



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

## THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de **Doctorat**

**Science des matériaux et corrosion**

*Option : matériaux*

## THEME

**Etude des propriétés physico-chimiques des poudres  
nanostructures à base de fer obtenues par broyage à haute  
énergie**

Présentée par : M<sup>elle</sup> Zerniz Nawal

Devant le jury :

**Présidente :**

M<sup>elle</sup> Hayette Saifi MCA Université Badji Mokhtar Annaba

**Directrice de thèse :**

M<sup>me</sup>W Bouchelaghem MCA Université Badji Mokhtar Annaba

**Examineurs :**

Mr Siab Rachid Professeur Université EL-Taraf

Mr Ghers Mokhtar Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Mr Drici Abdelaziz Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Mr AMARA Abdelaziz Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

## **REMERCIEMENTS**

*Louange à Allah pour m'avoir permis de mener à terme ce travail de thèse qui a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (LCMI) à l'université Badji Mokhtar-Annaba sous la direction de M<sup>me</sup> **Wahiba Bouchelaghem**, Maître de Conférences à l'université de Annaba. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce mémoire ainsi qu'à la confiance qu'elle m'a accordée pendant la réalisation de cette thèse.*

***Monsieur Chater Rabe**, Professeur à l'université d'Annaba. Je tiens à le remercier de m'avoir confié le sujet de cette thèse et de l'avoir dirigé. Je lui exprime toute ma gratitude pour ses conseils et ses encouragements au cours de ces trois années de dur labeur. Merci pour sa disponibilité et pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir. Du fond du cœur, un grand merci !*

*Je suis sensible à l'honneur que m'a fait **Monsieur Siab Rachid**, Professeur à l'Université Chadli Bendjedid El Tarf, d'être membre de mon jury.*

*Mes vifs remerciements vont également à **Monsieur Ghers mokhtar**, Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté de critiquer ce travail.*

*M<sup>elle</sup> **Hayette Saifi**, Maître de Conférences à l'université d'Annaba, est prié de croire en ma reconnaissance infinie d'avoir aimablement acceptée de présider ce jury.*

*Je tiens à remercier **Monsieur Drici Abdelaziz**, Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je suis particulièrement reconnaissante envers **Monsieur AMARA Abdelaziz**, Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail je l'en remercie vivement.*

## *DEDICACE*

*Quelque soit l'objet qu'on essayera de leur offrir, il n'atteindra jamais ce que j'ai envi de leur dire et exprimer, j'espère bien que ce travail sera le début d'une infinité de fruits issue de leur affection et soutien.*

- ✚ A vous Mon père et a toi mam*
- ✚ A la mémoire d'un personne qu' à chaque fois je pense à lui je sens qu' il est toujours disponible avec son esprit, sa voix, ces.... à toi Papa « chater Rabah »*
- ✚ A toute ma famille ainsi que tous les membres de ma belle famille.*

# Introduction générale

---

## **Introduction générale**

Le nano-monde est fabuleux, dans ce monde se côtoient des surfaces autonettoyantes, de l'or rouge, des diodes émettant une lumière blanche à haut rendement ou des matériaux légers mais d'une dureté exceptionnelle.

Après l'informatique dans les années 80, l'interconnexion des réseaux et l'avènement d'internet dans les années 90, les nanotechnologies et l'avènement du nano-monde sont la nouvelle révolution de demain.

Nanotechnologies, nanosciences, nanomatériaux... Jamais sans doute le terme «nano», faisant référence au nanomètre (un milliardième de mètre). A l'aube du 20<sup>ème</sup> siècle, les hommes inventaient la voiture, l'avion et le téléphone. En ces temps, ils travaillaient sur des objets dont la taille était celle de l'humain :

Un mètre pour un moteur de voiture et quelques centimètres pour un téléphone... Toutefois, au fin du siècle et grâce à la miniaturisation, la technologie s'est radicalement transformée et voilà que, depuis une trentaine d'années les chercheurs explorent le comportement de la matière à l'échelle nanométrique, aux frontières de l'échelle atomique (un atome mesure environ 0,1 nm). Un sujet d'étude touchant à la fois à la physique, à la chimie et à la biologie.

Dans ce nano-monde, où les seules briques d'assemblage sont des agrégats d'atomes et de molécules, les comportements de la matière nous apparaissent très différents de ceux qui régissent le monde « classique », et ce type de matériaux présente de nombreuses caractéristiques physico-chimiques originales. Ainsi, les niveaux d'énergie électroniques ne forment plus une série continue mais sont de nature discrète.

Une diminution de l'énergie de cohésion, un abaissement du point de fusion, des structures cristallographiques non classiques ou encore des propriétés magnétiques, catalytiques et optiques originales sont couramment observés. Par ailleurs, en diminuant la taille des particules jusqu'à l'échelle du nanomètre, des modifications de propriétés mécaniques apparaissent, des métaux traditionnellement mous et ductiles peuvent devenir

durs et solides et des céramiques qui sont fragiles peuvent se déformer plastiquement à basse température. Une augmentation de la diffusion entre les nano-grains permet une amélioration de la solubilité en phase solide, d'où l'accès à de nouvelles synthèses de phases théoriquement difficiles. Deux raisons principales permettent généralement d'expliquer ces phénomènes: la diminution de la taille des entités et l'augmentation de la contribution des atomes de surface aux propriétés du matériau.

De nombreux domaines industriels tels la métallurgie (alliages à haute performance, composites céramique-métal), la catalyse, l'électronique, la photographie, l'agroalimentaire, la cosmétique, l'industrie des céramiques, des matériaux magnétiques, des peintures utilisent ou désirent utiliser des matériaux nanocristallins de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et un micron, qu'ils soient métalliques, semi-conducteurs, céramiques, polymères ou composites constitués de l'un ou l'autre des éléments cités. Si de nombreuses études ont également été menées sur des particules d'un ordre de grandeur plus petit, rares sont cependant les applications industrielles qui les exploitent.

L'explication en est que de tels matériaux se heurtent encore à de grands problèmes liés aux difficultés d'élaboration, de manipulation et de conservation de ces poudres, soit pour éviter une détérioration de la composition chimique et de la structure des particules (hydroxylation, décomposition), ou pour simplement éviter une agglomération ou une croissance progressive des cristallites.[1]

Les nanoparticules métalliques, et d'oxydes métalliques sont de grand intérêt parce qu'ils peuvent avoir des propriétés physiques et chimiques qui ne sont pas caractéristiques des atomes ou de leurs matériaux massifs.

Les propriétés des matériaux contenant une assemblée de particules dépendent des propriétés intrinsèques des particules, reliées à leur composition chimique, leur forme et leur structure, mais aussi de leur organisation au sein du matériau.

Le développement de nouveaux procédés de synthèse de ces nanomatériaux, tels que le broyage à haute énergie (la mécanosynthèse), a connu un véritable essor. Ce procédé est basé sur l'activation à haute énergie d'un mélange constitué de billes et des poudres scellées dans une jarre. [2-3]

Les alliages FeAl sont les intermétalliques de la famille des aluminures à avoir été abondamment étudiés depuis les années 60. Ces alliages fer-aluminium possèdent des

avantages particuliers : matières premières moins coûteuses, faible densité, excellente résistance à la corrosion même en milieu agressif. Si jusque là les études portaient essentiellement, pour les aluminures, sur des alliages intermétalliques binaires [4], l'addition d'un troisième élément de transition commença d'être envisagée dans les années 90. L'idée émerge alors d'essayer d'améliorer les caractéristiques des alliages FeAl par l'ajout de chrome. Le but est alors d'obtenir un matériau d'une excellente résistance à la corrosion, plus résistant à haute température, et en particulier avec des propriétés mécaniques plus stables en fonction de la température.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'élaboration de nano-poudres de formule  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  de haute pureté par voie mécanique (mécanosynthèse) pour des différents temps de broyage afin d'avoir des résultats fiables. Nous présentons, d'une part, les conditions d'élaboration des poudres nano-structurées par le broyage à haute énergie. D'autre part les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyses structurales et microstructurale (la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage) des systèmes  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  élaborées pour les différents temps de broyage. Nous suivrons l'étude des propriétés magnétiques intrinsèques (l'aimantation à saturation) et extrinsèques (champ coercitif et l'aimantation rémanente) de ces matériaux à l'état nanocristallin par voie mécanique (la mécanosynthèse).

Ce travail est constitué de trois chapitres principaux : nous commençons par une introduction générale suivie du premier chapitre qui vise une étude bibliographique à propos des nanoparticules et les différents aspects et propriétés caractérisant ces nano particules par rapport aux matériaux massifs, les différentes méthodes de synthèse et de stabilisation des nanoparticules, quelques avantages et applications pratiques de ces nanoparticules dans l'industrie seront rapportés dans ce même chapitre , une étude sur les aluminures et surtout le système ternaire Fe-Al-Cr et les différentes phases possibles: alliages Fe-Al, Fe-Cr et Fe-Al-Cr.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la méthode et les conditions d'élaboration des échantillons  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  ainsi que le principe des différentes méthodes d'analyse à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB et la magnétométrie à échantillon vibrant VSM.

Ensuite, nous abordons dans le troisième chapitre, l'élaboration des échantillons  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  ainsi que les résultats des analyses structurales et microstructurales obtenus par diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à balayage.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les résultats essentiels de ce travail.

## **Bibliographie**

[1] R. Bazzi «Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares, Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxydes d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)», Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon1, (2002).

[2] Hongtao Cui, Yongmei Feng, Wanzhong Ren, Tao Zeng, HongyingLv and Yanfei Pan «Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles», Recent Patents on Nanotechnology 3 (2009)32-41.

[3] Di Zhang, Suying Wei and ZhanhuGuo «ElectrospunPolyacrylonitrile Nanocomposite Fibers Reinforced with Magnetic Nanoparticles», Materials Research Society.Symp. Proc 1240 (2010) 10-16.

[4] Xiaolin Li, AnkeScerf, Martin Heilmaer and Frank Stein Journal of Phase equilibria and diffusion Vol . 37 N 2-2016

# Chapitre I: Les Nanomatériaux

---

## **I. Introduction**

Les nanomatériaux et les nano-objets manufacturés représentent des domaines de la recherche scientifique et de l'industrie en pleine expansion. Ils ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années et grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

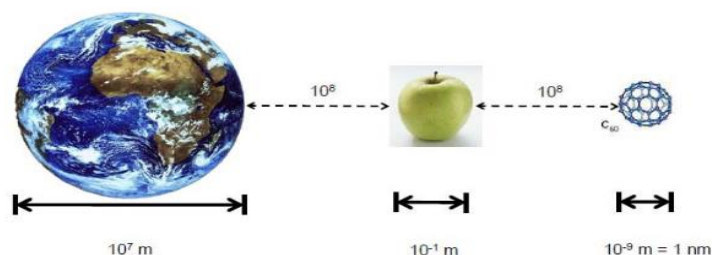
Dans ce chapitre, nous présentons d'abord une description des nanomatériaux, ses intérêts, ainsi que leurs propriétés singulières vis à vis des matériaux massifs correspondants, ce qui les rendent très attractifs pour différentes applications en optique, électronique, catalyse, magnétisme etc.

Une autre partie est relative aux nombreux procédés utilisés pour produire ces nanomatériaux. Ils se divisent en deux grandes familles, selon l'approche sur laquelle ils s'appuient : soit par croissance à partir d'atomes ou de molécules, soit par réduction de taille de particules micrométriques. Parmi les procédés qui se basent sur la deuxième approche, le broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse) qui est un des plus efficaces, un des plus facilement extrapolables à l'échelle industrielle et un des moins coûteux.

### **I.1. Définitions**

#### **I.1.1. le nanomètre**

Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre. C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Par comparaison de taille, la Terre est à une pomme ce que cette pomme est à une nanoparticule de 1nm. Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer soit des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres, ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques.

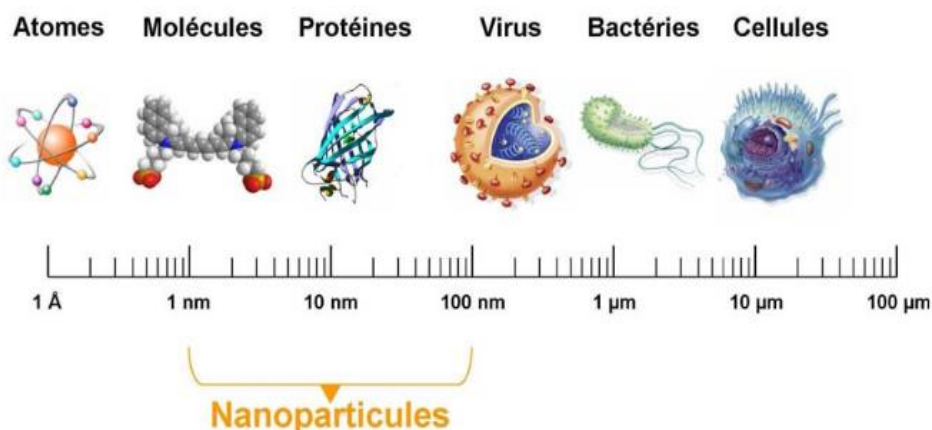


*Figure I.1: Représentation de l'échelle nanométrique*

### I.1. 2. Nanomatériaux

La définition nanométrique considère le domaine de dimension compris à des échelles entre 1 et 100 nm [23]. La limite à 100 nm repose sur le fait que dans un matériau massif, la fraction volumique des atomes dans les joints de grains devient non négligeable à partir de cette limite [02]. Dans les joints de grains, les atomes sont très peu organisés contrairement aux matériaux à grains micrométriques où les atomes obéissent à une organisation cristallographique bien définie [23].

Les nano - objets sont des matériaux montrant une, deux ou trois dimensions externes dans le domaine nanométrique. Parmi ces nano-objets, les nanoparticules qui comprennent leurs trois dimensions dans le domaine nanométrique. Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines. (*Figure I. 2*). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes, les nano plaques ont une dimension nanométrique alors que les nano-fibres sont des nano – objets présentant deux dimensions nanométriques, la troisième dimension étant plus longue de façon significative. [01]



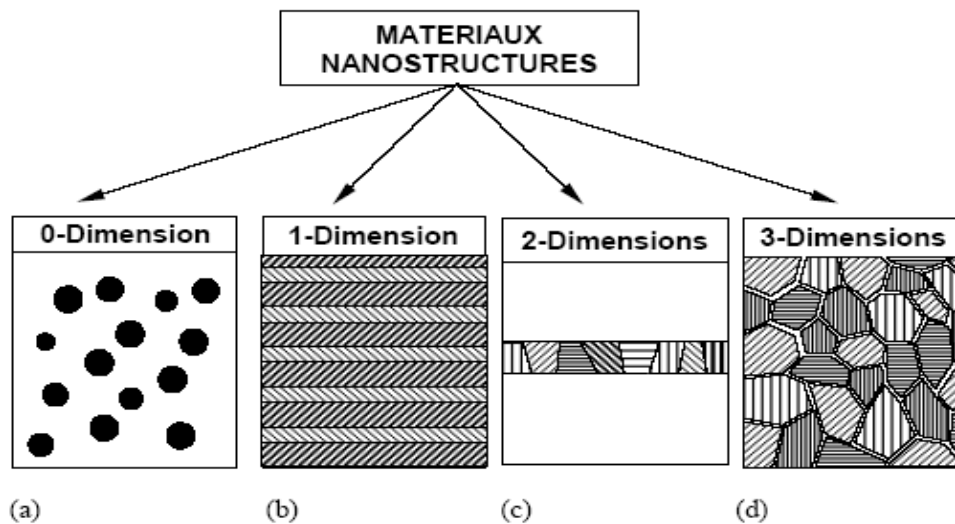
**Figure 1.2:** Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

Il existe trois explications majeures à l'intérêt croissant des industriels pour les nanoparticules et les nanomatériaux :

- 1- la réduction de la taille modifie fortement les propriétés intrinsèques des particules et des matériaux, ouvrant, ainsi, la voie à des composés plus performants ou innovants ;
- 2- plus une particule est petite, plus sa surface est grande par rapport à son volume. De ce fait, toutes les interactions entre la particule et son environnement sont exacerbées. C'est la raison pour laquelle les catalyseurs à base de nanopoudres sont les plus efficaces;
- 3- quand on passe des micros aux nano-poudres, les grains peuvent être plus réguliers, voire sphériques et avec une faible dispersion de taille. Les nano-poudres sont, ainsi, intéressantes pour l'élaboration de matériaux.

## I.2. Classification des nanomatériaux

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins (*figure 1.3*) faite dans les références suivantes [2- 4]:



*Figure I.3: Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques*

#### **a) Les nanostructures 0-D ( Clusters d'atomes )**

Matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques. La quantité d'atomes change entre 100 et  $10^4$  atomes dissous au sein d'une matrice solide ou en suspension dans un liquide. L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques [24].

#### **b) Matériaux de dimension 1**

Matériaux sous configuration de couche mince, poly-cristalline, constituée de grains dont la taille et la composition chimique varient suivant une échelle nanométrique comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

#### **c) Matériaux de dimension 2**

Ce sont des Matériaux avec une structure lamellaire d'épaisseur nanométrique, comme les nano-fils ou les nanotubes.

#### **d) Matériaux de dimension 3**

Les matériaux nano phases sont composés de grains polyédriques, mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100nm. La zone inter faciale, qui sépare les grains nanométriques, appelée joint de grains, a une forte influence sur les propriétés physiques macroscopiques des matériaux nanostructures. Leur obtention est réalisée grâce à une consolidation de nanoparticules, par dévitrification partielle d'une phase amorphe, par le broyage haute énergie, par la déformation à froid ou l'extrusion à chaud.

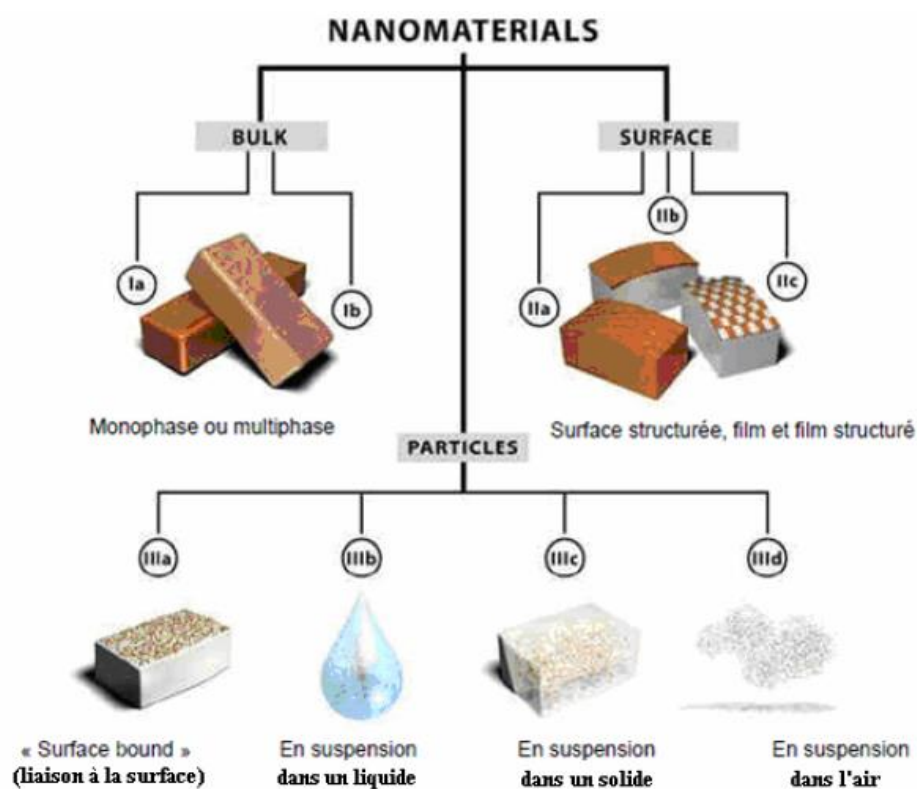
#### **I.3. Les matériaux nano-structurés ou nanocristallins tridimensionnels**

Les matériaux nano-structurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase inter-faciale avec un arrangement désordonné communément appelée joint de grain [6- 8]. Ces nanomatériaux sont obtenus par des différents modes de synthèse, nous pouvons citer la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la mécanosynthèse utilisée sur des alliages intermétalliques. Par exemple Gleiter et al [7-9] ont synthétisés des poudres nano-structurées de fer par compaction de nanoparticules obtenues à l'aide de la méthode de condensation dans un gaz inerte. La densité mesurée sur des disques est d'environ 75% de la densité du matériau poly-cristallin. L'étude par spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la présence des joints de grains présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins ayant pour structure la phase cubique centrée (CC). Les propriétés et la structure des nano-grains ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains. Elles dépendent également du mode d'élaboration [10-11]. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou irradiation à très haute énergie entraîne des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nano-grains cristallins séparés par des joints de grains. Ainsi, nous avons représenté sur la *(figure I. 4)* une classification des nanomatériaux:

- Les matériaux nano-phases ou nanocristallins tridimensionnels.
- Les couches simples et multiples modulées selon une ou deux dimensions.
- Des amas d'atomes (quelques milliers) jusqu'à la nanoparticule (~10<sup>6</sup> atomes).

Les premiers sont sans doute les mieux connus, car avant même la mode "nano", ils exploitent des applications grandes publiques.

Ainsi, les crèmes solaires arrêtent les rayonnements UV grâce à des nanoparticules de dioxyde de titane. De la même façon, l'alumine ultra-fine utilisée pour le polissage des wafers de la microélectronique et le noir de carbone incorporé dans les encres d'imprimante sont autant de nano-objets industrialisés. Plus globalement, les clusters sont introduits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.



*Figure I. 4: Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant /objet/ produit considéré [12].*

- Pour les matériaux nano-structurés en surface, la réalisation d'un revêtement à partir de nano-couches élémentaires permet de doter la surface de propriétés particulières (résistance à l'érosion, à l'oxydation, à l'abrasion...) ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, de dureté, d'adhérence, de résistance à la corrosion,

de propriétés optiques et/ou électroniques. Les procédés de fabrication s'appuient sur des principes de dépôt physique ou chimique.

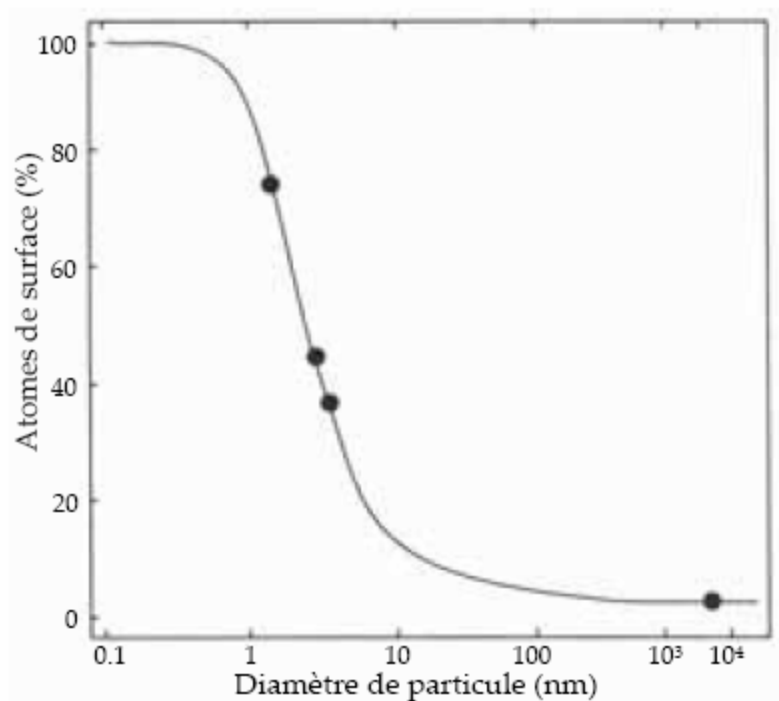
Enfin, les matériaux nano-structurés en volume sont des matériaux qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure...) bénéficient de propriétés physiques particulières et parfois d'une grande surface d'échange. Le raffinement de la microstructure (jusqu'à l'obtention d'une nanostructure), peut être obtenu par forte déformation du matériau. Les matériaux de type biomimétiques et les matériaux obtenus par auto-assemblage moléculaire font également partie de cette catégorie. Les dimensions nanométriques confèrent aux nanomatériaux de nouvelles propriétés, différentes de celles de la même substance de taille macroscopique. Ces propriétés spécifiques sont précisées dans le paragraphe suivant.

#### **I. 4 Propriétés spécifiques des nanomatériaux**

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions. Elles sont à l'origine des nombreuses applications des nanomatériaux, dans plusieurs secteurs : l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, la cosmétique, la santé, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, le verre et les articles en verre, les céramiques et matériaux de construction, le caoutchouc, les matières plastiques, la métallurgie, la défense, les peintures, les détergents, l'agroalimentaire, l'agronomie et la production de papier.

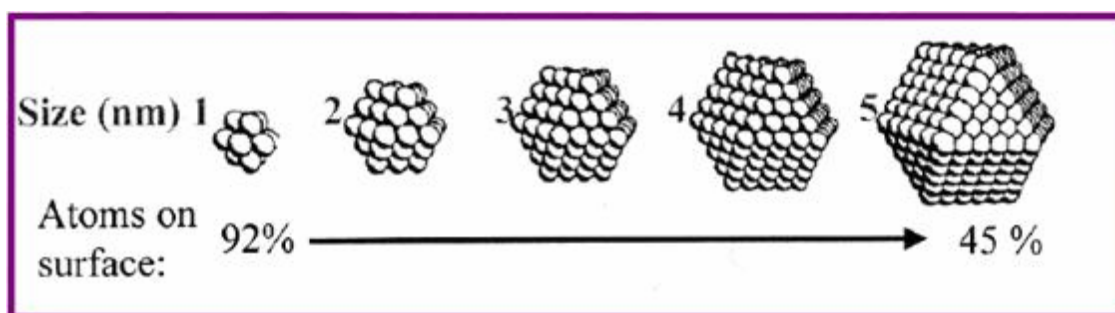
#### **I. 5. De nouvelles propriétés**

- **Atomes et énergie de surface** Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface – volume augmente. Ceci implique que la fraction d'atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, la **(figure I.5)** reporte le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique). On peut constater que la proportion d'atomes se trouvant sur la surface augmente d'une façon considérable en dessous de 10 nm. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue.



**Figure I. 5:** Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium [13].

Cette énergie de surface élevée mène à une relaxation de surface: les atomes en surface se remplacent afin de réduire l'énergie globale du système. Cette relaxation conduit à une modification des paramètres cristallins, seulement mesurable pour des particules de petite taille [13]. Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm<sup>3</sup>), la surface particules/environnement est multipliée par un facteur 100. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (**Figure I. 6**).



**Figure I. 6:** Spécificités des nanomatériaux (Fort rapport entre les dimensions de surface et de volume augmente les phénomènes de surface et d'interface)[14].

Le confinement spatial dû aux faibles dimensions des nanoparticules, leur confère dans certains cas un comportement quantique. Ainsi, quand la taille des particules diminue suffisamment, celles-ci ont un comportement intermédiaire entre celui des molécules (où il y a un nombre discret de niveaux d'énergies correspondant aux orbitaux moléculaires) et celui des solides macroscopiques (où l'on rencontre une structure de bandes) [15].

Plus la particule est petite, plus elle est proche du comportement moléculaire et moins de niveaux d'énergie sont disponibles. En conséquence, la distance entre la bande de valence et la bande de conduction va augmenter lorsque la taille de particule diminue. Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières.

S'il s'agit d'un solide cristallin, la réduction de la taille du grain conduit à une plus grande interface à l'intérieur du matériau et ainsi la modification des propriétés mécaniques et électriques.

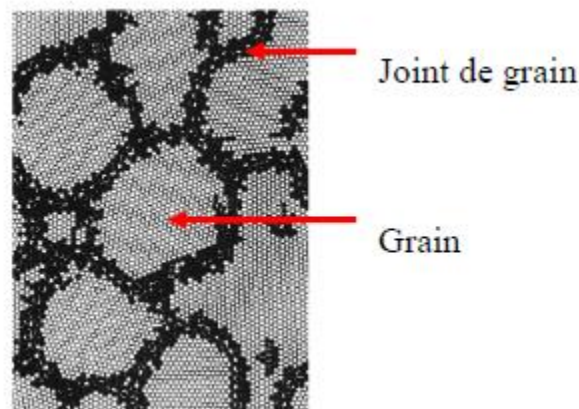
## I.6 .Composition des nanomatériaux

Dans un matériau poly-cristallin, un « grain » correspond à un ensemble d'atomes appartenant à un même réseau cristallin de même orientation. La (Figure I.7) représente une modélisation de la structure atomique d'un matériau nanostructuré obtenue par dynamique

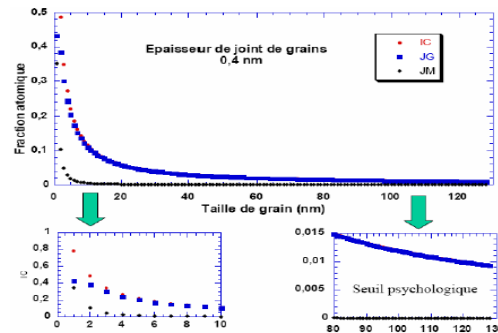
moléculaire avec un potentiel de Morse [25]. Sur cette dernière, sont représentés en noir les atomes aux joints de grains et en gris clair les atomes présents dans les grains.

**Le joint de grain :** est une zone d'atomes plus ou moins désordonnés qui permet d'adapter la désorientation entre deux grains. En général dans un matériau poly-cristallin, l'épaisseur du joint de grain est faible devant la dimension du grain.

**La fraction de joints de grains** devient notable en regard du volume occupé par les grains. Différentes études ont essayé de définir la structure du joint de grain dans les nanomatériaux. Certaines et en particulier les études de R. W. Siegel [24]. Semblent suggérer que la structure du joint de grain des matériaux à grains fins est la même que les matériaux à grosses tailles de grains, alors que d'autres études suggèrent le contraire [25].



**Figure I.7:** Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en noir) sont liés par des joints de grains (en blanc) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent [01].



**Figure I. 8 :** Fraction atomique en fonction de la taille de grain (nm)[16].

La courbe rouge représente la fraction d’atomes situés dans les zones inter-granulaires (rapport du nombre de points blancs sur le nombre de points blancs et noirs de la **(Figure I.7)** en fonction de la taille des grains. La courbe bleue représente la fraction d’atomes dans les joints de grains et la courbe noire la fraction d’atomes dans les joints multiples. L’agrandissement (à droite) montre que pour des grains de l’ordre 100 nm, 1% environ des atomes sont dans les zones inter-granulaires (surtout dans les joints de grains). 1% représente un « seuil psychologique » à partir duquel la fraction n’est plus considérée comme négligeable.

L’agrandissement (à gauche) montre qu’à environ 2 nm de taille de grain, 50 % des atomes sont dans les zones inter-granulaires et qu’à 1 nm, il y a autant d’atomes dans les joints de grains que dans les joints multiples.

### **I.7. Propriété magnétique des nanomatériaux**

L’influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. L’application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes d’utilisation à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques. La **(figure I.10)** présente la modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins : une évolution d’un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique super paramagnétique peut ainsi être observée. L’application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles

gamme à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques [17,18].

### I.8. Propriétés thermiques des nanomatériaux

De nombreuses propriétés des matériaux nanométriques ont été bien étudiées, notamment les systèmes électriques, optiques, magnétiques et les propriétés mécaniques. Cependant, les propriétés thermiques des nanomatériaux ont progressé plus lentement. Ceci est dû aux difficultés de mesurer expérimentalement et contrôler le transport thermique dans les dimensions d'échelle nanométrique.

### I.9. Enjeux économiques

Les nanomatériaux, et plus largement les nanotechnologies, sont présents aujourd'hui dans près de 1600 entreprises à travers l'Univers, et cela rassemble plus de 700 corps différents. En 2005, la consommation mondiale de nanomatériaux était estimée à 9 millions de tonnes, pour une valeur totale de 17,6 milliards d'euros [16]. La Commission européenne estime que le marché relatif aux nanomatériaux devrait atteindre 340 milliards de dollars d'ici l'horizon 2015.

La (Figure I. 9) montre que le revenu mondial généré en 2015 par les nanotechnologies est estimé à 1 000 milliards d'euros par année ; il concerne directement l'emploi de 2 millions de personnes.

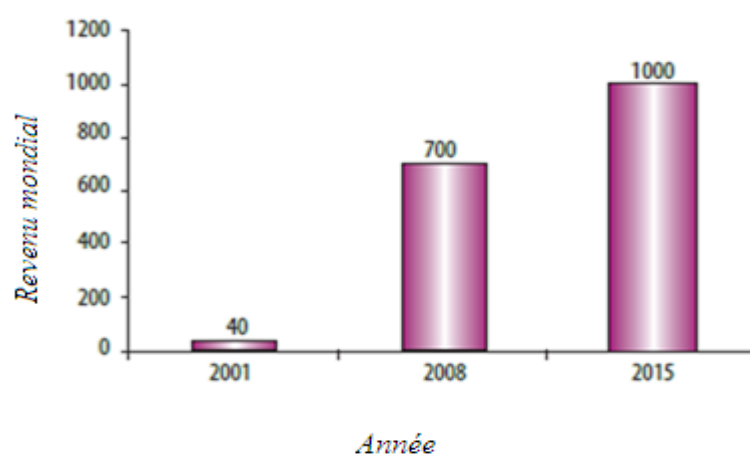
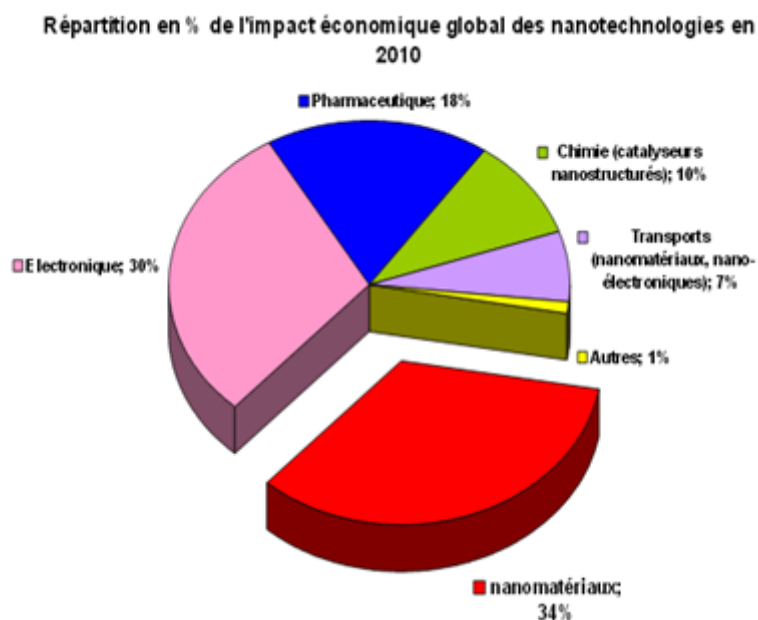


Figure I. 9 : Revenu mondial engendré par les nanotechnologies [25].

L'impact économique global lié aux nanomatériaux devrait représenter 34 % (**Figure I. 10**) de celui des nanotechnologies. Les financements publics des nanomatériaux en France sont estimés à 70 millions d'euros pour 2007.



**Figure I. 10 : Impact économique des nanotechnologies en 2010.**

### **I.10. Alliages intermétallique :**

La phase intermédiaire est un terme réservé à la phase qui existe entre l'état initial caractérisé par les produits de départ et l'état final caractérisé par la solution solide continue. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. D'ailleurs, qui peut se maintenir ou non jusqu'à la température de fusion du composé, la stabilité de ces composés dépend de différents facteurs :

- facteur de valence
- facteur de taille
- facteur électrochimique (différence d'électronégativité).

Le terme de « composé intermétallique » est utilisé quand la composition stœchiométrique est atteinte, tandis qu'on parle de « phase ou alliage intermétallique » s'il s'agit d'une solution solide sur la base du composé; vue leurs caractères réfractaires, ces composés ont fréquemment une très grande dureté, associée à une fragilité très marquée. La première utilisation de ces composés intermétalliques été dans une matrice métallique sous forme de particules dispersées (phénomène de précipitation) afin de modifier les propriétés de la matrice.

## I.11.Eléments purs

### I.11.1.le fer

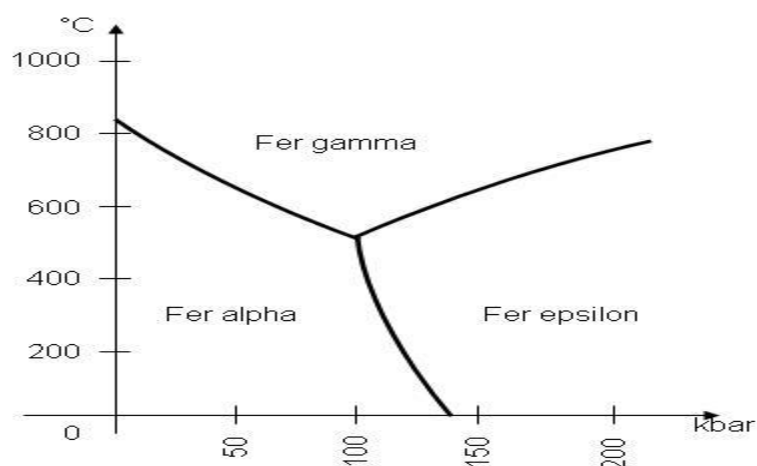
Le **fer** est un élément chimique, de symbole **Fe** et de numéro atomique **26**. Il fait partie du groupe des éléments à l'origine des métaux de transition.



*Figure. II.11: Le Fer métallique*

Le fer pur présente différentes phases. Dans les conditions normales de température et de pression et jusqu'à  $T_0 = 910^\circ\text{C}$ , la seule phase qui existe est le fer ( $\alpha$ ) de structure cubique centré CC, de paramètre cristallin  $a_{(\text{Fe}\alpha)} = 0.2866 \text{ nm}$  et de moment magnétique par atome  $g = 2.2 \mu\beta$ . Au dessus de  $T_0$ , il présente une phase de structure cubique à faces centrées CFC, ou (Fe  $\gamma$ ) de paramètre cristallin  $a_{(\text{Fe}\gamma)} = 0.3659 \text{ nm}$ . Cette phase paramagnétique reste stable jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$ . Il a été prédit théoriquement que le fer CFC peut exister sous deux formes : l'une présente un moment magnétique élevé compris entre (  $2.3\text{-}2.8 \mu\text{B}$ ) et un paramètre

crystallin  $a \geq 0.36$  nm, tandis que l'autre a un faible moment ( $\mu \leq 1.6 \mu\text{B}$ ) et dont le paramètre cristallin est compris entre 0.35 et 0.36 nm, cette phase possède un ordre antiferromagnétique avec une température de Néel de l'ordre de 67K. Pour des pressions supérieures à 11 GPa (comprises entre 15 et 40 GPa), le  $\text{Fe}_\gamma$  présente un paramètre cristallin de 0.2931 nm, d'autres structures du fer ont été obtenues, telles que la structure hexagonale compacte notée aussi  $\text{Hc}$ .



*Figure. II.12: Diagramme d'équilibre du Fer métallique.*

### I.11.2. L'Aluminium

Le chimiste danois Hans Christian Oersted isola l'aluminium pour la première fois en 1825 par une réaction chimique impliquant un amalgame au potassium. Entre 1827 et 1845, le chimiste allemand Friedrich Wöhler améliora le procédé d'Oersted en utilisant le potassium métallique. Il fut le premier à mesurer la densité de l'aluminium et à montrer sa légèreté.

En 1854 en France, Henri Sainte-Claire Deville obtient le métal en réduisant le chlorure d'aluminium avec le sodium. Aidé par le soutien financier de Napoléon III, Deville créa une usine expérimentale à grande échelle et exposa l'aluminium pur à l'Exposition internationale de Paris en 1855.

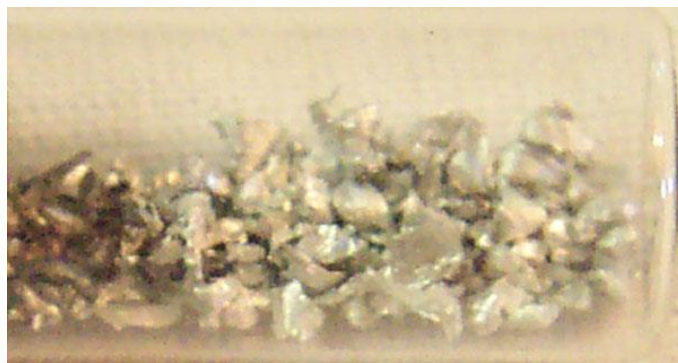
L'aluminium est un métal argenté appartient à la troisième groupe (III a) du tableau périodique de numéro atomique égal à 13, il est très léger, de masse atomique 26,98g, il fond à 660°C, bout à 2467°C. C'est un métal très électropositif.

Les matériaux en aluminium ne se corrodent pas. Au contact avec l'air il est extrêmement réactif, il se couvre rapidement d'une couche résistante et transparente d'oxyde d'aluminium. Cet oxyde protège le métal de la corrosion.

Contrairement à l'aluminium qui est un très bon conducteur, l'oxyde d'aluminium est un excellent isolant.

L'aluminium a une densité de (2,7) environ trois fois plus faible que celle de l'acier ou du cuivre ; il est malléable, ductile et facilement usiné et moulé. C'est le deuxième métal le plus malléable et le sixième le plus ductile. Il est paramagnétique et ne provoque pas d'étincelles.

Bombardé par un laser à électrons libres, l'aluminium devient transparent dans les ultraviolets extrêmes, ce composé possède une limite d'élasticité élevée dans l'intervalle 600-1100 °C.



*Figure. I.13: L'Aluminium métallique*

À la différence de la plupart des métaux, il est utilisable même s'il est oxydé en surface. On peut même dire que sans cette couche d'oxyde, il serait impropre à la plupart de ses applications.

L'aluminium est le métal le plus utilisé après le fer, grâce à sa légèreté et sa bonne conductivité électrique et thermique. L'aluminium pur est mou et fragile, mais avec des petites quantités de cuivre, magnésium, manganèse, silicium et d'autres éléments, il peut former des alliages aux propriétés variées.

### **I.11.3.Le chrome**

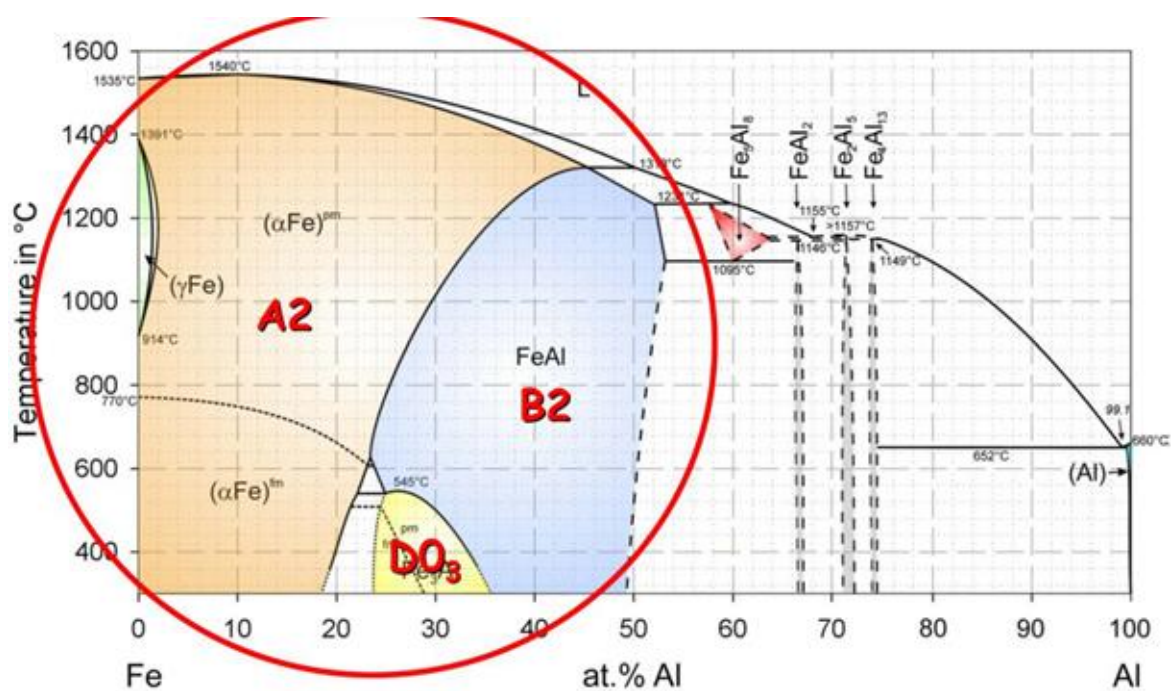
Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique  $Z=24$ . Il fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur blanc grisâtre. Son étymologie vient du grec chroma signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés. Le chrome est naturellement présent dans l'environnement ( $\approx 0,02\%$  de la croûte terrestre). Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3, +6 ; +3 étant le plus stable. +4 et +5 sont relativement rares. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 sont de puissants oxydants. Le chrome dans son état d'oxydation +2 est un réducteur.



*Figure. I.14: Le chrome métallique*

### **I.12.Les différentes phases des alliages FeAl :**

Les aluminures de fer ont été largement étudiés depuis 1930, quand l'excellente résistance à l'oxydation a été noté pour la première fois [26-27]. Par la suite, un certain nombre d'articles a été publié pour déterminer le diagramme de phase Fe-Al, en utilisant des différentes méthodes tel que les mesures par dilatomètre [28], la résistivité électrique et les mesures thermiques spécifiques [29-30], les méthodes de diffraction des rayons X [31], le module élastique et les propriétés magnétiques [31-33]. Le premier diagramme de phase Fe-Al considéré bon a été reporté dans les années quatre-vingt-dix [34]. Par la suite ce diagramme de phase a été étudié par le TEM [35]. Les diagrammes de phase ont essentiellement une forme commune (*Figure I.15*), bien que les frontières et les températures transitoires diffèrent légèrement dans diverses littératures.



*Figure I.15 : Diagramme de phase des alliages FeAl [36].*

Les différentes phases et les températures de transition sont énumérées respectivement dans le *Tableau I.1* et le *Tableau I.2*. Dans le diagramme de phase une partie de lignes de solubilité sont tracées en pointillés, comme A2/ A2 + D0<sub>3</sub> et D0<sub>3</sub>/B2 frontières (connues respectivement sous le nom K<sub>1</sub><sup>4</sup> et K2), parce qu'elles ne sont pas encore bien déterminées.

Tableau I.1 : les Différentes phases de Fe-Al

Phase	Label	Groupe d'espace	Prototype	Paramètre de maille (Å)	Réf
<i>Al</i>	<i>Al</i>	<i>Fm3m</i>	<i>Cu</i>	$a_0=4.0500$	
<i>FCC(\gamma Fe)</i>	<i>Fe</i>	<i>Fm3m</i>	<i>Cu</i>	$a_0=3.6599$	[37]
<i>BCC(\alpha Fe)</i>	<i>A2</i>	<i>Im3m</i>	<i>W</i>	$a_0= 2.8665$	[37]
<i>Fe Al 3</i>	<i>D0</i>	<i>Fm3m 3</i>	<i>BiF<sub>3</sub></i>	$a_0=2.895$	[38]
<i>Fe<sub>5</sub>Al<sub>8</sub></i>	$\epsilon$	<i>I43m</i>	<i>Cu Zn</i>	<b>n.a</b>	[39]
<i>FeAl</i>	<i>B2</i>	<i>Pm3m</i>	<i>CsCl</i>	$a_0= 2.9100$	[37]
<i>FeAl<sub>2</sub></i>	<i>FeAl<sub>2</sub></i>	<i>P1</i>	<i>FeAl<sub>2</sub></i>	$a_0=0.4872$ $b_0=0.6459$ $c_0=0.8794$ $\alpha=91.76$ $\beta=73.35$ $\gamma=96.89$	[37]
<i>Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></i>	<i>Cmcm</i>		$a_0=0.7652$ $b_0=0.6463$ $c_0=0.4229$	[37]
<i>Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub></i>	<i>Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub></i>	<i>C 2 /m</i>		-	[37]

**Tableau I.2:** les Différentes températures de transformation de phases de Fe-Al [40-41].

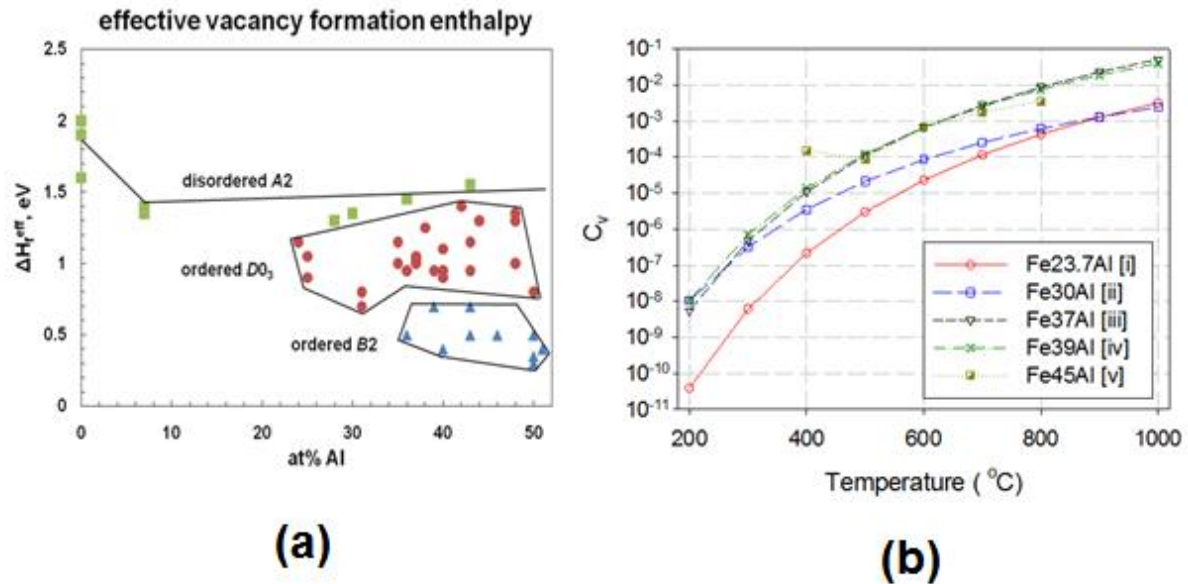
Phase	Les températures de transformation				
$L + B2 \rightarrow \epsilon$	1232	1222	1231	1222	1226
$L \rightarrow \epsilon + Fe_2Al_5$	1169	1157	1155	1155	1154
$\epsilon + Fe Al \rightarrow FeAl_2$	1102	1155	1146	1953	1153
$L + Fe Al \rightarrow Fe_4 Al_{13}$	1232	1151	1149	1955	1151
$\epsilon \rightarrow B2 + FeAl_2$	1165	1115	1092	1094	1089
$L \rightarrow Al + Fe_4 Al_{13}$	655	654	–	654	654

### I.12.1 Défauts ponctuels :

Dans les solutions solides, également dans les alliages, il existe des défauts ponctuels par exemple les lacunes, les dislocations, les impuretés et des associations de ces défauts.

La *Figure I.16 a-b* montre que la concentration des lacunes en excès est beaucoup influencée par la concentration en aluminium et l'état de l'ordre des matériaux. Les teneurs en lacunes ont été mesurées à température ambiante et aussi en fonction de température. Pour des teneurs variables en aluminium. Ces mesures indiquent que la structure cristalline  $A_2$  c'est la phase la plus utilisée car elle possède la plus grande valeur d'enthalpie de formation qui conduit à une faible concentration de lacunes par rapport à la structure ordonnée (*Figure I.16.a*). L'enthalpie la plus faible correspond par conséquent à la plus forte concentration de lacunes thermiques (cas de la structure cristalline B2) [42]. La structure D03 aura une concentration de lacunes thermique plus faible (en comparaison avec la structure B2); La concentration en lacunes augmente avec la température et dans certains domaines avec le pourcentage en aluminium (*Figure I.16.b*) Cette dernière dépendance pourrait être associée à une augmentation de l'enthalpie de migration avec le pourcentage en aluminium. Le moyen le

plus influent pour diminuer les lacunes en surcharge consiste à faire subir à l'alliage un recuit allongé à 400° C [43.44].



**Figure 1.16 : (a):** Enthalpie de formation des lacunes dans les alliages intermétalliques en fonction de la concentration en Al et selon l'état de l'ordre des matériaux.

**(b) :** Variation de la concentration de lacunes avec la teneur en aluminium [42-44]

### I.12.2 Les dislocations

On distingue deux classes de matériaux :

- ceux dans lesquels les dislocations sont peu mobiles et réparties de manière relativement homogène,
- et ceux dans lesquels les dislocations se regroupent et s'enchevêtrent pour former des écheveaux délimitant des cellules d'écroissage, c'est à dire des zones ne gardant que peu de défauts que l'on peut qualifier de sous-grains.

Ces différences de positionnement des dislocations dans la structure du matériau jouent un rôle très important dans le durcissement du matériau et dans sa capacité à faire évoluer sa microstructure ultérieure. Mais toutes les dislocations dans un matériau ne sont pas mobiles.

Les analyses cristallographiques d'échantillons déformés montrent d'ailleurs que les glissements se produisent généralement dans des plans bien déterminés de la maille cristalline élémentaire. En fait, les plans de glissement se révèlent presque toujours être les plans de plus forte densité atomique, et les directions de glissement les directions cristallographiques les plus denses. Le **tableau I.3** présente les plans et les directions de glissement pour de quelques métaux.

**Tableau I.3 : Système de glissement pour quelques métaux :**

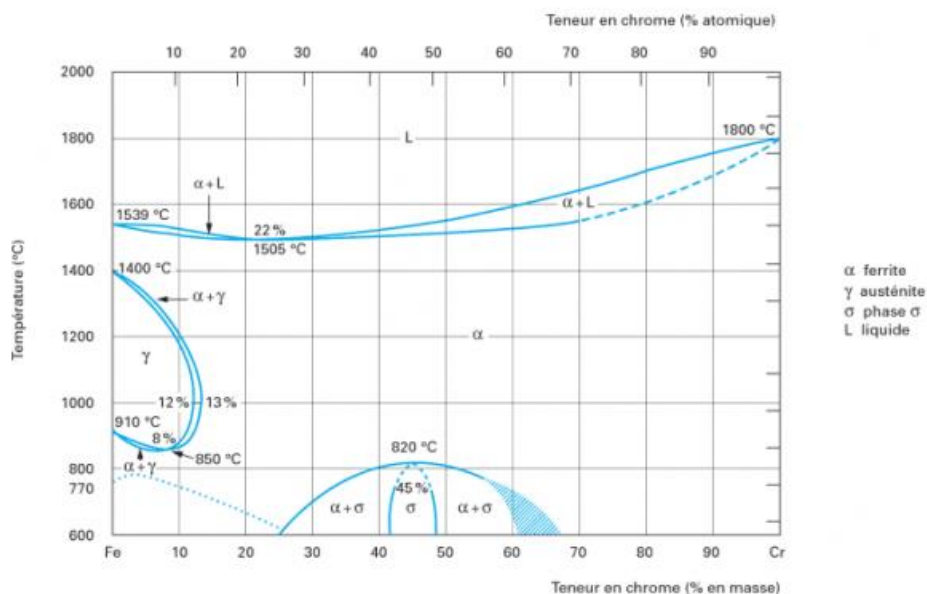
Structure cristalline	Plans de glissement	Directions glissement	Exemples de métaux
CFC	(111)	<110>	Al, Fe $\gamma$ , Cu, Ni, Au, Ag
CC	(110), (112), (123)	<111>	Fe $\alpha$ , Nb, Mo
HC	(10-10), (0001)	<11-20>	Mg, Ti, Zn, Zr $\alpha$ , Be

CFC : cubique face centre, CC : cubique centre, Hc : Hexagonal compact

### I.13. Le diagramme de phases de référence Fe-Cr

De nombreux diagrammes de phases ont été proposés pour le système binaire fer chrome. Nous reproduisons sur la **Figure I.17**, le diagramme de phases publié par Andersson et Sundman en 1987 [45], ce dernier comporte plusieurs phases. La phase  $\alpha$  est la solution solide riche en fer (structure cubique centrée  $\alpha$ ), elle contient 12 à 13% de Chrome. Pour des teneurs en Chrome supérieures à 13%, la structure cubique centrée est conservée à toutes les températures jusqu'au liquide. Pour un chauffage à partir de 850°C et pour des teneurs inférieures à 13%, un changement de la phase aura lieu ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ), comme le montre le diagramme de phase Fe-Cr de la **Figure I.17**. Cette dernière transformation est liée aux moments magnétiques atomiques des atomes de fer [32-33].

Au-delà de 12,7 % de chrome, dans le cadre d'un refroidissement lent, il peut y avoir formation de phase intermétallique sigma ( $\sigma$ ) à des températures comprises entre 820 °C et 475 °C. Le composé intermétallique  $\sigma$  est une phase complexe, de groupe d'espace  $P4_2/mmm$  contenant 30 atomes par maille élémentaire. C'est une phase fragile qui se forme très lentement, technologiquement à éviter. Joubert a publié une revue sur la phase  $\sigma$  très récemment [34]. Dans l'alliage Fe–Cr, la phase  $\sigma$  existe entre la température eutectoïde d'environ 773–783 K et la température critique de 1093 K.



**Figure I.17:** Diagramme de phases du système binaire fer–chrome publié par Andersson et Sundman en 1987 [46]. La température critique  $T_c$  est indiquée en tirets pointillés.

#### I.14. Les composés ternaires Fe-Al-Cr:

Les alliages à base de fer-aluminium de la famille des aluminures ont été très étudiés car ils présentent un grand intérêt pour des applications à haute température en raison de leurs propriétés mécanique mais aussi de leur développement qui a été jusqu'ici limité par leur fragilité à basse température [47]. Les propriétés de ces matériaux peuvent être améliorées par addition d'un troisième élément (Co, Cr, Ge, Mn, Nb, Si, Ta, Ti, Zr...) [48]. Ou/et par modifications microstructurales (affinement de la taille de grain, homogénéisation, transformations de phases, ... ) [48]. Ici, nous allons nous limiter aux atomes de Chrome

hautement solubles avec des concentrations maximales moins que les limites de solubilité, en d'autres termes, ceux qui font des solutions solides. En général il est reconnu que l'addition de Cr peut augmenter la ductilité des alliages dans des atmosphères humides. Le chrome est l'élément d'addition qui améliore le plus efficacement la ductilité des alliages Fe<sub>3</sub>Al à température ambiante [49]. La résistance d'oxydation des alliages est sensiblement améliorée par l'addition de chrome (1,5 % Wt) au-dessus de 700°C comparé aux alliages FeAl. Enfin l'analyse de diffraction de RX des poudres oxydées met en évidence, les oxydes de fer, les alumines métastables ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 900°C et les alumines stables ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1000°C [50]. Meyer et al ont étudié le mécanisme de la mécanosynthèse sur les alliages Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> et l'effet de l'addition du Cr sur ces alliages. Les auteurs constatent que l'addition de Cr influence la formation de la phase ordonnée B2 obtenues par mécanosynthèse des poudres de Al, Fe et Cr [51].

### **I.15.1 Diagramme de phases de l'alliage Fe-Al-Cr**

Le système ternaire d'alliage Al-Cr-Fe a été étudié depuis les années 1930 [52], ce système a été étudié dans un domaine de température allant de 700 à 1160°C dans la gamme de composition ci-dessus de 60 at.% Al. Binaire Al-Fe, Al-Fe ont été trouvées pour étendre jusqu'à 7 at.% Cr et Al-Fe. Jusqu'à 4 at.% Cr, dissolution du Cr dans ces binaires influence légèrement leurs concentrations al. Le  $\gamma$ -Fe et Al-1 $\gamma$  Al-Cr forment une gamme continue de solutions solides. La solubilité de Fe dans la phase  $\mu$  Al-Cr est d'environ 12,5% at., La phase  $\eta$  Al-Cr se dissout jusqu'à 5 at.% de Fe, ce qui se traduit par une forte diminution de sa concentration en Al et l'augmentation de ses températures de fusion. La  $\theta$ -phase binaire a été trouvée pour dissoudre environ 2 % Fe. Pour la première fois la phase décagonale quasi-cristalline stable a été trouvée autour de la composition Al-Fe-Cr. Il présente une périodicité de  $\sim 1,2$  nm le long de l'axe de symétrie 10 fois. Aussi trois phases périodiques ternaires ont été observées: une orthorhombique O-phase complexe avec  $a = 3,27$ ,  $b = 1,24$  et  $c = 2,34$  Å°, un H-phase hexagonale avec  $a = 1,74$  et  $c = 4,14$  Å° et une orthorhombique  $\epsilon$ -Al (Cr, Fe) avec  $a \approx 1,27$ ,  $b = 3,46$  et  $c = 2,04$  Å°.

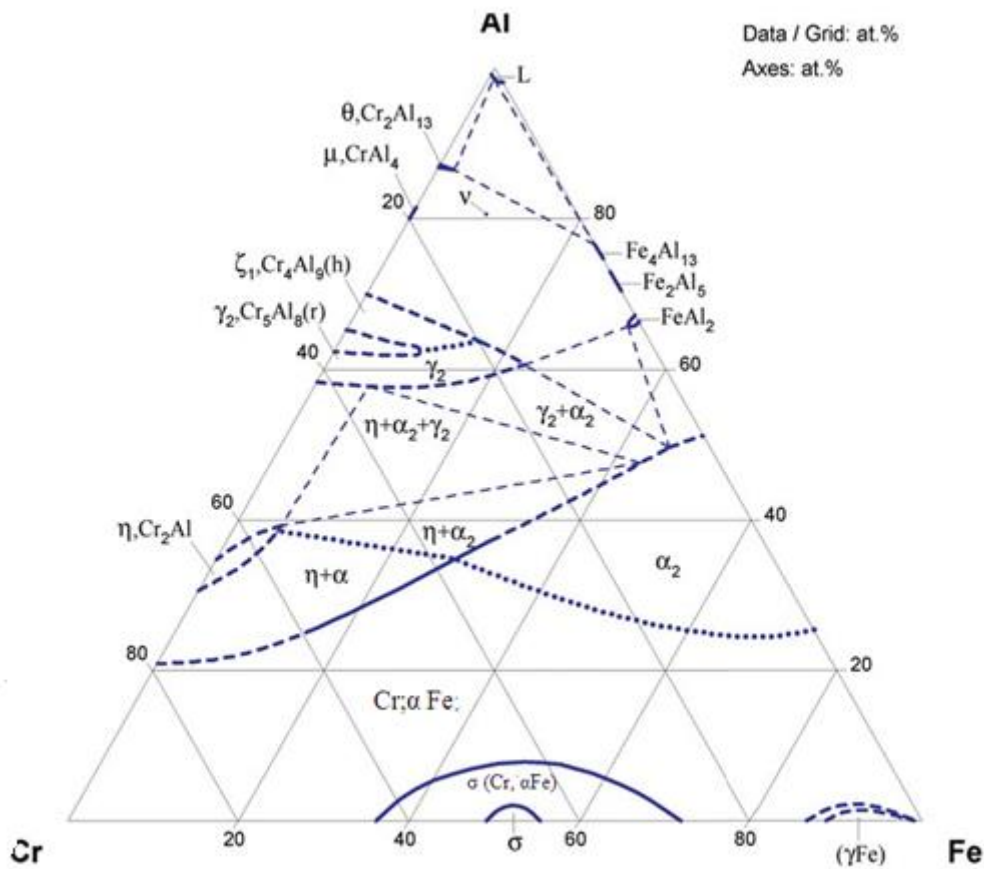


Figure I.18: Diagramme de phase de Al-Cr-Fe.[26-27].

## I.16 Propriétés magnétiques

### I.16 Notion de base sur le magnétisme

Le phénomène appelé ferromagnétisme, a été observé pour la première fois dans le sel de Rochelle ( $C_4H_4KNaO_6$ ) en 1920. Les interactions d'échange ferromagnétiques s'exercent dans les matériaux présentant des atomes dotés d'un moment magnétique permanent. Lorsque les distances entre atomes magnétiques sont suffisamment petites (de l'ordre de l'Angström), donc au sein de la matière condensée, les orbitales électroniques interagissent, donnant lieu à l'état magnétiquement ordonné présenté par les matériaux dits ferromagnétiques.

Le matériau ferromagnétique présente une polarisation magnétique même en champ nul, polarisation qualifiée pour cela de spontanée. Celle-ci est la manifestation macroscopique du fait que les moments atomiques ont tendance à s'aligner parallèlement les uns aux autres, réalisant une mise en ordre que l'on peut comparer à la mise en ordre géométrique

(cristallisation) caractéristique elle aussi de l'état solide. De la même manière qu'une augmentation de température conduit à la destruction de l'arrangement géométrique (température de fusion), une augmentation de température conduit à la destruction de l'ordre directionnel des moments magnétiques (obtenue à la température de Curie notée  $T_c$ ) pour laquelle la polarisation spontanée disparaît.

L'existence d'une polarisation spontanée confère aux ferromagnétiques (et aux matériaux de comportements macroscopiquement apparentés comme les ferrimagnétiques) des qualités irremplaçables pour les applications. On compte finalement peu d'éléments concernés par ce comportement. Ceux-ci appartiennent aux deux grandes familles qui sont les Terres rares (Sm, Pr, Nd...) où les électrons responsables du magnétisme appartiennent à la sous-couche 4f et les métaux de transition (Fe, Ni, Co) où les électrons responsables du magnétisme appartiennent à la sous-couche 3d [57-58]. Les composés et alliages réalisés à partir de ces deux familles constituent donc la base des matériaux magnétiques utilisés en électrotechnique. Le moment magnétique global de l'atome sera équivalent à la somme vectorielle des moments magnétiques orbitaux et de spins de tous les électrons gravitant autour du noyau de cet atome. Si deux électrons sont accouplés, c'est-à-dire ont des spins contraires, leurs moments magnétiques de spins sont de signes opposés et s'annulent, ces deux électrons ne contribuent pas au moment magnétique global de l'atome, de plus le moment magnétique produit des électrons de toute couche ou sous-couche électronique est zéro, le moment magnétique propre de l'atome concernera donc seulement des électrons appartenant aux couches électroniques extérieures pour lesquelles la somme des nombres quantiques  $m$  différent de zéro. [61]

✚ la contribution orbitale de moment magnétique  $j_i$ , due à la rotation des électrons autour du noyau.

$$\boxed{M = m g \mu_B} \quad \dots\dots 01$$

Ou :  $m$  est le nombre quantique magnétique associé à l'électron.

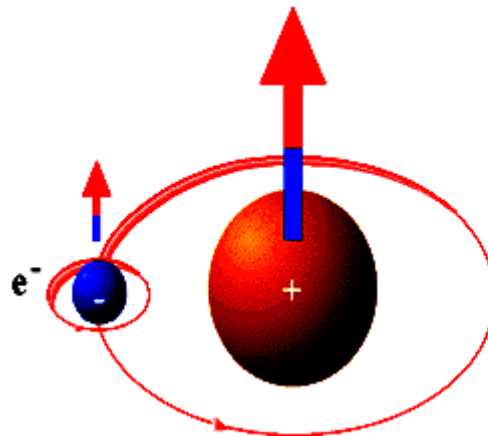
$\mu_B$  est le magnéton de Bohr:  $\mu_B = \frac{eh}{4\pi me}$ .

$g$  : le facteur de Lande.

- la contribution de spin de moment magnétique, Dans la matière condensée, le magnétisme résulte (*Figure I.19*) [51] et [59].

$$\boxed{M_S = \pm \mu_B} \quad \dots.02$$

$\mu_B$  selon que le spin de l'électron est égal à  $S = \pm 1/2$ .



*Figure I.19:* mouvement des électrons. [51-59]

### I.16.1 Différents états magnétiques de la matière :

Un matériau magnétique est un matériau dont les atomes portent un moment magnétique  $\mu_i$ . Matériau macroscopiquement aimanté :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \neq 0$$

Matériau macroscopiquement non aimanté :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i = 0$$

#### I.16-1 -1 Le diamagnétisme

Tous les corps présentent un phénomène de diamagnétisme parce que son origine provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur. Le champ extérieur perturbe le mouvement des électrons, de sorte que ceux-ci

engendrent un champ magnétique de sens contraire. Ce phénomène est réversible puisque lorsque le champ extérieur disparaît, l'action disparaît. La variation du moment orbital angulaire par application du champ magnétique donne une contribution diamagnétique (modifie la trajectoire de l'électron  $\Rightarrow$  création du moment induit (Pas de moments magnétiques)).

### I.16-1 -2 Paramagnétisme

Dans les corps *paramagnétiques*, les atomes possèdent des moments magnétiques permanents, orientés aléatoirement et donnant une aimantation nulle, qui est le moment magnétique par unité de volume. Dans ce cas, lorsqu'on applique un champ magnétique, les moments s'orienteront suivant ce champ et il en résultera une aimantation non nulle, et donc une susceptibilité positive. Ce phénomène se rencontre dans les atomes, les molécules et les défauts cristallins possédant un nombre impair d'électrons; les atomes et les ions avec une couche interne incomplète.....

### I.16-1 -3 Ferromagnétiques

Dans ce type de corps ferromagnétiques les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. La plupart des corps ferromagnétiques sont des métaux tels que les métaux de transition (Co, Fe, Ni) et leurs alliages.

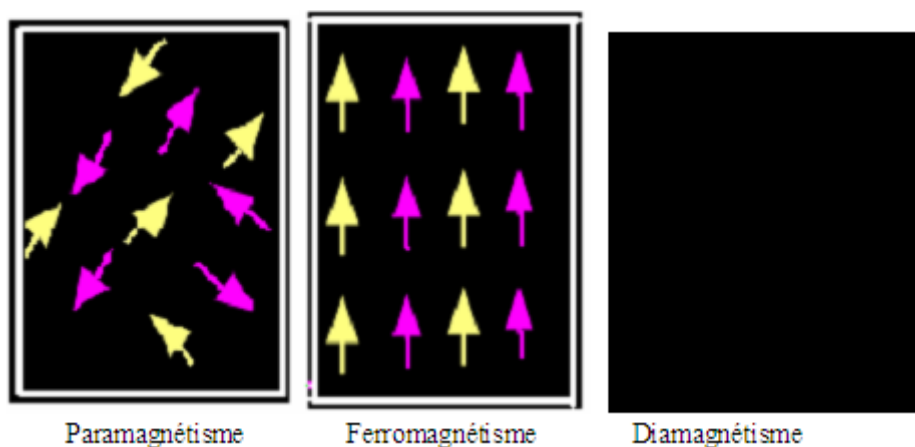


Figure I.20 : Différents états magnétiques de la matière.

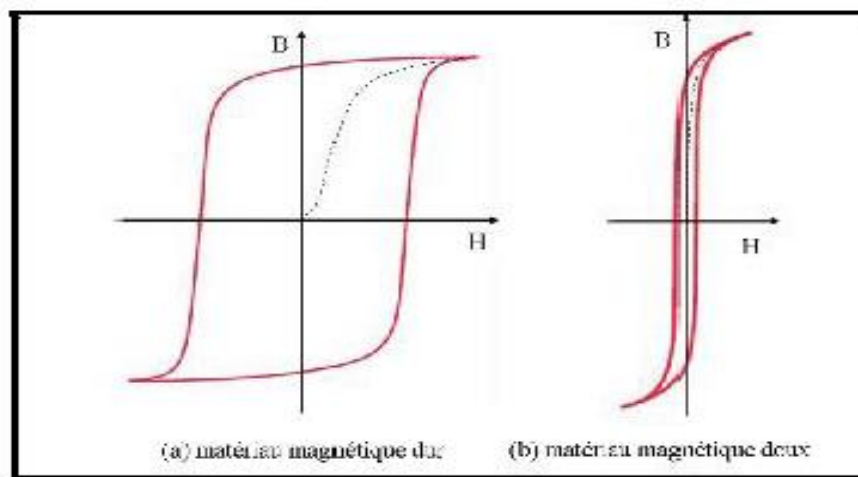
### I.17. Propriété magnétique

Les métaux sont généralement diamagnétiques ou paramagnétique suivant la contribution à la susceptibilité magnétique du diamagnétisme propres aux ions, et du paramagnétique faible des électrons de conduction. De nouveaux phénomènes se produisent lorsque les ions possèdent un moment magnétique, par suite d'une non compensation des spins des électrons. Il existe une force d'interaction entre ces moments qui tend à les orienter les uns par rapport aux autres : c'est le magnétisme coopératif, les configurations les plus simples : moment parallèle ou antiparallèle correspond au ferromagnétisme ou antiferromagnétisme

### I.18. Classification des matériaux ferromagnétiques

Les lois du magnétisme classique établi au 19<sup>e</sup> siècle montrent que l'état désaimanté correspond toujours à un état d'énergie interne minimale. Un aspect de la loi d'alimentation a été clairement établi par Ewing en 1885 et appelé « hystérésis ».  $B$  n'est pas bien-évoqué de  $H$  mais dépend aussi de tous les états d'alimentation acquis antérieurement. Dans le plan ( $B$ ,  $H$ ) le pont représentatif de l'état système en régime alternatif décrit une boucle fermée appelée cycle d'hystérésis. Les matériaux ferromagnétiques sont généralement regroupés dans deux classes :

- a) **-Les matériaux magnétiques durs** : ont un cycle d'hystérésis large, et après l'élimination du champ appliqué ils conservent leur champ coercitif grand ( $H_c \geq 106$  A/m). Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. Ce type de matériaux est utilisé comme source de champ magnétique dans divers circuits magnétiques [55].
- b) **Les matériaux magnétiques doux** : sont utilisés en régime statique ou dynamique dans des applications électrotechniques. On montre alors que le système reçoit en permanence, pour chaque cycle une énergie volumique égale à l'aire du cycle, énergie que les processus d'aimantation la transforme en chaleur [54], ils peuvent être aimantés à l'aide des champs magnétiques faibles et forte perméabilité afin de minimiser les pertes magnétiques. Ils sont utilisés dans les machines électriques pour canaliser et concentrer le flux magnétique [56].



**Figure I.21:** Les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques

### I.19 Cycle d'hystérésis ferromagnétique

Soit un matériau sous l'effet d'un champ magnétique entre  $+H$  et  $-H$  appliqué ou il s'aimante par déplacement des parois d'une façon réversible ou non.  $M=f(E)$  est fortement non linéaire dans la région  $0 < |E| < E_s$  [52] L'irréversibilité de l'alimentation a deux origines possibles : la 1<sup>ère</sup> une compétition d'interaction d'échange entre les grains qui peut causer les désordres dans l'orientation des moments magnétiques et le 2<sup>ème</sup> est le comportement super-paramagnétique des particules mono-domaine. L'hystérise est un phénomène complexe, non linéaire non équilibre et non local, qui reflète l'existence d'un minimum d'énergie métastable relatif à l'anisotrope séparé par des barrières d'énergie dépendante du champ. Dans le cas d'un champ alternatif,  $M(E)$  prend dans cette région la forme d'un cycle d'hystérésis ferroélectrique. Différentes grandeurs caractéristiques sont définies sur ce cycle. Ce sont en particulier :

Aimantations rémanentes ( $M_R$ ) et à saturation ( $M_S$ ) ainsi que les champs coercitifs ( $H_C$ ) peuvent être déduites.

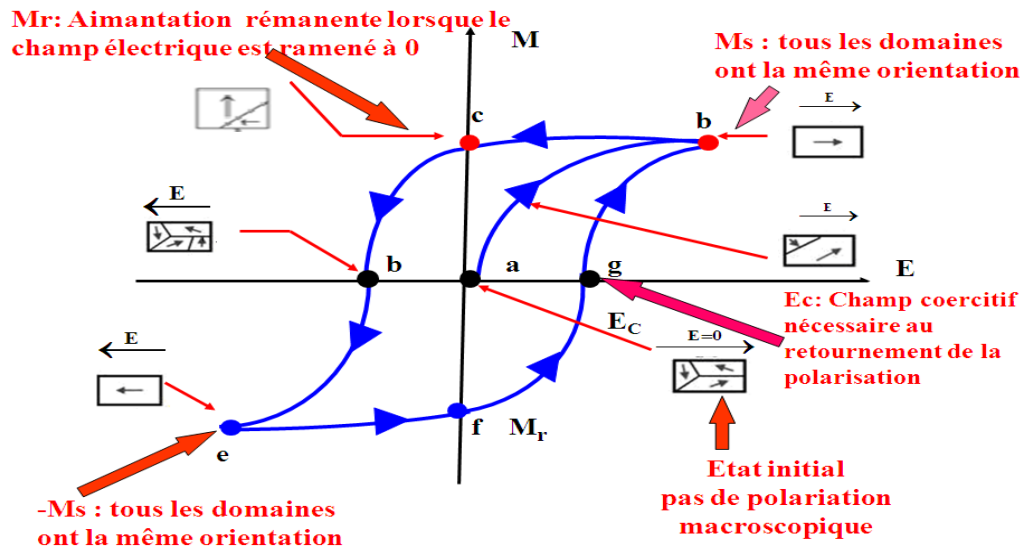


Figure I.22 : Évolution d'aimantation en fonction du champ extérieur appliqué E.

**Bibliographies:**

- [01] L. Darozczi, D. L. Beke, G. Posgay, G. F. Zhou and H. Bakker, *Nanostructured Materials*, 2, 515 (1993).
- [02] C. Suryanarayana, *Nanocrystalline materials*, *International Mater. Reviews*, vol. 40, 41-64 (1995) .
- [03] S. C. Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, *Mater. Sci. Eng. R* 45, 1-88 (2004)
- [04] K. Lu, *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties*, *Mater. Sci. Eng. R* 16, 161-221 (1996)
- [05] H. Gleiter, *Nanocrystalline materials*, *Progress Mater. Sci.* Vol. 33, 223-315 (1989)
- [06] G. Le Caër and P. Delcroix, *Nanostructured Materials*, 7, 127-135 (1996)
- [07] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.* 50, 472 (1987)
- [08] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 32, 223 (1989)
- [09] S. J. Campbell and H. Gleiter, *Mössbauer Spectrometry Applied to Magnetism and Materials Science*, Vol 1, 241-303. Ed G. Long Année
- [10] E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandres et D. Haskel, *Phys. Rev. Lett.*, 75 3874 (1995).
- [13] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties & Applications*. Imperial College Press (2004)
- [14] G. Schmidt. In: K.J. Klabunde (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 23– 24 (2001)
- [15] I. Levine, *Fisicoquímica*. 4<sup>a</sup> ed. Vol.2. McGraw-Hill (1994). [Traduction de *Physical Chemistry*. 4thEd. McGraw-Hill (1995)
- [16] <http://www.afsset.fr>
- [17] DS. Bethune, CH. Kiang, MS. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature* 363, 605 (1993)
- [18] G. Herzer, *Nanocrystalline soft magnetic alloys*, dans: *Handbook of magnetic materials*, vol. 10, edited by K. H. J. Buschow, 415-462 (1997)
- [19] A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 32 (1991) 551.
- [20] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche,
- [22] Naouam Boudinar Thèse de doctorat 2011 A. Djekoun

- [23]. Eric Gaffet. Nanomaterials : a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development. 2011. <hal-00598817>
- [24]. R.W. Siegel, Encyl. Appl. Phys., Vol 11, Trigg G.L. edit. (1994) 173.
- [25] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration-, Techniques de l'Ingénieur M4026 (2001).
- [26] C. Sykes, J. Bampfylde and A. Jay, "Physical Properties of iron-aluminum alloys," *Journal iron steel institute*, vol. 130, pp. 389-428, 1932.
- [27] H. McQueen and G. Kuczynski, "Order-disorder transformations in iron-aluminum alloys," *Transactions of the american institute of mining, metallurgical, and petroleum engineers*, vol. 215, pp. 619-622, 1959.
- [28] R. Davies, "An X-ray and dilatometric study of order and the "K-state" in iron-aluminum alloys," *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 24, pp. 985-992, 1963.
- [29] T. Eguchi, H. Matsuda, K. Oki and S. Y. K. Kiyoto, "Order-disorder transformation in Fe-Al alloys," *Materials transactions: the Japan institute of metals and materials*, vol. 8, pp. 174-179, 1967.
- [30] A. Taylor and R. Jones, "Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys," *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 6, pp. 16-37, 1958.
- [31] W. Köster and T. Gödecke, "Physical measurement on iron-aluminum alloys between 10 and 50 at% Al .1. confirmation of and additional contribution to the Iron and Aluminum phase-diagram," *ZeitschriftfürMetallkunde*, vol. 71, pp. 765-769, 1980.
- [32] F. Stein, A. Schneider and G. Frommeyer, "Flow stress anomaly and order-disorder transitions in Fe<sub>3</sub>Al-based Fe-Al-Ti-X alloys with X=V, Cr, Nb, or Mo," *Intermetallics*, vol. 11, pp. 71 - 82, 2003.
- [33] O. Kubaschewski, *Iron-binary phase diagrams*, Springer, 1982.
- [34] H. Warlimont, "Electron microscopic investigation of equilibria and transformations of alpha-Fe- Al-superlattice phases," *ZeitschriftfürMetallkunde*, vol. 60, pp. 195-201, 1969.
- [35] F. Stein, "The binary Fe-Al system:part1," Summer school on iron aluminides, Prague, 2009.
- [36] M. Palm, G. Inden and N. Thomas, "The Fe-Al-Ti system," *Journal of phase equilibria*, vol. 16, pp. 209-222, 1995.

- [37] Friák, M; Krein, R; Deges, J; Frommeyer, G; Neugebauer, J, "Combined ab initio and experimental study of structural and elastic properties of Fe<sub>3</sub>Al-based ternaries," *Intermetallics*, vol. 18, pp. 1310-1315, 2010.
- [38] R. Ducher, F. Stein, B. Viguier, M. Palm and J. Lacaze, "A Re-examination of the liquidus surface of the Al–Fe–Ti system," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 94, pp. 396-410, 2003.
- [39] H. Okamoto and P. Beck, "Phase relationships in the iron-rich Fe-Al alloys," *Metallurgical and materials transactions*, vol. 2, pp. 569-574, 1971.
- [40] H. Yasuda, T. Nakajima, K. Nakano, K. Yamaoka, M. Ueda and Y. Umakoshi, "Effect of Al concentration on pseudoelasticity in Fe<sub>3</sub>Al single crystals," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 5343-5351, 2005.
- [41] D. Morris and M. Muñoz-Morris, "The stress anomaly in FeAl–Fe<sub>3</sub>Al alloys," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 1269-1274, 2005.
- [42] Colas, D. (2004) PhDthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Saint-Étienne, France.
- [43] Jordan, J. L. et Deevi, S. C. (2003) *Intermetallics* **11**, 507-528.
- [44] J.-O. Andersson et B. Sundman. Thermodynamic properties of the Cr–Fe system. *Calphad*, 11(1) :83–92, 1987.
- [45]. Materials Science International Team, MSIT, Ternary Alloy Systems Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data critically evaluated by MSIT, ISSN 1615-2018 (Physical Chemistry)
- [46]. I.S. Golovin , Anelastic relaxation in ternary Fe–Al–Me alloys: Me Co, Cr, Ge, Mn, Nb, Si, Ta, Ti, Zr, *Materials Science and Engineering A* 442 (2006) 92–98
- [47]. Peiqing La\*, Hongding Wang, Yaping Bai, Yang Yang, Yupeng Wei, Xuefeng Lu, Yang Zhao, Chunjie Cheng Microstructures and mechanical properties of bulk nanocrystalline Fe<sub>3</sub>Al materials with 5, 10 and 15 wt.% Cr prepared by aluminothermic reaction. *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 6489– 6496.
- [48] R Chater, R. Rahaminia, D chanbi elaboration, characterization of alloys nanocrystalline Fe(1-x-y)Al<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub> obtained by grinding high energy (2011) 1-5 .
- [49] M. Meyer, S. Gialanella, A. Maddalena and G. Principi, *structural characterization Of ball-milled Fe<sub>70</sub>Al<sub>28</sub>Cr<sub>2</sub> plus si powder mixtures*. Dipartimento Di ingegneria Meccanica, Università di Padova, Italy , 2003.

- [50] D. Pavlyuchkova,b,c,n, B.Przepiórzynski c,d,1, W.Kowalski c,d,2, T.Ya.Velikanova a, B. Grushko c Al–Cr–Fe phase diagram. Isothermal Sections in theregion above50at%Al CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and There mochemistry 45(2014)194–203
- [51] J. Degauque, Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction journal de physique iv colloque C3, supplément au Journal de Physique III, Volume 2, décembre 1992.
- [52] Azzaza S., Mémoire de Magister Université de Annaba – Algérie (2006).
- [56] Pierre Brissonneau, Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'électrotechnique, ISBN : 2-86601-579-7.
- [53] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, Editeur Wiley-IEEE Press, 2008, ISBN 978-0-471-47741-9
- [54] G. Couderchon, *Alliages magnétiques doux*, Techniques de l'ingénieur Traité Génie électrique M 350, 1-32.
- [55] H. Shokrollahi K. Janghorban Soft magnetic composite materials (SMCs) Journal of Materials Processing Technology 189 (2007) 1–124 SOFT MAGNETIC
- [56] PFEIFER and C. RADELOFF Co-Fe ALLOYS - SOME PHYSICAL AND METALLURGICAL Journal of Magnetism and Magnetic Materials 19 (1980) 190-207
- [57] B. Giovannini et A.J. Heeger\* RELAXATION DES SPINS NUCLEAIRES DANS LES ALLIAGES DILUES Solid State Communications, Vol. 7, PP. 287—290, 1969. Pergamon Press. Printed in Great Britain
- [58] S. Chizazumi. *Physics of Magnetism*. Wiley and Sons, New York

## Chapitre II: Procédé de fabrication et méthodes d'analyse

---

Dans ce chapitre, nous exposons les conditions d'élaboration des échantillons  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  ainsi que le principe des différentes méthodes d'analyse à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB ainsi que Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

## **II.1 Techniques d'élaboration et de caractérisation des poudres**

Dans ce qui suit, nous allons présenter les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

### **II.2. La mécanosynthèse (broyage à haute énergie)**

La technique de broyage à haute énergie également appelé mécanosynthèse est utilisé par l'homme depuis la préhistoire dans le but de réduire la granulométrie des matériaux [02]. Cette technique née aux Etats-Unis et développée au milieu des années 1960 par John Benjamin pour la synthèse à température ambiante des alliages aux compositions et aux microstructures inhabituelles [01]. Cette technique a connu ensuite une expansion formidable tant du point de vue expérimental pour obtenir des nouveaux matériaux difficiles voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification, plasma processing et vapore deposition[06]que théorique pour bien comprendre les mécanismes qui sont responsables du résultat final du broyage mécanique.

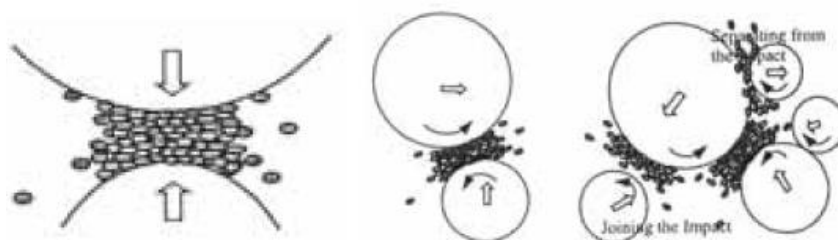
Le broyage mécanique à haute énergie est une technique largement utilisée dans l'univers entier pour s'aptitude de produire des alliages amorphes ou nanocristallins, parfois des alliages à partir d'éléments immiscibles dans les conditions d'équilibre.

Deux terminologies sont employées dans la littérature anglo-saxonne pour désigner le processus de broyage à haute énergie : on parle de mécanosynthèse ("mechanical alloying"), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "Mechanical grinding", consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stoechiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène [06].

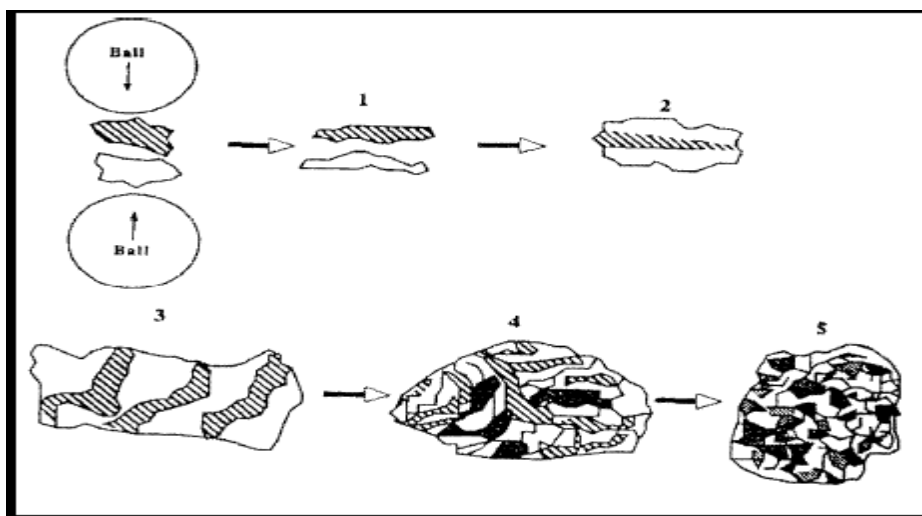
#### **II.2.1. Principe**

Cette technique met en jeu l'activation chimique [02] et l'activation mécanique du solide. [03]. Il s'agit donc de réaction à l'état solide nécessitant le broyage des précurseurs utilisés sous forme de poudre (généralement de sels ou des oxydes métalliques ou élément

pur) [06]. L'énergie chimique fournie de la variation de la composition chimique due à la forte diffusion des éléments solutés qui commence à se dissoudre dans la matrice du solvant. L'accroissement de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température à travers le transfert de l'énergie cinétique entre billes et particules de poudres favorise la formation des régions de la solution solide [02]. L'énergie mécanique fournie à la charge (poudres + billes) est telle que les billes sont dans leur grande majorité et en permanence en mouvement relatif [04]. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, les poudres sont à plusieurs reprises soudées, fracturées et ressoudées dans un broyeur énergétique [04] accompagné d'augmentation de température [03]. L'alliage formé aura une composition proche de celle du mélange initial grâce à l'homogénéité de la composition chimique des particules, et la dureté des particules de poudres atteint l'état de saturation. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline.



**Figure II 1:** Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage . De gauche à droite: impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.



*Figure II.2 : Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages.*

Comme le montre la (*figure II.2*), la taille des cristallites diminue au cours du temps de broyage.

### **II.2.2. Les différents broyeurs mécaniques**

Les broyeurs à hautes énergies les plus utilisées sont des broyeurs de type : attriteur, vibrant ou planétaire. Ils comportent un (ou plusieurs) conteneur dans lequel est placée la charge constituée de la poudre et de billes. Les différents broyeurs se distinguent par le mécanisme de mise en mouvement du conteneur, mouvement permettant aux billes d'être en mouvement relatif permanent (leurs fonctionnements reposent sur le même principe). Les trois types de broyeur de laboratoire les plus courants sont présentés dans Le *tableau II.2* avec les caractéristiques physiques de certains broyeurs.

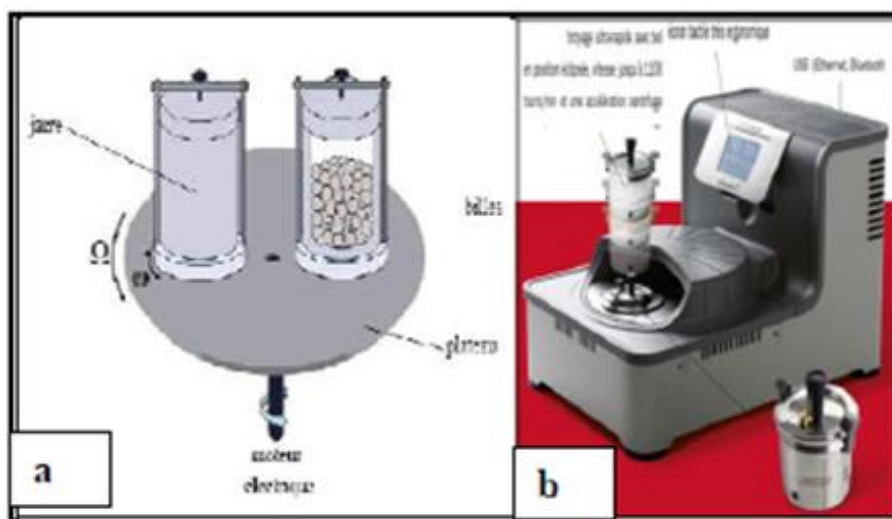
**Tableau II.1** : Les caractéristiques physiques de certains broyeurs[07].

	<b>attriteur</b>	<b>Planétaire</b>	<b>Vibrant</b>
<b>Nombre des billes</b>	<1000	5-12	4-12
<b>Diamètre des billes (mm)</b>	2-10	10-20	10
<b>Mouvement des billes</b>	Roulement	Roulement+choc	Choc
<b>Vitesse des billes (m/s)</b>	0-0.8	2.5-4	<3.9
<b>Energie cinétique 10<sup>2</sup>- J/bille</b>	<1	1-40	<12
<b>Fréquence de choc (Hz)</b>	>1000	100	200
<b>Puissance (W/g. bille)</b>	<0.001	0.01-0.8	<0.24
<b>Température moyenne de la</b>	150	50-120	60

### II 2.3. Broyeur planétaire 7

Nous avons élaboré les échantillons  $Fe_{78}Al_{20}Cr_{10}$  au sein du Laboratoire De Chimie Des Matériaux Inorganique à l'université d'Annaba. Le broyeur planétaire utilisé est de type Pulverisette 7 Premium Line P7 commercialisé par FRITSCH (*Figure II. 3*). Comme tous les broyeurs planétaires, le principe de P7 consiste en la mise en rotation d'un plateau sur lequel sont disposées des jarres contenant des poudres et les billes.

L'échantillon étudiés dans ce mémoire est broyé et pulvérisé par des billes dans le bol de broyage. Les forces centrifuges s'exerçant sur les morceaux de matières à pulvériser et les billes de broyage sont créées par la rotation du bol de broyage sur son axe et la rotation du disque support. Le bol de broyage et le disque support sont en rotation en sens inverse l'un de l'autre générant des forces centrifuges alternativement de même sens ou de sens contraire. Il en résulte des effets de friction conjugués à des effets d'impact par le mouvement incessant des billes et les rebonds sur les parois de la chambre [08,09].



*Figure II. 3 :a) Mise en rotation du plateau et des jarres ;  
b) Vue globale de P7*

#### **II.2.4. Paramètres de broyage**

Les paramètres qui influencent la nature des produits obtenus par mécanosynthèse sont la masse des billes (énergie des chocs), le rapport (nombre de billes/masse de poudre) (fréquence des chocs), la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du dispositif (taille finale des grains). La nature des gaz et la température influencent également de manière importante la composition du produit final.

##### **II.2.4.1. Outils de Broyage**

Les outils broyage peuvent influencer sur la qualité des échantillons élaborés. En effet lors du broyage il y a un risque de contamination par les outils de broyage (Billes et Jarre).

Dans notre travail, nous avons utilisé des jarres et billes en acier inoxydable commercialisées par Frisch (*Figure II. 3*). Les caractéristiques des jarres et des billes sont les suivantes :

1. Le diamètre d'une bille est 10 mm avec une masse de 14g
2. Le volume de la jarre est de 45 ml
3. Le diamètre de la jarre est de 100mm

#### II.2.4.2. Atmosphère de broyage

Lors du broyage, les multiples fractures et soudures créent de nouvelles surfaces facilement contaminables par l'atmosphère ambiante à l'intérieur des jarres. Pour éviter cela, nous avons travaillé sous atmosphère inerte [10]. (argon Ar ou hélium He) en utilisant une boîte à gants (*Figure II. 4*). La boîte à gant est une enceinte fermée, ayant deux orifices pour fixer les gants qui servent à manipuler les outils (jarres, billes et poudres). Elle est également munie d'une entrée qui sert à injecter l'argon et d'une sortie reliée à une pompe primaire.



Figure II. 4 a : Outils de broyage



Figure II. 4 b : une boîte à gants

#### II.2.4.3. L'intensité du broyeur

Un broyage intensif provoque souvent la cristallisation de phase métastable amorphes ou quasi-cristallines à cause de l'augmentation de la température au-dessus de la température de transformation de ces phases métastables. Elle dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide.

#### II.2.4.4. Le rapport masse billes/masse poudre

Le rapport masse des billes/masse des poudres influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [11, 12]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage

serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes.

#### II.2.4.5. Temps de broyage

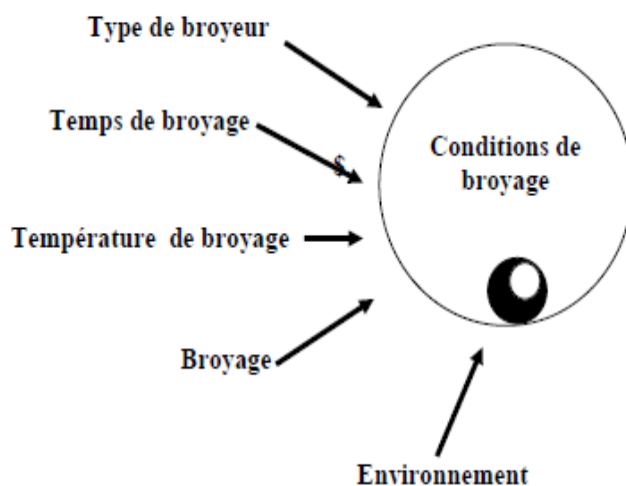
C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage.

#### II.2.4.6. La température de broyage

Elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [14].

#### II.2.4.7. La contamination

C'est le grand défi du broyage mécanique et c'est difficile à éliminer. Elle dépend de plusieurs facteurs tel que: l'intensité de broyage, l'atmosphère de broyage et la nature des équipements de broyage.



*Figure II.5: Facteurs considérés pour une expérience de broyage mécanique.*

### II.3. Caractérisation des poudres par diffraction de rayons X

Pour étudier les propriétés structurale nano-structurées de  $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_2$ , nous avons utilisé la diffraction des Rayons X (DRX). Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku diffractometer Ultima IV , utilisant l'anode de cuivre"  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation" ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406 \text{ nm}$ ) in a ( $\theta-2\theta$ ) Bragg–Brentano geometry disponible au centre Nanotechnologie du Centre Université de Bahreïn Sous la direction du Professeur Boudina Mohamed.

#### II.3.1. Principe

La diffraction des rayons X est la technique structurale la plus utilisée pour déterminer la nature et les paramètres structuraux des matériaux, et ce succès s'explique en partie par sa simplicité de mise en œuvre.

Au cours de la dernière décade, l'exploitation de la totalité des informations contenues dans un diagramme de poudres a suscité un intérêt croissant. C'est ainsi et grâce à la méthode développée par Rietveld, ces diagrammes sont de plus en plus utilisés pour l'affinement des structures cristallines [13]. Parmi les logiciels d'analyse des diagrammes de poudre, on cite le logiciel Maud. Ce dernier nous a permis, de traiter les données expérimentales, de déterminer les paramètres de maille, le groupe d'espace puis l'arrangement structural de notre échantillon.

L'échantillon que nous proposons d'étudier est une phase  $\text{Fe}_{78}\text{-Al}_{20}\text{-Cr}_2$ . La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes telque les verres des produits cristallisés. Elle est une méthode non destructive.

Dans un solide Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h k l) dans un système de repérage de l'espace (**Figure II.6**). Afin d'obtenir la distance entre ces plan, on utilise la relation de Bragg [15].

$$O\grave{u}n\lambda= 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

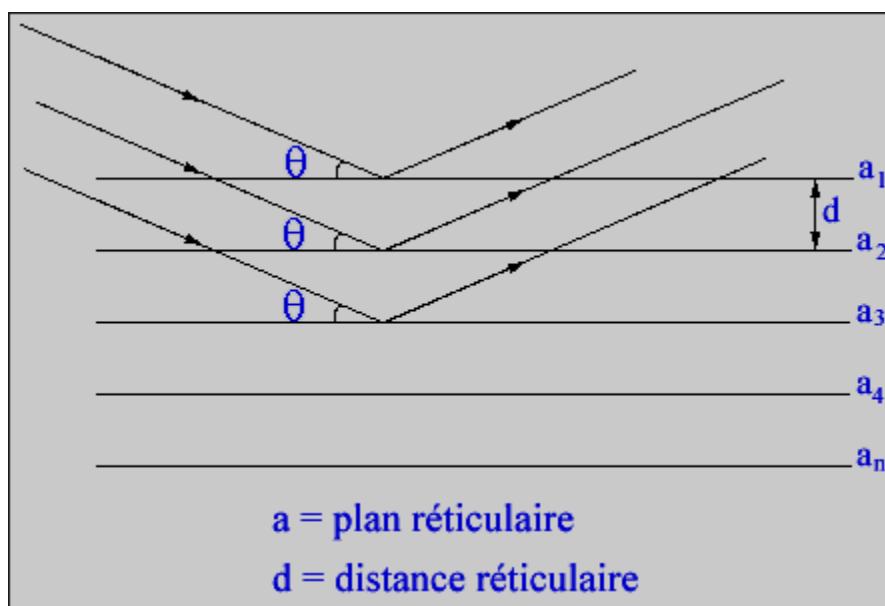
$d_{(hkl)}$ : distance réticulaire correspondante à une famille de plan par les indices (hkl).

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de RX incidents.

$\Theta$  : Angle d'incidence su faisceau de RX.

n : Ordre de diffraction

Les interférences constructives qui obéissent à la relation de Bragg donnent lieu à des pics de diffraction correspondantaux plan (hkl).



*Figure II.6 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices (h k l).[16]*

### II.3.2. Dispositif expérimental

Les rayons X sont produits dans les diffractomètres et les appareils de radiologie par bombardement sous vide d'une cible de métal (souvent de cuivre, mais aussi de molybdène, de cobalt, de fer ou de chrome, plus rarement d'autres métaux) par des électrons animés d'une grande énergie cinétique. Ces électrons sont préalablement émis par un filament chauffé par un courant et accélérés par une grande différence de potentiel (de l'ordre de 30 à 40 kV). Le trajet des électrons se fait dans un tube sous vide (tube de Coolidge). Le métal bombardé (appelé anticathode ou anode) absorbe les électrons et émet dans tout l'espace des rayons X polychromatiques (longueurs d'onde de quelques dixièmes à quelques Å). Sans arrêt bombardé par les électrons, le métal de l'anode chauffe aussi considérablement et fondrait rapidement s'il n'était pas continuellement refroidi par une circulation d'eau. Quatre fenêtres

en Be (transparent aux rayons X) ouvertes dans quatre directions différentes, sont aménagées dans la paroi du tube, et les pinceaux de rayons émergeant dans l'air sont utilisés pour les expériences.

### **II.3. 3.Acquisition des données**

Les mesures de diffraction des rayons X des poudres  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  ont été réalisées au centre Nanotechnologie du Centre Université de Bahreïn, à l'aide d'un diffractomètre type Rigaku diffractometer Ultima IV avec une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA, associé à un système d'acquisition et de traitement des données expérimentales. Une longueur d'onde de Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406$  nm) est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de  $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$  (les échantillons de 0, 8, 16, 24 h de broyage), avec un pas angulaire de  $0.04^\circ$ , et un temps de comptage/point de 1 secondes (Nombre de point : 4200), pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part recueillir toutes les informations contenues dans la forme, largeur et le profil des raies. Dans le tableau ci-dessous, sont indiqués les paramètres d'acquisition. Pour chaque acquisition, une même quantité de poudre est utilisée dans la coupole de diffraction.

## **II.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage ZEISS EVO LS 10**

### **II.4.1.La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electronic Microscopy) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides [17]. L'examen d'un échantillon au MEB ne demande pas de préparation spéciale mais nécessite cependant que l'échantillon soit conducteur de l'électricité, faute de quoi il accumule progressivement les charges électriques au cours de l'observation. Les échantillons non métalliques doivent donc être revêtus d'un film conducteur déposé par évaporation (C amorphe, Au...). Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En se limitant à l'aspect formation des images, on peut citer quelques exemples d'applications : la texture microscopique de matériaux, l'étude de l'état de surface de matériaux et des réactions de surface de matériaux etc.

## II. 4. 2. Principe de la MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB en français, SEM en anglais) est un outil utilisant les propriétés des interactions entre des électrons et la matière. En effet, l'impact d'un faisceau incident d'électrons sur un échantillon (cible) produit divers rayonnements et particules. Ces derniers sont captés par des détecteurs appropriés et fournissent un signal électrique qui une fois amplifié, peut servir à moduler l'intensité du spot de l'écran pour obtenir une image. En d'autres termes, le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (électrons secondaires et rétrodiffusés).

Dans le cas d'un MEB classique, un faisceau primaire d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques keV à 20 keV est focalisé sur l'échantillon (sous vide). Ce faisceau est balayé sur la surface à étudier par un système de déflection (Figure II.). Il permet d'obtenir un fort grossissement (visualisation des particules de taille allant jusqu'à quelques nm) et une grande profondeur de champ (bonne netteté). Il est accordé avec le micro-analyse X (EDX) de type Bruker 127 eV

\* **Les électrons rétrodiffusés** : qui proviennent d'interactions élastiques avec l'échantillon; son intensité croît avec le numéro atomique des éléments contenus dans l'échantillon [18]. Leur énergie est inférieure à 50 eV et proviennent de la surface de l'échantillon (0.5 à quelques nm). Ces électrons sont sensibles à la topographie de la surface et donnent des images dont le contraste vient du relief de l'échantillon.

\* **Les rayons X et les électrons Auger** : Lors d'une collision des électrons primaires avec des atomes du solide, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes :

- 1- en émettant un photon X ou en émettant un électron Auger (effet Auger).
- 2- En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents. La détection des rayons X se fait soit en fonction de la longueur d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) soit en fonction de l'énergie (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) des rayons X. La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors

que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse elle est caractéristique de la nature des éléments présents dans l'échantillon ; l'acquisition de ce signal nécessite un comptage de longue durée du spectre d'énergie des rayons X réémis. Les détecteurs de types EDX sont des semi conducteurs (cristal de Silicium dopé au lithium en surface). Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique.

#### II. 4. 3. Dispositif expérimental

Pour l'étude microstructurale des échantillons  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ , nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de Type ZEISS EVO LS 10 existant au niveau du centre Nanotechnologie du centre de l'université de Bahreïn. Le Schéma du microscope à balayage est présenté sur la (*figure II. 7*).



*Figure II. 7: photographie du microscope à balayage et principe du MEB.*

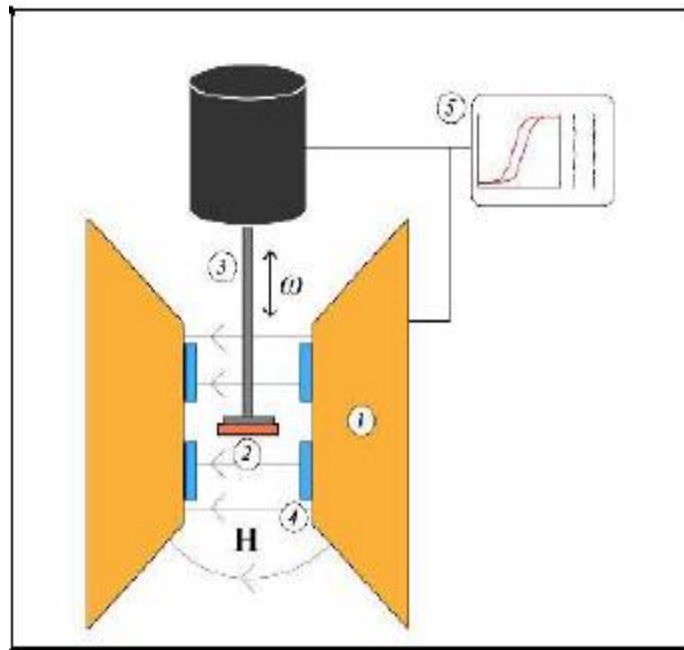
## II. 5. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

Les courbes d'hystérésis ont été mesurées par une technique de magnétométrie à échantillon vibrant, ou VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) de modèle EV9 de la compagnie ADE Technologies. Le principe de la mesure est schématisé sur la (**Figure II.8.**). L'échantillon est collé à une tige de quartz et positionné entre deux électroaimants produisant un champ magnétique statique et homogène sur le volume de l'échantillon (si celui-ci est assez petit). Ce champ, pouvant aller de -1 T à 1 T, ce qui permet donc d'aimanter le matériau. La tige de quartz est reliée à une tête de contrôle permettant de faire vibrer sinusoidalement la tige (et donc l'échantillon) à une fréquence déterminée (75 Hz dans notre cas). Quatre bobines de détection sont placées de part et d'autre de l'échantillon. Un champ magnétique émane de l'échantillon aimanté en vibration, chaque bobine sera traversée par un flux magnétique variant dans le temps, ce qui induira donc une force électromotrice dans les bobines comme le stipule la loi de Lenz:

Où  $V$  est la tension induite dans les bobines,  $\phi$  est le flux magnétique et  $B$  la densité de flux magnétique. On sait que cette variation de flux est proportionnelle à la fréquence de vibration  $\omega$  et au moment magnétique  $m$  de l'échantillon:

Un échantillon de calibration (dans notre cas est un disque mince de Ni) permet de déterminer la constante de proportionnalité. Un amplificateur *lock-in* permet de concentrer la récolte du signal de tension sur la fréquence de vibration de l'échantillon.

Le système VSM offre une grande liberté dans la mesure de l'aimantation puisqu'il permet de varier le champ magnétique de -1 à 1 T (-10 à 10 kOe), d'effectuer la rotation de l'échantillon autour de l'axe du porte-échantillon, ainsi que de positionner l'échantillon parallèlement ou perpendiculairement à l'axe du porte-échantillon. Cela permet d'explorer plusieurs configurations de champs et de réponses magnétiques. L'acquisition des données et le contrôle des variables (champs, angles, températures) se fait automatiquement par le logiciel du fournisseur.



**Figure II.8:** Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM.

L'électroaimant (1) produit un champ magnétique homogène entre ses pôles. L'échantillon (2) est fixé à la tige (3) et vibre à une fréquence. La tension induite dans les bobines de détection (4) est analysé par le système et le contrôle des variables s'effectue par un logiciel (5)

**References Bibliographies:**

- [01] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metallurgical and Materials Transactions, 1(10) (1970) 2943-2951
- [02]. G. LE caër<sup>1</sup>, R. DE ARAUJO PONTÈS<sup>2</sup>, Mécanosynthèse de composés et de composites nanocristallins JOURNAL DE PHYSIQUE IV Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, février 1994
- [03] V. JACOB, J. MISHURDA", transformations microstructurales lors de la mécanosynthèse de l'alliage Ti-47.5Al-3Cr JOURNAL DE PHYSIQUE IV Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, février 1994
- [04] Eric Gaffetaj, Frederic bernardbbc mechanically activated powder metallurgy processing: a versatile way towards nanomaterials synthesis, Mechanically activated powder processing Ann. Chim. Sci. Mat., 2002, 27 (6), pp. 47-59
- [04] C. Suryanarayana Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46 (2001) 1±184
- [05] Naresh N. Thadhani SHOCK-INDUCED CHEMICAL REACTIONS AND SYNTHESIS OF MATERIALS, *Progress in Materials Science* Vol. 37, pp. 117-226, 1993.
- [06] E. Gaffet, F. Bernard, mechanically activated powder metallurgy processing : a versatile way towards nanomaterials synthesis, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2002, 27 (6), pp. 47-59.
- [07] Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif, G. Martin G. Martin, *PHys.Rev.B* 48(1993)14.
- [08] M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* , 43-3 (1995)1087.
- [09] M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* , 44 -2 (1995)725.
- [10] A.R .Yavari, P.J.Desre,T.Benameur, *Phys.Rev.Lett.*,68(1992) 2235.
- [11] C.C. Koch, J.S.C. Jang and P. Y. Lee, DGM Center, CLW-Hirsau (FRG), 1988.
- [12] S. E. Lee, H. Y. Ra, T.H. Yim and W. T. Kim, *Mater. Scie.Forum* (1995), 179.
- [13] R. C. Schwarz and C. C. Koch, *J. Appl. Physics. Lett*, **49** (1986), 146.
- [14] Rietveld H. M., *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.
- [15] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1988), 117-11
- [16] F. Grémy ,biophysique, Flammarion 1982
- [17] Charles William Oatley, The Scanning electron microscope. Pt 1, The instrument., Cambridge University Press, Londres, 1972, ISBN 0-521-08531-4
- [18] Y. Dahmane, thèse doctorat, université Joseph Fourier - Grenoble1, 2007

## **Chapitre III: Résultats et Discussions**

---

### III.1.Introduction

L'objectif, de ce travail de recherche, était de préparer des échantillons nanocristallins de haute pureté par mécanosynthèse pour des différents temps de broyage afin d'avoir des résultats fiables. Ce chapitre présente, dans une première partie, les conditions d'élaboration des poudres nanostructurées par le broyage à haute énergie. Dans la deuxième partie, les échantillons  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  ainsi obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation globale afin de vérifier la qualité de la solution solide attendue. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyses structurales et microstructurale (la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage et Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)) des systèmes  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  élaborées pour des différents temps de broyage.

### III. 2. Description des poudres initiales

Le (tableau III.1) ci-dessous présente les réactifs utilisés dans notre synthèse.

**Tableau III.1: les poudres utilisées**

Poudres	Pureté	Origine
<b>Fer</b>	<b>99.9%</b>	<b>Riedel-de Haen</b>
<b>Aluminium</b>	<b>99.9%</b>	<b>Sigma-Aldrich</b>
<b>Chrome</b>	<b>99.9%</b>	<b>Sigma-Aldrich</b>

### III.3. Préparation des échantillons par mécanosynthèse

Les poudres élémentaires : fer, chrome et l'aluminium ont été pesé avec une balance électronique très sensible (METTLER TOLEDO), (précision de  $10^{-4}$ ) afin de donner des mélanges de composition nominale de Fe-20Al-2 Cr (% en poids). Les réactifs ainsi que les billes en acier inoxydable, sont introduits dans une jarre en acier inoxydable de 60 ml, sous atmosphère inerte d'une boîte à gant à circulation d'argon purifié. Le couvercle, muni d'un joint d'étanchéité est vissé sur le corps cylindrique de la jarre. Cette dernière est ensuite placée sur le plateau d'un broyeur du type planétaire (FRITSH PULVERSITTE 7). Les broyages ont été réalisés à température ambiante, 2g du mélange de poudre ( Fe, Cr et Al) avec les six billes de diamètre 12 mm (soit un rapport masse des billes/ masse des poudres de 36/1).

Différents temps de broyages ont été effectués: 1heures, 8heures, 16heures et 24heures avec une rotation de 400 tr/minute. Cette vitesse a été choisie pour favoriser le mode " choc direct". Les vitesses de rotation du grand plateau et celle du conteneur sont réglés en utilisant un tachymètre.

Le broyage des poudres Fe-20Al-2 Cr s'est effectué par des cycles de 30 minutes et 15 minutes de pose. Pour chaque broyage, les jarres ne sont ouvertes qu'après une période de refroidissement de 30 à 60 minutes. Le broyage du mélange conduit à des produits de couleur gris clair cristallisés. Le long du broyage on remarque une diminution de quantité de poudre par rapport à la quantité introduite au départ.



**Figure III.1:** Instruments utilisés dans l'élaboration

- A- Balance Analytique
- B- Les jarres
- C- Boite à gants
- D- Broyeur

### III.4. Analyse structurale et microstructurale

#### III.4.1. Evolutions des spectres des rayons X

Afin de connaître les phases formées par mécanosynthèse on a utilisé le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) qui est un programme d'analyse de diffraction basé sur la méthode d'affinement Rietveld. Cette méthode est couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques ; elle fut proposée en 1969 par Rietveld et consiste à simuler un diffractogramme du matériau, puis à ajuster les paramètres de ce modèle cristallographique, par la technique de minimisation des moindres carrés [11], pour se rapprocher le plus possible du diffractogramme expérimental. Il est important de noter ici que la méthode de Rietveld n'impose aucune condition préalable sur l'attribution d'une intensité observée à une intensité de Bragg particulière [12]; elle n'impose également aucune condition sur le chevauchement des intensités de Bragg. Par contre, la méthode n'exige qu'un modèle de structure suffisamment bon soit connu préalablement afin que l'affinement puisse se faire. Les (*Figures III.2.1, III.2.2, III.2.3, et III.2.4*) montrent les diffractogrammes obtenus par le logiciel MAUD.

Pendant le processus de broyage à haute énergie, la déformation plastique lourde induit beaucoup de défauts structuraux qui favorisent la réaction à l'état solide et à température ambiante. Par conséquent, les changements structuraux peuvent se produire grâce à la diffusion de la solution solide et / ou la formation de nouvelles phases. Le diffractogramme de rayons X du mélange Fe-Al-Cr non broyé montre des pics de diffraction du fer de structure CC de groupe spatial  $Im\bar{3}m$  et l'aluminium de structure CFC et ceux du chrome de structure CC.

Les spectres de diffraction obtenus nous ont permis de suivre l'évolution de formation de l'alliage. Les (*Figures III. 2*) montrent l'évolution des spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  broyés pendant 0h, 1h, 8h, 16h, et 24h. Ces diagrammes présentent effectivement les trois principales raies (110), (200) et (211) caractéristiques d'une solution solide cubique centrée. L'analyse de diffraction des rayons X indique seulement la présence de la solution solide Fe(Al,Cr) après 8 heures de broyage[01].

Dans le système ternaire Fe-Al-Cr, trois différentes interfaces peuvent être créées lors du broyage mécanique à savoir : Fe/Al, Fe/Cr, Cr/Al. La réaction de formation de la solution solide peut se produire aux interfaces Fe/Al, Fe/Cr, Cr/Al, qui exhibent des énergies de formation fortement négatives (*tableau III.2*). Par conséquent, lors de broyage ( $T \leq 8$  h), il n'y

a pas d'inter-diffusion entre Fe et Cr. On en déduit fortement que l'énergie libérée par le broyage planétaire est suffisante pour former seulement la réaction entre les couples Fe / Al, Cr / Al, conduisant à la formation des solutions solide Fe (Al) et Cr (Al).

**Tableau III.2 : Enthalpies de formation des différents couples dans le système Fe-Al-Cr**

Phase	Enthalpie (kJ/mol.)
FeAl	-11 [14]
CrAl	-10
FeCr	-1[15]

D'autre part, au cours processus de MA, plusieurs facteurs tels que la température des poudres, la densité de défauts (les dislocations et les postes vacants) et la taille cristalline réduite peuvent effectivement affecter le processus de diffusion. Au-dessus de 8 h de broyage ( $T > 8$  h), le pic Cr disparaît indiquant sa diffusion dans la matrice Fe et donc la formation de  $\alpha$ Fe (Al, Cr), aussi l'augmentation de la température locale au cours du broyage peut également être responsable des réactions à l'état solide et par conséquent, la formation d'une solution solide au cours des processus MA

Les résultats obtenus par cette étude semblent indiquer l'absence d'impureté provenant de la jarre et des billes en acier inoxydable à savoir le chrome. Par ailleurs, s'il y a contamination, elle reste faible et certainement indissociables des pics du Fe(Al,Cr). Cependant les (**Figure III.2**) montrent une modification de l'intensité et de la forme des pics. Un examen plus attentif des pics montre au fur et à mesure qu'avec l'augmentation du temps de broyage, il y a un élargissement des pics et une diminution progressive des intensités, mais aussi un léger décalage vers les faibles angles ceux-ci sont attribués à la réduction de la taille des cristallites vers l'échelle du nanomètre et à l'augmentation des contraintes au niveau interne illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées [1, 2], ainsi que l'augmentation du taux de microdéformations.

Le petit décalage vers les basse valeurs de  $2\theta$ , au cours du broyage, peut être liée à la distorsion du réseau et / ou la substitution à la fois de Cr et Al dans le réseau du Fe et par conséquent, à la formation de la solution solide métastable de bcc Fe (Al, Cr), aussi la formation de la solution solide au cours du broyage mécanique résulte de l'effet de déformations plastiques sévères, qui favorisent le raffinement des grains cristallins et augmente ainsi la contribution des joints de grains [3].

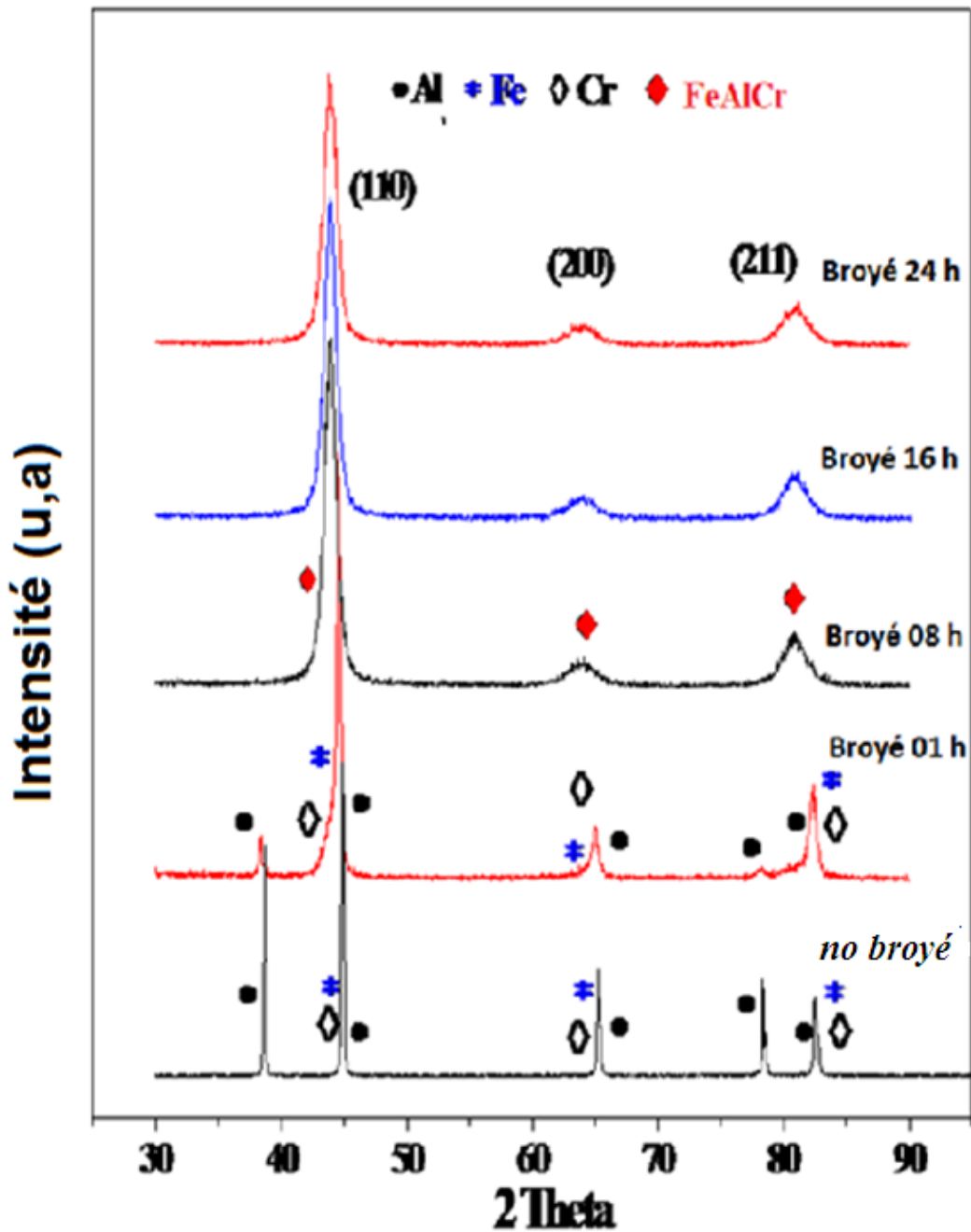


Figure III.2: Les spectres de diffraction des rayons X des poudres  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  broyées pendant différents temps de broyage

Le décalage vers les petits angles se traduit par une augmentation du paramètre de la maille cristalline. Cette augmentation est probablement liée à la diffusion des atomes de

l'aluminium et le chrome dans le réseau du fer (Les rayons atomiques du fer et du chrome sont très proches tandis que celui de l'aluminium est plus grand).

Par ailleurs, l'apparition de nouveaux pics de Bragg est affectée à la formation de nouvelles phases. La diminution de l'intensité des pics de Bragg d'Al, après 1 heure de broyage, est attribuée à :

( i ) L'aluminium a formé un composé avec le Fe et le Cr ( dissolution dans le réseau cristallin pour former des solutions solides ) ou

( ii ) La diffraction des rayons X (DRX) est incapable de détecter l'Aluminium puisque sa valeur est relativement faible (inférieure à la limite de la technique de diffraction des rayons X).

Au-dessus de 8 h de broyage, tous les spectres de diffraction des rayons X présente les mêmes pics de Bragg en même temps que la disparition des pics de diffraction d'Aluminium et Chrome. En fait, l'analyse de diffraction des rayons X montre finalement que la poudre broyée est constituée d'un mélange de fins cristaux de solution solide métallique désordonné bcc- Fe(Al,Cr). Nous notons que les alliages Fe - Al- Cr présentent une forte solubilité à la fois de l'aluminium et du chrome dans le réseau cubique centrée (bcc) du fer .

**Les figures : III.2.1, III.2.2, III.2.3, et III.2.4** obtenues par le logiciel MAUD présentent l'évolution des diffractogrammes de rayons X (DRX) du mélange  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  en fonction du temps de broyage, les diagrammes de diffraction théoriques (points), calculés (trait plein) ainsi que les différences ci-dessous sont illustrées sur ces figures.

Le montage du pic principal de diffraction, y compris les spectres partiels des différentes phases pour des différents temps de broyage sont représentés.

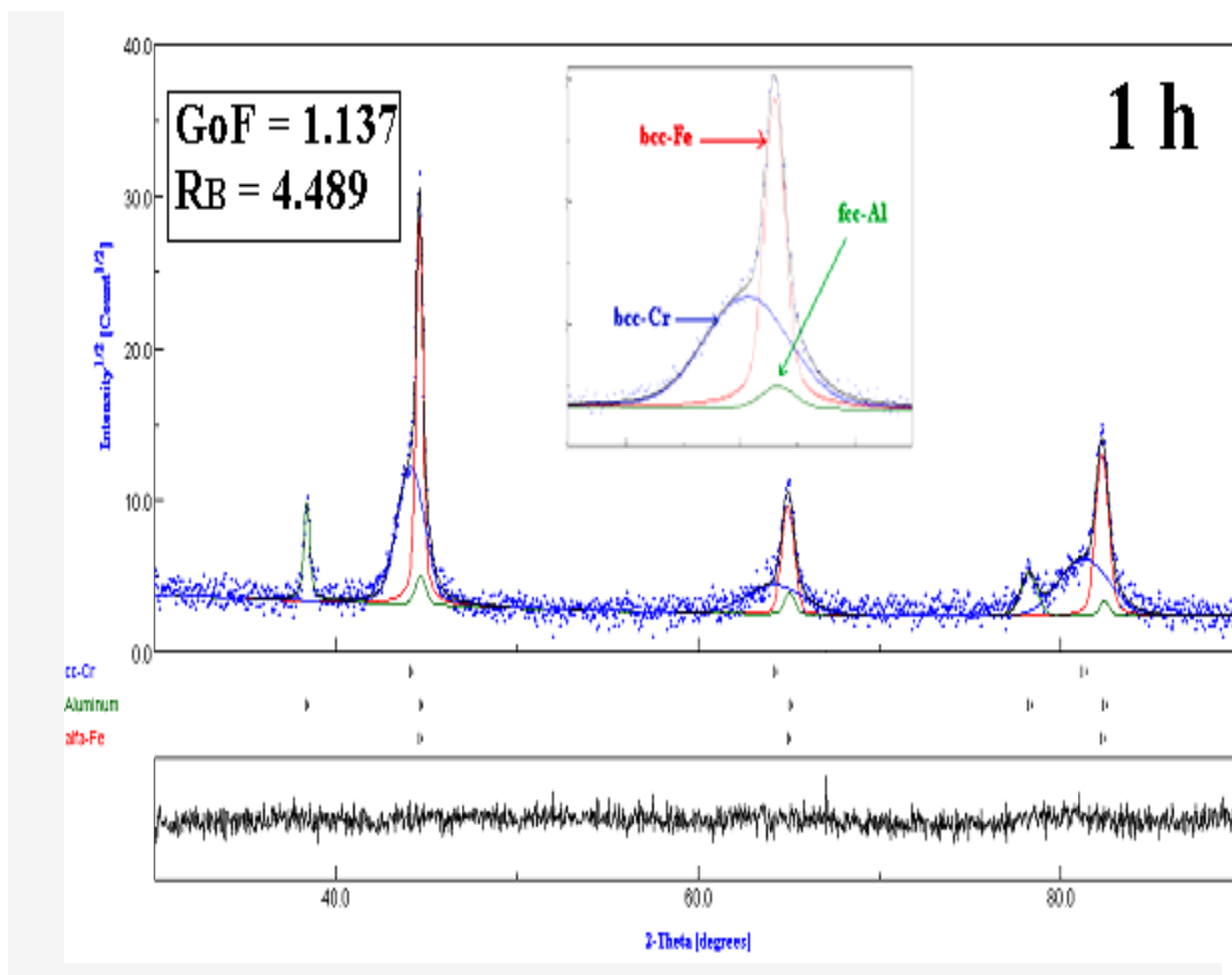


Figure III.2.1.: Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 1 h.

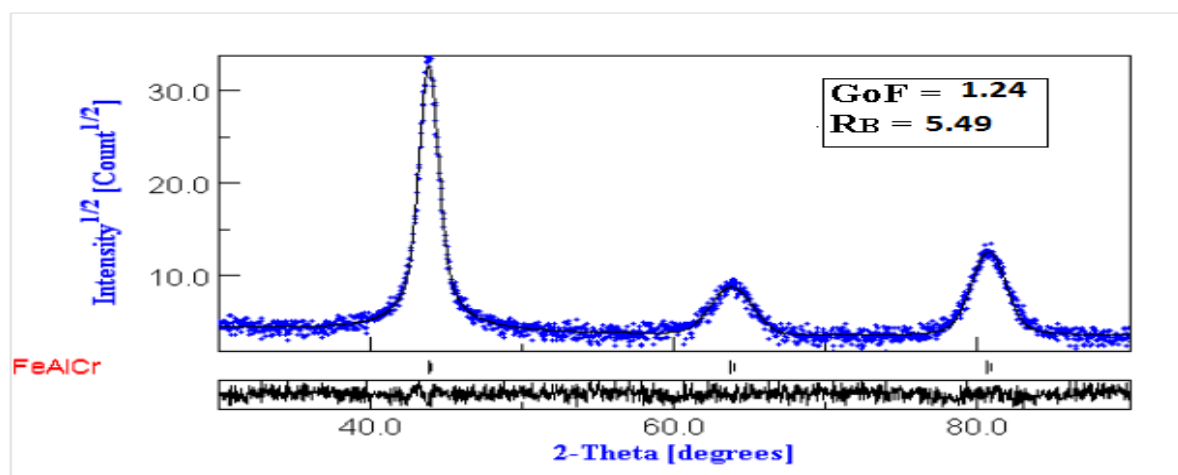
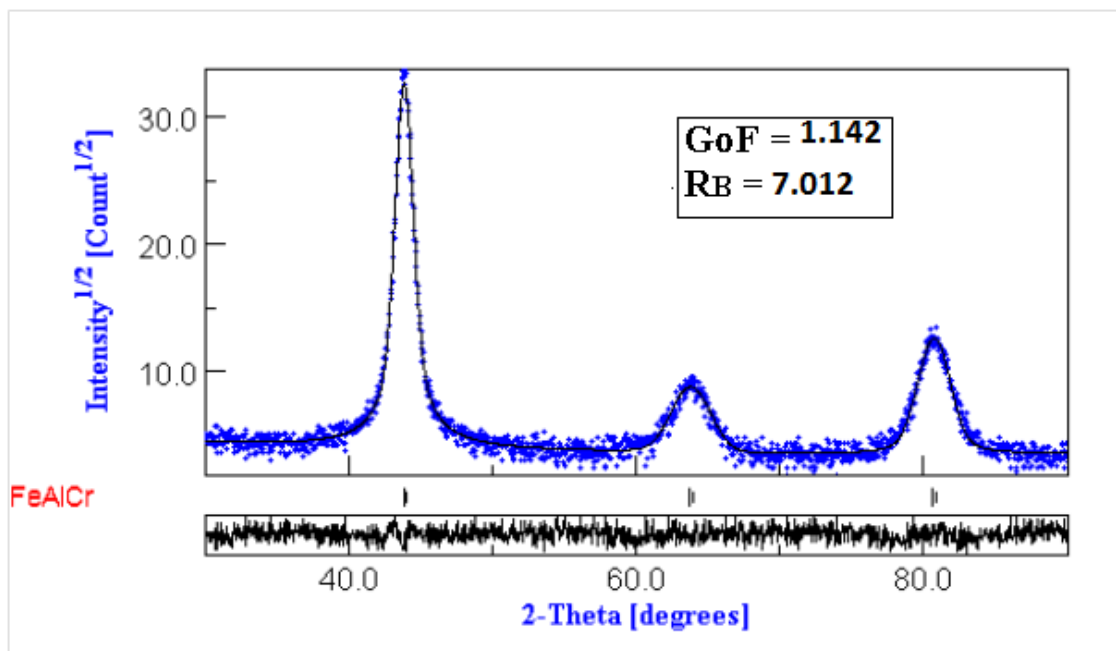
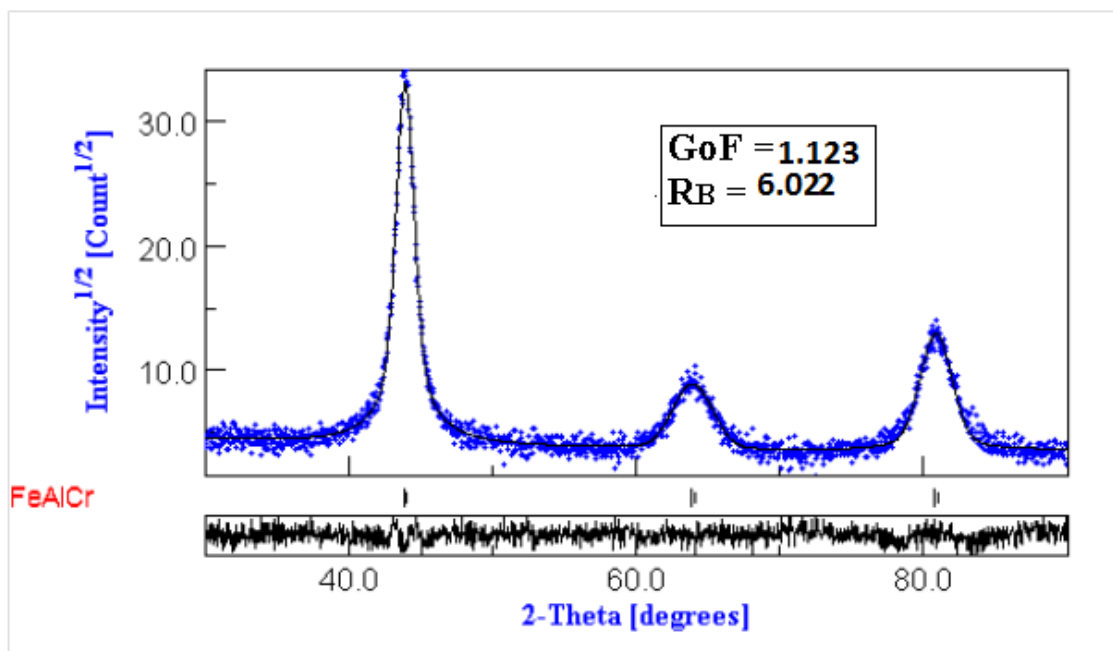


Figure III.2.2 : Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 8 h.



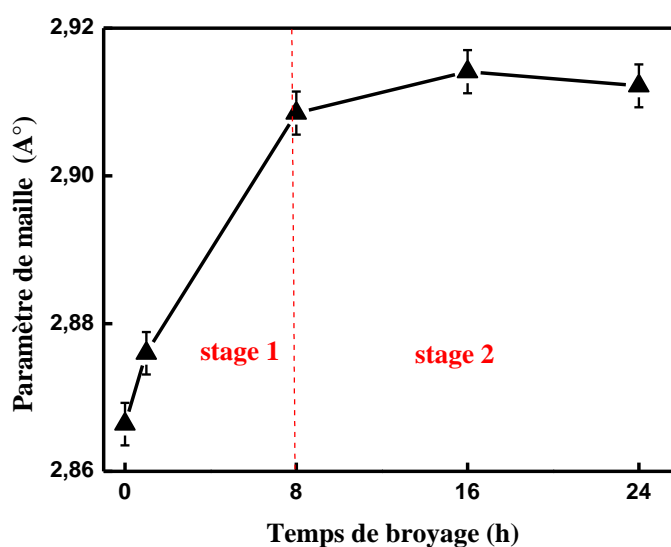
**Figure III.2.3:** Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 16 h.



**Figure III.2.4:** Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 24 h.

### III.4. 1.2. Détermination du paramètre de maille

La variation du paramètre cristallin du fer dans le mélange  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  pendant le processus de broyage (*figure III.3*) montre l'existence de deux stades : une augmentation rapide jusqu'à **8 h** (stade i), suivie d'un état presque stationnaire au delà de **8 h** de broyage (ii).



*La figure III.3: Evolution des paramètres de maille de la phase Fe bcc.*

L'augmentation du paramètre cristallin du fer au début de broyage peut être liée à la distorsion du réseau cristallin engendrée par les déformations plastique et les défauts d'empilement introduits par le broyage. Ce comportement est caractéristique des poudres ductiles broyées. Un résultat similaire a été observé dans la plupart des alliages à base de fer [13]. Cette augmentation peut être aussi attribuée à la diffusion des atomes d'Al et/ou Cr dans le réseau du fer. On note que le rayon atomique du ( $\mathbf{R}_{\text{Al}}=0.1431 \text{ nm} > \mathbf{R}_{\text{Fe}}=0.1241 \text{ nm}$  et  $\mathbf{R}_{\text{Cr}}=0.1249 \text{ nm} \approx \mathbf{R}_{\text{Fe}} = 0.1241 \text{ nm}$ ) La distorsion relative du réseau cristallin par rapport à un réseau parfait peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$\Delta a = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad [13]$$

Où  $a$  est le paramètre cristallin après un certain temps de broyage et  $a_0$  est celui d'un cristal parfait obtenu à partir des fiches ASTM.

Comme on peut le voir, au cours de la première heure de procédé de broyage le paramètre de maille de bcc Fe augmente rapidement de sa valeur initiale de 0, 2876 à environ 0.29085nm (étape 1) puis elle augmente légèrement (presque constante) sur la durée de broyage (étape 2). Cette augmentation de 1.16% environ est attribuée a la distorsion du réseau cristallin engendrée par les déformations plastique et les défauts d'empilement introduits par le broyage. Ce comportement est caractéristique des poudres ductiles broyées. Un résultat similaire a été observé dans la plupart des alliages à base de fer [09].

Cette augmentation se traduit sur la (*figure III. 2*) par un léger décalage des pics vers les angles inférieurs. Le même type de variation du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage a également été observée par d'autres auteurs comme rapporté dans la littérature [5, 6], ce qui confirme les résultats obtenus dans cette étude.

Le tableau suivant présente les valeurs du paramètre de maille de la phase  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  pendant les différents temps de broyage.

**Tableau III. 3 : Paramètres de maille des poudres Fe-Al-Cr broyés à des différentes durées.**

Temps de Broyage (h)	Phases	a (°A)	<D> (nm)	< $\sigma^2$ > <sup>1/2</sup> (%)	Amount (wt. %)
1	Bcc $\alpha$ -Fe	2.876	81.924	0.181	79.594
	Bcc $\alpha$ -Cr		97.619	1.245	5.238
	Fcc Al		67.677	0.537	15.168
8	BccFe(Al, Cr)	2.9085	15.358	1.102	100
16	BccFe(Al, Cr)	2.9141	14.812	1.107	100
24	BccFe(Al, Cr)	2.9121	14.474	1.117	100

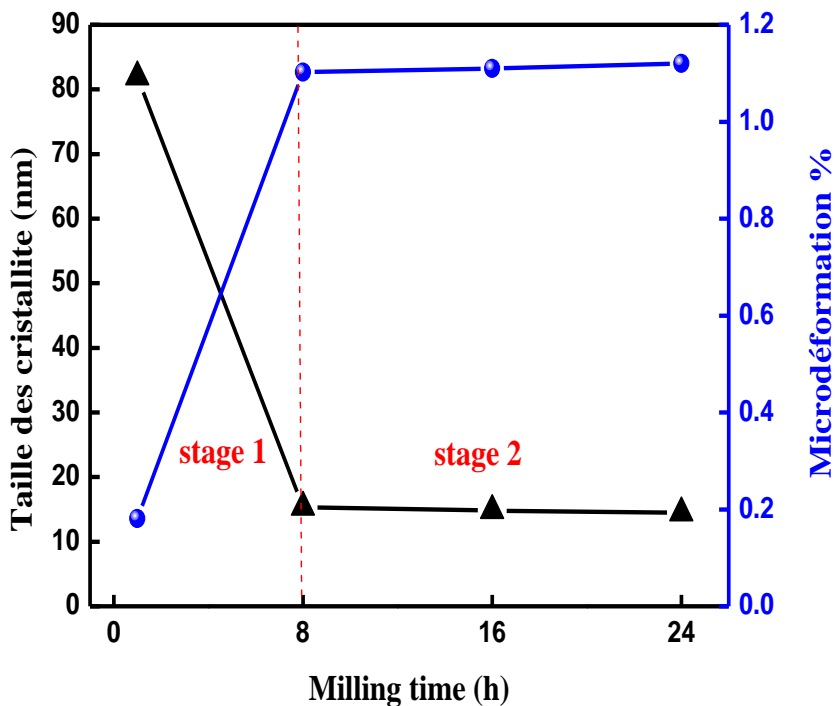
### III.4.1. 3. Détermination de la taille des cristallites

L'évolution de la taille moyenne des cristallites, <D>, et le taux de microdéformations, < $\sigma^2$ ><sup>1/2</sup>, du Fe dans le mélange  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  en fonction du temps de broyage déduits de

l'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés sur la (*figure III.4*).

En ce qui concerne la taille des grains, il est trouvé, pour les nano-poudres, une diminution de  $\langle D \rangle$  est accompagnée d'une augmentation du taux de microdéformation  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  avec la durée du broyage. La diminution a lieu jusqu'à une valeur qui est située aux alentours de **15 nm** pour  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  après 8 heures de broyage; après la dimension des grains ne varie pas de manière appréciable. La réduction de la taille de grains est accompagnée de l'augmentation des tensions internes (contraintes). Alors que le taux de microdéformation augmente de **0.181 %** à 1h de broyage jusqu'à **1.102 %** à 8 heures de broyage. Les contraintes, elles aussi, augmentent jusqu'à une valeur de saturation en fonction du temps de broyage. La saturation des contraintes est observée pour un temps de broyage presque le même que celui pour lequel la taille des grains reste à une valeur constante. La réduction de la taille des grains à l'échelle du nanomètre et l'augmentation de microdéformations dans le réseau cristallin peuvent être attribuées à l'affinement des tailles des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique et à l'augmentation des contraintes induites au niveau interne (phénomènes alternés de fracture et soudage).

Dans le cas des matériaux nanostructures, les élargissements de raies de diffraction proviennent surtout de la taille et des microdéformations des cristallites. La première cause d'élargissement provient de la dimension finie des domaines de diffractions cohérentes. Cette dimension correspond à la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) diffractants.



**Figure III.4:** La taille moyenne des cristallites  $\langle D \rangle$  (nm) et la microdéformation  $\langle \sigma \rangle$  (%) de  $Fe_{70}Al_{20}Cr_{10}$  fonction du temps de broyage.

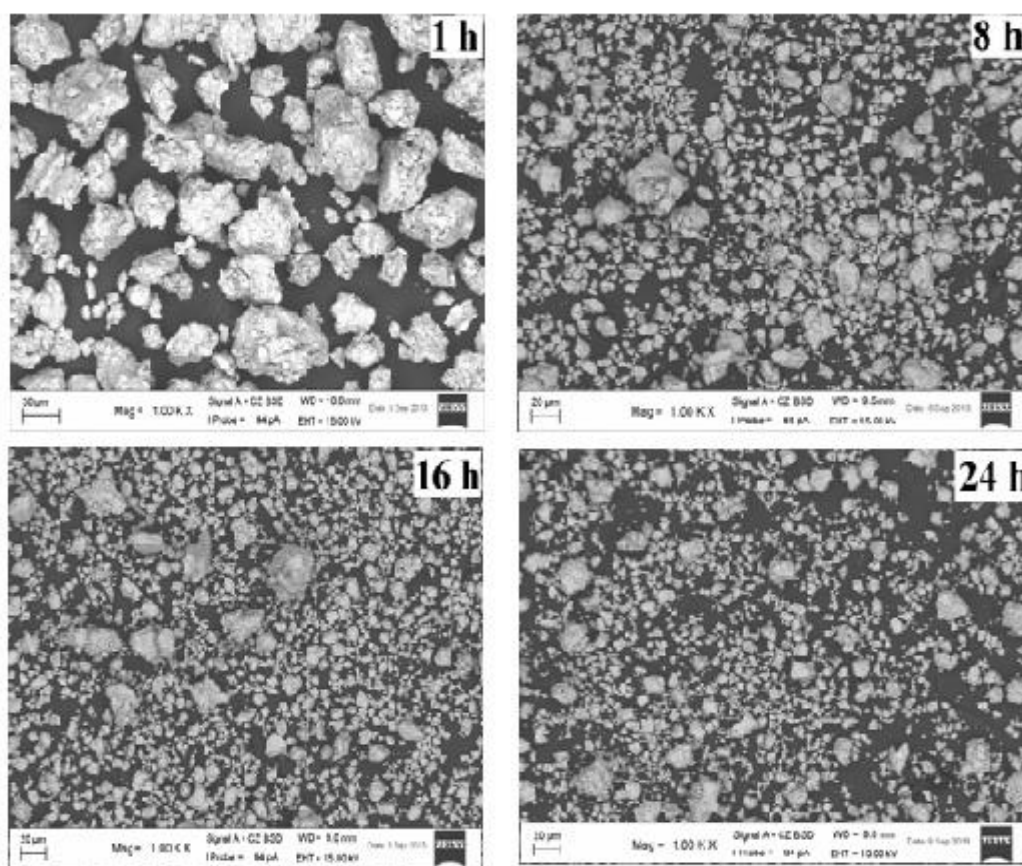
D'après la figure, au début du broyage, la taille des grains décroît rapidement; à partir de 8 heures de broyage on observe une faible évolution (stable). Un tel comportement peut être expliqué par les déformations créées lors du broyage qui sont dues aux nombreuses contraintes internes induites (phénomènes alternés de fracture et soudage), et devienne lente avec la formation de la phase  $Fe(Al,Cr)$  avec une taille de 15 nm ; puis presque stable avec une valeur de 14 nm à la fin de broyage. En général lors d'un broyage, la taille moyenne des grains tend vers une valeur limite caractéristique fonction des propriétés physiques du matériau.[9, 10].

### III.5. Caractérisation des poudres par microscopie électronique à balayage

#### III.5.1 Morphologie des poudres $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$

L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  en fonction du temps de broyage observée par microscopie électronique à balayage est présentée sur la (figure III.5).

- Les poudres broyées sont constituées de particules aplaties dont la taille décroît avec le temps de broyage jusqu'à quelques micromètres.



**Figure III.5 :** Image MEB des poudres  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  broyées pendant 1, 8, 16, et 24 heures mettant en évidence la morphologie et l'évolution de la taille des particules avec l'augmentation du temps de broyage.

Le broyage mécanique provoque des changements drastiques dans la morphologie des poudres qui subissent une déformation plastique sévère. Il est connu que l'équilibre critique

entre la soudure à froid et la fracturation est nécessaire pour le broyage mécanique, ce qui permet aux particules de poudre d'être toujours en contact les uns avec les autres avec des surfaces automatiquement propre, ce qui minimise la distance de diffusion [11].

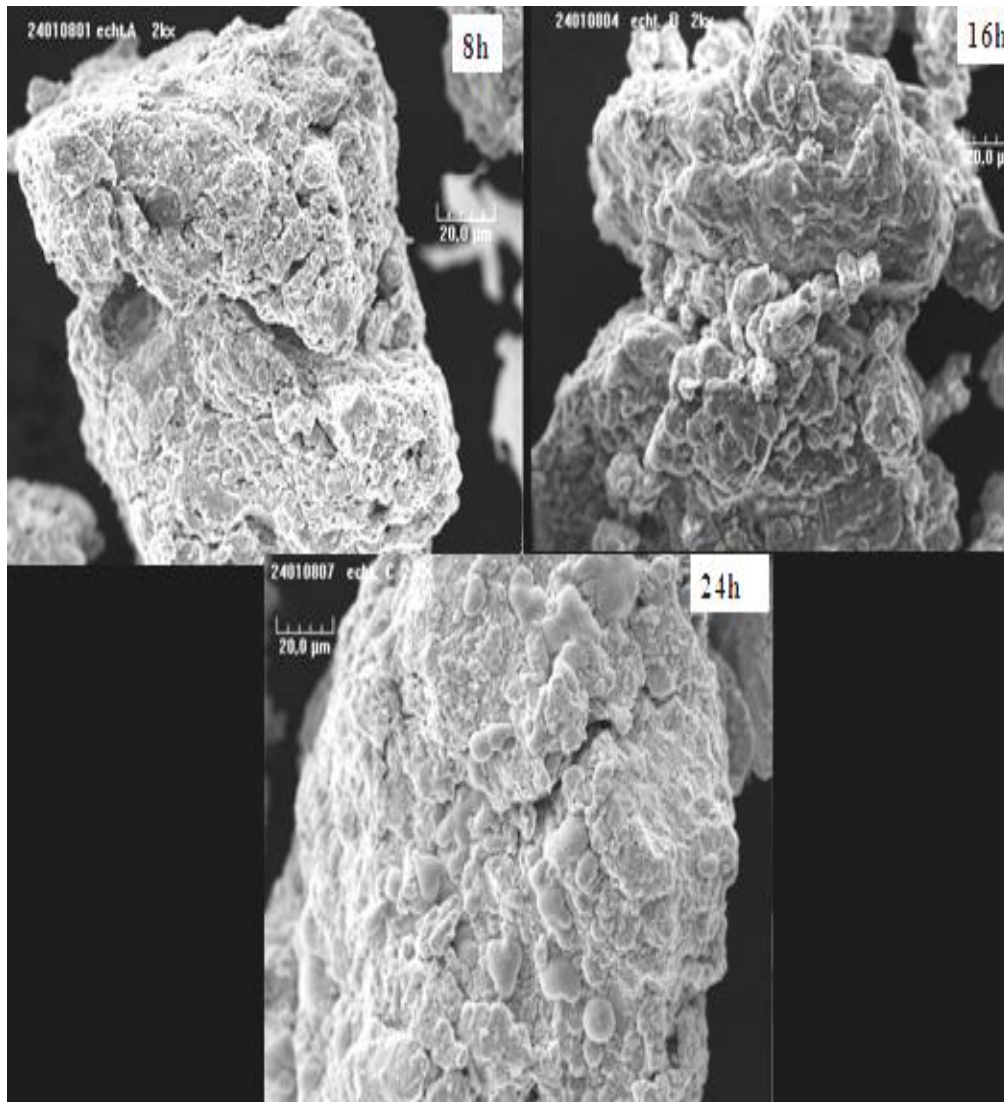
La (**Figure III.5**) montre la morphologie des particules de poudre au bout de quelques temps de broyage. Avant le broyage, la poudre de départ, qui est un mélange élémentaire de Fe, Cr et Al, présente une forme irrégulière et une très large répartition de taille. Etant donné que les poudres sont douces, ils ont tendance à s'agglomérer par soudage à froid et former des particules plus grosses après 1 heure de broyage.

Au-dessus de 8 h de broyage, la fracturation est le principal mécanisme impliqué dans le processus de broyage mécanique. Par conséquent, les particules de poudre agglomérées sont soumises à une désintégration en continu avec la fragmentation pour former des poudres relativement fines. L'homogénéité des particules de poudre à une échelle macroscopique est un résultat de l'équilibre entre la fracturation et le soudage à froid.

Les micrographies MEB sont typiques des matériaux préparés par broyage à haute énergie et l'évolution morphologique doit être associée à un changement dans la composition de poudre, ce qui affecte les processus fracturation / de soudure des grains.

La (**Figure III.6**) présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres broyées pendant: 8, 16, et 24 heures à un grossissement plus grands.

A des grossissements plus grands, dans la plupart des particules on observe une microstructure lamellaire caractéristique classiquement obtenue lors du broyage des éléments ductiles, comme l'Al et Cr. La structure lamellaire peut être attribuée à l'inter-diffusion des éléments purs avec l'aluminium "Al" connu par sa structure ductile.



*La Figure III.6 :Image MEB des poudres  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  broyées pendant 8, 16, et 24*

### **III.5. 2. Analyse EDS (microscopie électronique a balayage et sonde)**

Une analyse EDS-X (Energie dispersive scanning) a permis de déterminer la composition chimique des nanopoudres révélant un alliage à base de fer allié au chrome et à l'aluminium. L'analyse d'EDX correspondant au broyage de 8, 16 et 24h sont données dans les (Figures III.7.1, III.7.2, III.7.3), qui montrent le spectre de l'analyse ainsi que les teneurs en masse et en atomes des éléments identifiés (Tableau III.4, III. 5, III. 6).

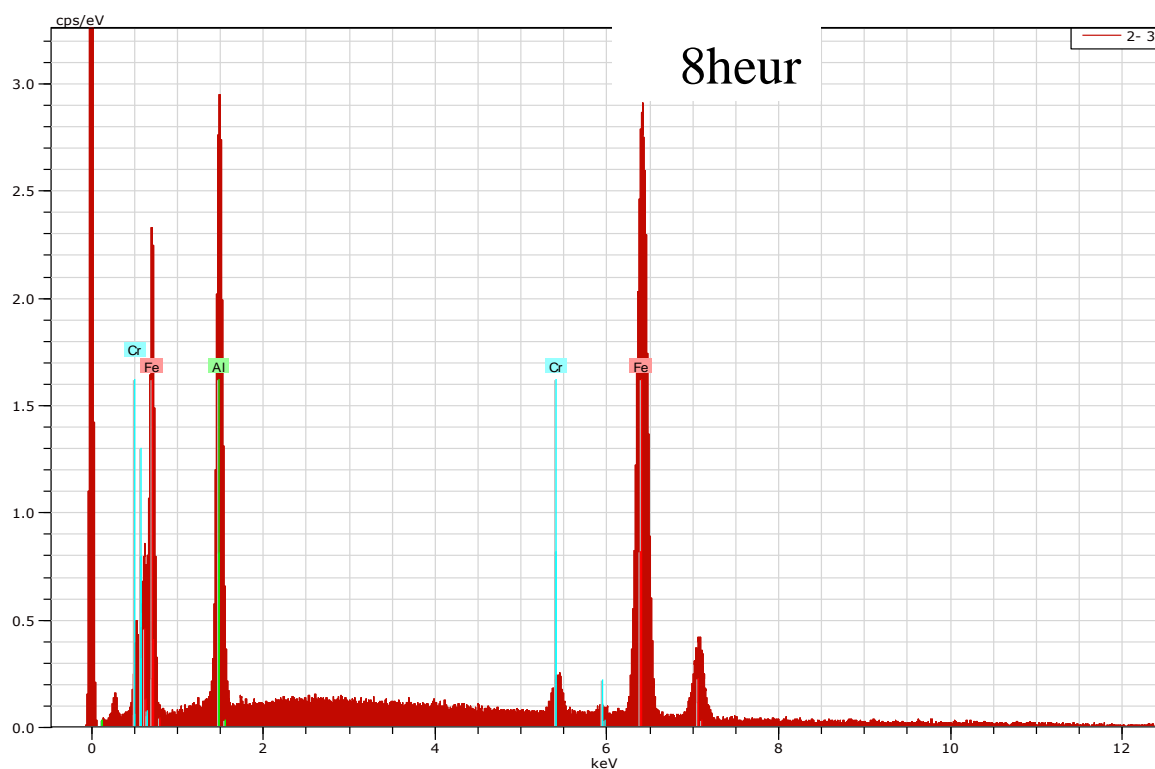
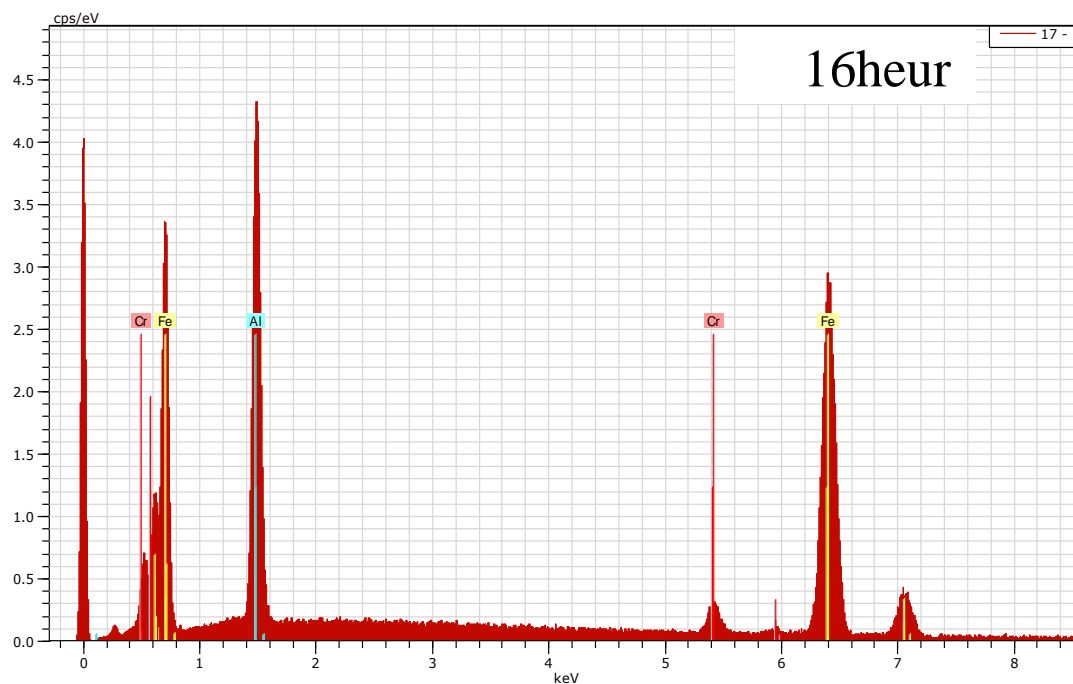


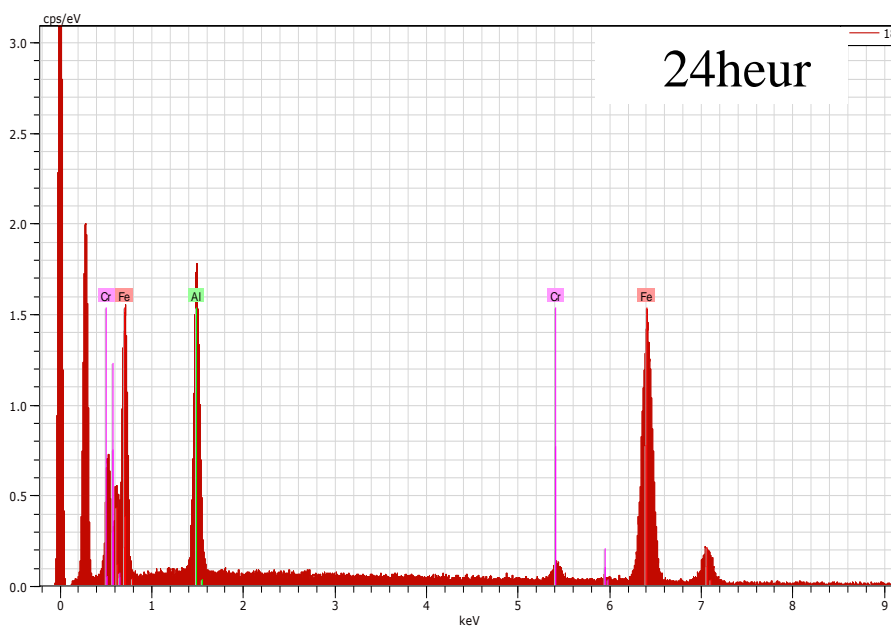
Figure III.7.1 : Spectre EDS des nanopoudres de Fe-20Al-2Cr (poids%) broyés pour 8h

Tableau III.4: Composition de la nanopoudres broyé 8h			
Elément	[wt.%]	[at.%]	Erreur
Fe	80.06	67.40	2.5
Al	17.39	30.30	0.9
Cr	2.55	2.31	0.1
<b>Total</b>	100	100	



*Figure III.7.2 : Spectre EDS des nanopoudres de Fe-20Al-2Cr ( poids % )  
broyés pour 16h*

<b>Tableau IV.5:Composition de la nanopoudre broyée 16h</b>			
<b>Elément</b>	<b>[wt.%]</b>	<b>[at.%]</b>	<b>Erreur</b>
<b>Fe</b>	78.87	66.17	2.3
<b>Al</b>	17.69	30.73	0.8
<b>Cr</b>	3.44	3.10	0.1
<b>Total</b>	100	100	



**Figure III.7.3:** Spectre EDS des nanopoudres de Fe-20Al-2Cr ( poids % ) broyées pour 24h

<b>Elément</b>	<b>[wt.%]</b>	<b>[at.%]</b>	<b>Erreur</b>
<b>Fe</b>	75.95	62.04	1.7
<b>Al</b>	20.74	35.06	0.8
<b>Cr</b>	3.31	2.90	0.1
<b>Total</b>	100	100	

Comme montré, il n'y a aucune contamination à partir des jarres et/ou des billes. avec l'augmentation du temps de broyage, la composition chimique varie légèrement ( $\text{Fe}_{80.06}\text{Al}_{17.39}\text{Cr}_{2.55}$ -  $\text{Fe}_{78.87}\text{Al}_{17.69}\text{Cr}_{3.44}$ -  $\text{Fe}_{75.95}\text{Al}_{20.74}\text{Cr}_{3.31}$ ), elle est proche de la composition nominale de  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$ .

### III.6. Caractéristiques magnétiques

#### III.6. 1 Cycles d'hystérésis :

Afin de compléter la caractérisation des échantillons, une étude du comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué a été menée à la température ambiante.

La mesure de l'aimantation, grandeur macroscopique correspondante à la résultante des moments dans la direction du champ magnétique appliqué, permet de déterminer, en fonction de l'amplitude du champ magnétique, les propriétés de rémanence  $M_R$  (aimantation quand  $H = 0$ ), de coercivité  $H_C$  (champ à appliquer pour avoir  $M = 0$ ) et de saturation  $M_S$  (aimantation à  $H \infty$ ) (**Figure III. 8**).

Dans la (**Figure III.8**), nous avons les cycles d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué  $H$ ) pour les échantillons  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  broyés à **01, 08, 16 et 24 heures** en appliquant un champ compris entre **1000 Oersted et -1000 Oersted**. Les courbes montrent un caractère fermé, à caractère ferromagnétique, saturé et ont une forme sigmoïdal caractéristique des nanostructures où les domaines magnétique sont petits. La faible perte par hystérésis (air des cycles) est l'énergie consommée en cyclant entre un champ  $-H$  et  $+H$ , est liée au caractère magnétique doux des poudres. A partir de ces courbes, les valeurs relatives des aimantations rémanentes ( $M_R$ ) et à saturation ( $M_S$ ) ainsi que les champs coercitifs ( $H_C$ ) peuvent être déduites.

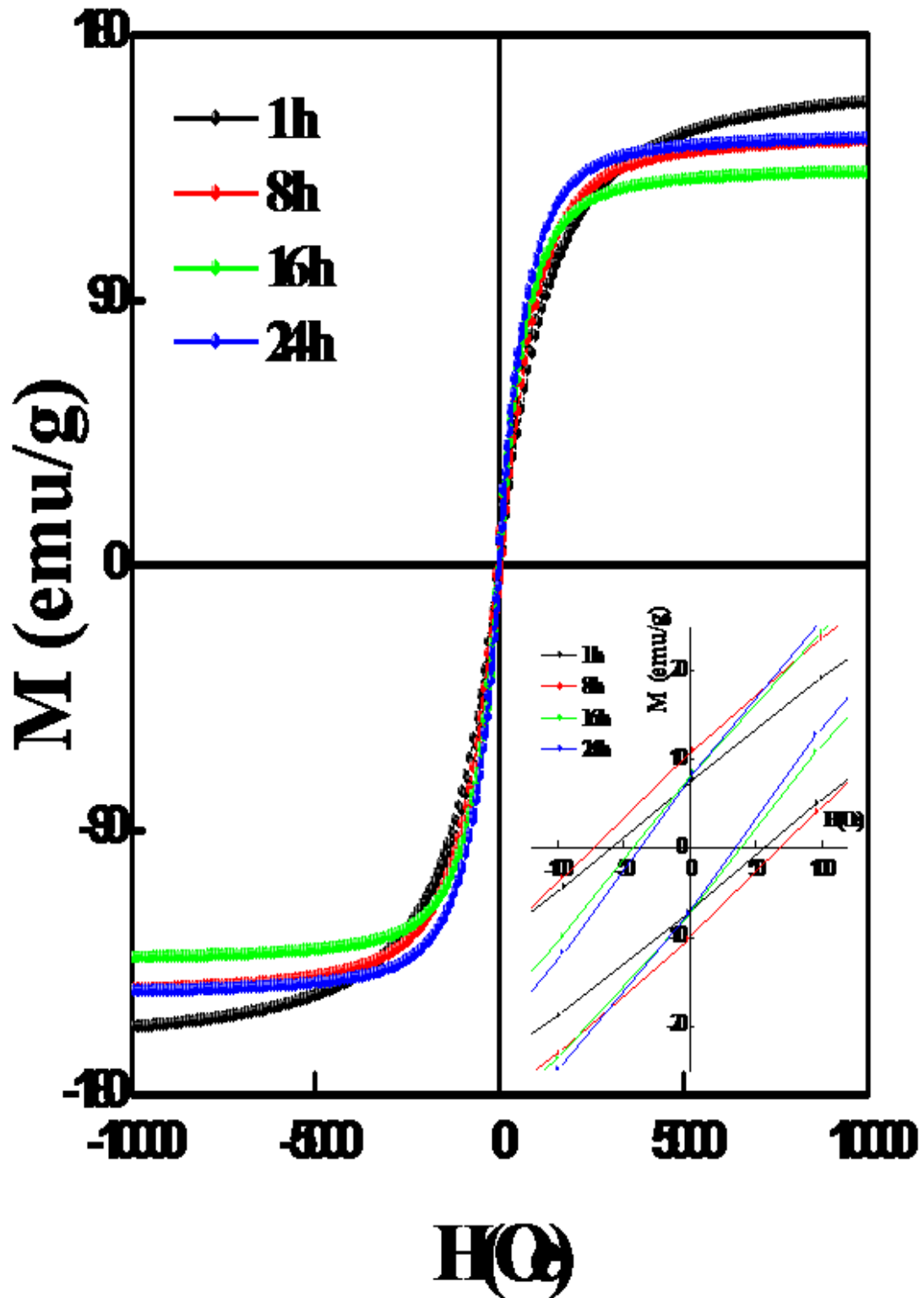


Figure III.8: Cycles d'hystérésis du  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  à différents temps de broyage (01, 08, 16 et 24 heures).

Afin d'obtenir les valeurs des aimantations de rémanence  $M_R$  (aimantation quand  $H = 0$ ), des champs coercitifs  $H_C$  (champ à appliquer pour avoir  $M = 0$ ) et des aimantations de saturation  $M_S$  (aimantation à  $H = \infty$ ) et  $M_r$  (aimantation à  $H=0$ ), une étude sur chaque courbe des cycles d'hystérésis, est montré sur les *figure V. 9 (a, b, c, d)* pour chaque échantillon  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  à différents temps de broyage (**01, 08, 16 et 24** heures).

Les valeurs des aimantations de rémanence  $M_R$ , des champs coercitifs  $H_C$  et des aimantations de saturation  $M_S$  déduites à partir des cycles d'hystérésis tracés au **VSM** sont présentées dans le (*Tableau III.1*).

**Tableau III.1: Les Paramètres structuraux et les propriétés magnétiques pour  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  :**

<b>temps (h)</b>	<b>a (A°)</b>	<b>D (nm)</b>	<b><math>\langle\sigma^2\rangle^{1/2}</math> (%)</b>	<b>Hc (Oe)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Ms (emu/g)</b>	<b>Mr/Ms</b>
<b>1</b>	2.876	81.924	0.181	58.22	7.253	157.1	0.0461
<b>8</b>	2.9085	15.358	1.102	70.72	10.31	144.1	0.0715
<b>16</b>	2.9141	14.812	1.107	40.92	7.730	133.5	0.0579
<b>24</b>	2.9121	14.474	1.117	36.43	7.510	144.9	0.0518

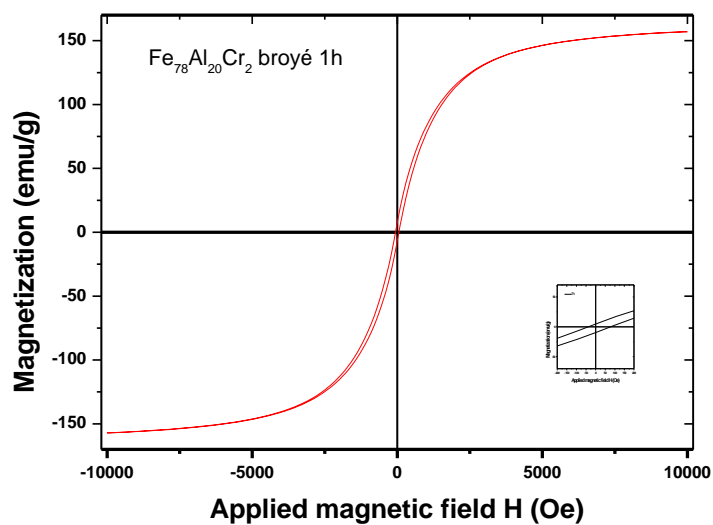


Figure. III 9 a : Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés durant 1heure.

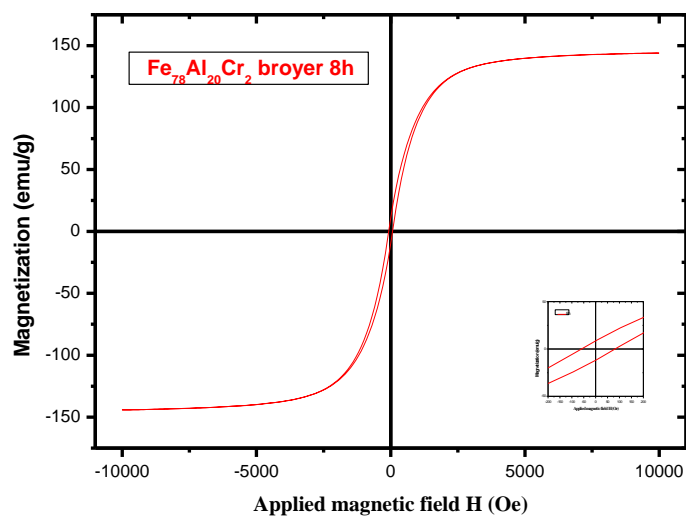


Figure III. 9 b : Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés durant 8 heures.

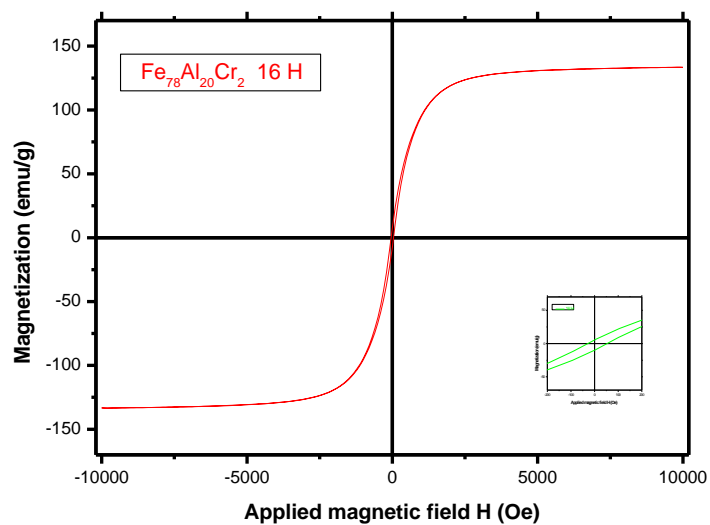


Figure III. 9 c : Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés durant 16 heures.

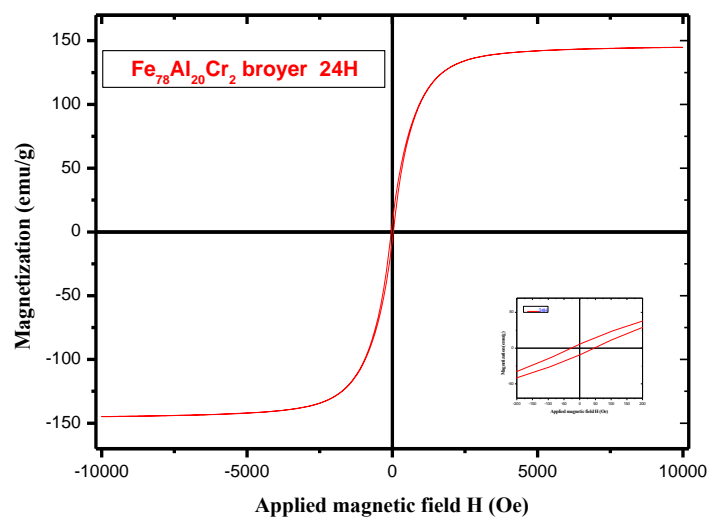


Figure III. 9 d : Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés à 24 heures.

La zone à bas champ, utilisé pour la détermination du champ coercitif est montré dans le détail.

### III.6. 2 Aimantation de Saturation :

L'alimentation à saturation est la valeur maximale de l'induction qu'on peut atteindre. On atteint cette valeur quand tous les moments magnétiques compris dans notre matériau sont orientés parallèlement au champ d'excitation.

L'évolution de l'aimantation à saturation au cours du broyage est représentée sur la (*Figure III.10*), nous pouvons voir qu'il y a une diminution globale de  $M_s$  de **157.1 à 133.5** emu / g, quand le temps de broyage augmente de **0 à 16 h**.

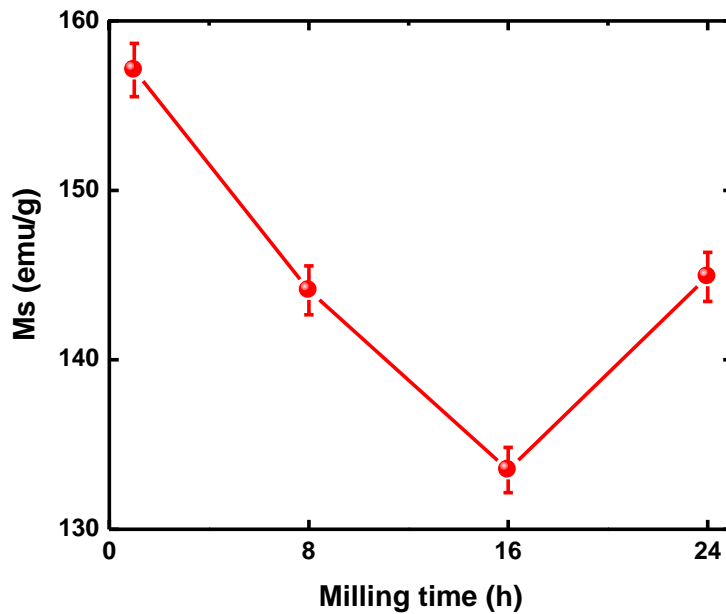
On note que la première diminution de  $M_s$  se produit entre **0 et 16 heures** de broyage, dans cette gamme il y a une disparition progressive du fer pur et du Cr pur et la formation de l'alliage  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ . La diminution de l'aimantation à saturation au cours du broyage est signe de la formation progressive de la phase  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ .

La diminution de l'aimantation spontanée avec l'augmentation du temps de broyage peut être attribuée aux phénomènes suivants :

1 - La formation de l'alliage ; L'aimantation spontanée de l'échantillon de départ est plus grande que l'aimantation spontanée des échantillons broyés ainsi la formation de l'alliage sera accompagnée d'une réduction de la valeur de l'aimantation spontanée.

2 – Durant le broyage mécanique haut énergie l'augmentation de la densité des défauts cristallins dans la structure de l'alliage  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ .

- L'addition du chrome élément non ferromagnétique : La diminution de l'aimantation peut s'expliquer par la dilution des moments magnétiques des éléments ferromagnétiques à cause de l'élément non ferromagnétique ajouté. Une autre façon d'expliquer ce fait consiste à tenir compte de la modification de la structure des bandes **3d** responsables du ferromagnétisme par les électrons apportés par les atomes d'addition



**Figure III.10:** Evolution de l'aimantation à saturation

### III.6. 3 Champ Coercitif

Champ coercitif -  $H_c$  correspond au point du cycle pour lequel l'induction s'annule et quantifie la « facilité » avec laquelle le matériau s'aimante ou se désaimante. En effet, les parois de Bloch rencontrent en se déplaçant des points d'ancrage dont elles se détachent quand le champ appliqué devient supérieur au champ d'opposition  $H_{op}$  associé à l'ancrage considéré. Les matériaux qui s'aimantent facilement et qui ont un champ coercitif inférieur à 1000 A/m se rangent généralement dans la catégorie des matériaux doux et on peut considérer le fer comme référence avec un champ  $H_c$  inférieur à **100 A/m**. Dans la (**Figure III.11**), nous montrons la valeur du champ coercitif en fonction du temps de broyage. Deux stades sont observés: une augmentation entre **1 et 8 h** de broyage (**stade i**), et enfin une diminution jusqu'à une faible valeur après **24 h** de broyage (**stade ii**).

Entre **1 et 8 h** de broyage (**stade i**), l'augmentation du champ coercitif traduit la diminution du couplage entre les grains ferromagnétiques via la zone inter-granulaire [16]. En se basant sur le fait que seuls les atomes de **Fe** et de **Cr** sont ferromagnétiques, la substitution de l'un de ces deux éléments par l'Al, qui n'est pas magnétique, entraîne une diminution du couplage ferromagnétique [17]. L'augmentation de  $H_c$  peut être expliquée comme une conséquence de l'introduction considérable des tensions internes dans le matériau durant le

processus de broyage. La combinaison magnétostriction- tensions internes a été identifiée comme un effet qui domine  $H_c$  via l'interaction magnétoélastique [18]. Le champ coercitif est quelque peu élevée, dans cette plage puisque le Fe et Al sont encore des éléments séparés. Ensuite on constate une forte diminution de champs coercitif  $H_c$  de **133.1 Oe à 16 heures** à **35.89 Oe à 24 heures** de broyage. On rappelle qu'à **24 heures** d'après les diagrammes **DRX**, seule la phase  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  existe. Le composé  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$  est de plus en plus homogénéisé par le broyage, les grains sont de plus en plus petits donc le champ coercitif diminue. L'augmentation du champ coercitif  $H_c$  avec le temps de broyage est due à la diminution de la taille des cristallites mais aussi à l'augmentation des contraintes qui augmentent avec le temps de broyage. En effet, la contrainte à travers la magnétostriction (effet magnéto-élastique) peut induire une anisotropie qui contribue à la valeur du champ coercitif. En fait, de nombreux auteurs ont discuté cet effet [19 ,20,21], à savoir que les contraintes internes peuvent être le facteur dominant dans le coercivité qui conduit à une augmentation de  $H_c$  avec temps de broyage, plutôt que de l'effet habituel de la réduction de la taille des grains où il se trouve que  $H_c$  diminue avec la taille des grains (et donc avec le temps de broyage de plus en plus long).

#### III.6. 4 Aimantation Rémanente

Aimantation Rémanente est la valeur de l'induction qui subsiste lorsque la valeur du champ d'excitation a été remise à zéro (le matériau a été préalablement saturé). L'évolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps du broyage est représentée sur la (*figure III II*). On constate que l'aimantation rémanente a le même comportement que la coercitivité. Deux stades sont observés : une augmentation rapide pendant les 08 premières heures de broyage (stade i), suivie d'une diminution pour des temps plus longs (stade ii). L'augmentation de  $M_r$  est liée au déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques suite à l'introduction de différents types de défauts (dislocations, joints de grains et précipités) et la formation des borures. Aussi, l'augmentation de  $M_r$  reflète la valeur élevée de l'anisotropie magnétique au début de broyage (magnétocristalline, de forme et magnétoélastique). La diminution de  $M_r$  durant le second stade est tributaire de l'affinement de la taille des grains. Une dépendance similaire a été observée pour le fer pur et le  $Fe_{50}Co_{50}$  obtenus par broyage mécanique [22]. Cette diminution peut être aussi corrélée à l'évolution de la fraction amorphe d'où l'absence de direction privilégiée pour l'aimantation.

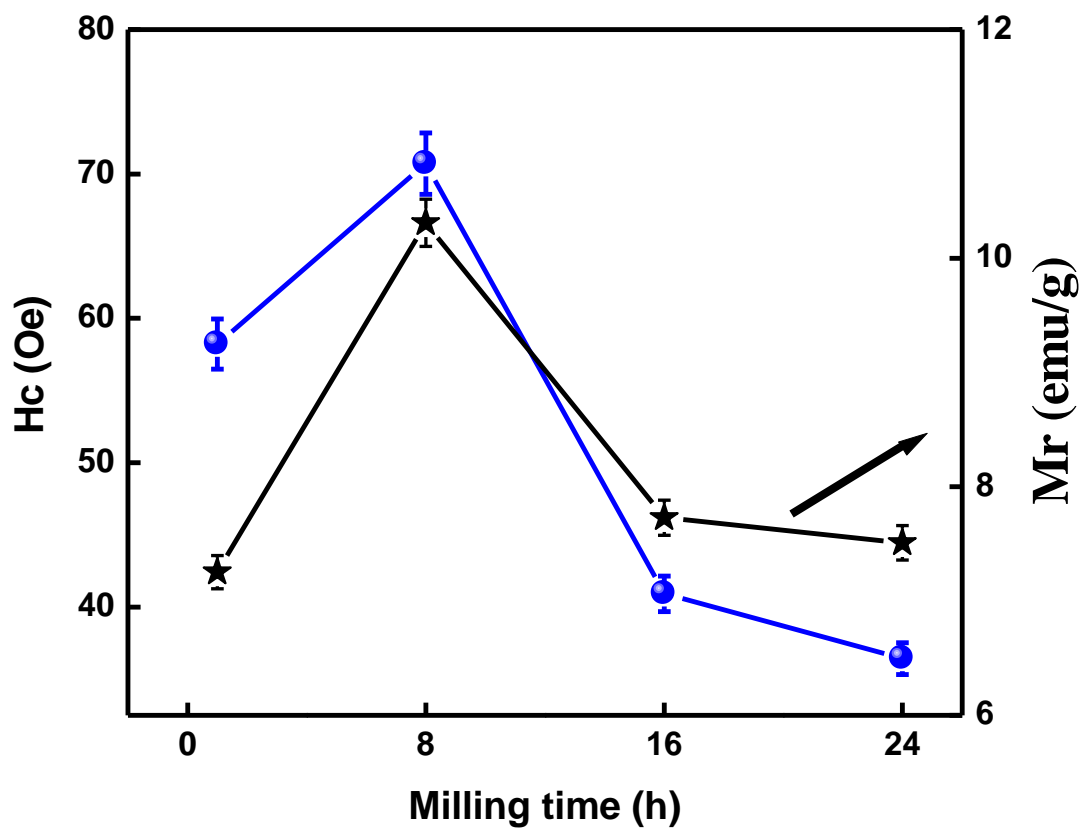


Figure III.11: champ coercitif aimantation rémanente en fonction du temps de broyage.

**References Bibliographies:**

- [1]S. Azzaza, S. Alleg, J. J. Suñol, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2013, 3,90-100
- [2]R. Chater, M. Bououdina, D. Chaanbi, H. Abbas, *J. Solid State Chemistry*,**201**(2013) 317-323.
- [3]C. Cheung, G. Palumbo, U. Erb, *Scripta Metall. Mater.* **31** (1994) 735
- [4] JEAN BARRAUD, Principe de Radiocristallographie, Masson et Cie, Paris (1960)
- [5]D. Oleszak, H. Matyja, *NanoStruct. Mater.* 6 (1995) 425-428
- [6]V. Hays, R. Marchand, G. Saindrenan, E. Gaffet, *Nanosrystalline NanoStruct. Mater.*7 (1996) 411-420
- [7]L. Castex, J.L. Lebrun, G. Maeder, J.M. Sprauel, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Publication Scientifique et Technique ENSAM, n° 22, Paris(1981), pp 51–60
- [8]P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* 26 98 (1918).
- [9]R.A. Johson, *Phys. Rev.* **B. 37** (1987) 3924-3931.
- [10]S.Ram, H. J.Fecht, *Mat. Trans, JIM.* **4** (2000) 1-7
- [11] L. Lu, M.O. Lai, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1998.
- [12]M. Rietveld, *The Rietveld Method* Ed.R. A. Young Oxford University Press
- [13] S AZZAZA *Thèse de Doctorat, Université de Annaba- Algérie* (2009)
- [14] F, Hadeif. Otamani A Djekoun JM Greneche rhe formation mechanisme of mechanically alloyed Fe-20at %Al powder *journal of Magnetism and Magnetic Mterials* 326(2013) 261-265.
- [15]P. Olsson a,\*, I.A. Abrikosov b, L. Vitos b, J. Wallenius a,cAb initio formation energies of Fe–Cr alloys *Journal of Nuclear Materials* 321 (2003) 84–90.
- [16] Schrefl T., Fidler J., Kronmüller H., *Phys. Rev. B* **49** (1994) 6100.
- [17] Kaczmarska K., Pierre J., Tobola J., Skolozdra R.V., *Phys. Rev. B* **60** (1999)373.
- [18] Kuhrt C., Schultz L., *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6588–6590.
- [19] H. Shokrollahi K. Janghorban Soft magnetic composite materials (SMCs) *Journal of Materials Processing Technology* 189 (2007) 1–124 SOFT MAGNETIC

[20] PFEIFER and C. RADELOFF Co-Fe ALLOYS - SOME PHYSICAL AND METALLURGICAL Journal of Magnetism and Magnetic Materials 19 (1980) 190-207

[21] B. Giovannini et A.J. Heeger\* RELAXATION DES SPINS NUCLEAIRES DANS LES ALLIAGES DILUES Solid State Communications, Vol. 7, PP. 287—290, 1969. Pergamon Press. Printed in Great Britain .

[22] Azzaza S., Mémoire de Magister Université de Annaba – Algérie (2006).



*Conclusion Générale*

*Et*

*Perspectives*

## *Conclusion Générale et perspectives*

Les alliages du type Fe-Al-Cr possèdent encore aujourd'hui une forte attractivité pour des applications industrielles, du fait de nombreuses propriétés intéressantes : propriétés physiques, tenue mécanique à relativement haute température, résistance à l'oxydation, faible coût d'élaboration.

L'objectif de ce travail été de réaliser la synthèse du nanomatériau  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$ , suivie d'une étude des propriétés structurales de ce dernier.

L'élaboration des poudres Fe-Al-Cr a été réalisée par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire P7 (Fritsh Pulvérisette 7), à des différents temps de broyages.

Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée, l'affinement des spectres a été réalisé à l'aide du programme MAUD. Après plusieurs essais d'affinement, nous constatons une amélioration de l'ajustement des profils de raies se traduisant par une augmentation continue du paramètre de la maille de sa valeur initiale, allant de 2,8446 à environ 2,9102 Å, puis elle augmente légèrement (à peu près constant) sur la suite de la durée de broyage. Parallèlement à cela, le taux de microdéformation augment jusqu'à la valeur de saturation de 1 % après 24 heures de broyage.

La morphologie des échantillons des poudres  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$  élaborés pour différents temps de broyage a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB), l'étude microstructurale nous a permis d'observer le changement de la forme ainsi que la taille des particules après broyage. Il semblait que pour les longues durées de broyage, le mode utilisé ainsi que les conditions de broyage favorisent l'existence des particules de forme lamellaires.

Une analyse EDS-X (Energie dispersive scanning) a permis de déterminer la composition chimique des nanopoudres, révélant un alliage à base de fer allié au chrome et à l'aluminium. Avec l'augmentation du temps de broyage, la composition chimique varie légèrement ( $\text{Fe}_{80.06}\text{Al}_{17.39}\text{Cr}_{2.55}$ -  $\text{Fe}_{78.87}\text{Al}_{17.69}\text{Cr}_{3.44}$ -  $\text{Fe}_{75.95}\text{Al}_{20.74}\text{Cr}_{3.31}$ ), elle est proche de la composition nominale de  $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{20}\text{Cr}_2$ .

L'aimantation à saturation ainsi que le champ coercitif  $H_C$  diminuent avec l'augmentation de la durée de broyage, dans l'intervalle de temps où l'alliage broyé commence à se former; on peut croire que l'effet magnéto-élastique est le principal facteur dans les valeurs de coercitivité. L'aimantation rémanente et l'évolution de la coercitivité présentent le même comportement en fonction du temps de broyage des poudres.

D'après cette étude, l'analyse structurale a mis en évidence la formation de la solution solide à partir de 8 heures de broyage et atteint la formation complète après 24 heures de broyage. Une tentative d'affinement structurale avec la Méthode de Rietveld en utilisant le logiciel MAUD a été réalisée pour obtenir les meilleures valeurs pour les paramètres structuraux en accord avec les données observées.

Le paramètre de maille augmente avec le broyage pour atteindre la valeur de 0.29062nm tandis que la taille des cristallites diminue jusqu'à 6 nm et le taux de microdéformation augmente jusqu'à 1%. La morphologie (modifications de forme et de taille) des poudres broyées a été suivie à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Il semble que le broyage favorise l'existence de particules de forme lamellaires. D'après l'analyse EDS, la composition finale est proche de la composition nominale introduite au départ dans le broyeur.

Au vu des ces résultats, des études complémentaires et des améliorations doivent encore être apportées pour la réalisation de l'élaboration des nanopoudres  $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ . Cette étude sera poursuivie au delà de ce travail de Mémoire. Parmi les perspectives envisageables il faut retenir :

- Mesures par spectrométrie Mössbauer.
- Microscopie électronique : T.E.M - Distribution de tailles
- Effet du Traitements thermiques

## Résumé :

Les alliages basés sur les composés intermétalliques de type Fe-Al-Cr possèdent encore aujourd'hui une forte attractivité pour des applications industrielles, du fait de nombreuses propriétés intéressantes : tenue mécanique à relativement haute température, résistance à l'oxydation, faible coût d'élaboration. Cette étude porte sur l'élaboration des nanomatériaux lesquels les futures propriétés pourraient être contrôlées par la maîtrise de la microstructure. Nous avons choisi synthétiser les composés intermétalliques du système  $\text{Fe}_{78} \text{Al}_{20} \text{Cr}_2$  (% wt), par mécanosynthèse qui permet la formation des alliages avec une taille de grain dans le domaine nanométrique. Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous forme de poudre après 8h de broyage. La caractérisation des poudres a été réalisée par la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). La formation complète de  $\text{Fe}_{78} \text{Al}_{20} \text{Cr}_2$  est observée après 24 heures de broyage. Quand le temps de broyage augmente de 0 jusqu'à 24 h, le paramètre de maille augmente de 2,8446 à environ 2,9102 la valeur, la taille des grains diminue de 81.924 à 14.474 nanomètre, alors que les microdéformations augmentent de 0.181 %  $\text{Fe}_{78} \text{Al}_{20} \text{Cr}_2$  pour non broyé à 1.107% pour  $\text{Fe}_{78} \text{Al}_{20} \text{Cr}_2$  broyé pendant 16 puis diminue à 1.117 % quand la formation de  $\text{Fe}_{78} \text{Al}_{20} \text{Cr}_2$  (24 heures) est complète. La morphologie de grain des poudres aux différentes étapes de formation a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). L'aimantation de saturation et les champs coercitifs déduits des courbes d'hystérésis sont discutés en fonction du temps de broyage.

Mots-clés: alliage FeAlCr; matériaux nanostructurés; diffraction des rayons X; Microscopie; Mesure magnétique.

## **Abstract**

Based on the intermetallic compounds of Fe- Al -Cr alloys have still a strong attraction for industrial applications, because many interesting properties: mechanical strength at relatively high temperature, oxidation resistance, low cost development. This study examines the development of nanomaterials which future properties could be controlled by controlling the microstructure. We chose to synthesize system intermetallic compounds  $\text{Fe}_{78} \text{Al}_{20} \text{Cr}_2$  ( wt % ) by mechanical alloying which allows the formation of alloys with a grain size in the nanometer range . The materials obtained by this method are homogenous and are in the form of powder after grinding 8h. The powder characterization was performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. and the vibrating sample magnetometer (VSM). The complete formation of  $\text{Fe}_{78} \text{Al}_{20} \text{Cr}_2$  is observed after 24 h milling. When milling time increases from 0 to 24 h, the lattice parameter increases towards the  $\text{Fe}_{78} \text{Al}_{20} \text{Cr}_2$  bulk value, the grain size decreases from 81.924 à 14.474 nm, while the strain increases from 0.3181% to 1.117 %. Grain morphology of the powders at different formation stages was examined using scanning electron microscopy (SEM). Saturation magnetization and coercive fields derived from the hysteresis curves are discussed as a function of milling time.

**Keywords:** FeAlCr alloy; Nanostructured Materials; X-ray diffraction; Microscopy; Magnetic measurement.

## ملخص

استنادا إلى مركبات السبائك من سبائك الحديد والكروم الألمنيوم لا تزال هناك نقطة جذب قوية للتطبيقات الصناعية، وذلك لأنه لديه العديد من الخصائص المثيرة للاهتمام مثلا : القوة الميكانيكية في درجة حرارة عالية نسبيا ، ومقاومة الأكسدة ، وانخفاض التكلفة الاستخدام . تبحث هذه الدراسة عن خصائص هذه الأسر السبيكة : تطوير المواد النانوميرية التي يمكن السيطرة عليها في المستقبل من خلال التحكم في خصائص المجهرية . اخترنا لتجميع مركبات السبائك نظام  $Fe_{78}Al_{20}C_2$  ( % بالوزن ) من خلال صناعة السبائك الميكانيكية التي تسمح لتشكيل سبائك من الحجم الحبوبية في نطاق النانومتر . المواد التي تم الحصول عليها بواسطة هذه الطريقة هي متجانسة وذات شكل مسحوق بعد طحن 8 ساعات متواصلة . تم إجراء فحص هذا المسحوق عن طريق المسح الضوئي المجهر الإلكتروني و حيود الأشعة السينية .

<b>Table des matières</b>	<b>Page</b>
Introduction générale	<b>01</b>
Chapitre 1 : les Nanomatériaux	<b>08</b>
I. Introduction	<b>08</b>
I.1. DEFINITIONS	<b>08</b>
I.1.1. le nanomètre	<b>08</b>
I.1. 2. Nanomatériaux	<b>09</b>
I.2. Classification des nanomatériaux	<b>10</b>
I.3.Les matériaux nano-structurés ou nanocristallins tridimensionnels	<b>12</b>
I. 4 Propriétés spécifiques des nanomatériaux	<b>14</b>
I. 5. De nouvelles propriétés	<b>14</b>
I.6 .Composition des nanomatériaux	<b>16</b>
I.7. Propriété magnétique des nanomatériaux	<b>18</b>
I.8. Propriétés thermiques des nanomatériaux	<b>19</b>
I.9. Enjeux économiques	<b>19</b>
I.10 Alliages intermétalliques	<b>20</b>
I.11 élément purs	<b>21</b>
I.11.1. le fer	<b>21</b>
I.11.2 L'aluminium	<b>22</b>
I.11.3 le chrome	<b>24</b>
I.12.Les différentes phases des alliages FeAl	<b>25</b>
I.13.1 Défauts ponctuels :	<b>27</b>
I.13.2 Les dislocations	<b>28</b>
I.14 Le diagramme de phases de référence FeCr	<b>29</b>
I.15. Les composés ternaires de FeAlCr:	<b>30</b>
I.15.1 Diagramme de phases de l'alliage FeAlCr	<b>31</b>
I.16 Propriétés Magnétiques	<b>32</b>
I.16 Notion de base sur le magnétisme	<b>32</b>
I.16.1 Différents états magnétiques de la matière :	<b>34</b>
I.16-1 -1 Le diamagnétisme :	<b>34</b>
I.16-1 -2 Paramagnétisme	<b>35</b>
I.16-1 -3 Ferromagnétiques :	<b>35</b>

I.17. Propriété magnétique	36
I.18. Classification des matériaux ferromagnétiques	36
I.19 Cycle d'hystérésis ferromagnétique	37
Chapitre II : procédé de fabrication et méthode d'analyse	44
II.1 Techniques d'élaboration et de caractérisation des poudres	44
II.2. La mécanosynthèse (broyage à haute énergie):	44
II.2.1. Principe :	44
II.2.2. Les différents broyeurs mécaniques	46
II 2.3. Broyeur planétaire	47
II.2.4. Paramètres de broyage :	48
II.2.4.1. Outils de Broyage	48
II.2.4.2. Atmosphère de broyage	49
II. 2.4.3. L'intensité du broyeur :	49
II. 2.4.4. Le rapport masse billes/masse poudre :	49
II.2.4.5. Temps de broyage :	50
II.2.4.6. La température de broyage :	50
II.2.4.7. La contamination :	50
II.3. Caractérisation des poudres par diffraction de rayons X.	51
II. 3.1. Principe	51
II.3.2. Dispositif expérimental	52
II.3. 3.Acquisition des données :	53
II. 4 Caractérisation par microscope électronique à balayage ZEISS EVO LS 10	53
II.4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) :	53
II. 4.2 Principe du MEB :	54
II. 4.3. Dispositif expérimental	55
II. 5. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)	56
References bibliographiques:	57
Chapitre III: Résultats et Discussions	59
III.1.Introduction	60
III. 2. Description des poudres initiales :	60
III.3. Préparation des échantillons par mécanosynthèse :	60

III.4. Analyse structurale et microstructurale	<b>62</b>
III.4.1. Evolutions des spectres des rayons X	<b>62</b>
III.4. 2. Détermination du paramètre de maille :	69
III.4. 3. Détermination de la taille des cristallites :	70
III.5. Caractérisation des poudres par microscopie électronique à balayage	73
III.5.1. Morphologie des poudres Fe <sub>78</sub> Al <sub>20</sub> Cr <sub>2</sub>	73
III.5. 2. Analyse EDS (microscopie électronique a balayage et sonde)	<b>75</b>
III -6 Caractéristiques magnétiques	79
III.6.1 Cycle d'hystérésis ferromagnétique	79
III.6. 2 Aimantation de Saturation :	84
III.6. 3 Champ Coercitif	85
III .6. 4 Aimantation Rémanente	86
References bibliographies:	88
Conclusion général	90



*Liste des Figure :*

<b>N</b>	<i>Liste des Figure :</i>	<b>page</b>
<b>Figure I.1</b>	Représentation de l'échelle nanométrique	<b>09</b>
<b>Figure I.2</b>	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	<b>10</b>
<b>Figure I.3</b>	type des nanomatériaux répertoires en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques	11
<b>Figure I. 4</b>	Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant /objet/ produit considéré	13
<b>Figure I. 5:</b>	Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium.	15
<b>Figure I. 6:</b>	Spécificités des nanomatériaux (Fort rapport entre les dimensions de surface et de volume augmente les phénomènes de surface et d'interface	16
<b>Figure I.7</b>	modèle schématique d'une structure nanocristalline du CuBi	17
<b>Figure I.8</b>	Fraction atomique en fonction de la taille de grain (nm)	18
<b>Figure I. 9</b>	Revenu mondial engendré par les nano technologiques	19
<b>Figure I. 10:</b>	Impact économique des nano technologiques	20
<b>Figure. I.11</b>	Le Fer métallique	21
<b>Figure. I.12</b>	Diagramme d'équilibre du Fer métallique	22
<b>Figure. I.13</b>	L'Aluminium métallique	23
<b>Figure I.14</b>	le chrome métallique	24
<b>Figure I.15</b>	Diagramme de phase des alliages FeAl	25
<b>Figure I.16</b>	(a): Enthalpie de formation des lacunes dans les alliages intermétalliques en fonction de la concentration en Al et selon l'état de l'ordre des matériaux. (b) : Variation de la concentration de lacunes avec la teneur en aluminium	28
<b>Figure I.17</b>	Diagramme de phases du système binaire fer chrome publié par Andersson et Sundman en 1987. La température critique Tc est indiquée en tirets pointillés	30
<b>Figure I.18</b>	Diagramme de phase d'Al-Cr-Fe.	32
<b>Figure I.20</b>	Mouvement des électrons	<b>34</b>
<b>Figure I.21</b>	Différents états magnétiques de la matière	<b>35</b>
<b>Figure I.22</b>	Evolution d'aimantation en fonction des champs extérieurs appliqués E	<b>38</b>
<b>Figure II 1</b>	Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage . De gauche à droite: impact frontal, impact	<b>45</b>

	oblique, impact multi-bille.	
<b>Figure II.2</b>	Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages.	<b>46</b>
<b>Figure II.3.a</b>	a) Mise en rotation du plateau et des jarres	48
<b>Figure II.3b</b>	; b) Vu globale de P7	48
Figure II.4a b	Figure III. 4 a : Outils de broyage Figure III. 4 b : une boîte à gants	49
<b>Figure II.6</b>	Facteurs considérés pour une expérience de broyage mécanique.	50
<b>Figure II.6</b>	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l	52
<b>Figure II. 7</b>	photographie du microscope à balayage et principe du MEB.	55
<b>Figure II.8</b>	Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM	<b>57</b>
<b>Figure III.1</b>	Instruments utilisés dans l'élaboration.	<b>61</b>
<b>Figure III.2:</b>	Les spectres de diffraction des rayons X des poudres $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ broyées pendant différents temps de broyage	<b>65</b>
<b>Figure III.2.1.:</b>	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée pour 1 h	<b>67</b>
<b>Figure III.2.2</b>	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée pour 8 h	<b>67</b>
<b>Figure III.2.3</b>	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée pour 16 h	<b>68</b>
<b>Figure III.2.4</b>	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée pour 24 h	<b>68</b>
<b>Figure III.3</b>	Evolution des paramètres de maille de la phase Fe bcc.	<b>69</b>
<b>Figure III.4:</b>	La taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ (nm) et la microdéformation $\langle \sigma \rangle$ (%) de $Fe_{70}Al_{20}Cr_{10}$ fonction du temps de broyage.	<b>72</b>
<b>Figure III.5</b>	Image MEB des poudres $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ broyées pendant 1,8, 16, et 24 heures mettant en évidence morphologie et l'évolution de la taille des particules avec l'augmentation du temps de broyage.	<b>73</b>
<b>La Figure III.6</b>	Image MEB des poudres $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$ broyées pendant 8, 16, et 24H	<b>75</b>
<b>Figure III.7.1</b>	Spectre EDS des nano-poudres de Fe-20Al-2Cr (poids%) broyés pour 8h.	<b>76</b>
<b>Figure III.7.2</b>	Spectre EDS des nano-poudres de Fe-20Al-2Cr (poids%) broyés pour 16h .	<b>77</b>
<b>Figure III.7.3</b>	Spectre EDS des nano-poudres de Fe-20Al-2Cr (poids%) broyée pour 24h.	<b>78</b>
<b>Figure III.8</b>	Les cycles d'hystérésis du Fe-20Al-2Cr à différents temps de broyage (01.08.16.24h)	<b>80</b>
<b>Figure. III 9 a</b>	Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés	<b>82</b>

	durant 1heures.	
<b>Figure. III 9 b</b>	Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés durant 8heures.	<b>82</b>
<b>Figure. III 9 c</b>	Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés durant 16 heures.	<b>83</b>
<b>Figure. III 9 d</b>	Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés durant 24heures.	<b>83</b>
<b>Figure III.10</b>	Evolution d'aimantation en fonction des champs extérieurs applique E	<b>85</b>
<b>Figure III.11</b>	champ coercitif aimantation rémanente en fonction du temps de broyage.	<b>87</b>

### **Liste des tableaux**

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>PAGE</b>
<b>Tableau I.1</b>	les Différentes phases de Fe-Al	<b>26</b>
<b>Tableau I.2</b>	Différentes température de transformation de phases de Fe-Al	<b>27</b>
<b>Tableau I.3</b>	Système de glissement pour quelques métaux	<b>29</b>
<b>Tableau II.1</b>	les caractéristiques physiques de certains broyeurs	<b>47</b>
<b>Tableau III.1</b>	les poudres utilisées	<b>60</b>
<b>Tableau III.2 :</b>	Enthalpies de formation des différents couples dans le système Fe-Al-Cr.	<b>63</b>
<b>Tableau III.3</b>	Paramètres de maille des poudres Fe-Al-Cr broyés à des différentes durées	<b>70</b>
<b>Tableau III.4</b>	Composition de la nanopoudres broyé 8h	<b>76</b>
<b>Tableau III.5</b>	Composition de la nanopoudre broyée 16h	<b>77</b>
<b>Tableau III.6</b>	Composition de la nanopoudres broyé 24h	<b>78</b>
<b>Tableau III.7</b>	Les Paramètres structurels et les propriétés magnétiques pour $Fe_{78}Al_{20}Cr_2$	<b>81</b>