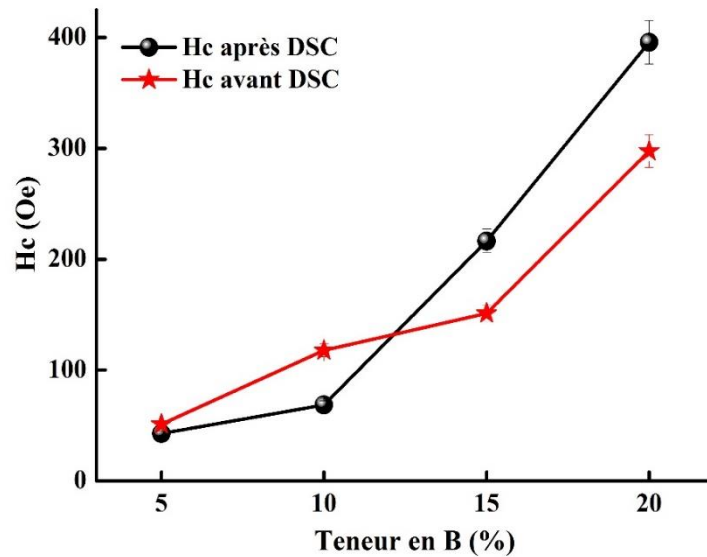


Figure IV.38 : Evolution du champ coercitif en fonction de la teneur en bore, avant et après traitement thermique, des mélanges de poudres.

III.6 Conclusion

La variation des comportements magnétiques, magnétocaloriques et thermiques des mélanges de poudres $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15$ et 20) a été suivie par spectrométrie Mössbauer, VSM et DSC. L'ensemble des principaux résultats obtenus sont résumés comme suit :

- La spectrométrie Mössbauer montre la formation d'une solution solide $\text{Fe}(\text{Nb})$ et d'une structure désordonnée type amorphe dans laquelle sont dispersés des nanograins à savoir ; le $\text{Fe}\alpha$ et les borures FeB et Fe_2B .
- La proportion de la phase type amorphe augmente avec la teneur en bore et atteint 69% pour le mélange 20 %B.
- L'augmentation de la teneur en bore conduit à une augmentation de la coercivité, H_c , et une diminution de l'aimantation à saturation, M_s , qui atteint une valeur de l'ordre de 92 uem/g pour le mélange 20 %B.
- Le durcissement magnétique est mis en évidence par l'augmentation importante de H_c pour le mélange 20 %B de 0,014 à 0,0595 T en abaissant la température de 400 à 5 K, respectivement. La température de Curie T_C de la phase type amorphe augmente avec l'augmentation de la teneur en bore jusqu'à 15%, puis diminue.
- Seul le mélange de poudre 20 %B présente un effet magnétocalorique avec une entropie magnétique, ΔS_M , d'une valeur de l'ordre de 1,45 J/kg.K et une capacité de

réfrigération magnétique, RCP, de l'ordre de 239 J/kg sous un champ appliqué de 5 T.

- Les tracés d'Arrott se sont révélés être non adéquats pour l'étude du comportement critique, par contre, les tracés d'Arrott-Noakes se sont avérés être plus adéquats pour l'étude du comportement critique du mélange 20 % B.
- Les thermogrammes DSC présentent plusieurs pics endothermiques et exothermiques qui s'étalent sur le domaine de températures 50–700°C et montrent une hétérogénéité structurale confirmée par la variation de la température de Curie.
- La température de Curie (T_c) de la solution solide Fe(Nb) varie entre 563°C et 589°C.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude expérimentale sur les matériaux magnéto-caloriques type Nanoperm $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$, où $x = 5, 10, 15$ et 20 , élaborés par broyage mécanique haute énergie pendant 50h. L'effet du bore sur les changements morphologiques, microstructuraux, structuraux, magnétiques, magnéto-caloriques et thermiques a été suivi par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X, spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et analyse calorimétrique différentielle, respectivement.

Les morphologies des mélanges de poudres sont différentes les unes des autres et sont dépendantes de la teneur en bore montrant, ainsi, une distribution non homogène de la taille et de la forme des particules. L'important affinement des particules de poudre observé dans le mélange 20 %B peut être lié à la prédominance du processus de fracture ainsi qu'à la poudre du bore qui est dure et fragile. La distribution des particules de poudre est relativement large avec une grande quantité de fragments fins dont la majorité possède une taille de l'ordre de 1 μm .

L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction montrent la formation d'une structure nanocomposite où le $\text{Fe}\alpha$ et le borure Fe_2B sont dispersés dans une matrice type amorphe pour toutes les compositions. La solution solide $\text{Fe}(\text{Nb})$ a été seulement observée pour le mélange 5 %B alors que les mélanges 15 et 20 %B ont révélé la présence du borure FeB . La taille moyenne des cristallites des différentes phases varie entre 7 et 24 nm. La fraction volumique de la phase type amorphe augmente avec la teneur en bore et atteint 66% pour le composé 20 %B.

La spectrométrie Mössbauer confirme la formation de la solution solide $\text{Fe}(\text{Nb})$ et de la structure nanocomposite désordonnée type amorphe dans laquelle sont dispersés des nanograins à savoir : le $\text{Fe}\alpha$, les borures FeB et Fe_2B . La proportion de la phase type amorphe augmente avec la teneur en bore et atteint 69 % pour l'échantillon 20 %B.

L'augmentation de la teneur en bore conduit à une augmentation de la coercivité, H_c , et une diminution de l'aimantation à saturation, M_s , qui atteint une valeur de l'ordre de 92 uem/g pour le mélange 20 %B. Le durcissement magnétique est mis en évidence par l'augmentation importante de H_c pour l'échantillon 20% B de 0,014 à 0,0595 T en abaissant la température de 400 à 5 K, respectivement. Le rapport M_r/M_s augmente en fonction de la concentration du B pour toutes les températures. Cependant, pour le composé 20 %B, M_r/M_s augmente lorsque la

température diminue atteignant une plus grande valeur pour 5K. Les échantillons 5, 10 et 15 %B sont des multi-domaines ($M_r/M_s < 0,1$) pour toutes les températures. Toutefois, l'échantillon 20 % B est multi-domaine pour 400 K et pseudo-monodomaine ($0,1 < M_r/M_s < 0,5$) pour 5, 200 et 300 K.

La température de Curie T_C de la phase type amorphe augmente avec l'augmentation de la teneur en bore jusqu'à 15%, puis diminue pour 20 %B.

Seul le mélange 20 %B présente des caractéristiques magnétocaloriques et le maximum de l'entropie magnétique, $|\Delta S_M^{max}|$, augmente avec le champ magnétique appliqué atteignant une valeur de l'ordre de 1,45 J/kg.K. La capacité de réfrigération magnétique, RCP, est de l'ordre de 239 J/kg sous un champ appliqué de 5 T.

Les tracés d'Arrott-Noakes se sont avérés être plus adéquats pour l'étude du comportement critique du mélange 20 %B.

Les thermogrammes DSC présentent plusieurs pics endothermiques et exothermiques qui s'étalent sur le domaine de températures 50–700°C et montrent une hétérogénéité structurale confirmée par la variation de la température de Curie.

La température de Curie (T_C) de la solution solide Fe(Nb) varie entre 563°C et 589°C.

Comme perspective, il serait intéressant de compléter notre présent travail par une nouvelle étude portant sur l'effet magnétocalorique et le comportement critique du système $Fe_{92-x}Nb_8B_x$ en utilisant des teneurs bore supérieures à 20%, afin de trouver une éventuelle application dans le domaine réfrigération magnétique.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

A)

Abrahamson, E. P. & Lopata, S. L. (1966), The lattice parameters and solubility limits of alpha iron as affected by some binary transition-element additions. *Trans AIME*, 236, 76-87.

Ahmad, S., Tripathy, D. B. & Mishra, A. Sustainable Nanomaterials, (2016). *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.

Al-Haj, M. & Barry, J. (1998). Nanocrystallization kinetics of $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_4\text{Nb}_{5.5}\text{Al}_1$ amorphous alloy. *Journal Of Materials Science Letters*, 17, 1125–1127.

Alleg, S., Brahim, A., Azzazan S., Souillah, S., Zergoug, M., Suñol, J. J. & Grenèche, J. M. (2017). X-ray diffraction , Mössbauer spectrometry and thermal studies of the mechanically alloyed $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ powders. *Advanced Powder Technology*, 29, 257-265.

Alleg, S., Bousaha, A., Tebib, W., Zergoug, M. & Suñol, J. J. (2016) Microstructure and Magnetic Properties of NiP Alloys. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 1001-1011.

Alleg, S., Hamouda, A., Azzaza, S., Bensalem, R., Suñol, J. J. & Grenèche, J. M. (2010). Solid state amorphization transformation in the mechanically alloyed $\text{Fe}_{27.9}\text{Nb}_{2.2}\text{B}_{69.9}$ powders. *Materials Chemistry and Physics*, 122, 35-40.

Alleg, S., Hamza, L., Ibrir, M., Souillah, S., Tebib, W., Suñol, J. J. & Grenèche, J. M. (2015). Microstructural, Hyperfine, and Magnetic Properties of FeSiBCuNb Deposits. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28, 2431-2439.

Alleg, S., Kartout, S., Ibrir, M., Azzaza, S., Fenineche, N. E. & Suñol, J. J. (2013). Structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, 550-557.

Arrott, A. (1957). Criterion for Ferromagnetism from Observation of Magnetic Isotherms. *Physical Review*, 108, 1394-1396.

Arrott, A. & Naokes, J. E. (1967). Approximate Equation of State For Nickel Near its Critical Temperature, *Physical Review Letters*, 19, 789-789.

Avrami, M. (1941). Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *The Journal of Chemical Physics*, 9, 177.

B)

Balli, M., Jandl, S., Fournier, P. & Kedous-Lebouc, A. (2017). Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects. *Applied Physics Reviews*, 4, 021305.

Balogh, T., Kekeny, I., Vincze, L., Budoso, L., Toth, G. & Vincze, J. (1995). Amorphous alloy formation by mechanical alloying and consecutive heat treatment in Fe₅₀B₅₀ powder mixture. *Journal of Applied Physics*, 77, 4997-5003.

Błachowski, A., Ruebenbauer, K. & Żukrowski, J. (2005). Influence of niobium impurity on spin density in metallic iron. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 242, 3201-3208.

Blázquez, J. S., Franco, V., Conde, C. F. & Conde, A. (2007). Nanocrystalline Fe-Nb-(B, Ge) alloys from ball milling: Microstructure, thermal stability and magnetic properties. *Intermetallics*, 15, 1351-1360.

Blázquez, J. S., Ipus, J. J. & Conde, A. (2017). Time evolution of mechanical amorphization: A kinetic model. *Scripta Materialia*, 130, 260-263.

Blázquez, J. S., Ipus, J. J., Conde, C. F. & Conde, A. (2014). Evolution of Fe environments in mechanically alloyed Fe-Nb-(B) compositions. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, S555-S558.

Brahimi, A., Alleg, S., Yamkane, Z., Lassri, Y. H., Suñol, J. J. & Hlil, E. K. (2017). Effect of the Mn/Fe Ratio on the Microstructure and Magnetic Properties in the Powder Form (Fe_{1-x}Mn_x)₂P System. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30, 3045-3054.

Buzea, C. & Pacheco, I. (2017). Nanomaterials and their Classification. *Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials, Advanced Structured Materials*, 62, 1-43.

C)

Caamaño, Z., Pérez, G., Zamora, L. E., Suriñach, S., Muñoz, J. S. & Baró, M. D. (2001). Influence of the milling conditions on the amorphization of Fe₈₂Nb₆B₁₂ alloys. *Journal of non-crystalline solids*, 287, 15-19.

Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P. (1958). Choice of Collimators for Crystal Spectrometers for Neutron Diffraction. *Nuclear Instruments and Methods*, 3, 223-228.

Carrillo, A., Escoda, L., Saurina, J. & Suñol, J. J. (2018). Structural and magnetic behavior of Fe (Nb, Zr) rich alloys produced by mechanical alloying. *AIP ADVANCES*, 8, 047704.

Chakravarty, A. S. (1980). Introduction to the Magnetic Properties of Solids, Wiley, New York.

Chattopadhyay, P. P., Pabi, S. K. & Manna, I. (2001). On the enhancement of diffusion kinetics in nanocrystalline materials. *Material Chemistry and Physics*, 68, 80-84.

Chaudhary, V., Maheswar Repaka, D. V., Chaturvedi, A., Sridhar, I. & Ramanujan, R. V. (2014). Magnetocaloric properties and critical behavior of high relative cooling power FeNiB nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 116, 163918.

Chauhan, A., Patel, S., Vaish, R. & Bowen, C. R. (2015). A review and analysis of the elasto-caloric effect for solid-state refrigeration devices: Challenges and opportunities. *MRS Energy & Sustainability*, 2, E16.

Chen, X., Maheswar Repaka, D. V. & Ramanujan, R. V. (2016). Structural investigation of the crossover in the magnetic transition of Mn–Fe–P–Ge magnetocaloric powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 104-109.

Chien, C. L. & Unruh, K. M. (1982). Magnetic hyperfine interactions in amorphous $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$. *Physical Review B*, 25, 5790.

Chiriac, N. & Lupu, N. (2005). New FeNbB-Based Bulk Amorphous and Nanocomposite Soft Magnetic Alloys. *IEEE transactions on magnetics*, 41, 3289-3291.

Chrobak, A., Chrobak, D., Haneczok, G., Kwapuliński, P., Kwolek, Z. & Karolus, M. (2004). Influence of Nb on the first stage of crystallization in $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ amorphous alloys. *Materials Science and Engineering A*, 382, 401-406.

Choo, W. K. & Kaplow, R. (1976). The Distinctness of Magnetic Hyperfine Fields Associated with Structurally Unique Iron Sites in Fe_3B . *Metallurgical Transactions A*, 84, 417-419.

Cooper, J. D., Gibb, T. C., Greenwood, N. N. and Parish, R. V. (1964). Chemical applications of the mössbauer effect. Part 1-The bonding in iron borides. *Transactions of the Faraday Society*, 60, 2097- 2104.

D)

Dastanpoor, E. & Enayati, M. H. (2015). Effect of milling intensity on mechanical alloying of Cu-Zr-Al system. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 22, 521-526.

De Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R. & Niesser, A. K. (1989). Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys.

Delogu, F. & Cocco, G. (2007). Kinetics of amorphization processes by mechanical alloying : A modeling approach. *Journal of Alloys and Compound*, 436, 233–240.

Djakonova, N. P., Sviridova, T. A., Zakharova, E. A., Molokanov, V. V. & Petrzhih, M. I. (2004). On the synthesis of Zr-based bulk amorphous alloys from glass-forming compounds and elemental powders. *Journal of Alloys and Compound*, 367, 191-198.

E)

Eckert, J., Schultz, L., Hellstern, E. & Urban, K. (1988). Glassforming range in mechanically alloyed NiZr and the influence of the milling intensity. *Journal of Applied Physics*, 64, 3224.

Egami, T. (1981). Structure and Magnetism of Amorphous Alloy. *IEEE transactions on magnetics*, 17, 2600-2605.

El-Eskandarany, M. S., Bahgat, A. A., Gomaa, N. S. & Eissa, N. A. (1999). Kinetics and formation mechanism of amorphous $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ alloy powder fabricated by mechanical alloying. 290, 181-190.

Engelbrecht, K. & Bahl, C. R. H. (2010). Evaluating the effect of magnetocaloric properties on magnetic refrigeration performance. *Journal of Applied Physics*, 108, 123918.

F)

Fallot, M. (1935). Ferromagnétisme des alliages de fer. Masson et Cie.

Fernandes de Carvalho, M., Riva, R., Fogagnolo, J. B., Kiminami, C. S. & Afonso, C. R. M. (2017). Metallic Glass Formation Upon Rapid Solidification of Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (at%) Alloy through LASER Cladding and Remelting. *Materials Research*, 24, 1-8.

Fisher, M. E. (1967). Magnetic Critical Point Exponents-Their Interrelations and Meaning. *Journal of Applied Physics*, 38, 981.

Franco, V., Blázquez, J. S., Ingale, B. & Conde, A. (2012). The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models. *Annual Review of Materials Research*, 42, 305-42.

Franco, V., Conde, C. F., Conde, A., Kiss L.F. & Kemény, T. (2002). Transition to superparamagnetism in a Cr-containing FINEMET-type alloy. *IEEE Transactions on Magnetic*, 38, 3069-3074.

G)

Gharsallah, H. I., Azabou, M., Escoda, L., Suñol, J. J., López, I., Llorca-Isern, N. and Khitouni, M. (2017). The magnetic and structural properties of nanostructured (Fe₇₅Al₂₅)_{100-x}B_x alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 729, 776-786.

Gómez-Polo, C. (2008). Magnetic properties of Fe-based soft magnetic nanocrystalline alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 1984-1988.

Gondro, J., Świerczek, J., Błoch, K., Zbroszczyk, J., Cieurzyńska, W. & Olszewski, J. (2014). Microstructure and some thermomagnetic properties of amorphous and partially crystallized Fe-(Pt)-Zr-Nb-Cu-B alloys. *Physica B*, 445, 37-41.

Gondro, J., Świerczek, J., Rzącki, J., Cieurzyńska, W., Olszewski, J., Zbroszczyk, J., Błoch, K., Osyra, M. & Łukiewska, A. (2013). Invar behavior of NANOPERM-type amorphous Fe-(Pt)-Zr-Nb-Cu-B alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 341, 100-107.

Gonser, U. (Ed.), Mössbauer Spectroscopy. (1975). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 5.

González, J. M., Pérez Alcázar, G. A., Zamora, L. E., Tabares, J. A., Bohórquez, A. & Gancedo, J. R. (2003). Development of magnetic softness in high-energy ball milling alloyed Fe₅₀B₅₀. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 261, 337-34.

Gschneidner, K. A. & Pecharsky, V. K. (2000). Magnetocaloric materials. *Annual Review of Materials Science*, 1, 387-429.

Gupta, R., Murty, B. S. & Birbilis, N. (2017). High-Energy Ball Milling Parameters in Production of Nanocrystalline Al Alloys. *Overview of High-energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys*.

H)

Hajalilou, A., Hashim, M., Ebrahimi-Kahrizsangi, R. & Taghi Masoudi, M. (2015). Effect of milling atmosphere on structural and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanocrystalline. *Chinese Physical B*, 24, 048102.

Hasegawa, R., & Ray, R. (1978). Iron-boron metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 49, 4174-4179.

Hasiak, M., Łukiewski, M., Miglierini, M. and Kaleta, J. (2010). Investigations and Applications of Nanoperm-Type Soft Magnetic Materials. *Acta Physica Polonica A*, 118, 829-831.

Heczko, O., Kraus, L. Hašlar, V. & Duhaj, P. (1996). Magnetic properties of the crystalline and amorphous components of a nanocrystalline FeNbB alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 160, 259-260.

Hu, F., Luo, Q. & Shen, B. (2019). Thermal, magnetic and magnetocaloric properties of FeErNbB metallic glasses with high glass-forming ability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 512, 184-188.

Huber, D. L. (2005). Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles,” *reviews, Iron nanoparticles*, 5, 482-501.

I)

Imafuku, M., Sato, S., Koshihara, H., Matsubara, E., & Inoue, A. (2001). Structural variation of Fe-Nb-B metallic glasses during crystallization process. *Scripta materialia*, 44, 2369-2372.

Ino, H., Ichinose, H. & Nagata, K. (1988). In Proceedings of 5th International Conference on Rapidly Quenched Metals, Wurzberg, 1984, edited by S. Steeb and H. Warlimont, 263.

Ipus, J. J., Blázquez, J. S., Franco, V. & Conde, A. (2013). The use of amorphous boron powder enhances mechanical alloying in soft magnetic FeNbB alloy A magnetic study. *Journal of Applied Physics*, 113, 17A330-1.

Ipus, J. J., Blázquez, J. S., Franco, V., Conde, A. & Kiss, L. F. (2009). Magnetocaloric response of Fe₇₅Nb₁₀B₁₅ powders partially amorphized by ball milling. *Journal of Applied Physics*, 105, 123922.

Ipus, J. J., Blázquez, J. S., Conde, C. F., Borrego, J. M., Franco, V., Lozano-pérez, S. & Conde, A. (2014). Relationship between mechanical amorphization and boron integration during processing of FeNbB alloys. *Intermetallics*, 49, 98-105.

Ipus, J. J., Blázquez, J. S., Franco, V., Conde, A. & Kiss, L. F. (2010). Mechanical amorphization of Fe₇₅Nb₁₀B₁₅ powder: Microstructural and magnetic characterization. *Intermetallics*, 18, 565-568.

Ipus, J. J., Blázquez, J. S., Franco, V., Stoica, M. & Conde, A. (2014). Milling effects on magnetic properties of melt spun Fe-Nb-B alloy. *Journal of Applied Physics*, 115, 17B518.

Issa, B., Obaidat, I. M., Albiss, B. A. & Haik, Y. (2013). Magnetic Nanoparticles : Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications. *International Journal Molecular Sciences*, 14, 21266-21305.

J)

Jaka Tušek, U. T., Andrej Kitanovski, Uroš Plaznik, Marko Ožbolt & Alojz Poredoš. (2015). Magnetocaloric Energy Conversion: *Springer International Publishing Switzerland*.

Johnson, W.A. & Mehl, R.F. (1939). Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 135, 416-442.

Julia, L. (2017). Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 053002.

K)

Kaban, I., Jóvári, P., Waske, A., Stoica, M., Bednarčík, J., Beuneu, B., Mattern, N. & Eckert, J. (2014). Atomic structure and magnetic properties of Fe–Nb–B metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, S189-S193.

Karolus, M. (2006). Structure studies of Fe₈₁Nb₅B₁₄ annealed alloys by Rietveld refinement. *Journal of Alloys and Compound*, 423, 92-95.

Khan, H. (2016). Conventional Refrigeration Systems Using Phase Change Material. *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, 24, 1–16.

Kissinger, H. E. (1956). Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57, 217-221.

Koch, C. C., Cavin, O. B., Mckamey, C. G. & Scarbrough, J. O. (1983). Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*. 43, 1017.

Koch C. C. & Whittenberge, J. D. (1996). Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*, 4, 339-355.

Kolmogorov, A.N. (1937). Statistical theory of nucleation processes. *Izu. Akad. Nauk SSSR*, 3, 355-366.

Kong, L. H., Gao, Y. L., Song, T. T. & Zhai, Q. J. (2011). Journal of Magnetism and Magnetic Materials Structure and magnetic properties of Nb-doped FeZrB soft magnetic alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2165-2169.

Konishi, Y., Kadota, K., Tozuka, Y., Shimosaka, A. & Shirakawa, Y. (2016). Amorphization and radical formation of crystalline particles by a mechanochemical process analyzed using DEM simulation. *Powder Technology*, 301, 220-227.

Kopcewicz, M. Grabias, A., Idzikowski, B. & Williamson, D. I. (2002). Dependence of Magnetic Properties on Composition of Nanocrystalline Fe–M–B–Cu(M: Zr, Nb, Mo, Ti, Ta) Alloy. *Hyperfine Interactions*, 139/140, 525-534.

Kouvel, J. S. & Fisher, M. E. (1964). Detailed Magnetic Behavior of Nickel Near its Curie Point. *Physical Review*, 136, 1626.

Kumar, N. & Kumbhat, S. (2016). Essentials in nanoscience and nanotechnology. Wiley, New York.

Kunyu, S., Lihong, X., Youwei, Y. & Tao, S. (Effects of Mechanical Alloying Parameters on the Microstructures of Nanocrystalline Cu-5 wt % Cr Alloy. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 28, 192–195.

L)

Law, J. Y. (2012). The magnetocaloric effect of iron-based soft magnetic alloys: *Nanyang Technological University Singapore*.

Li, G., Borisenko, K. B., Chen, Y., Nguyen-manh, D., Ma, E. & Cockayne D. J. H. (2009).

Liu, X. D., Lu, K., Ding, B. Z. & Hu, Z. Q. (1993). Investigation of the lattice structure of nanophases in Fe-Cu-Si-B alloys, *Nanostructured Materials*, 2, 581-586.

Local structure variations in Al₈₉La₆Ni₅ metallic glass. *Acta Materialia*, 57, 804-811.

Liao, P. K. & Spear, K. E. (1997), *ASM Hand book, Alloy phase diagrams*, Vol.3.

Ling-fe, C., Ming-pu, W., Dan, X., Ming-xi, G., Zhou, L., Wang, T. & Gen-yin, X. (2006). Thermal behavior and structure of Fe₈₄Nb₇B₉ nanocrystalhe powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, 299-303.

Lutterotti, L. (2000). MAUD program, CPD, *Newsletter (IUCr) No. 24*.

Lutterotti, L.: MAUD version 2.55, <http://maud.radiographema.com>.

M)

Mageswari, A., Srinivasan, R., Subramanian, P., Ramesh., N. & Gothandam, K. M. (2016). Nanomaterials: *Classification, Biological Synthesis and Characterization. Nanoscience in Food and Agriculture 3, Sustainable Agriculture Reviews 23*.

Makino, A., Bitoh, T., Inoue, A. & Masumoto, T. (2003). Nb-Poor Fe–Nb–B nanocrystalline soft magnetic alloys with small amount of P and Cu prepared by melt-spinning in air. *Scripta Materialia*, 48, 869-874.

Makino, A., Hatanai, T., Naitoh, Y., Bitoh, T., Inoue, A. & Masumoto, T. (1997). Applications of Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-M-B (M = Zr, Nb) Alloys NANOPERM. *IEEE Transactions on Magnetics*, 33, 3793-3798.

Makino, A., Inoue, A. & Masumoto, T. (1995). Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-M-B (M = Zr, Nb) Alloys Produced by crystallization of Amorphous Phase. *Materials Transaction, JIM*, 36, 924-938.

Makino, A., Suzuki, K., Inoue, I. & Masumoto, T. (1994). Magnetic properties and core losses of nanocrystalline Fe-M-B (M = Zr, Hf or Nb) alloys. *Materials Science and Engineering*, A179/A180, 127-131.

Mahboubi Soufiani, A., Enayati, M. H. & Karimzadeh, F. (2010). Fabrication and characterization of nanostructured Ti6Al4V powder from machining scraps. *Advanced Powder Technology*. 21, 336-340.

Miguel, C., Del Val, J. J., González, J. & González, J. M. (2004). Decrystallization in Fe_{100-x}B_x system by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering*, 375-377, 849-852.

Min, S. G., Kim, K. S., Yu, S. C & Lee, K. W. (2007). The magnetization behavior and magnetocaloric effect in amorphous Fe-Nb-B ribbons. *Materials Science and Engineering*, 451, 423-425.

Moore, J. D., Perkins, G. K., Bugoslavsky, Y., Chattopadhyay, M. K., Roy, S. B., Chaddah, P., Pecharsky, V. K., Gschneidner Jr, K. A. & Cohen, L. F. (2006). Reducing the operational magnetic field in the prototype magnetocaloric system Gd₅Ge₄ by approaching the single cluster size limit. *Applied Physics Letters*, 88, 072501.

Moreno-Ramírez, L. M., Ipus, J. J., Franco, V., Blázquez, J. S. & Conde, A. (2015). Analysis of magnetocaloric effect of ball milled amorphous alloys: Demagnetizing factor and Curie temperature distribution. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 606-609.

Murphy, K. A. & N. Hershkowitz. (1973). Temperature-Dependant Hyperfine Interaction in Fe₂B. *Physical review B*, 7, 23-31.

Murty, B. S., Mohan Rao, M. & Ranganathan, S. (1995). Milling maps and amorphization mechanical alloying. *Acta Metallurgica et materialia*, 43, 2443-2450.

N)

Nabiałek, M. (2015). Soft magnetic and microstructural investigation in Fe-based amorphous alloy. *Journal of Alloys and compounds*, 642, 98-103.

Naitoh, Y., Bitoh, T., Hatanai, T., Makino, A., Inoue, A. & Masumoto, T. (1997). APPLICATIONS OF NANOCRYSTALLINE SOFT MAGNETIC Fe-M-B (M = Zr, Nb) ALLOYS, *NanoStructured Materials*, 8, 987-995.

Nakajima, T., Kita, E. & Ino, H. (1988). Crystallization process and magnetic properties of Fe_{100-x}B_x (10 ≤ x ≤ 35) amorphous alloys and supersaturated state of boron in α-Fe. *Journal of materials science*, 23, 1279-1288.

Nowik, I., Felner, I. & Garcia-Miquel, H. (2007). Mössbauer spectroscopy studies of spin reorientations in amorphous and crystalline (Co_{0.2} Fe_{0.8})_{72.5}Si_{12.5}B₁₅ glass coated micro wires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311, 555-559.

O)

Okuruma, Y., Ishihara, K. N., Shingu, P. H., Park, H. S. & Nasu, S. (1992). Mechanical alloying of Fe-B alloys. *Journal Of Materials Science*, 27, 153-160.

P)

- Pang, L. L., Inoue, A., Zanaeva, E. N., Wang, F., Bazlov, A. I., Han, Y., Kong, L. F., Zhu, S. L. & Shul, R. B. (2019). Nanocrystallization , good soft magnetic properties and ultrahigh mechanical strength for $\text{Fe}_{82-85}\text{B}_{13-16}\text{Si}_1\text{Cu}_1$ amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 25-37.
- Park, E. S. & Kim, D. H. (2006). Phase separation and enhancement of plasticity in Cu-Zr-Al-Y bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, vol. 54, 2597-2604.
- Park, E. S., Kim, D. H., Ohkubo, T. & Hono, K. (2005). Enhancement of glass ability and plasticity by addition of Nb in Cu-Ti-Zr-Ni-Si bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, vol. 351, p. 1232.
- Parsons, R., Zang, B., Onodera, K., Kishimoto, H., Shoji, T., Kato, A. & Suzuki, K. (2019). Core loss of ultra-rapidly annealed Fe-rich nanocrystalline soft magnetic alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 476, 142-148.
- Phan, M-H., Peng, H-X., Yu, S-C, Duc Tho, N. & Chau, N. (2005). Large magnetic entropy change in Cu-doped manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 285, 199-203.
- Pilarczyk, W. & Kucharczyk, M. (2013). The production attempt of Fe-Nb-B-Zr and Fe-Nb-B-Y system alloys by die pressure casting method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 61, 222-228.

R)

- Ramasamy, P., Shahid, R. N., Scudino, S. & Eckert, J. (2017). Influencing the crystallization of $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$ metallic glass by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 725, 227-236.
- Rasband, W. (1997). ImageJ. Bethesda, MD: US National Institutes of Health. <http://rsb.info.nih.gov/ij>, 1997-2007.
- Rico, M. M., Grenèche, J. M. & Pérez Alcázar, G. A. (2005). Effect of boron on structural and magnetic properties of the $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ system prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 398, 26-32.
- Rico, M. M., Pérez Alcázar, G. A. & Grenèche, J. M. (2013), Effect of boron in $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ nanostructured alloys produced by mechanical alloying. *Hyperfine Interact*, 224, 313–321.
- Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Roth, S. & Hörl, E. M. (1967). Decrease of Mössbauer recoil-free fraction in small tungsten particles. *Physics Letters A*, 25, 299-300.

S)

- Shishkin, D. A., Volegov, A. S. & Baranov, N. V. (2016). The thermomechanical stability of Fe-based amorphous ribbons exhibiting magnetocaloric effect. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 122, 1002.
- Shull, R. D. (1993). Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 29, 2614-2615.
- Škorvánek, I. & Kováč, J. (2004). Magnetocaloric behaviour in amorphous and nanocrystalline. *Czechoslovak Journal of Physics*, 54, Suppl. D.
- Škorvánek, I., Kováč, J., Marcin, J., Duhaj, P. & Gerling, R. (1999). Annealing effects on the magnetic properties of nanocrystalline FeNbB alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203, 226-228.
- Škorvánek, I., Švec, P., Grenèche, J. M., Kováč, J., Marcin, J. & Gerling, R. (2002). Influence of microstructure on the magnetic and mechanical behaviour of amorphous and nanocrystalline FeNbB alloy. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14, 4717-4736.
- Souilah, S. (2008). Etude structurale d'un mélange de poudres Fe₅₇Co₂₁Nb₇B₁₅ nanostructurées. (Magister), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.
- Souilah, S., Alleg, S., Djebbari, C., Bensalem, R. & Suñol, J. J. (2012). Magnetic and microstructural properties of the mechanically alloyed Fe₅₇Co₂₁Nb₇B₁₅ powder mixture. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 766-772.
- Sriatun, Darmawan, A., Sriyanti, & Cahyani, W. (2018). Microstructure Characterization of Natural Magnetite from Sand Marina Beach by High Energy Milling. *ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY*, 34, 868-874.
- Stoesser, A., Ghafari, M., Kilmametov, A., Gleiter, H., Sakurai, Y., Itou, M., Kohara, S., Hahn, H. & Kamali, S. (2014). Influence of interface on structure and magnetic properties of Fe₅₀B₅₀ nanoglass. *Journal of Applied Physics*, 116, 134305.
- Stoica, M., Hajlaoui, K., Das, J. Eckert, J. & Yavari, A. R. (2008). FeNbB BULK METALLIC GLASS WITH HIGH BORON CONTENT. *Advanced Material Science*, 18, 61-65.
- Stokłosa, Z., Rasek, J., Kwapuliński, P., Haneczok, G., Chrobak, A., Lelątko, J. & Pająk, L. (2010). Influence of boron content on crystallization and magnetic properties of ternary FeNbB amorphous alloys. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 207, 452-456.
- Stoner, E. C. & Wohlfarth, E. (1948). A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240, 599-642.
- Sui, M. L. & Lu, K. (1994). Variation in lattice parameters with grain size of a nanophase Ni₃P compound. *Material Science and Engineering A*, 179-180, 541-544.
- Suñol, J. J., González, A., Saurina, J., Escoda, L. & Bruna, P. (2004). Thermal and structural characterization of Fe–Nb–B alloys prepared by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering*, 377, 874-880.

Suñol, J. J., Güell, J. M., Bonastre, J. & Alleg, S. (2009). Structural study of nanocrystalline Fe–Co–Nb–B alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 604-607.

Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.

Suryanarayana, C. (2004). Mechanical alloying and milling. *New York (NY): Marcel Dekker*.

Suryanarayana, C. & Inoue, A. (2010). Bulk Metallic Glasses, *CRC Press, Boca Raton, London, New York*.

Suzuki, K., Makino, A., Kataoka, N., Inoue A, & Masumoto, T. (1991). High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe–Zr–B and Fe–Zr–B–M (M = transition metal) alloys with nanoscale grain size. *Materials Transactions, JIM*, 32, 93-102.

Sviridova, T. A., Chueva, T. R., Gorshenkov, M. V., Shelekhov, E. V., Dyakonova, N. P. & Borisova, P. A. (2016). A new metastable phase in Fe-Nb-B system. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 525-532.

T)

Takacs, L. & Mchenry, J. S. (2006). Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. *Journal of Material Sciences*, 41, 5246-5249.

Tishin, A. M., Gschneidner, K. A. & Pecharsky, V. K. (1999). Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region. *Physical Review B*, 59, 503-511.

Tishin, A. M. & Spichkin, Y. I. (2003). The Magnetocaloric Effect and its *Applications: Bristol: Institute of Physics Publishing*.

Tiwari, J. N., Tiwari, R. N. & Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57, 724-803.

Torrens-Serra, J., Bruna, P., Rodriguez-Viejo, J., Pradell, T. and Clavaguera-Mora, M. T. (2008). STUDY OF CRYSTALLIZATION PROCESS OF Fe₆₅Nb₁₀B₂₅ AND Fe₇₀Nb₁₀B₂₀ GLASSY METALS. *Advanced Material Science*, 18, 464-468.

Torrens-serra, J., Bruna, P., Rodriguez-viejo, J., Roth, S. & Clavaguera-mora, M. T. (2010). Intermetallics Effect of minor additions on the glass forming ability and magnetic properties of Fe–Nb–B based metallic glasses. *Intermetallics*, 18, 773-780.

V)

Varga, L. K., Bakos, E., Koszó, E. K., Zsoldos, E. & Kiss, L. F. (1994). Time and temperature dependence of nanocrystalline structure formation in a Finemet-type amorphous alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 133, 280-282.

Van der Woude F. & Sawatzky, G. A. (1974). Mössbauer effect in iron and dilute iron based alloys . *Physics reports (section c of physics letters)*, 12, 335-374.

Van der Woude F. & Vincze, I. (1980). Magnetism from Mössbauer Spectroscopy. *International Conference on Mössbauer Spectroscopy*, 41, C1-151 - C1-154.

Varret, F., & Teillet, J. (1986). Mosfit Program. Université du Maine, France.

W)

Warburg, E. (1881). Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, 249, 141-64.

Waske, A., Schwarz, B., Mattern, N. & Eckert, J. (2013). Magnetocaloric (Fe–B)-based amorphous alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 329, 101-104.

Weeber, A.W. & Bakker, H. (1988). Amorphization by ball milling. *Physics B*, 153, 93-135.

Weisman, I., Swartzendruber, L. & Bennett, L. (1969). Resonance Studies in Ferromagnetic Fe₂B and Fe₂Zr. *Physical Review*, 177, 465.

Willard, M. A., Laughlin, D.E., McHenry, M. E., Thoma, D. & Sickafus, K. (1998). Structure and magnetic properties of (FeCo) ZrBCu nanocrystalline alloys. *Journal of Applied Physics*, 84, 6773-6777.

Wu, Z., Fan, X., Li, G., Gan, Z., Wang, J. & Zhang, Z. (2014). Evolution from amorphous to nanocrystalline and corresponding magnetic properties of Fe-Si-B-Cu-Nb alloys by melt spinning and spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering B*, 187, 61-66.

Y)

Yan, W., JunFeng, D. & YanWen, B. (2011). Influence of B, Al and Nb addition on the glass forming ability and stability of mechanically alloyed Zr-Ni amorphous alloys. *Chinese Science Bulletin*, 56, 3919-3925.

Yao, B., Liu, S. E., Liu, L., Si, L., Su, W. H. & Li, L. (2001). Mechanism of mechanical crystallization of amorphous Fe–Mo–Si–B alloy. *Journal of Applied Physics*, 90, 1650-1654.

Yarmakov, A. Y., Yurchikov, Y. Y. & Barinov, V. A. (1981). Magnetic properties of amorphous powders prepared by the mechanical grinding alloys. *Fizika Metallov I Metallovedenie*, 52, 1184-1193.

Yavari, A. R. & Desré, P. J. (1990). Thermodynamic and Kinetic Justification for Amorphization by Mechanical Alloying of A-B Metal Couples with Zero Heat of Mixing ΔH_{mix} . *Physical Review Letters*, 12, 2571-2574.

Yoon, S., Nagarjuna, C., Shin, D., Lee, C., Madavali, B., Hong, S. & Lee, K. (2017). Influence of milling atmosphere on thermoelectric properties of p-type Bi-Sb-Te based alloys by mechanical alloying. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 24, 357-363.

Yoshizawa, Y., Oguma, S. & Yamauchi, K. (1988). New Fe based soft magnetic alloy Composed of ultrafine grain Structure. *Journal Applied Physics*, 64, 6044.

Younes, S. (2012). Etude par spectroscopie Mössbauer, stabilité thermique et évolution des

propriétés magnétiques d'un alliage nanocristallin à base de (FeCo). (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.

Yu, P., Zhang, J. Z. & Xia, L. (2017). Effect of boron on the magneto-caloric effect in $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_9\text{B}_x$ ($x = 3, 4, 5$) amorphous alloys. *Journal of Materials Science*, 52, 13948–13955.

Yu, R. H., Basu S., Ren L., Zhang Y., Azar P. M., Unruh K. M. & Xiao J. Q. (2000). Magnetic domain and coercivity in FeCo soft magnetic alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36, 3388.

Z)

Zang, B., Parsons, R., Onodera, K., Kishimoto, H., Kato, A., Liu, A.C.Y. & Suzuki, K. (2017). Effect of heating rate during primary crystallization on soft magnetic properties of melt-spun Fe-B alloys. *Scripta Materialia*, 132, 68-72.

Zhang, C. L., Shi, H. F., Ye, E. J., Nie, Y. G., Han, Z. D, Qian, B. & Wang, D. H. (2015). Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in MnNiSi-Fe₂Ge system. *Applied Physics Letters*, 107, 212403.

Zhang, F. L., Zhu, M. & Wang, C. Y. (2008). Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26, 329-333.

Zhu, M., Fa, Y., Jian, Z., Yao, L., Jin, C., Nan, R. & Chang, F. (2017). Non-isothermal crystallization kinetics and soft magnetic properties of the $\text{Fe}_{67}\text{Nb}_5\text{B}_{28}$ metallic glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132, 173-180.

Zimm, C. A., Jastrab, A., Sternberg, A., Pecharsky, V. K, Gschneidner, K. A, Osborne, M. G. & Anderson, I. E. (1998). Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator. *Advances in Cryogenic Engineering. Boston*, 43, 1759.

Životský, O., Postava, K., Hrabovská, K., Hendrych, A., Pištora, J. & Kraus, L. (2008). Depth-sensitive characterization of surface magnetic properties of as-quenched FeNbB ribbons. *Applied Surface Science*, 255, 3322-3327.



Effect of the Boron Content on the Amorphization Process and Magnetic Properties of the Mechanically Alloyed $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ Powders

T. Chabi¹ · N. Bensebaa¹ · S. Alleg¹ · S. Azzaza¹ · J. J. Suñol² · E. K. Hlil³

Received: 26 April 2018 / Accepted: 12 May 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

The effect of the B content on the microstructural, structural, and magnetic properties of partially amorphous $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15,$ and 20) alloys has been investigated by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, high and low-temperature extraction-type magnetometers. The XRD results reveal the formation of a nanocomposite structure where nanocrystalline bcc α -Fe and Fe_2B phases are embedded into an amorphous matrix. The FeB boride is observed for higher boron contents ($x = 15$ and 20), and the crystallite sizes are in the range of 7–24 nm. As the B content increases, the amorphous phase-relative proportion and coercivity increase, whereas the saturation magnetization decreases. An important magnetic hardening occurs by lowering the temperature from 400 to 5 K for $x = 20\%$ B. The variation of the Curie temperature can be attributed to the heterogeneity of the amorphous matrix.

Keywords Nanocrystalline materials · Mechanical alloying · Fe-Nb-B alloys · X-ray diffraction · Magnetic properties

1 Introduction

Mechanical alloying (MA) or high-energy ball milling (HEBM) is one of the various techniques used to synthesize nanocrystalline (NC) materials. It is a powder metallurgy method where the starting elemental or prealloyed powders are subjected to a high-speed deformation mechanism (10^3 to 10^{-3} s^{-1}) by heavy plastic deformation, fracture, cold welding, rewelding, and agglomeration. The final product is achieved by controlling several parameters which are related to each other such as the ball mill type, milling time, milling temperature, ball-to-powder weight ratio (BPR), rotation speed, process control agent, grinding media (balls, material, volume of the vial, etc.), and milling atmosphere.

HEBM has proved its suitability and availability as one of the powerful and simple techniques for producing amorphous alloys, nanostructured materials, solid solutions, and intermetallics [1–10].

The FeMB alloys ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}$) or Nanoperm, which contain around 80% of iron, 7% of transition metals (Zr, Hf, Nb), and 13% of boron, are structurally and magnetically biphasic since they are composed of hard ferromagnetic nanograins dispersed homogeneously into a soft ferromagnetic amorphous matrix [11]. These materials are very interesting due to their soft magnetic properties such as effective permeability and saturation magnetic flux density [12–15]. Consequently, they can be used in many industrial applications such as telecommunications, power electronics, microdevices, generators, and sensors. The augmentation of both B and Nb percentages in the Fe-based amorphous alloys plays a main role in the thermal stability [10]. The outcome is that the nanocrystallization takes place in the form of pure iron crystals which favor a high saturation induction (1.5–1.7 T) and a Curie temperature (T_C) close to 769 °C. Furthermore, Nanoperm alloys lose their magnetization with the formation of borides [16]. Among the Nanoperm alloys, the ternary Fe-Nb-B system has attracted much attention, owing to its useful properties [17–19], and has been prepared in ribbon form by melt

✉ S. Alleg
safia.alleg@univ-annaba.dz

¹ Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de Physique, Université Badji Mokhtar Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algeria

² Departament De Física, Universitat de Girona, Campus Montilivi, 17071 Girona, Spain

³ Institut NEEL, CNRS, Université Grenoble Alpes, 25 Rue des Martyrs BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

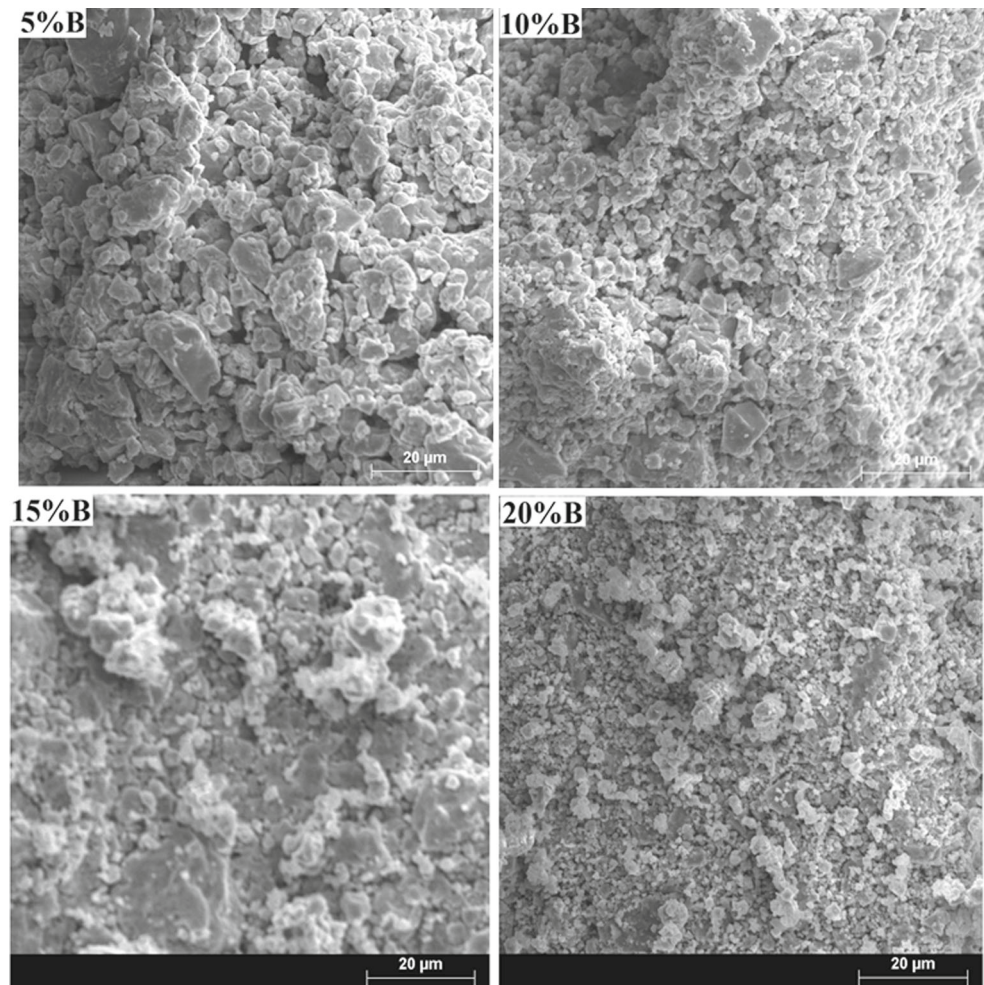
spinning [20] and planar flow casting [21], bulk form by arc melting [15], and powder form by MA [18]. Depending on the B content, it has been reported that the end product consists, generally, of a mixture of bcc α -Fe, borides, and amorphous phases [22]. In the ball-milled $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x = 9, 14, 20$) alloys, it has been found that the Fe lattice parameter increases with increasing B content while the crystallite size decreases [23] and the boron atoms segregate at the grain boundaries [7]. The $\text{Fe}_{65+x}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25-x}$ ($x = 0, 5, 10$) metallic glasses prepared by arc melting exhibit soft magnetic properties in the glassy state, and their nanocrystallization leads to the enhancement of the coercivity [24]. A mixture of α -Fe, Nb(B), and highly disordered Fe(Nb, B) solid solution has been obtained in the mechanically alloyed $\text{Fe}_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ powders for 25 h, while the paramagnetic amorphous structure is achieved on further milling time [18]. It is obvious that the preparation conditions influence the end product and the properties of the mechanically alloyed powders. Consequently, the

aim of the present work is to study the effect of boron content on the amorphization process and on the structural, microstructural, morphological, and magnetic properties of the ball-milled $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15, \text{ and } 20$) powders. An accurate quantitative phase analysis (QPA) was used to determine the amorphous phase-relative proportion by using the MAUD program [25].

2 Experimental Details

$\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15, \text{ and } 20$) powder mixtures were mechanically alloyed for 50 h from pure elemental powders of Fe (6–8 μm , 99.7%), Nb (74 μm , 99.85%), and amorphous B (>99%). The milling process was performed in a planetary ball mill Retsch PM400 under an argon atmosphere using hardened steel vials and balls. The ball-to-powder weight ratio was about 7:1, and the rotation speed was 700 rpm. In order to

Fig. 1 SEM micrographs of $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ powders



avoid the excessive increase of the temperature inside the vials, the milling process was interrupted each at 1/2 h for 1/4 h. Morphological changes of the powder particles were followed by scanning electron microscopy (SEM) in Zeiss DSM960A apparatus. The structural evolution was investigated by X-ray diffraction (XRD) by means of PANalytical Empyrean diffractometer in

a (θ - θ) Bragg-Brentano geometry with Co-K α radiation ($\lambda_{\text{Co}} = 1.78901 \text{ \AA}$). Phase identification, lattice parameters (a , c), average crystallite size ($\langle L \rangle$), root mean square (rms) strains ($\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$), phase-relative proportion, atomic positions, etc., were obtained from the refinement of the XRD patterns by the MAUD program which is based on the Rietveld method [26] combined with Fourier analysis

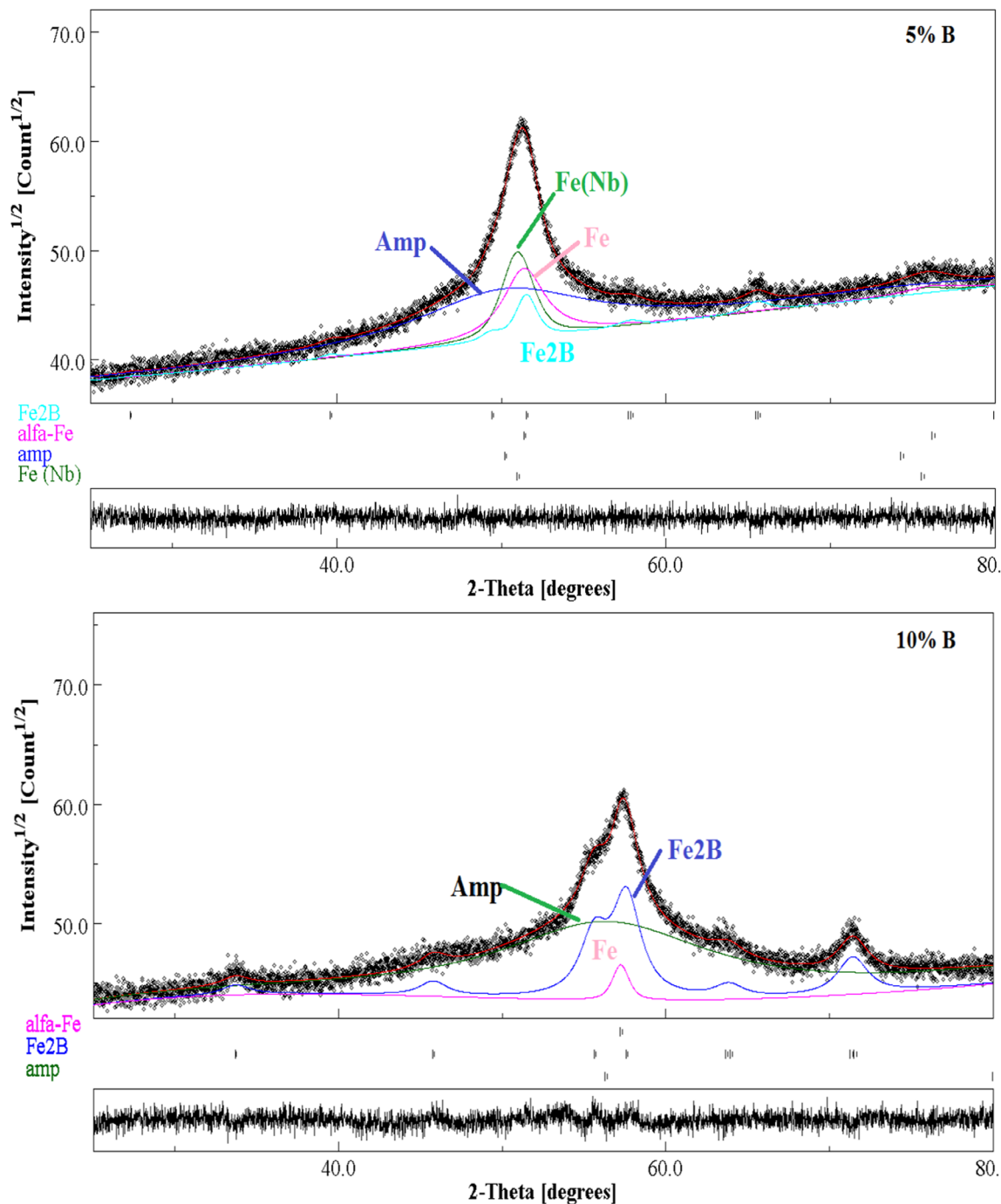


Fig. 2 Rietveld refinement of the XRD patterns of $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ powders

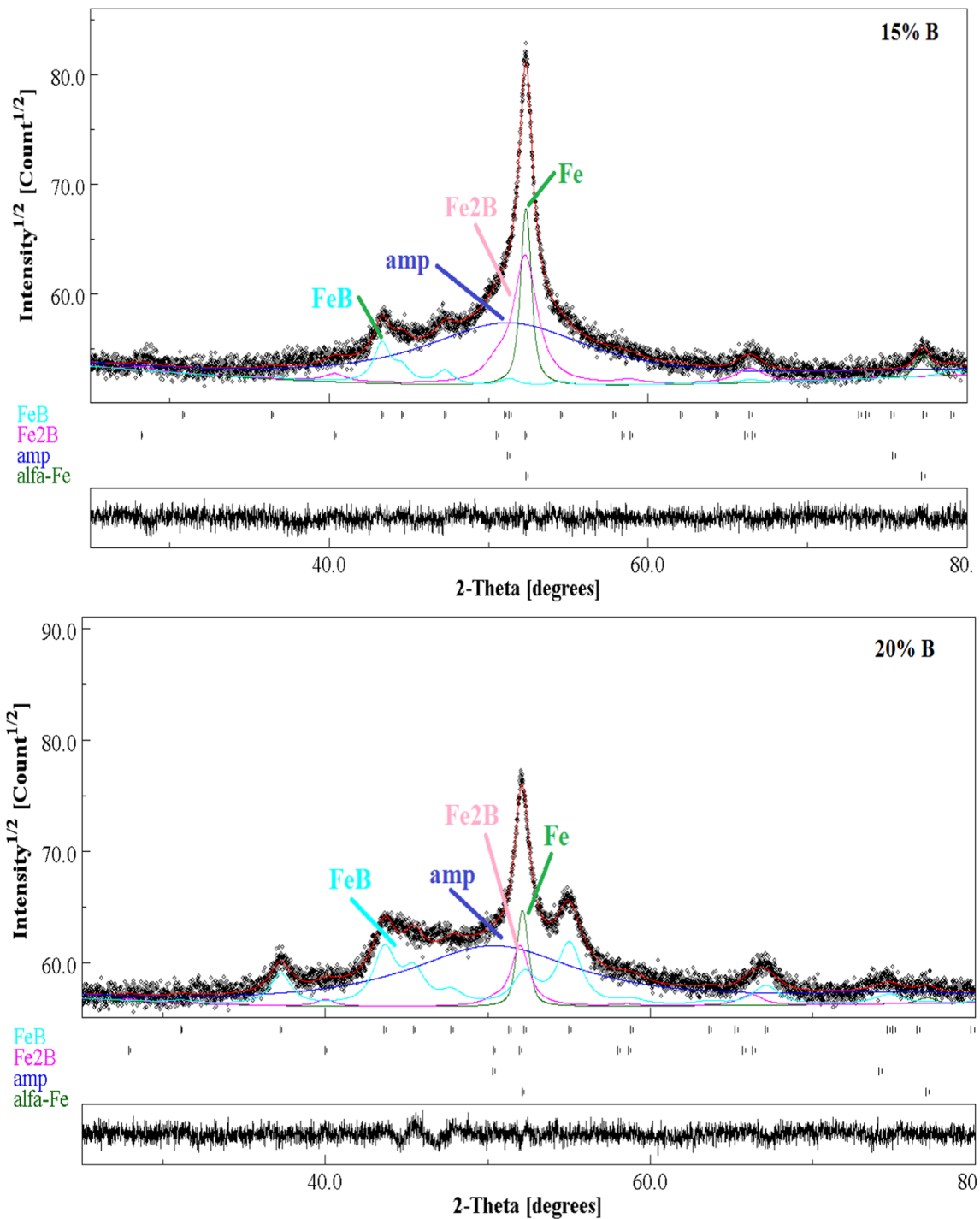


Fig. 2 (continued)

which is well adapted for disordered alloys. The saturation magnetization, coercivity, saturation-to-remanence ratio, and Curie temperatures were determined by measuring $M(H)$ hysteresis loops and $M(T)$ curves using the BS1 and BS2 extraction-type magnetometers developed at Néel Institute (<http://neel.cnrs.fr/>) for high and low temperatures, respectively.

3 Results and Discussion

3.1 Morphological Evolution

The powder particles are subjected to flattening, fracturing, cold welding, and rewelding during the milling process. Consequently, the formed fresh surfaces show a high

activity which results in strong bonding between the hard phases and the metallic matrix. Figure 1 displays the morphological changes of the ball-milled Fe_{92-x}Nb₈B_x (x = 5, 10, 15, and 20) powders for 50 h. One observes that the powder morphologies are different from each other. The ductile particles are flattened by the compressive forces due to the collision of the balls inside the vials, while the brittle particles (boron) are fractured and welded. Hence, the microforging process causes a change in the shape of the individual particles. The existence of bigger and smaller particles results from the competition between fracturing and cold welding. For 20% B, the important microstructural refinement can be related to the domination of the fracturing process since the boron element is hard and brittle.

3.2 Phase Formation

Figure 2 illustrates the evolution of the XRD patterns of the Fe_{92-x}Nb₈B_x alloys as a function of B content. The widening of the diffraction peaks and the reduction of their intensities are related to the decrease of the crystallite size and the increase of the internal level strains. In addition to the broad amorphous halo (located at about 2θ = 52°), sharp diffraction peaks linked to NC α-Fe and Fe₂B phases are observed. For 15% B and 20% B samples, one notes also the appearance of new diffraction peaks related to the formation of the FeB boride. Accordingly, the Rietveld refinements of the XRD patterns were performed by introducing either three or four phases among the following structures: bcc α-Fe (space group *Im3m*, lattice parameter a₀ = 0.2866 nm), tetragonal

Fe₂B boride (space group *I4/mcm*, lattice parameters a₀ = 0.511 nm and c₀ = 0.4249 nm), orthorhombic FeB (space group *Pbnm:cab*, lattice parameters a₀ = 0.4053 nm, b₀ = 0.5495 nm, and c₀ = 0.2946 nm), and amorphous phase. This later was quantified according to the Le Bail model [25] by keeping <L> = 1 nm and <σ²>^{1/2} = 0. The obtained results are summarized in Table 1.

The presence of the metalloid B in the Fe-Nb-B alloys obstructs coarsening of the bcc grains, enhances the glass forming ability (GFA), provides good magnetic properties, and gives a better thermal stability of the residual amorphous phase [27]. Moreover, the formation of the amorphous phase in the mechanically alloyed Fe-Nb-B system can be related to the important amount of structural defects and impurity atoms in the interstitial sites which distorted locally the crystal lattice. Consequently, the interdiffusion between the elemental powders is accelerated and the free energy of the crystalline phases is enlarged compared to the free energy of the amorphous ones, leading to an atomic disorder and facilitating the amorphization process. Furthermore, the packed local structure is favored by the segregation of boron inclusions at the grain boundaries, the stronger attractive interaction between Fe and B atoms, as well as the presence of three elements (Fe, Nb, and B) with a significant difference in atomic size ratios (r_{Nb} = 0.198 nm > r_{Fe} = 0.124 nm > r_B = 0.087 nm). When the local atomic strains generated by size differences between B, Nb, and Fe attain a critical level, the local atomic coordination number changes and the topological instability of the crystalline lattice lead to the formation of the amorphous phase. This later occurs at the Fe/B, Fe/Nb, and

Table 1 Lattice parameters (a, b, and c), crystallite size (<L>), microstrains (<σ²>^{1/2}), and relative proportions of the ball-milled Fe_{92-x}Nb₈B_x (x = 5, 10, 15, and 20) powders for 50 h

Sample	Phase	a (nm) ± 10 ⁻⁴	Δa (%)	b (nm) ± 10 ⁻⁴	Δb (%)	c (nm) ± 10 ⁻⁴	Δc (%)	<L>(nm) ± 2	<σ ² > ^{1/2} ± 10 ⁻³	Proportions (%)
5% B	α-Fe	0.2867	0.04	–	–	–	–	07	0.625	16.0
	Fe (B)	0.2899	1.15	–	–	–	–	12	1.321	24.0
	Fe ₂ B	0.5162	1.02	–	–	0.4205	-1.03	08	0.394	12.4
	Amorphous	–	–	–	–	–	–	–	–	47.6
10% B	α-Fe	0.2867	0.04	–	–	–	–	20	0.392	06.4
	Fe ₂ B	0.5169	1.15	–	–	0.4198	-1.20	08	0.263	38.9
	Amorphous	–	–	–	–	–	–	–	–	54.7
15% B	α-Fe	0.2868	0.07	–	–	–	–	23	0.285	29.3
	Fe ₂ B	0.5173	1.23	–	–	0.4194	-1.29	08	0.988	09.6
	FeB	0.4080	0.66	0.5709	3.89	0.3040	3.19	10	0.245	04.9
	Amorphous	–	–	–	–	–	–	–	–	56.2
20% B	α-Fe	0.2867	0.04	–	–	–	–	24	0.323	06.9
	Fe ₂ B	0.5208	1.20	–	–	0.4175	-1.74	09	0.174	09.7
	FeB	0.4137	2.07	0.5577	1.49	0.2972	0.88	11	0.431	17.4
	Amorphous	–	–	–	–	–	–	–	–	66.0

Nb/B interfaces, and the mixing of the elemental powders at the atomic level is favored by the high negative heats of mixing which are of about -26 , -16 , and -54 kJ/mol for Fe-B, Nb-Fe, and Nb-B [28], respectively. Furthermore, the formation of the amorphous phase can be accelerated by the increase of the boron content. Indeed, in the Fe-based alloys with less than 12 at.% B, a metastable bcc Fe(B)-supersaturated solid solution was obtained instead of an amorphous phase [18, 29].

The formation of Fe_2B and FeB iron borides can be attributed to the reaction between Fe and B with similar diffusion coefficients [30] as well as the excess of boron content which is introduced into the Fe matrix during the milling process, although its solubility is less than 0.02 wt% at room temperature [31]. Besides, the diffusivity of solute elements into the iron matrix might be enhanced by the presence of a variety of crystal defects (dislocations, vacancies, stacking faults, and grain boundaries) that are introduced by the heavy plastic deformation into the

powder particles. Consequently, the refined microstructural features decrease the diffusion distances and the slight increase in temperature during the milling process helps the diffusion process, leading to the formation of intermetallic compounds. According to the binary Fe-B-phase diagram [31], Fe_2B and FeB boride phases can be formed at the thermodynamic equilibrium with a B content of about 8.8 and 16 wt%, respectively.

The crystallite size of the obtained phases varies between 7 and 24 nm. One notes that the α -Fe crystallite size increases as a function of B content (Table 1), while that of the Fe_2B phase remains constant. The relative proportion of Fe_2B phase increases to 38.9% for 10% B, decreases for 15% B, and levels off. This decrease might be correlated to the segregation of B atoms in the grain boundaries. Such particular behavior might be ascribed to the instability of the segregation process, and its effect can be inhibited beyond this critical concentration. Similar compartment was observed in the $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40-x}\text{B}_x$ alloys [32].

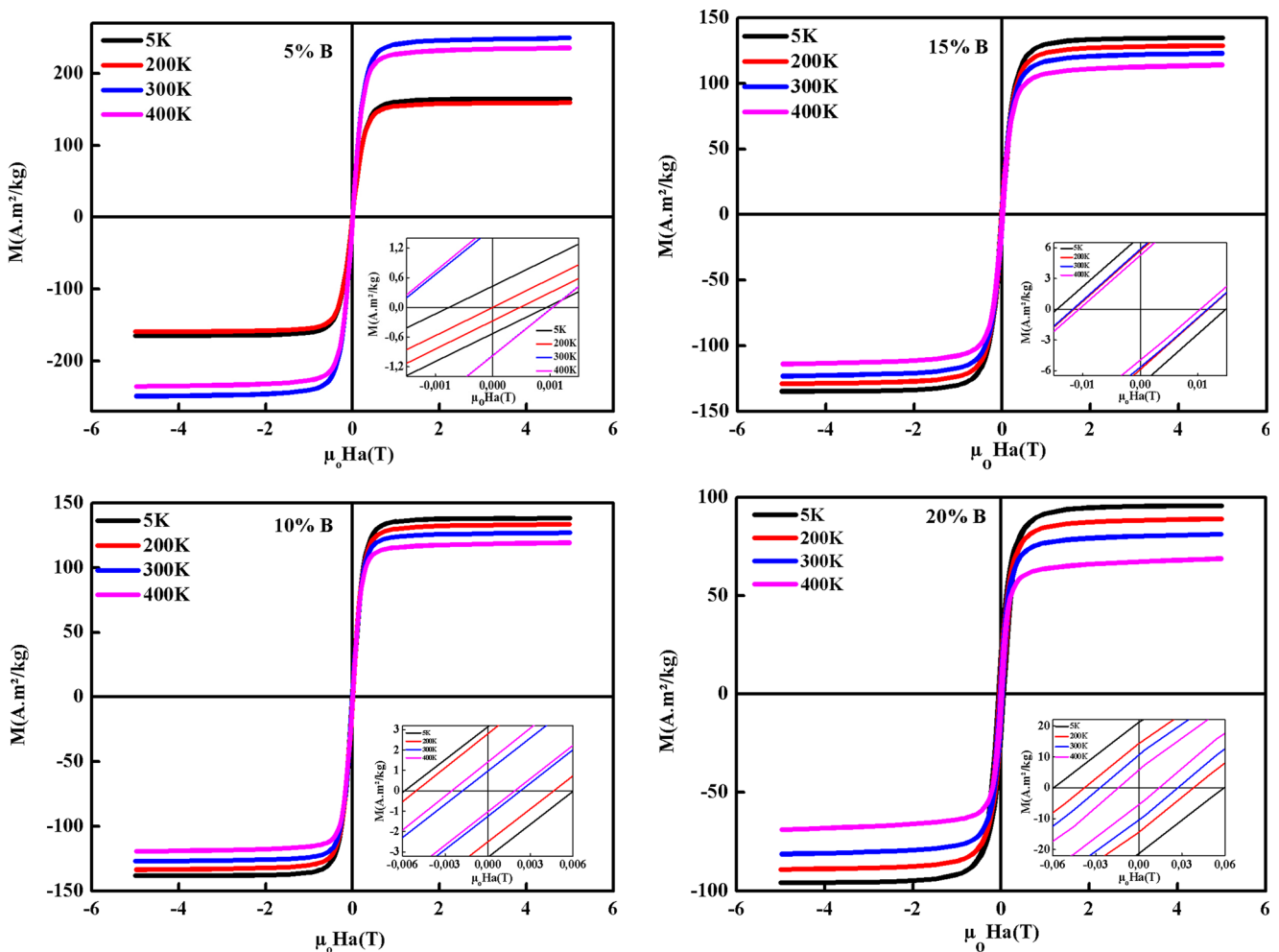


Fig. 3 Hysteresis loops of the $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15,$ and 20) powders, taken for different temperatures. The inset shows the enlargement of the central part

The lattice parameter of α -Fe is B content independent, while those of the Fe_2B boride phase (a and c) exhibit an antagonistic behavior as a function of B content. Indeed, the lattice parameter a decreases linearly whereas c increases slightly up to 15% B and then rapidly for 20% B. The relative deviations of the lattice parameters a and c are of about $\Delta a = -1\%$ and $\Delta c = 1.82\%$. The lattice distortion which is characterized by lattice expansion and/or contraction can be attributed to the presence of a great quantity of point defects or vacancies inside the nanometer crystallites due to their higher energetic solution.

3.3 Magnetic Properties

The hysteresis loops of the mechanically alloyed $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ powders ($M(H)$), taken at different temperatures, are displayed in Fig. 3 as a function of boron content. The insets show the enlargement of the low-field portion of the hysteresis loops. The magnetic properties are dependent on the sample microstructure such as crystallite size, particle morphology, and structural defects. The hysteresis curves display typical soft magnetic characteristics, and the steep augmentation in $M(H)$ near $\mu_0 H a = 0$ can be due to domain wall movement. Figure 4 reveals that the variation of coercivity (H_c) as a function of B content exhibits the same trend as that of the amorphous phase proportion. Indeed, H_c increases with the augmentation of B content. Furthermore, the magnetic hardening at low temperatures is evidenced by the important increase of coercive field for the 20% B sample from 0.014 to 0.0595 T by lowering the temperature from 400 to 5 K, respectively. The augmentation of H_c might be linked to the presence of small precipitates within the hard magnetic phase. For example, boron is a brittle and hard material, and consequently, boron inclusions remain without mixing in the matrix even after mechanical amorphization of the material. Also, the very small miscibility of Fe, Nb, and B leads to

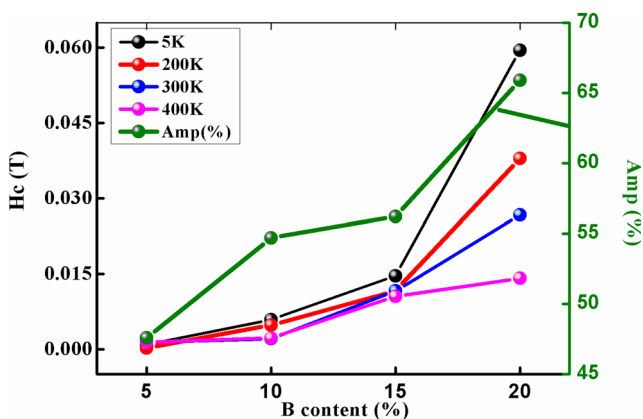


Fig. 4 Variation of coercivity (H_c) and amorphous phase proportion as a function of B content

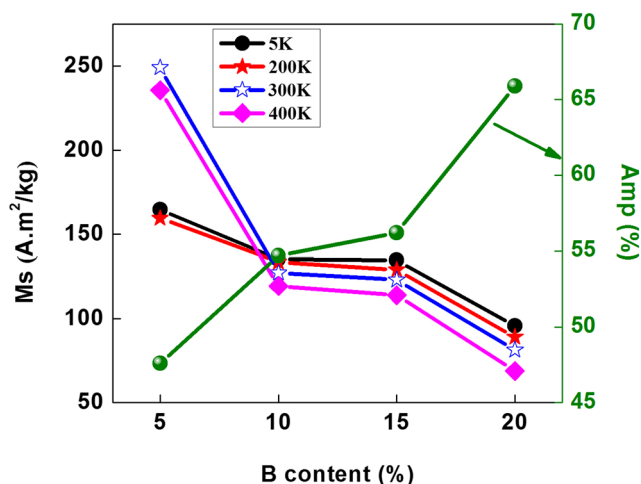


Fig. 5 Evolution of saturation magnetization (M_s) and amorphous phase proportion vs. B content

the presence of unmixed inclusions within the amorphous phase which impede the domain wall movement, leading to the increase of coercivity. Such an assumption can be confirmed by the increase of the amorphous phase-relative proportion as a function of B content. Simultaneously, the saturation magnetization (M_s) decreases with increasing B content as shown in Fig. 5. The drop of M_s might be due to the formation of the hard magnetic phase Fe_2B as well as to the structural disorder which is introduced during the milling process. Consequently, the magnetic moment decreases through the change in the configuration of the nearest neighbors of magnetic Fe atoms via the substitution of Fe atoms by Nb and/or B ones. In fact, the magnetic atomic moment is assumed to depend on the number of magnetic and metalloid atoms in the first nearest-neighbor shell. Therefore, the decrease of M_s can be correlated to the decrease of the coordination of nearest-neighbor magnetic

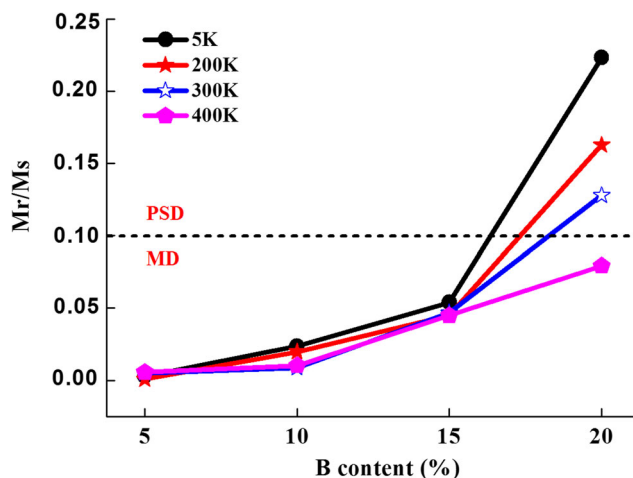


Fig. 6 Changes of squareness ratio (M_r/M_s) against B content

atoms due to the high metalloid content at.% (Nb+B). Comparable results have been reported on the decrease of M_s as the formation of the amorphous phase is accelerated [6]. The remanence-to-saturation ratio (M_r/M_s) is plotted against B content for different temperatures in Fig. 6. By comparing the M_r/M_s values with those of the models based on the displacement of the domain walls [33] and experimental results, 5% B, 10% B, and 15% B samples are multidomains ($M_r/M_s < 0.1$) for all temperatures. Furthermore, the 20% B sample is multidomain for 400 K and pseudo-single domains ($0.1 < M_r/M_s < 0.5$) for 5, 200, and 300 K.

Figure 7 represents the normalized temperature dependence magnetization ($M-T$) of the $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15,$ and 20) alloys measured under a magnetic field of 0.05 T in the temperature range of 200–750 K. For lower and higher boron contents, the magnetization curves exhibit different behaviors. In fact, the magnetization shows an increase at about 400 and 670 K for 20% B and 5% B, respectively, that can be attributed to the crystallization of the amorphous phase. On further heating of the 5% B sample beyond 740 K, the decrease of the magnetization to zero can be associated with the ferromagnetic-paramagnetic transition of the α -Fe(Nb, B) solid solution. The effect of the boron content on the composition of the amorphous phase and, therefore, the magnetic transition temperature is evidenced by the thermal derivative of the magnetization with respect to the temperature, dM/dT (Fig. 8). The Curie temperature (T_C) increases with increasing B content up to 15% B and then decreases for 20% B. T_C depends on the exchange interaction between the magnetic moments, which, in turn, depends on the distance between the magnetic atoms. Consequently, T_C depends on the composition of the amorphous structure. Also, the increase of T_C might come from the penetration of the exchange field caused by

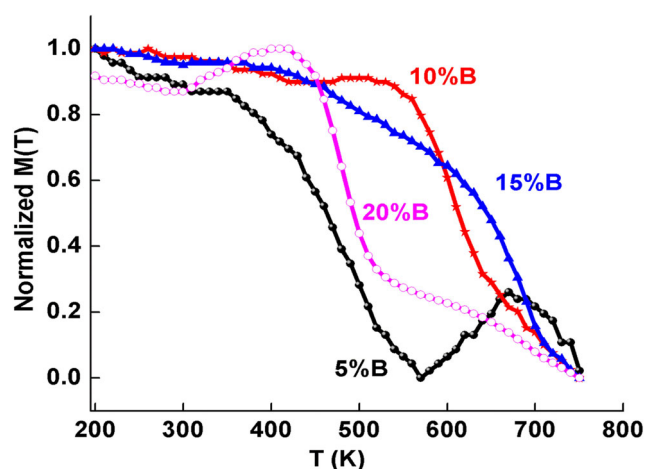


Fig. 7 Temperature dependence magnetization ($M-T$) of the $\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ compounds measured under a magnetic field of 0.05 T

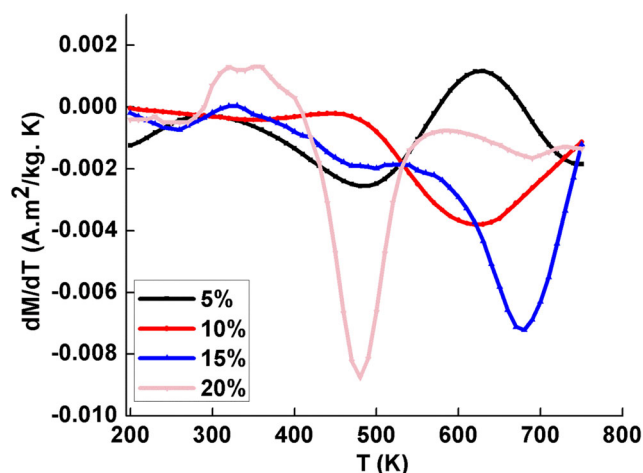


Fig. 8 dM/dT variation as a function of temperature

the NC α -Fe into the residual amorphous matrix [34]. It is well known that B and Nb have different effects on T_C , while B generates strong intergranular magnetic coupling, leading to the increase of T_C , and Nb reduces the intergranular coupling, thereby decreasing T_C . Thus, the increase of T_C might be related to the B effect while its decrease in the case of 20% B can be due to the presence of Nb atoms in the vicinity of Fe ones. It seems that the overall composition of the residual amorphous phase, rather than the unmixed Fe content alone, appears to determine T_C of the milled powders. Also, the broader peaks in dM/dT curves point out the existence of an inhomogeneous atomic order which results in spreading of the local T_C . This can be due to the hardness and brittleness of boron, on the one hand, and its very low solubility in Fe, on the other hand. The broadening of the magnetic transition can be linked to the multiphase character of the mechanically alloyed FeNbB system, the presence of impurity phases such as remnant inclusions [6], or the existence of a distribution of T_C in amorphous phases.

4 Conclusions

$\text{Fe}_{92-x}\text{Nb}_8\text{B}_x$ ($x = 5, 10, 15,$ and 20) powder mixtures have been prepared by MA. The end product consists of an amorphous structure, NC α -Fe and Fe_2B phases. FeB boride is observed for 15 and 20% B samples. The crystallite sizes are in the range of 7–24 nm, and the volume fraction of the disordered amorphous phase increases with increasing B content and reaches a maximum value of about 66% for 20% B. As B content increases, H_c increases and M_s decreases. The magnetic hardening is evidenced by the important augmentation of H_c for the 20% B sample from 0.014 to 0.0595 T by lowering the temperature from 400 to 5 K, respectively. T_C of the amorphous phase rises with increasing B content up to 15% B and then decreases.

Funding Information This work was supported by the Algerian Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, the PHC-Maghreb 15 MAG07 program, and the Spanish MINECO projects MAT2013-47231-C2-2-P and MAT2016-75967-P.

References

- Alleg, S., Ibrir, M., Fenineche, N.E., Azzaza, S., Suñol, J.J.: *J. Alloys Compd.* **494**, 109–115 (2010)
- Bensebaa, N., Loudjani, N., Alleg, S., Dekhil, L., Suñol, J.J., Al Sae, M., Bououdina, M.: *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 51 (2014)
- Alleg, S., Barker, J.M. (eds.): *Powder Engineering, Technology and Applications*. Nova Science Publishers Inc, New York (2011)
- Azzaza, S., Alleg, S., Suñol, J.J.: *J. Therm. Anal. Calorim.* **119**, 1037–1046 (2015)
- Bensebaa, N., Alleg, S., Grenèche, J.M.: *J. Alloys Compd.* **393**, 194–203 (2005)
- Ipus, J.J., Blázquez, J.S., Conde, C.F., Borrego, J.M., Franco, V., Lozano-Pérez, S., Conde, A.: *Intermetallics* **49**, 98–105 (2014)
- Brahimi, A., Alleg, S., Yamkane, Z., Lassri, H., Suñol, J.J., Hlil, E.K.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 3045 (2017)
- Alleg, S., Souilah, S., Younes, A., Bensalem, R., Suñol, J.J., Grenèche, J.M.: *J. Alloys Compd.* **536S**, S394–S397 (2012)
- Souilah, S., Alleg, S., Bououdina, M., Suñol, J.J., Hlil, E.K.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 1927 (2017)
- Suñol, J.J., Güella, J.M., Bonastrea, J., Alleg, S.: *J. Alloys Compd.* **483**, 604–607 (2009)
- Ling-fei, C., Ming-pu, W., Dan, X., Ming-xing, G., Zhou, L., Gen-ying, X.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16**, 299–303 (2006)
- Ipus, J.J., Blázquez, J.S., Franco, V., Conde, A., Kiss, L.F.: *Intermetallics* **18**, 565–568 (2010)
- Blázquez, J.S., Ipus, J.J., Conde, C.F., Conde, A.: *J. Alloys Compd.* **615**, S555–S558 (2014)
- Li, W., Yang, Y.Z., Xu, J., Xie, C.X.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 1877 (2017)
- Stoica, M., Hajlaoui, K., Das, J., Eckert, J., Yavari, A.R.: *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 61–65 (2008)
- Varga, L.K., Bakos, E., Koszó, E.K., Zsoldos, E., Kiss, L.F.: *J. Magn. Magn. Mater.* **133**, 280 (1994)
- Balogh, J., Kemény, T., Vincze, I., Budjosó, L., Tóth, L., Vincze, G.: *J. Appl. Phys.* **77**, 4997 (1995)
- Alleg, S., Hamouda, A., Bensalem, R., Suñol, J.J., Grenèche, J.M., Azzaza, S.: *Mater. Chem. Phys.* **122**, 35–40 (2010)
- Calka, A., Radlinski, A.P.: *Mater. Sci. Eng. A* **134**, 1350–1353 (1991)
- Imafuku, M., Sato, S., Koshiba, H., Matsubara, E., Inoue, A.: *Scripta Mater.* **44**, 2369–2372 (2001)
- Životský, O., Postava, K., Kraus, L., Jirásková, Y., Juraszek, J., Teillet, J., Barčová, K., Švec, P., Janičkovič, D., Pištora, J.: *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 1535–1540 (2008)
- Škorvánek, I., Kováč, J., Marcin, J., Duhaj, P., Gerling, R.: *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 226–228 (1999)
- Suñol, J.J., González, A., Saurina, J., Escoda, L., Bruna, P.: *Mater. Sci. Eng. A* **874–880**, 375–377 (2004)
- Torrens-serra, J., Bruna, P., Rodríguez-Viejo, J., Roth, S., Clavaguera-Mora, M.T.: *Intermetallics* **18**, 773–780 (2010)
- Lutterotti, L.: MAUD version 2.55, <http://maud.radiographema.com/>
- Rietveld, H.M.: *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71 (1969)
- Blázquez, J.S., Franco, V., Conde, C.F., Conde, A.: *Intermetallics* **15**, 1351–1360 (2007)
- Takeuchi, A., Inoue, A.: *Mater. Trans.* **46**, 2817–2829 (2005)
- Hasegawa, R., Ray, R.: *J. Appl. Phys.* **49**, 4174 (1978)
- Azzaza, S.: Phd Thesis University of Annaba Algeria (2009)
- Massalski, T.B. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edn. ASM International, Materials Park, Ohio (1990)
- Rico, M.M., Grenèche, J.M., Alcazar, G.A.P.: *J. Alloys Compd.* **398**, 26–32 (2005)
- Falloy, M.: Masson et Cie (1935)
- Hernando, A., Amils, X., Nogués, J., Suriñach, S., Baró, M.D., Ibarra, M.R.: *Phys. Rev. B* **R11**(864), 58 (1998)