



Faculté des Sciences  
Département de Physique

## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT D'ÉTAT

# ETUDE STRUCTURALE DE L'ALLIAGE Fe-31Cr-12Co OBTENU PAR BROYAGE HAUTE ENERGIE

Option

Physique des Matériaux

Par

Fatima-Zohra BENTAYEB

*Soutenue le 01 février 2005 devant la commission d'examen*

DIRECTEUR DE THESE	B. BOUZABATA	Professeur	U. Annaba
PRESIDENT	A. MEFTAH	Professeur	U. Skikda
EXAMINATEURS	S. ALLEG	Professeur	U. Annaba
	J.M. GRENECHE	Directeur de Recherche	U. du Maine-France
	O. KHALFALLAH	Professeur	U. Constantine
	A. TRIKI	Maître de Conférences	U. Annaba



# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopies des Solides (LM2S) de l'université Badji Mokhtar – Annaba et au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) de l'Université du Maine – Le Mans (France) sous la direction du Professeur **B. Bouzabata** à qui je suis très reconnaissante. Ses conseils avisés m'ont été d'une grande utilité.*

*C'est au Docteur **J. M. Grenèche**, Directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Physique et de l'Etat Condensé de l'Université du Maine – Le Mans (France), que j'adresse mes remerciements les plus sincères pour m'avoir chaleureusement accueillie dans son laboratoire, pour sa disponibilité et ses discussions fructueuses qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je le remercie également pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet en acceptant de l'évaluer.*

*Je suis très reconnaissante au Professeur **A. Meftah** de l'Université de Skikda, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de la commission d'examen.*

*Mes remerciements les plus vifs sont également adressés au Professeur **O. Khalfallah** de l'Université Mentouri-Constantine et au Docteur **A. Triki**, Maître de Conférences à l'Université de Annaba, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie particulièrement Docteur **S. Alleg**, Professeur à l'Université de Annaba, pour sa disponibilité, sa générosité scientifique et sa sympathie naturelle, pour m'avoir suivie tout au long de ce travail, depuis l'élaboration des poudres jusqu'à la rédaction du manuscrit et pour avoir accepté de participer au jury. Les conseils et encouragements qu'elle m'a constamment prodigués ont contribué efficacement à l'élaboration de cette étude. Qu'elle trouve ici toute ma gratitude.*

*Ce travail n'aurait jamais pu être réalisé sans l'aide précieuse de plusieurs personnes à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance. J'adresse mes vifs remerciements à :*

- *Madame **A. M. Mercier** du Laboratoire de Fluorures à l'Université du Maine pour la réalisation des diffractogrammes de rayons X ;*
- *Docteur **F. Gautenoire**, Maître de Conférences à l'IUT du Mans pour la prise des micrographies au MEB ;*
- *Professeur **L. Lutterotti** de l'Université de Trento (Italie) pour m'avoir permis d'utiliser ses programmes (RIETQUAN et MAUD) et pour les discussions fructueuses que nous avons eues lors de nos séjours au Mans ;*
- *Docteur **H. Guérault** qui m'a initié à l'affinement des diffractogrammes de rayons X à l'aide du programme Rietquan ;*
- *Docteur **Y. Labaye**, Maître de Conférences à l'IUT du Mans, pour son aide en informatique ;*
- *Monsieur **D. Joly**, technicien au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine, pour son assistance technique.*

*Enfin, je ne saurais oublier de remercier toute l'équipe féminine du Laboratoire LM2S, au sein de laquelle une ambiance bon enfant a toujours régné : **Nadia, Wassila, Nedjoua, Hayet, Chafia, Saoussen, Assia et Leïla**. Je remercie également toutes les personnes dont les noms ne figurent pas dans cette liste et qui ont, elles aussi, contribué d'une manière directe ou indirecte à l'aboutissement de ce projet de thèse et particulièrement les membres de ma famille.*

# Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Fig. 1.1	: Diagramme de phase Température– Pression du fer pur (Yoo et al. 1996).	4
Fig. 1.2	: Diagramme de phase Température –Pression du cobalt pur (Yoo et al. 1998).	5
Fig. 1.3	: Diagramme d'équilibre Fe-Cr.	7
Fig. 1.4	: Domaine d'existence de la lacune de miscibilité des alliages massifs Fe-Cr.	7
Fig. 1.5	: Diagramme magnétique des alliages Fe-Cr (Burke et al. 1983).	8
Fig. 1.6	: Variation du champ hyperfin au noyau $^{57}\text{Fe}$ dans les alliages massifs Fe-Cr (Johnson et al. 1963).	8
Fig. 1.7	: Diagramme d'équilibre Fe-Co.	9
Fig. 1.8	: Variation du champ hyperfin au noyau $^{57}\text{Fe}$ dans les alliages Fe-Co (Johnson et al. 1963).	10
Fig. 1.9	: Lacune de miscibilité d'alliages Fe-Cr-Co à faible teneur en chrome (Kaneko et al. 1977).	11
Fig. 1.10	: Illustration schématique des transitions possibles entre un composite et les phases amorphe, quasi-cristalline et cristalline en fonction de l'intensité de broyage (Eckert et al. 1991).	14
Fig. 1.11	: Taille des cristallites en fonction du temps de broyage de l'alliage CoZr broyé à différentes températures (Koch et al. 1993).	16
Fig. 1.12	: Processus de fracture et de soudure.	18
Fig. 1.13	: Equivalence entre l'énergie mécanique et la température (Suryanarayana 2001).	20
Fig. 2.1	: Principe de mise en rotation des jarres (a) mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).	23
Fig. 2.2	: Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des interactions hyperfines dans le cas du $^{57}\text{Fe}$ sur le spectre Mössbauer.	31
Fig. 3.1	: Evolution morphologique de la poudre broyée avec l'intensité $I = 4$ en fonction du temps de broyage.	38
Fig. 3.2	: Diffractogramme de rayons X du mélange de poudres élémentaires de fer, chrome et de cobalt avant broyage (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld) ; la ligne inférieure ( $Y_i - Y_c$ ) représente le diagramme différence.	39
Fig. 3.3	: Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé en fonction du temps de broyage ( $I = 4$ ).	40
Fig. 3.4	: Evolution du paramètre cristallin de la poudre de fer, de chrome et de la solution solide Fe-Cr-Co en fonction du temps de broyage.	42

Fig. 3.5	: Variation du volume de la maille des poudres de fer et de chrome.	43
Fig. 3.6	: Variation de la taille des cristallites, $\langle L \rangle$ , et du taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , des poudres de fer et de chrome en fonction du temps de broyage.	44
Fig. 3.7	: Variation du taux de microdéformations en fonction de l'inverse de la taille des cristallites des poudres de fer et de chrome.	45
Fig. 3.8	: Evolution de la densité de dislocations de la poudre de fer en fonction du temps de broyage.	46
Fig. 3.9	: Variation de la taille des cristallites et du taux de microdéformations de la solution solide Fe-Cr-Co en fonction du temps de broyage.	47
Fig. 3.10	: Variation du taux de microdéformations en fonction de l'inverse de la taille des cristallites de la solution solide Fe-Cr-Co.	47
Fig. 3.11	: Ajustement par le modèle isotrope du diffractogramme du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 24 h (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld ; cercles : zones où le fit est mauvais).	48
Fig. 3.12	: Ajustement par le modèle anisotrope du diffractogramme du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 24 h (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld). La ligne inférieure ( $Y_i - Y_{ic}$ ) représente le diagramme différence.	48
Fig. 3.13	: Evolution du taux des microdéformations ( <b>a</b> ) et de la taille des cristallites ( <b>b</b> ) de la solution solide Fe-Cr-Co en fonction du temps de broyage pour différentes directions (hkl).	49
Fig. 3.14	: Ecart des paramètres microstructuraux entre la famille de plans (110) et les directions cristallographiques [200] et [310] en fonction du temps de broyage.	50
Fig. 3.15	: Spectres Mössbauer, pris à 300K, et les distributions de champs hyperfins correspondantes de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée avec l'intensité $I = 4$ .	51
Fig. 3.16	: Superposition des courbes de distribution des différents temps de broyage de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée avec l'intensité $I = 4$ .	52
Fig. 3.17	: Ajustement avec le modèle 4 du spectre Mössbauer, pris à 300 K, de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 6 h avec l'intensité 4.	54
Fig. 3.18	: Ajustement avec le modèle 4 du spectre Mössbauer, pris à 300 K, de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 48 h avec l'intensité 4.	56
Fig. 3.19	: Variation du champ magnétique moyen (a) et de la teneur en chrome (b) de l'environnement Fe-Cr en fonction du temps de broyage.	57
Fig. 3.20	: Variation du déplacement isomérique moyen de l'environnement Fe-Cr en fonction du temps de broyage.	58
Fig. 3.21	: Variation du champ magnétique et du déplacement isomérique de l'environnement Fe-Cr en fonction de la concentration en chrome.	58
Fig. 3.22	: Variation, en fonction du temps de broyage, du champ magnétique moyen de l'environnement Fe-Co riche en fer.	59
Fig. 3.23	: Variation de la proportion relative des différents environnements en fonction du temps de broyage.	60

Fig. 3.24	: Déplacement isomérique de la composante paramagnétique et variation de sa teneur en chrome en fonction du temps de broyage.	61
Fig. 3.25	: Evolution du champ hyperfin et du déplacement isomérique moyens de la composante magnétique de la poudre Fe-31Cr-12Co en fonction du temps de broyage.	63
Fig. 3.26	: Champ hyperfin moyen de la composante magnétique en fonction de la concentration du chrome diffusé dans la matrice de fer.	63
Fig. 4.1	: Evolution morphologique de la poudre broyée avec l'intensité I = 6 en fonction du temps de broyage.	68
Fig. 4.2	: Evolution morphologique de la poudre broyée avec l'intensité I = 8 en fonction du temps de broyage.	69
Fig. 4.3	: Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé avec l'intensité I = 6 en fonction du temps de broyage (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld).	70
Fig. 4.4	: Diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 3 h avec l'intensité I = 6 (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld).	71
Fig. 4.5	: Ajustement par le modèle isotrope (a) et anisotrope (b) du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 6 h avec l'intensité I = 6 (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld ; cercle : zone où le fit est mauvais).	71
Fig. 4.6	: Diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 12 h avec l'intensité I = 6.	72
Fig. 4.7	: Diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 24 h avec l'intensité I = 6.	72
Fig. 4.8	Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé avec l'intensité I = 8 en fonction du temps de broyage.	73
Fig. 4.9	: Diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co en fonction du temps de broyage (I = 8) (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld).	74
Fig. 4.10	: Section verticale du diagramme de phase du système ternaire Fe-Cr-Co à 15 wt.% Co (Kaneko et al. 1975).	75
Fig. 4.11	: Evolution, en fonction du temps de broyage, du paramètre cristallin de la solution solide Fe-Cr-Co (CC) pour les deux intensités.	76
Fig. 4.12	: Evolution en fonction du temps de broyage de la taille des cristallites et du taux de microdéformations de la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC (a) I = 6, (b) I = 8.	77
Fig. 4.13	: Spectres Mössbauer, pris à 300K, et les distributions de champs hyperfins correspondantes de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée avec l'intensité I = 6.	78
Fig. 4.14	: Superposition des courbes de distribution des différents temps de broyage de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée avec l'intensité I = 6.	79
Fig. 4.15	: Variation de la proportion relative des différents environnements en fonction du temps de broyage (I = 6).	80

Fig. 4.16	: Evolution en fonction du temps de broyage de la proportion relative de la composante paramagnétique ( $I = 6$ ).	80
Fig. 4.17	: Variation, en fonction du temps de broyage, du champ magnétique et du déplacement isomérique moyens (a) et de la teneur en chrome (b) de l'environnement Fe-Cr ( $I = 6$ ).	81
Fig. 4.18	: Variation du champ magnétique et du déplacement isomérique moyen de l'environnement Fe-Cr en fonction de la teneur en chrome ( $I = 6$ ).	81
Fig. 4.19	: Variation du champ magnétique et du déplacement isomérique moyens de l'environnement Fe-Co en fonction du temps de broyage ( $I = 6$ ).	82
Fig. 4.20	: Evolution du champ magnétique et du déplacement isomérique moyens de la composante magnétique en fonction du temps de broyage ( $I = 6$ ).	83
Fig. 4.21	: Variation, en fonction de la teneur en chrome, du champ magnétique (a) et du déplacement isomérique (b) moyens de la composante magnétique ( $I = 6$ ).	83
Fig. 4.22	: Spectres Mössbauer, pris à 300 K, et les distributions de champs hyperfins de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée avec l'intensité $I = 8$ .	84
Fig. 4.23	: Ajustement de la distribution de champs hyperfins de la poudre broyée pendant 3 h.	85
Fig. 4.24	: Comparaison des distributions de champs hyperfins normalisées des poudres broyées pendant 3 et 6 h.	86
Fig. 4.25	: Evolution du champ hyperfin et du déplacement isomérique moyens de la composante magnétique de la poudre Fe-31Cr-12Co en fonction du temps de broyage $I = 8$ .	86
Fig. 4.26	: Spectres Mössbauer, pris à 300 K, de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 15 h avec l'intensité $I = 8$ .	63
Fig. 4.27	: Champ hyperfin moyen de la composante magnétique en fonction de la teneur en chrome diffusée dans la matrice de fer $I = 8$ .	87
Fig. 4.28	: Spectre Mössbauer, pris à 300K, de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 15 h avec l'intensité $I = 8$ .	89
Fig. 4.29	: Diffractogramme de rayons X de l'alliage massif Fe-31Cr-12Co à l'état brut (Alleg 1999).	90
Fig. 4.30	: Spectres Mössbauer de l'alliage massif Fe-31Cr-12Co (Alleg 1999) (a) et de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 3 h avec l'intensité $I = 8$ (b).	90
Fig. 4.31	: Comparaison des distributions de champs hyperfins normalisées des alliages Fe-31Cr-12Co massif et nanocristallin.	91
Fig. 5.1	: Evolution du paramètre cristallin de la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC en fonction du temps et de l'intensité de broyage.	94
Fig. 5.2	: Evolution du champ magnétique (a) et du déplacement isomérique (b) de la composante magnétique en fonction du temps et de l'intensité de broyage.	94
Fig. 5.3	: Représentation schématique d'une nanostructure à 2 dimensions (2D), où les grains cristallisés d'orientations cristallographiques différentes (en noir) sont liés par des joints de grains (en blanc) possédant un ordre topologique et / ou chimique différent (Campbell et al. 1993).	96

# Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau 1.1	: Propriétés physiques du fer, cobalt et du chrome purs.	6
Tableau 1.2	: Remplissage des bandes à spin $\uparrow$ et spin $\downarrow$ du chrome, du fer et du cobalt (Skomski et al.1995).: Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer avec le modèle 2.	10
Tableau 2.1	: Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer avec le modèle 2.	34
Tableau 2.2	Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer avec le modèle 3.	34
Tableau 2.3	: Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer avec le modèle 5.	35
Tableau 3.1	: Paramètres microstructuraux des poudres élémentaires avant broyage.	43
Tableau 4.1	: paramètres microstructuraux des phases métastables CFC et CS.	76



# Table des matières

<i>Introduction générale</i> .....	<i>1</i>
<b>Chapitre 1 Généralités</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1 Diagrammes d'équilibre</b> .....	<b>4</b>
1.1.1 Transformations allotropiques des éléments purs.....	4
1.1.1.1 Fer métallique.....	4
1.1.1.2 Cobalt .....	5
1.1.1.3 Chrome .....	5
1.1.2 Diagramme d'équilibre du système Fe-Cr.....	6
1.1.3 Diagramme d'équilibre du système Fe-Co .....	9
1.1.4 Diagramme d'équilibre Fe-Cr-Co.....	10
<b>1.2 Broyage haute énergie</b> .....	<b>11</b>
1.2.1 Différents types de broyage haute énergie.....	12
1.2.2 Paramètres influant sur la formation des nanomatériaux.....	12
1.2.2.1 Nature des poudres .....	12
a) Mélanges ductile- ductile .....	13
b) Mélanges ductile- fragile.....	13
c) Mélanges fragile- fragile .....	13
1.2.2.2 Types de broyeurs.....	13
1.2.2.3 Intensité de broyage.....	14
1.2.2.4 Température de broyage .....	14
a) Augmentation de la température durant le broyage.....	15
b) Broyage à température contrôlée.....	15
1.2.2.5 Temps de broyage.....	16
1.2.2.6 Rapport masse des billes/masse des poudres .....	16
1.2.2.7 Atmosphère de broyage .....	16
1.2.2.8 Contamination de la poudre.....	17
1.2.3 Mécanismes de formation des nanomatériaux .....	17
1.2.3.1 Evolution macrostructurale de la poudre .....	17
1.2.3.2 Evolution microstructurale de la poudre.....	18
1.2.4 Applications du broyage haute énergie.....	19
1.2.4.1 Synthèse d'intermétalliques.....	19

1.2.4.2	Synthèse d'alliages amorphes.....	20
1.2.5	Synthèse de matériaux nanostructurés.....	21
<b>Chapitre 2 Techniques expérimentales .....</b>		<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Elaboration des poudres.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>Techniques de caractérisation.....</b>	<b>24</b>
2.2.1	Microscopie électronique à balayage.....	24
2.2.2	Diffraction de rayons X.....	24
2.2.2.1	Méthode de Rietveld.....	25
2.2.2.2	Modèle structural.....	25
a)	La fonction de profil.....	26
b)	Mesure du profil instrumental $g(2\theta)$ .....	26
c)	Analyse microstructurale.....	27
2.2.2.3	Réalisation des diffractogrammes de rayons X.....	28
2.2.3	Spectrométrie Mössbauer.....	28
2.2.3.1	Principe.....	28
2.2.3.2	Les interactions hyperfines.....	29
a)	Interaction monopolaire électrique – déplacement isomérique (DI).....	30
b)	Interaction quadripolaire électrique – séparation quadripolaire (SQ).....	30
c)	Interaction dipolaire magnétique – champ magnétique effectif (B).....	31
d)	Interactions combinées.....	32
e)	Intensités des raies.....	32
f)	Largeur de raie.....	32
2.2.3.3	Enregistrement des spectres Mössbauer.....	33
<b>Chapitre 3 Broyage lent .....</b>		<b>37</b>
<b>3.1</b>	<b>Etude morphologique .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2</b>	<b>Etude par diffraction de rayons X.....</b>	<b>39</b>
3.2.1	Paramètre cristallin.....	41
3.2.2	Analyse microstructurale.....	43
3.2.2.1	Poudres de fer et de chrome.....	43
3.2.2.2	Solution solide Fe-Cr-Co.....	46
<b>3.3</b>	<b>Etude par spectrométrie Mössbauer .....</b>	<b>50</b>
3.3.1	Analyse des environnements Fe-Cr et Fe-Co.....	57
3.3.2	Analyse de la contribution paramagnétique.....	59
3.3.3	Analyse de la contribution magnétique globale.....	62
3.3.4	Conclusion.....	64
<b>Chapitre 4 Broyages intensifs.....</b>		<b>67</b>
<b>4.1</b>	<b>Etude morphologique .....</b>	<b>67</b>

<b>4.2</b>	<b>Etude par diffraction de rayons X.....</b>	<b>70</b>
4.2.1	Poudres broyées avec l'intensité 6.....	70
4.2.2	Poudres broyées avec l'intensité 8.....	73
4.2.3	Paramètre cristallin.....	76
4.2.4	Taille des cristallites et taux de microdéformations.....	76
<b>4.3</b>	<b>Etude par spectrométrie Mössbauer.....</b>	<b>77</b>
4.3.1	Poudres broyées avec l'intensité 6.....	77
4.3.1.1	Analyse de la contribution paramagnétique.....	80
4.3.1.2	Analyse des environnements Fe-Cr et Fe-Co.....	81
4.3.1.3	Analyse de la contribution magnétique globale.....	82
4.3.2	Poudres broyées avec l'intensité 8.....	83
4.3.2.1	Spectre réalisé avec $V = 2$ mm/s.....	88
4.3.2.2	Comparaison entre l'alliage massif et le mélange nanocristallin.....	89
4.3.3	Conclusion.....	91
	<b>Chapitre 5 Discussion et conclusions.....</b>	<b>93</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>101</b>



# Introduction générale

Les nanomatériaux sont des matériaux mono- ou polyphasés à grains nanométriques (allant jusqu'à 100 nm). Grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques modifiées par rapport aux matériaux polycristallins obtenus par les méthodes conventionnelles, ces matériaux présentent un intérêt certain pour l'industrie et trouvent des applications dans des secteurs aussi variés que l'aérospatial, la production d'énergie... La nanotechnologie s'est même étendue au domaine intéressant de matériaux avancés tels que les matériaux magnétiques, les supraconducteurs, les céramiques fonctionnelles, les catalyseurs et les matériaux pour stockage d'hydrogène.

Ces nanomatériaux peuvent être obtenus par diverses techniques d'élaboration : condensation sous gaz inertes, dépôt de plasma, processus de conversion, méthode sol-gel, cristallisation d'alliages amorphes, broyage haute énergie... Ce dernier a été développé pour son faible coût et a été utilisé essentiellement pour la réduction de la taille des particules. C'est une méthode de synthèse qui permet de produire de larges quantités de poudres amorphes et nanocristallines pouvant, par la suite, être compactées à chaud ou à froid pour obtenir un massif. Divers travaux ont montré que plusieurs réactions à l'état solide, ne se produisant normalement qu'aux hautes températures et pressions, peuvent être facilitées ou accélérées par broyage haute énergie. Cette technique d'élaboration est capable de produire des poudres dans un état hors équilibre par accumulation d'énergie mécanique et par accélération du processus de diffusion le long des interfaces entre les particules des différents constituants.

Le broyage haute énergie est un processus aléatoire qui met en jeu un grand nombre de variables : type de broyeur, intensité de broyage (fréquence d'impacts, efficacité du transfert d'énergie...), rapport masse des billes/masse des poudres, atmosphère de broyage, pureté de la poudre, temps et température de broyage. Ces paramètres n'étant pas encore maîtrisés, le broyage haute énergie reste un moyen de synthèse limité, dans beaucoup de cas, à l'échelle du laboratoire. De plus, la contamination des poudres par les outils et par l'atmosphère de broyage constitue un réel problème obligeant à prendre de grandes précautions lors de la synthèse des poudres.

La synthèse des matériaux nanocristallins par broyage haute énergie a été largement étudiée pour les éléments purs tels que le fer<sup>1</sup>, le chrome<sup>2</sup> et le cobalt<sup>3</sup> ainsi que pour les systèmes binaires

Fe-Cr<sup>4</sup>, Fe-Co<sup>5</sup> et Cr-Co<sup>6</sup>. Toutefois, le broyage haute énergie du système ternaire Fe-Cr-Co n'a fait, à ce jour, l'objet d'aucune étude, d'où l'intérêt porté sur ce dernier. De plus, ces alliages sont importants dans le domaine de l'ingénierie des matériaux (industrie chimique et nucléaire) en raison de leur caractère inoxydable et leur grande aptitude au moulage. Ils sont aussi à la base d'une série d'aimants permanents connus sous le nom de *chromindur* ; leur ductilité et leurs bonnes propriétés magnétiques permettent leur intégration dans les microcircuits électroniques des récepteurs téléphoniques.

L'élaboration par broyage haute énergie, avec différentes intensités, de l'alliage ternaire Fe-31Cr-12Co et sa caractérisation constituent l'objet principal de cette thèse. Après une étude morphologique des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons procédé à une analyse approfondie des profils de raies de diffraction de rayons X par la méthode de Rietveld. Ceci nous a permis, d'une part, d'identifier les différentes phases formées au cours du broyage et, d'autre part, de suivre l'évolution des propriétés microstructurales des poudres et de déterminer les différents stades du broyage haute énergie. Cette étude a été affinée par une analyse par spectrométrie Mössbauer en utilisant cinq modèles d'ajustement des spectres expérimentaux. La détermination des différents environnements créés par les substitutions, lors du broyage, d'atomes de fer par les atomes de chrome et de cobalt nous a permis de suivre, à l'échelle atomique, le processus de mélange des éléments purs et les mécanismes de formation des différentes phases dans le mélange Fe-31Cr-12Co.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres. Nous rappelons dans le chapitre 1 les diagrammes d'équilibre des systèmes Fe-Cr, Fe-Co et Fe-Cr-Co et présentons d'une manière synthétique les notions relatives au broyage haute énergie. Dans le chapitre 2, nous décrivons les conditions d'élaboration des échantillons préparés et les techniques de caractérisation. Nous exposons les résultats obtenus avec un broyage lent dans le chapitre 3 et avec deux broyages intensifs dans le chapitre 4. L'étude des différentes conditions de broyage (temps et intensité) et la comparaison avec les résultats obtenus sur le massif de même composition élaboré par méthode conventionnelle (fusion) seront aussi étudiées. Le chapitre 5, consacré à la discussion des différents résultats obtenus, termine cette thèse.

---

<sup>1</sup> Bömer *et al.* 1997, Del Bianco *et al.* 1997, Tian *et al.* 1999, Ram *et al.* 2000, Zhao *et al.* 2001, Grafoute 2004.

<sup>2</sup> Révész *et al.* 1998.

<sup>3</sup> Fecht *et al.* 1990, Cardellini *et al.* 1993, Huang *et al.* 1995a, 1995b, Fenineche *et al.* 2000.

<sup>4</sup> Kuwano *et al.* 1992, Koyano *et al.* 1993, Le Caër *et al.* 1996, Otmani *et al.* 1997, Lemoine *et al.* 1999a, 1999b, Bellouard *et al.* 2000, Tria 2002.

<sup>5</sup> Tcherdynstev *et al.* 1998, Sorescu *et al.* 2002, Djebbari 2002, Moumeni *et al.* 2004a, 2004b.

<sup>6</sup> Eckert *et al.* 1990

## Chapitre 1

# Généralités

L'étude des matériaux nanostructurés a connu un important essor tant des points de vue expérimental que théorique. Cet intérêt provient essentiellement de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques modifiées par rapport aux matériaux polycristallins obtenus par les méthodes conventionnelles.

Le broyage haute énergie est une technique d'élaboration de matériaux nanostructurés, à l'état solide, à partir d'un mélange de métaux purs, d'alliages, ou de composés. C'est un processus hors - équilibre et les limitations exigées par le diagramme d'équilibre ne sont plus applicables. Le broyage haute énergie permet la synthèse de phases stables et métastables telles que les solutions solides sursaturées (Schilling *et al.* 1999, Yang 2001, Ino *et al.* 2001, Bentayeb *et al.* 2001, Bentayeb *et al.* 2002, Bentayeb *et al.* 2005), les phases intermétalliques cristallines (Kaloshkin *et al.* 2001) et quasi-cristallines (Nasu *et al.* 1992) et, enfin, les alliages amorphes (El-Eskandarany *et al.* 2001). Il permet aussi des transformations de phases telles que les transformations allotropiques et les transformations structurales de types ordre→ désordre, désordre→ ordre et ordre→ ordre (Fadeeva *et al.* 2000).

Ce chapitre présente de façon générale les matériaux nanostructurés. Après un rappel de quelques notions de base sur les transformations de phases des éléments purs Fe, Cr et Co, des systèmes binaires Fe-Cr, Fe-Co et Cr-Co et du système ternaire Fe-Cr-Co, une description détaillée des phénomènes induits lors du broyage haute énergie et ses variantes est présentée. Enfin, nous passerons en revue les travaux réalisés pour la synthèse de différents types de matériaux par broyage haute énergie.

## 1.1 Diagrammes d'équilibre

### 1.1.1 Transformations allotropiques des éléments purs

#### 1.1.1.1 Fer métallique

Le fer métallique présente trois variétés allotropiques différentes. Le fer  $\alpha$  ( $\text{Fe}\alpha$ ) et le fer  $\delta$  ( $\text{Fe}\delta$ ), tous les deux de structure cubique centrée (CC) et de paramètres cristallins respectifs  $a_{\text{Fe}\alpha} = 2,8644 \text{ \AA}$  et  $a_{\text{Fe}\delta} = 2,9315 \text{ \AA}$  et le fer  $\gamma$  ( $\text{Fe}\gamma$ ) de structure cubique à faces centrées (CFC) et de paramètres cristallin  $a_{\text{Fe}\gamma} = 3,659 \text{ \AA}$ . Cette phase est stable dans le domaine de température  $910 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1390 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le fer  $\alpha$  et le fer  $\delta$  existent aux températures inférieures à  $910 \text{ }^\circ\text{C}$  et supérieures à  $1390 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivement.

Le fer  $\alpha$  se transforme en fer  $\epsilon$  de structure hexagonale compacte (HCP) avec un empilement ABAB aux pressions supérieures à 15 GPa et à température ambiante (Fig. 1.1). Le fer  $\epsilon$  se transforme en fer  $\gamma$  à haute température et à des pressions allant jusqu'à 40 GPa. Deux autres phases stables aux hautes températures et pressions ont été suggérées, le fer  $\beta$  stable aux pressions allant de 40 GPa jusqu'à 100 à 150 GPa, ayant une structure inconnue et le fer  $\alpha'$  au-dessus de 200 GPa ayant une structure CC. Des études ont montré l'existence d'une nouvelle phase, le fer  $\epsilon'$ , entre 15 et 40 GPa, de structure hexagonale compacte notée (DHCP) avec une séquence d'empilement ABAC. Il faut noter que le fer  $\gamma$  est plus stable à haute température que le fer  $\epsilon'$  (Yoo *et al.* 1996).

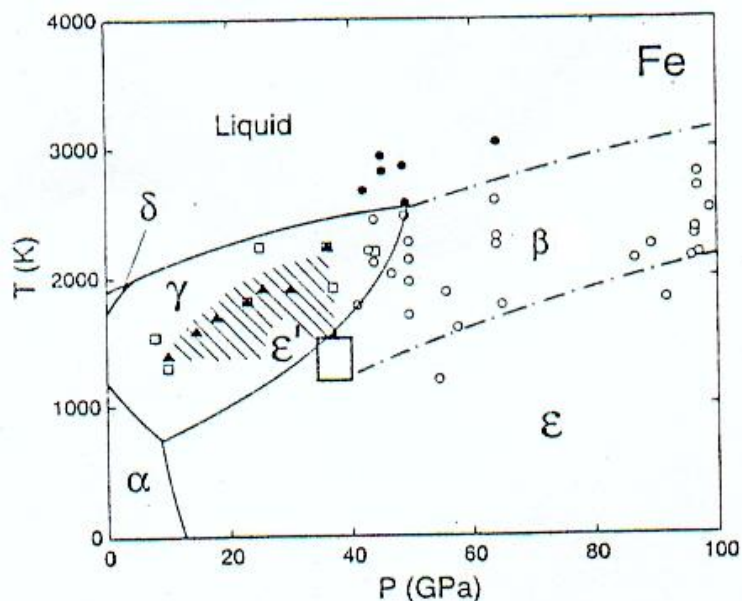


Fig. 1.1 : Diagramme de phase Température-Pression du fer pur (Yoo *et al.* 1996).

Il est connu que la contribution magnétique à l'énergie du cristal diminue quand la pression et/ou la température augmentent. En effet, seul le fer  $\alpha$  est magnétique, sa température de Curie,  $T_C$ , est égale à 768 °C.

### 1.1.1.2 Cobalt

Le cobalt présente deux variétés allotropiques : le cobalt  $\epsilon$  ( $\text{Co}\epsilon$ ) de structure HCP, stable jusqu'à 427 °C et pour un large domaine de hautes pressions, dont les paramètres cristallographiques sont  $a = 2,507 \text{ \AA}$  et  $c = 4,0695 \text{ \AA}$  et le cobalt  $\gamma$  ( $\text{Co}\gamma$ ) de structure CFC et de paramètre cristallin  $a = 3,544 \text{ \AA}$ . Cette dernière phase est stable sur un large domaine de hautes températures et pressions (Fig. 1.2). La phase HCP du cobalt est ferromagnétique sur tout le domaine de son existence. La phase ferromagnétique  $\gamma$  devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie  $T_C = 1127 \text{ °C}$  et à la pression atmosphérique.

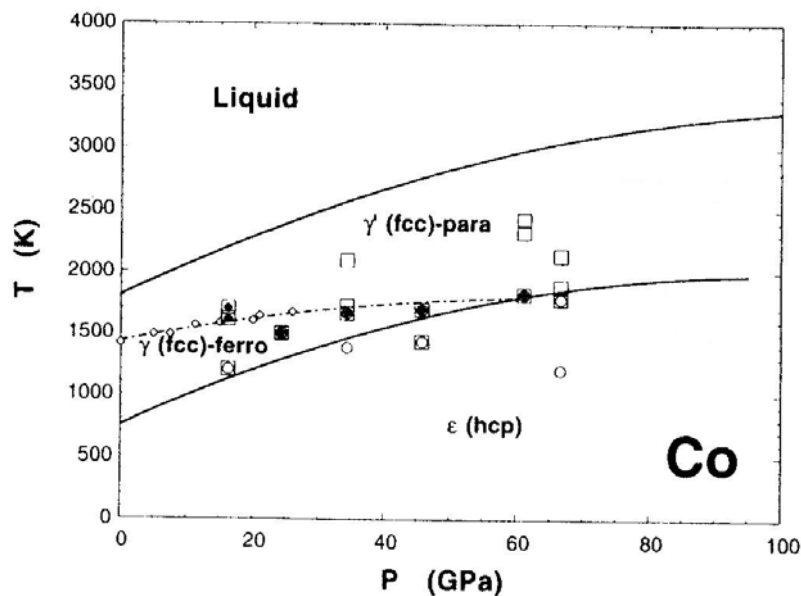


Fig. 1.2 : Diagramme de phase Température – Pression du cobalt pur (Yoo et al. 1998).

### 1.1.1.3 Chrome

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

Les principales propriétés physiques du fer, du cobalt et du chrome purs sont présentées dans Tableau 1.1.

Propriétés	Elément		
	Cobalt	Fer	Chrome
N° atomique	27	26	24
Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	58,933	55,847	51,996
Diamètre atomique (nm)	0,25	0,248	0,25
Electronégativité	1,88	1,83	1,66
Température de fusion (°C)	1495	1535	1857
Structure magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique	Antiferromagnétique

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du fer, cobalt et du chrome purs.

Bien que le chrome et le cobalt soient tous les deux des éléments voisins au fer dans le tableau périodique, les diagrammes d'équilibre des systèmes binaires Fe-Cr et Fe-Co se présentent de manière très différente.

### 1.1.2 Diagramme d'équilibre du système Fe-Cr

Le diagramme d'équilibre Fe-Cr (Fig. 1.3) montre que la phase  $\alpha$  de structure cubique centrée est la plus stable. Toutefois, dans le domaine de température (900 - 1300 °C) et pour une teneur en chrome inférieure à 12 at.%, c'est la structure  $\gamma$  cubique à faces centrées qui est la plus stable. Dans un domaine assez étendu, aussi bien en composition (20 à 90 % chrome) qu'en température (500 - 800 °C), la phase  $\sigma$  peut précipiter. Cette dernière, de structure tétragonale compacte, contient dans sa maille élémentaire 30 atomes distribués sur cinq sites cristallographiques non équivalents : A, B, C, D et E, à occupations respectives 2, 4, 8, 8 et 8. Les sites A et D sont occupés préférentiellement par les atomes de fer et les sites B par les atomes de chrome. Quant aux sites C et E, ils n'ont aucune préférence. L'apparition de cette phase, dont l'effet fragilisant est très important, peut être causée soit par un maintien isotherme de l'alliage dans le domaine précité, soit par un refroidissement dont la vitesse ne serait pas assez rapide (Deschamps *et al.* 1976, Dubiel 1998).

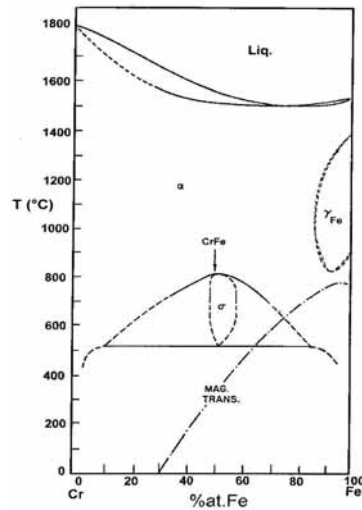


Fig. 1.3 : Diagramme d'équilibre Fe-Cr.

Le diagramme d'équilibre du système Fe-Cr est souvent représenté par une lacune de miscibilité et des lignes spinodales au dessus desquelles une solution solide désordonnée est formée et en dessous desquelles la solution solide se décompose en clusters riches en Fe et riches en Cr par un processus de décomposition spinodale (D.S.) ou par nucléation et croissance (N.C.) (Fig. 1.4). Ainsi, le maintien prolongé des alliages Fe-Cr à plus de 12 at.% Cr dans l'intervalle de température 400-550 °C, provoque une démixtion de la solution solide. Ce vieillissement se traduit par un fort durcissement et une diminution concomitante de la résilience. Ce phénomène est connu sous le nom de « fragilisation à 475 °C ».

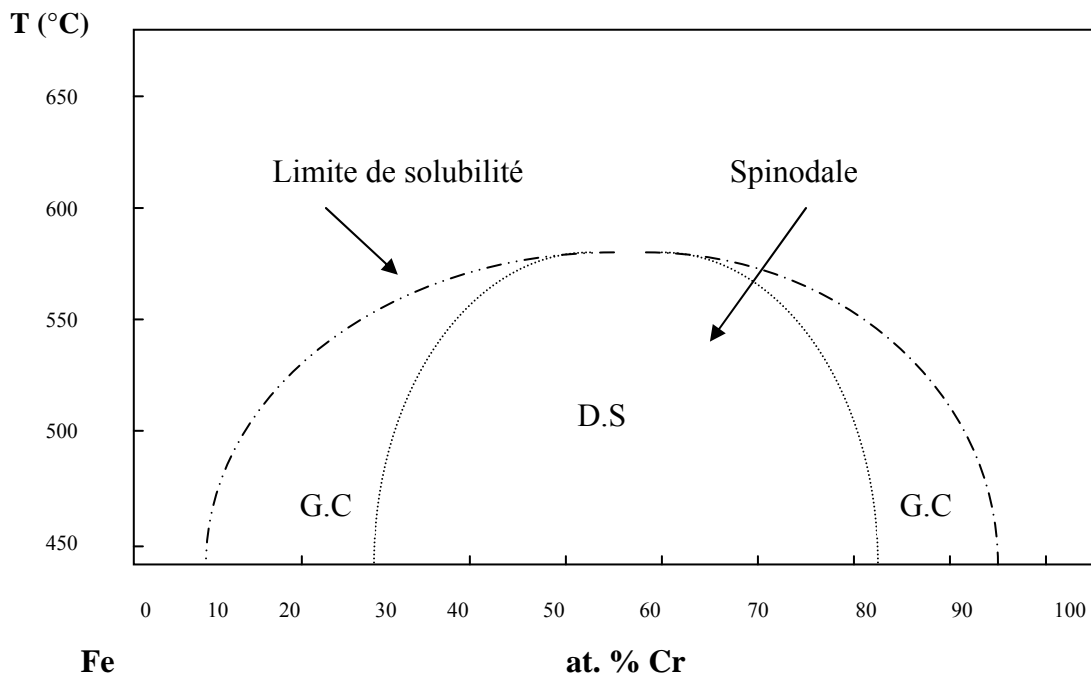


Fig. 1.4 : Domaine d'existence de la lacune de miscibilité des alliages massifs Fe-Cr.

Le diagramme magnétique des alliages Fe-Cr (Fig. 1.5) est constitué d'une région ferromagnétique pour les concentrations de fer excédant 19 at.%, suivie d'une phase verre de spin (SG) entre 19 et 16 at.% Fe et d'une phase antiferromagnétique jusqu'à 2 at.% Fe (Burke *et al.* 1983). Dans la région ferromagnétique, le moment magnétique local mesuré par atome et le champ magnétique hyperfin aux sites de fer diminuent linéairement quand la concentration de chrome augmente (Fig. 1.6) (Johnson *et al.* 1963).

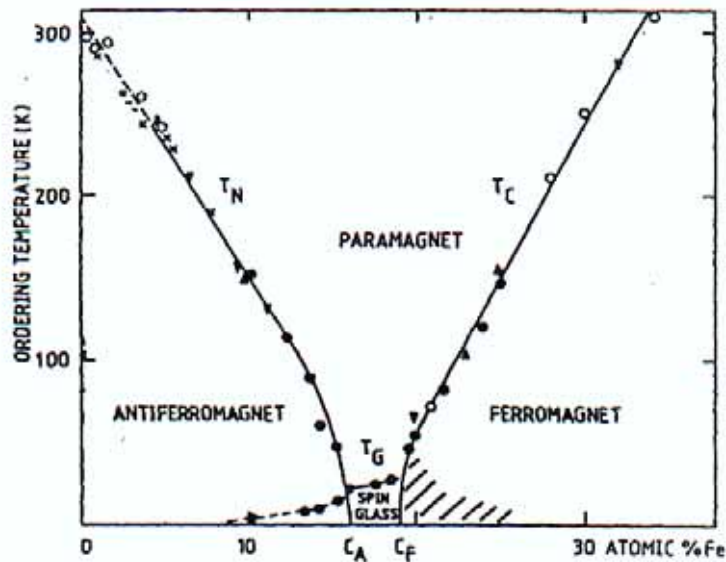


Fig. 1.5 : Diagramme magnétique des alliages Fe-Cr (Burke *et al.* 1983).

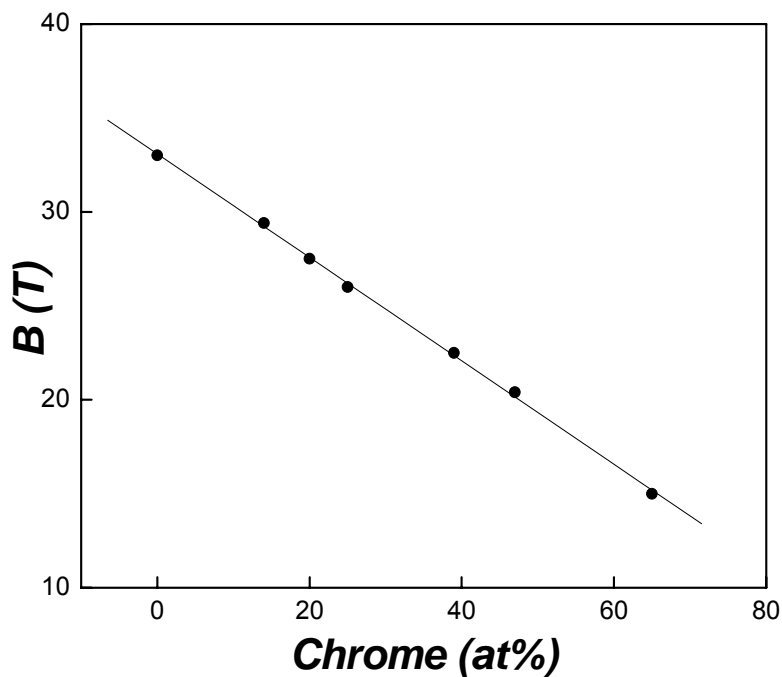
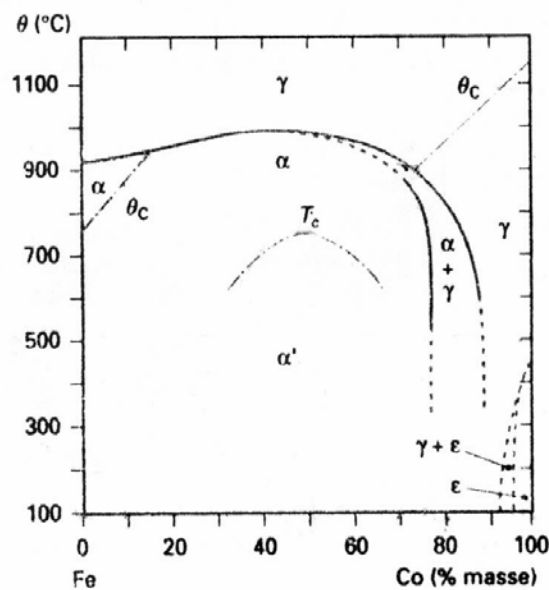


Fig. 1.6 : Variation du champ hyperfin au noyau  $^{57}\text{Fe}$  dans les alliages massifs Fe-Cr (Johnson *et al.* 1963).

### 1.1.3 Diagramme d'équilibre du système Fe-Co

Le fer et le cobalt sont solubles en toutes proportions et forment, par conséquent, une solution solide continue de structure CC pour des concentrations allant de 0 à 80 at.% Co et CFC pour 90 at.% Co (Fig. 1.7). A une température inférieure à 730 °C, la transition ordre  $\rightarrow$  désordre conduit à la transformation de la structure ordonnée de type B<sub>2</sub> en la structure désordonnée de type A<sub>2</sub>. Le paramètre cristallin  $a_0$  est de 2,851Å pour l'alliage ordonné et 2,549 Å pour l'alliage désordonné.

Le cobalt est fortement magnétique et possède une sous bande 3d $\uparrow$  polarisée remplie et une sous bande 3d $\downarrow$  partiellement remplie. Le fer est faiblement ferromagnétique, ses deux sous bandes 3d $\downarrow$  et 3d $\uparrow$  sont partiellement remplies. Le Tableau 1.2 illustre cette distinction en montrant l'occupation des bandes 3d pour le fer, le cobalt et le chrome et leurs moments magnétiques ( $\mu$ ). Dans les alliages massifs Fe-Co, toutes les solutions solides sont ferromagnétiques. Le champ hyperfin moyen augmente avec la teneur en cobalt (Johnson *et al.* 1963), atteint son maximum aux environs de 30 at.% cobalt puis diminue quand la teneur et le nombre d'atomes de cobalt proches voisins augmentent (Fig. 1.8).



$\alpha$  : Structure cubique centrée désordonnée.  
 $\alpha'$  : Structure cubique centrée ordonnée  
 $\epsilon$  : Structure hexagonale compacte  
 $\gamma$  : Structure cubique à faces centrées  
 $T_c$  : Température critique de la transformation ordre-désordre  
 $\theta_c$  : Température de Curie

Fig. 1.7 : Diagramme d'équilibre Fe-Co.

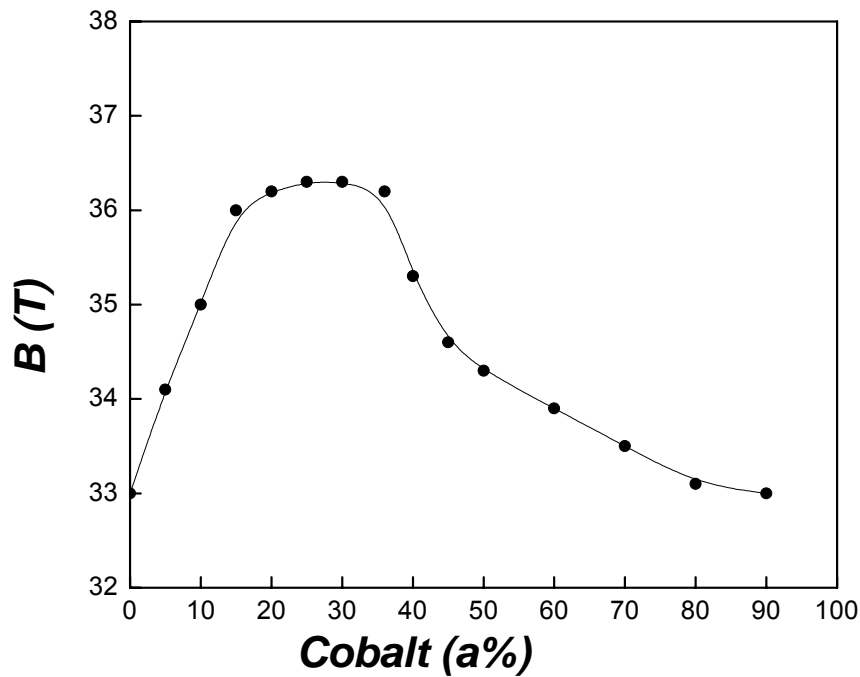


Fig. 1.8 : Variation du champ hyperfin au noyau  $^{57}\text{Fe}$  dans les alliages Fe-Co (Johnson et al. 1963).

	$n_{3d} + n_{4s}$	$n_{3d}(\downarrow)$	$n_{3d}(\uparrow)$	$n_{4s}(\downarrow)$	$n_{4s}(\uparrow)$	$\mu / \mu_B$
Chrome	6	2.7	2.7	0.3	0.3	0
Fer	8	4.8	2.6	0.3	0.3	2.2
Cobalt	9	5.0	3.3	0.35	0.35	1.7

Tableau 1.2 : Remplissage des bandes à spin  $\uparrow$  et spin  $\downarrow$  du chrome, du fer et du cobalt (Skomski et al. 1995).

Contrairement aux systèmes Fe-Cr et Fe-Co, le cobalt et le chrome ne sont pas miscibles en toutes proportions et forment ensemble l'intermétallique  $\sigma$ -CoCr de structure tétragonale. A température ambiante, la limite de solubilité du cobalt dans le chrome est de 4 at.% et celle du chrome dans le cobalt est de 5.9 at.%. Cette limite de solubilité est étendue, par broyage haute énergie, à 40 at.% pour le cobalt dans le chrome et à 30 at.% pour le chrome dans le cobalt (Eckert et al. 1990).

#### 1.1.4 Diagramme d'équilibre Fe-Cr-Co

Le diagramme d'équilibre du système Fe-Cr-Co ressemble à celui du système binaire Fe-Cr. En revanche, sa lacune de miscibilité n'est pas simplement parabolique mais plutôt étendue vers le

côté fer et possède une arête à la température de Curie (Fig. 1.9). Ces anomalies sont dues aux effets magnétiques du cobalt (Nishizawa *et al.* 1979). En effet, l'addition du cobalt au système Fe-Cr favorise le processus de la décomposition spinodale en augmentant sa vitesse (Nishizawa *et al.* 1979). Il déplace la composition critique, à laquelle se produit la décomposition, vers les faibles concentrations en chrome tout en augmentant la position de la lacune de miscibilité (augmentation de la température de décomposition). L'asymétrie de la lacune de miscibilité a été exploitée commercialement dans la production d'aimants permanents. Ces alliages possèdent une bonne ductilité et d'excellentes propriétés magnétiques qui trouvent leur origine dans la décomposition de ces alliages en deux phases isomorphes : une phase Fe-Co riche en fer fortement magnétique et une autre phase Cr-Fe riche en chrome faiblement magnétique.

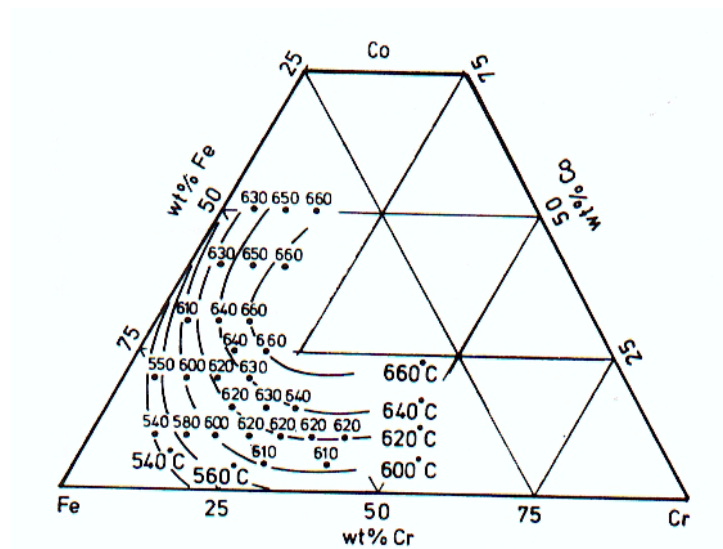


Fig. 1.9 : Lacune de miscibilité d'alliages Fe-Cr-Co à faible teneur en chrome (Kaneko *et al.* 1977).

## 1.2 Broyage haute énergie

Le broyage haute énergie a été développé, durant les deux dernières décennies, pour devenir une technique standard dans la métallurgie des poudres, utilisé essentiellement pour réduire la taille des particules et dans la préparation de nouveaux matériaux (Lu 1996). Cette technique, née aux Etats Unis dans les années 1970 (Benjamin 1970), a connu un essor considérable depuis la découverte de l'amorphisation à l'état solide et en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables. Le broyage haute énergie a été développé en premier par Benjamin *et al.* pour l'*International Nickel Company* à la fin des années 1960. Son but était de

produire des alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées dans les superalliages à base de nickel utilisés dans les turbines à gaz.

### 1.2.1 Différents types de broyage haute énergie

Le broyage haute énergie est un terme général pour définir un procédé d'élaboration d'alliages sous forme de poudres par chocs mécaniques. Il existe plusieurs types de broyages :

- 1) *Mechanical milling* (MM) ou *grinding* : c'est le broyage de poudres de composition stœchiométrique uniforme telles que les métaux purs (Del Bianco *et al.* 1997), les intermétalliques (Paby *et al.* 1996) ou poudres pré-alliées (Schwartz *et al.* 1986).
- 2) Broyage réactif : c'est un broyage de poudres de métaux en présence de solides, liquides et gaz réactifs permettant une réaction chimique. Ce type de broyage a été utilisé pour synthétiser des oxydes, des nitrures et des carbures (Rawers *et al.* 1993, Calka *et al.* 2000).
- 3) Mécanochimie : c'est le broyage de métaux induisant des réactions chimiques telle que la réduction d'oxydes et de chlorures pour produire des métaux, des alliages et des composants purs (Matteazzi *et al.* 1993).
- 4) Broyage cryogénique (*wet grinding*) : c'est un broyage haute énergie réalisé à très basse température ( $T = 77$  et  $4.2$  K). Généralement, il est utilisé pour le broyage de matériaux à faible température de fusion (Okada *et al.* 1992, Bellosi *et al.* 1997).
- 5) *Mechanically Activated Annealing* (MAA) : c'est une technique qui combine un broyage haute énergie de courte durée et un recuit à basse température (Gaffet *et al.* 1994).
- 6) *Double Mechanical Alloying* (DMA) : c'est une technique qui fait intervenir deux stades de broyage intercalés d'un recuit à très haute température (Le Brun *et al.* 1992).

### 1.2.2 Paramètres influant sur la formation des nanomatériaux

Le broyage haute énergie est un processus complexe et l'optimisation d'un nombre de variables est nécessaire pour produire la phase et la microstructure désirées. Les paramètres importants qui ont un effet sur le produit final sont :

#### 1.2.2.1 Nature des poudres

Le broyage haute énergie peut être réalisé sur trois différentes combinaisons de métaux et alliages à savoir: (i) les matériaux ductile- ductile, (ii) les matériaux ductile- fragile et (iii) les matériaux fragile- fragile (Suryanarayana 2001).

**a) Mélanges ductile- ductile**

C'est la combinaison idéale pour le broyage haute énergie. Au début du broyage, les composés ductiles sont aplatis par un processus de micro- forgeage. Les plaquettes de particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les distances de diffusion « espace inter-lamellaire » diminuent et la densité de défauts augmente. Pour des temps de broyages plus longs, un vrai alliage se forme à l'échelle atomique résultant en la formation de solutions solides, phase intermétallique ou amorphe.

**b) Mélanges ductile- fragile**

Au début du broyage, les particules ductiles sont aplaties par les collisions bille- poudre- bille alors que les particules fragiles sont fragmentées. Ces dernières vont se coincer dans les particules ductiles. Pour des temps de broyage longs, il y a formation d'une structure lamellaire constituée de particules ductiles dans lesquelles les fragments fragiles sont distribués de façon uniforme s'ils sont insolubles. Dans le cas contraire, un mélange est formé entre les deux composés et une homogénéité chimique est réalisée. Ainsi, la formation de l'alliage dans le cas de mélanges ductile- fragile demande non seulement une fragmentation des particules fragiles pour faciliter la diffusion à courte distance mais aussi une solubilité raisonnable du composé fragile dans la matrice ductile.

**c) Mélanges fragile- fragile**

Les particules fragiles sont fragmentées et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Quand la taille des particules atteint une valeur critique (très faible), les particules se comportent comme ductiles. Ainsi, les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules les moins fragiles.

**1.2.2.2 Types de broyeurs**

Pour produire des poudres alliées, différents types d'équipements de broyage haute énergie sont utilisés. Ils diffèrent par leur capacité, l'efficacité de broyage et l'arrangement additionnel pour le refroidissement et le chauffage. On peut citer (Lü 1998) :

- 1) les broyeurs à application industrielle type horizontal permettant de traiter une grande quantité de poudre allant jusqu'à une tonne avec un ajout de  $10^6$  billes de masse 10 T ;
- 2) le broyeur vertical de type attriteur. Un tel broyeur permet d'obtenir une quantité relativement faible de poudre (de 0.5 à 100 kg) ;

- 3) les broyeurs planétaires de types Fritsch Pulverisette P0, P5 et P7 dont la capacité est de 10 à 250 cm<sup>3</sup> ;
- 4) le broyeur vibratoire de capacité plus faible (10 cm<sup>3</sup>) qui est plus énergétique que le planétaire ; le plus utilisé est le spex 8000.

### 1.2.2.3 Intensité de broyage

Un broyage intensif provoque souvent la cristallisation de phases métastables amorphes ou quasi-cristallines à cause de l'augmentation de la température au dessus de la température de transformation de ces phases métastables. De même, il est possible de réaliser une transformation d'un état énergiquement stable vers un état métastable en faisant un broyage à des intensités relativement faibles, tel est le cas des transformations : cristallin → quasi-cristallin, cristallin → amorphe et quasi-cristallin → amorphe. Les différentes transitions d'une phase à une autre peuvent être réalisées en faisant des broyages complémentaires à grande ou faible intensité. Eckert *et al.* (1991) ont étudié la formation de l'alliage Al-Cu-Mn en utilisant le broyeur planétaire et en faisant varier l'intensité du broyage. Différentes transitions de phases entre phase amorphe, quasi-cristalline et cristalline ont eu lieu en fonction de l'intensité de broyage (Fig. 1.10).

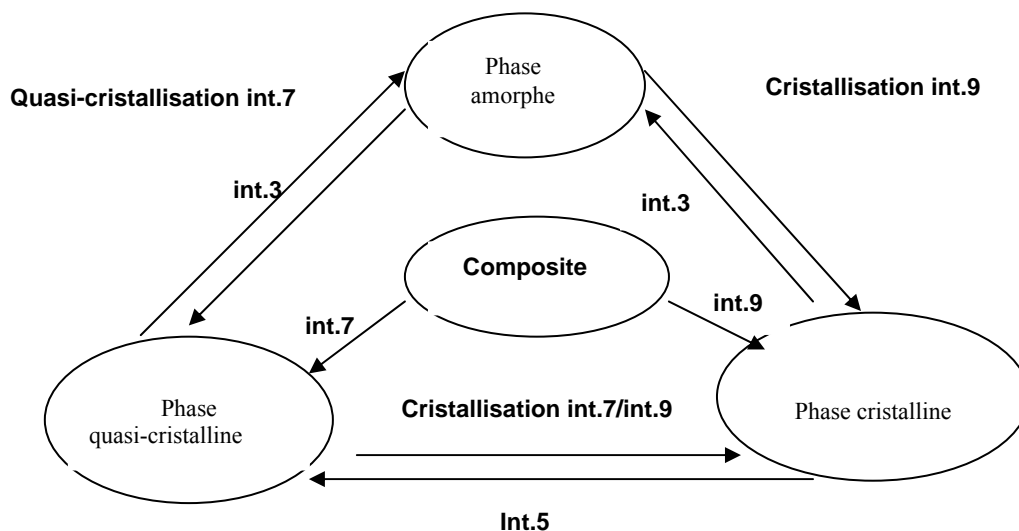


Fig. 1.10 : Illustration schématique des transitions possibles entre un composite et les phases amorphe, quasi-cristalline et cristalline en fonction de l'intensité de broyage (Eckert *et al.* 1991).

### 1.2.2.4 Température de broyage

La température de broyage est un paramètre très important car les constituants de la poudre broyée en dépendent. L'augmentation de la température peut être avantageuse dans certains cas car

elle favorise le phénomène de diffusion et, par conséquent, provoque l'homogénéisation et la formation d'alliages. Mais dans d'autres cas, l'augmentation excessive de la température accélère le processus de transformation et la décomposition de solutions solides sursaturées ou de phases métastables formées durant le broyage ou encore la cristallisation de la phase amorphe.

#### **a) Augmentation de la température durant le broyage**

En broyage haute énergie, on parle de deux types de températures : la température locale des particules de poudre qui subissent des cisaillements intenses et la température macroscopique ou température moyenne des outils de broyage (jarre + billes).

La température macroscopique peut être mesurée en utilisant un thermocouple. La température locale, par contre, peut être estimée en utilisant des modèles appropriés (Schwartz *et al.* 1986, Maurice *et al.* 1990, Bhattacharya *et al.* 1992) ou en suivant l'évolution microstructurale en fonction du temps de broyage. En effet, la détermination de la concentration relative de la martensite et de la cémentite aux différents stades de broyage du mélange Fe-12C a montré que la température maximale atteinte au cours du broyage était de 573 K (Davis *et al.* 1988).

En utilisant un modèle de la dynamique des billes dans un broyeur de type spex, Davis *et al.* (1988) ont reporté que, après 30 min de broyage, chaque particule subit au moins une collision qui pourrait augmenter la température globale de 110 à 350 K au dessus de la température ambiante et ceci en fonction des propriétés thermiques du matériau. De telles estimations dépendent fortement de la vitesse des billes. Maurice *et al.* (1990) pensent que l'augmentation de la température locale due aux déformations plastiques est considérablement inférieure à la température de fusion mais pourrait activer des processus de transformation de phases. Eckert *et al.* (1991) croient que la température de broyage des particules de poudre (pic de température + température moyenne des jarres) peut atteindre des valeurs qui causent la cristallisation. Enfin, il a été suggéré que plus de 90% des mécanismes mécaniques durant le broyage sont à l'origine du dégagement de chaleur et que la fusion peut être causée par un effet de cisaillement plastique local (Morris 1983).

#### **b) Broyage à température contrôlée**

Dans ce type de broyage, les jarres sont maintenues à des températures inférieures à la température ambiante par un refroidissement à l'aide d'un flux d'eau ( $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), d'air ( $T < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ou d'azote et d'hélium liquides. Pour les broyages à haute température, les jarres sont chauffées par un système à effet de Joule. Dans une étude où la température de la jarre était ajustée à partir de la température ambiante jusqu'à  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , il a été reporté qu'il n'était possible de produire une

amorphisation complète de l'intermétallique  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$  qu'en dessous de  $300^\circ\text{C}$ . Au delà de cette température, un mélange de cristallin et d'amorphe était obtenu (Gaffet *et al.* 1992).

Le broyage à très basse température ou broyage cryogénique est généralement utilisé pour obtenir une structure plus fine. Il a été observé, dans le cas du composé intermétallique  $\text{CoZr}$  broyé à différentes températures (Koch *et al.* 1993), que la réduction de la taille des cristallites est plus rapide à la température de l'azote liquide (Fig. 1.11).

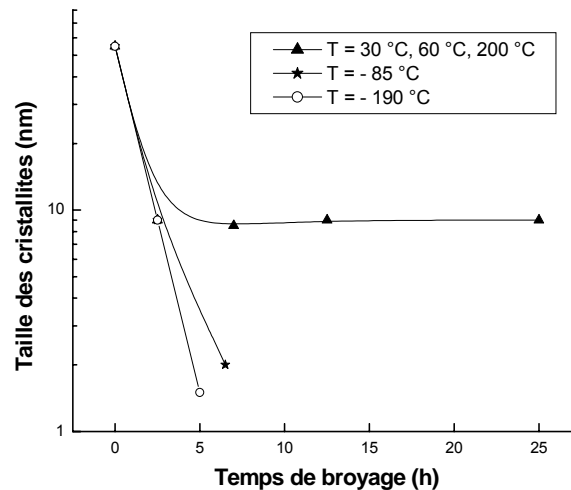


Fig. 1.11 : Taille des cristallites en fonction du temps de broyage de l'alliage  $\text{CoZr}$  broyé à différentes températures (Koch *et al.* 1993).

### 1.2.2.5 Temps de broyage

C'est le plus important des paramètres de broyage. Il doit être choisi de sorte qu'un état stationnaire entre les processus de fracture et de ressoudage soit atteint. Le temps de broyage dépend du type de broyeur, de l'intensité de broyage, du rapport masse des billes/masse des poudres et de la température de broyage.

### 1.2.2.6 Rapport masse des billes/masse des poudres

Ce rapport a un effet significatif sur le temps nécessaire pour obtenir une phase particulière. Un grand rapport implique un grand nombre de collisions par unité de temps et donc un grand transfert d'énergie à la poudre et par conséquent une cinétique de formation des alliages rapide.

### 1.2.2.7 Atmosphère de broyage

L'effet majeur de l'atmosphère de broyage est la contamination de la poudre. De ce fait, les jarres sont généralement scellées sous gaz inerte tels que l'argon et l'hélium. Différentes

atmosphères ont été utilisées durant le broyage à des fins spécifiques (broyage réactif). L'azote et l'ammoniac sont utilisés pour produire des nitrures et l'hydrogène pour produire des hydrides. Le type d'atmosphère affecte la nature du produit final. Ainsi, le broyage d'un mélange Cr-Fe à l'air conduit à la formation d'une phase amorphe alors que sous une atmosphère d'argon aucune phase amorphe n'est obtenue (Ogino *et al.* 1990).

### **1.2.2.8 Contamination de la poudre**

La contamination dépend du temps, de l'intensité, de l'atmosphère de broyage et de la différence dans la dureté de la poudre et des outils de broyage. Les processus de broyage génèrent un grand nombre de nouvelles surfaces rugueuses et fortement réactives. Les surfaces réagissent très rapidement avec l'atmosphère qui les entoure. A cause de la succession de fractures et d'agglomération, les produits de la réaction avec les surfaces actives sont incorporés dans le volume du matériau. De plus, les chocs entre les billes et les jarres provoquent la fatigue et l'usure des accessoires de broyage et conduit à l'incorporation de ces impuretés dans les particules de poudre. La contamination augmente avec le temps de broyage. Pour minimiser cette contamination, les jarres et les billes doivent être de même matériau que celui de la poudre broyée.

## **1.2.3 Mécanismes de formation des nanomatériaux**

### **1.2.3.1 Evolution macrostructurale de la poudre**

Elle est caractérisée par un mélange à l'échelle du grain nanométrique avec des propriétés qui présentent à la fois des fluctuations inter- et intra-particulaires. Durant le broyage haute énergie, les particules de poudres piégées entre les billes ou entre les billes et la jarre sont aplaties, soudées, fracturées puis ressoudées (Fig. 1.12). La force d'impact déforme plastiquement les particules de poudres entraînant leur durcissement puis leur fracture. La nouvelle surface créée favorise le soudage des particules et donc l'augmentation de leur taille. Comme les particules sont encore tendres (poudres ductiles - ductiles et ductiles - fragiles), durant les premiers stades de broyage, leur tendance à se souder et former de grosses particules est forte. Par application de déformations continues, les particules subissent un durcissement et des fractures par un mécanisme de fatigue et/ou par fragmentation des plaques fragiles. Ce mécanisme continue à réduire la taille des particules en l'absence de forces d'agglomération. A ce stade, le processus de fracture est prédominant par rapport au processus de soudage. Après un certain temps, un équilibre est atteint entre les deux processus de ressoudage et de fracture. Les particules atteignent ainsi un durcissement de saturation à cause de l'accumulation de l'énergie de déformation. Chaque particule

contient alors les constituants de départ dont la proportion est proche de celle du mélange initial et la distribution de la taille des particules est faible.

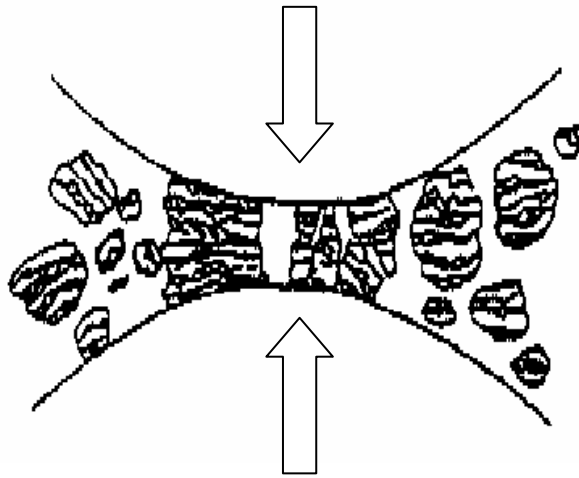


Fig. 1.12 : Processus de fracture et de soudure.

### 1.2.3.2 Evolution microstructurale de la poudre

Elle est caractérisée par un mélange à l'échelle atomique avec des fluctuations intra-particulaires. La composition chimique moyenne devient homogène à l'échelle de la particule. Le fort durcissement à froid imposé à la poudre durant le broyage diminue sa stabilité thermodynamique en augmentant la densité de défauts telles que les dislocations et les interfaces. Pour un broyage continu, les particules de poudres sont constituées de cristallites séparées par des joints de grains à haute énergie dans lesquels l'arrangement atomique perd l'ordre à courte et à longue distance. L'enthalpie emmagasinée est très grande et atteint des valeurs de l'ordre de 0.4 fois l'enthalpie de fusion (Johnson 1986). Les processus élémentaires qui mènent à l'affinement des cristallites ont été décrits selon Fecht (1994) par trois stades :

**stade 1** : introduction de déformations qui sont localisées dans les bandes de cisaillement constituées d'un train de dislocations. Ceci s'accompagne d'un haut degré de contraintes à l'échelle atomique qui peut atteindre une valeur de 1 % pour les métaux et 3 % pour les intermétalliques ;

**stade 2** : annihilation et recombinaison des dislocations et par conséquent la formation d'angles de joints de grains séparant les grains individuels. Les sous-grains ainsi formés ont une taille nanométrique ;

**stade 3** : orientation aléatoire des grains par rapport aux grains voisins.

La réduction de la taille des cristallites jusqu'à quelques nanomètres est limitée par les contraintes appliquées durant le broyage haute énergie en accord avec la relation de Hall-Petch (Hellstern *et al.* 1989) qui montre que les contraintes,  $\sigma$ , nécessaires pour déformer un matériau polycristallin par déplacement des dislocations, sont liées à la taille moyenne de grains,  $d$ , par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1.1)$$

où  $\sigma_0$  et  $k$  sont des constantes. Le temps nécessaire pour développer une structure donnée dans un système doit être fonction des caractéristiques des poudres de départ ainsi que du type de broyeur. Cependant, la vitesse d'affinement de la structure macroscopique (taille des particules) et microscopique (taille des cristallites, espacement des lamelles, etc.) est approximativement une fonction logarithmique du temps de broyage.

## 1.2.4 Applications du broyage haute énergie

L'introduction d'un grand nombre de défauts cristallins, durant le broyage d'un mélange de poudres, fournit les conditions nécessaires pour qu'une réaction à l'état solide se produise. Le broyage haute énergie d'un mélange de métaux peut générer des changements stœchiométrique, structural et morphologique. Dans le cas d'intermétalliques, les processus physiques associés à l'énergie stockée dans les joints de grains sont les contributions principales aux changements structuraux. Des phases amorphes, nanocristallines ou de nouvelles phases peuvent être obtenues.

### 1.2.4.1 Synthèse d'intermétalliques

Plusieurs types d'intermétalliques, tels que les quasi-cristallins et cristallins, ont été synthétisés par broyage haute énergie. Dans les intermétalliques cristallins, des phases ordonnées et désordonnées ont été observées dans les alliages binaires Fe-Al (Wang *et al.* 1990, Morris *et al.* 1991), Co-Al (Di *et al.* 1992) et ternaires Fe-Al-Ni (Liu *et al.* 1995). Une phase peut être ordonnée ou désordonnée selon l'équilibre entre le désordre atomique introduit par le broyage haute énergie et la mise en ordre activé thermiquement. Si le diagramme d'équilibre montre que l'intermétallique se transforme en une solution solide désordonnée à une température inférieure à sa température de fusion (intermétallique ordonné réversible), le broyage haute énergie produit un intermétallique désordonné. Pour un temps de broyage plus long, une phase amorphe est formée. Cependant, si l'intermétallique est dans un état d'ordre permanent, le broyage haute énergie produit directement une phase amorphe. Ainsi, l'introduction de l'énergie mécanique dans le système est équivalente à un traitement thermique à haute énergie (Fig. 1.13).

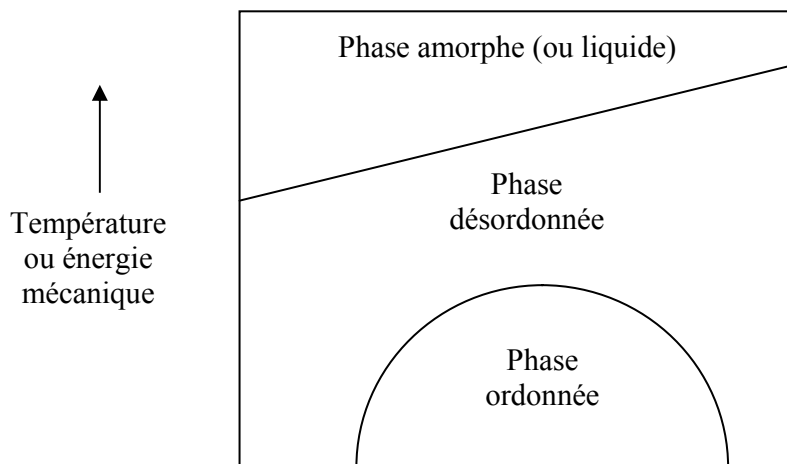


Fig. 1.13 : Equivalence entre l'énergie mécanique et la température (Suryanarayana 2001).

La formation de solutions solides par broyage haute énergie a été observée dans divers systèmes ayant une énergie de mélange positive tels que : Cu-Fe (Yang *et al.* 1997, Schilling *et al.* 1999, Jiang *et al.* 1999), Cu-Co (Gente *et al.* 1993), Cu-Fe-Co (Crisan *et al.* 1999, Pietro *et al.* 1999) et Fe-Cu-Ag (Ino *et al.* 2001). Il est aussi possible d'étendre considérablement par broyage la solubilité d'un élément A dans un élément B. Tel est le cas de la solubilité de l'aluminium dans le zirconium, qui est étendue à 12.5 at.% par broyage de mélange de poudres élémentaires alors qu'elle était de l'ordre de 1 at.% à température ambiante (Fu *et al.* 1993).

#### 1.2.4.2 Synthèse d'alliages amorphes

Jusqu'à 1981, la synthèse d'alliages amorphes était confinée à la trempe rapide à partir de phases liquides ou gazeuses. Depuis les années 1980, suite aux travaux de Yerkamov *et al.* (Yermakov *et al.* 1981) et de Koch *et al.* (Koch *et al.* 1983), le broyage haute énergie présente une grande potentialité dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide. Cette technique permet de produire des alliages amorphes par broyage de poudres élémentaires, de mélanges d'intermétalliques ou de composés stœchiométriques et pour des compositions qui ne sont pas accessibles par la trempe rapide. Les conditions nécessaires à l'amorphisation à l'état solide sont : une enthalpie de mélange fortement négative et une température inférieure à celle de la recristallisation.

L'alliage Ni<sub>60</sub>Nb<sub>60</sub> est le premier amorphe obtenu par broyage haute énergie à partir de poudres élémentaires de nickel et de niobium (Koch *et al.* 1983). La plupart des premières études

sur l'amorphisation par broyage ont été consacrées aux alliages dont le constituant principal fait partie du groupe IV des métaux de transition. Néanmoins, la formation de solutions solides et de phases amorphes a été observée dans divers systèmes tels que : Ni-Ti (Schwartz *et al.* 1986), Ni-Zr (Eckert *et al.* 1988) et Ni-Al (Jang *et al.* 1990). Ces systèmes possèdent des énergies de mélange positives pour la formation de phases amorphes ou solutions solides. Ainsi, le broyage haute énergie s'est révélé être un processus hors équilibre pendant lequel une énergie peut être effectivement emmagasinée pour surmonter la barrière d'énergie pour les systèmes ayant une énergie de mélange positive.

### 1.2.5 Synthèse de matériaux nanostructurés

Le broyage haute énergie des éléments purs Fe (Börner *et al.* 1997, Del Bianco *et al.* 1997, Tian *et al.* 1999, Ram *et al.* 2000, Zhao *et al.* 2001), Cr (Révész *et al.* 1998) et Co (Fecht *et al.* 1990, Cardellini *et al.* 1993, Huang *et al.* 1995a, 1995b, Fenineche *et al.* 2000) a fait l'objet de quelques travaux et l'observation de grains possédant une structure nanométrique a été révélée. Des modèles phénoménologiques ont été proposés pour décrire l'évolution microstructurale et magnétiques de ces poudres au cours du broyage. Une relation entre la configuration structurale et le comportement magnétique du fer pur nanocristallin a été établie par spectrométrie Mössbauer et magnétométrie (Börner *et al.* 1997). La spectrométrie Mössbauer a montré l'existence de deux composantes, dues à la présence d'interfaces, et d'une phase cristalline avec des fractions volumiques comparables et des arrangements atomiques différents. Il a été montré une réduction du nombre de coordination atomique aux interfaces, ce qui supporte l'idée d'une structure très désordonnée.

La synthèse des matériaux nanocristallins par broyage haute énergie a été largement étudiée dans les systèmes binaires Fe-Cr (Ogino *et al.* 1990, Kuwano *et al.* 1992, Koyano *et al.* 1993, Le Caër *et al.* 1996, Otmani 1997, Lemoine *et al.* 1999a, 1999b, Bellouard *et al.* 2000, Tria 2002) et Fe-Co (Tcherdyntsev *et al.* 1998, Sorescu *et al.* 2002, Djebbari 2002, Moumeni *et al.* 2004a, 2004b). L'étude de ces systèmes a soulevé un intérêt scientifique considérable en raison de leur énergie de mélange qui est faible et négative. Le système Cr-Co a, lui aussi, fait l'objet d'une étude par broyage haute énergie (Eckert *et al.* 1990).

Dans le cas d'alliages binaires  $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ , le broyage haute énergie produit une solution solide de structure CC pour  $x$  allant de 0 à 30 at.% Co et CFC pour  $x \geq 80$  at.% Co. L'état structural de ces nanomatériaux est identique à l'état désordonné d'alliages binaires Fe-Co obtenus par les

méthodes conventionnelle et leur comportement magnétique est similaire à celui d'alliages massifs Fe-Co.

Le broyage haute énergie des poudres Fe-Cr produit une solution solide de structure CC sur un large domaine de concentration. Par ailleurs, un effet de décomposition de phase a été constaté par Lemoine (2000) et Tria (2002). Enfin, une structure amorphe Fe-Cr a été obtenue par Xia *et al.* (1993) et Koyano *et al.* (1993) lors d'un broyage sous une atmosphère d'azote.

La synthèse d'alliages  $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$  par broyage haute énergie produit une solution solide du cobalt dans la phase CC du chrome ( $\text{Cr } \alpha$ ) pour  $x$  allant de 0 à 30 at.% Co et une solution solide du chrome dans la phase HCP du cobalt pour  $x > 60$  at.% Co. Pour  $40 \leq x \leq 60$  at.%, les deux solutions solides coexistent. Le traitement thermique des alliages  $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$  à moins de 30 at.% Co et à plus de 60 at.% Co ne provoque aucune transformation structurale. Toutefois, pour le domaine de concentration en cobalt (40 - 60) at.% Co, la phase tétragonale  $\sigma$ -CrCo est obtenue.

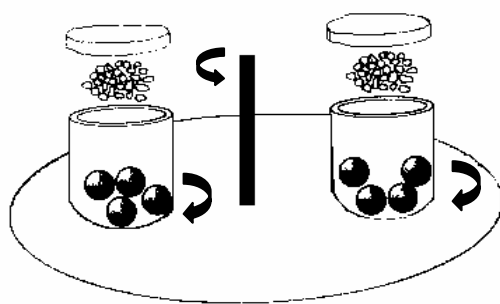
## Chapitre 2

# Techniques expérimentales

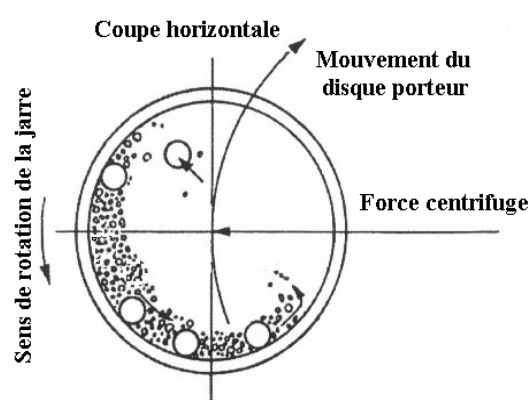
Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions d'élaboration de nos échantillons ainsi que le principe et les caractéristiques des diverses techniques de caractérisation.

### 2.1 Elaboration des poudres

Le broyage a été réalisé à partir de poudres élémentaires de fer, de chrome et de cobalt, de 99.99 % de pureté, en utilisant un broyeur planétaire type Pulverisette Fritsch P7. Ce dernier est constitué d'un plateau et de deux jarres qui tournent autour de leur propre axe et reposent sur un disque tournant dans le sens opposé (Fig. 2.1. a). La force centrifuge créée par la rotation des jarres et du disque agit sur la poudre et les billes qui se trouvent dans les jarres (Fig. 2.1. b).



(a)



(b)

Fig. 2.1 : Principe de mise en rotation des jarres (a) mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).

La granulométrie des poudres de départ est de 2  $\mu\text{m}$  pour le fer et de quelques mèches pour le chrome et le cobalt. Ces poudres sont placées dans deux jarres en acier au chrome de 40 ml de capacité avec 5 billes en acier au chrome de 12 mm de diamètre et d'un poids total de 35 g.

Les broyages ont été réalisés avec différentes intensités de broyage :  $I = 4$ ,  $I = 6$  et  $I = 8$  qui correspondent à des vitesses de rotation des jarres de l'ordre de 500, 800 et 1000 tours/min, respectivement. La vitesse du plateau est presque égale au double de la vitesse des jarres.

Pour éviter l'oxydation, les jarres ont été scellées dans une boîte à gants sous une atmosphère d'argon. Afin de limiter l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 60 min pendant 30 min. Pour toutes les expériences, nous avons utilisé un rapport entre la masse de la poudre et la masse des billes de 1:35.

## 2.2 Techniques de caractérisation

### 2.2.1 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des poudres broyées a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) fonctionnant sous une tension maximale de 25 kV et utilisant les électrons secondaires.

### 2.2.2 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive ; elle est largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par broyage haute énergie. L'application classique de la diffraction de rayons X ne requiert que la mesure des distances inter-réticulaires et des intensités relatives. Son principe consiste à faire coïncider le diagramme expérimental d'un échantillon connu avec ceux d'échantillons monophasés de référence en utilisant les fiches ASTM (*American Society for Testing and Materials*). L'emploi de la diffraction de rayons X était limité à la distinction entre les composés iso-structuraux ou à l'identification de solutions solides d'éléments voisins dans le tableau de Mendeleïev. Cette technique de caractérisation de base dans beaucoup de domaines (physique, métallurgie, chimie...) a connu un développement considérable grâce aux moyens de calcul basés sur la méthode de Rietveld (Rietveld 1967, 1969) qui consiste à affiner les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon.

### 2.2.2.1 Méthode de Rietveld

Cette méthode est une procédure d'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X (ou de neutrons) des poudres en utilisant le modèle structural (Rietveld 1967). L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- les caractéristiques instrumentales telle que la résolution du diffractomètre ;
- les paramètres structuraux de l'échantillon : paramètres de maille, position atomique et paramètres d'agitation thermique ;
- les paramètres microstructuraux de l'échantillon : taille des cristallites et les micro-déformations.

Le programme d'affinement minimise le facteur,  $R_{wp}$ , défini par l'expression :

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

où  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  étant l'intensité mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme et  $y_{ci}$  l'intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme.

La qualité du fit est contrôlée par le paramètre  $\chi^2$  appelé « *goodness of fit* » qui est égal à :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.2)$$

où  $R_{exp} = \left[ \frac{N - p}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2} \right]^{1/2}$  ;  $N$  et  $P$  sont, respectivement, le nombre de points de mesure et le

nombre de paramètres affinés. Un examen de la "courbe différence", c'est-à-dire du tracé  $(y_i - y_{ic})$  en fonction de  $2\theta$ , constitue souvent l'un des moyens les plus efficaces pour détecter les erreurs systématiques.

### 2.2.2.2 Modèle structural

Un diffractogramme de poudre d'un matériau cristallin est un ensemble de pics ayant chacun une hauteur, une largeur et une intensité intégrée proportionnelle à l'intensité de Bragg  $I_{hkl}$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller.

Le modèle structural consiste à calculer l'intensité,  $y_{ci}$ , à un point arbitraire  $i$  en sommant les intensités des contributions des réflexions de Bragg voisines déterminées à partir du facteur de structure,  $F_{hkl}$ , plus celle du bruit de fond :

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (2.3)$$

où :

$s$  est le facteur d'échelle ;

$L_{hkl}$  le facteur contenant les facteurs de Lorentz et de polarisation adaptés à la configuration du diffractomètre ;

$\Phi$  la fonction du profil de réflexion ;

$P_{hkl}$  la fonction d'orientation préférentielle ;

$A$  le facteur d'absorption ;

$y_{bi}$  l'intensité du bruit de fond au pas  $i$ .

### a) La fonction de profil

Les paramètres de forme de raie décrivent la fonction du profil de diffraction, c'est-à-dire la distribution d'intensité autour de la position de Bragg  $2\theta_k$ . Le profil de diffraction  $h(2\theta)$  est la convolution des deux composantes suivantes :

- la fonction de résolution instrumentale  $g(2\theta)$  qui est une caractéristique essentielle du diffractomètre ;
- le profil de diffraction  $f(2\theta)$  de l'échantillon qui est lié à son état microstructural.

Le profil expérimental est donc défini par :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta) g(2\theta - 2\theta') d(2\theta) \quad (2.4)$$

Etant donné que la forme des pics de diffraction dépend de la nature de l'échantillon, le profil des pics de diffraction de rayons X ne peut pas être correctement modélisé par une fonction gaussienne. De ce fait, plusieurs fonctions de profil ont été proposées (Young *et al.* 1982) afin de modéliser les profils instrumentaux et expérimentaux ; on cite, entre autres, la fonction Pseudo-Voigt.

### b) Mesure du profil instrumental $g(2\theta)$

La mesure du profil instrumental,  $g(2\theta)$ , ou fonction de résolution instrumentale nécessite l'emploi d'un échantillon de référence bien cristallisé et ne présentant aucun défaut susceptible de créer un élargissement du profil de diffraction, par exemple une pastille de silicium. Les paramètres

d'ajustement issus de l'analyse du diffractogramme de l'étalon sont utilisés comme paramètres fixes pour l'ajustement des diagrammes des poudres broyées. Cette étape conduit à la détermination de la largeur  $\Gamma$  et la forme  $\eta$  de tous les pics présents sur le diagramme.

### c) Analyse microstructurale

Elle nécessite la connaissance du profil  $f(2\theta)$  de l'échantillon. Cette fonction est obtenue par déconvolution par la méthode de Stokes qui consiste à développer  $g(2\theta)$  et  $h(2\theta)$  en séries de Fourier et d'utiliser ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées :

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (2.5)$$

où  $F$ ,  $G$  et  $H$  sont les transformées de Fourier des fonctions  $f$ ,  $g$  et  $h$  ;  $n$  est l'ordre de la diffraction.

Ensuite,  $f(2\theta)$ , qui est obtenue à partir de la transformée de Fourier de  $F(n)$ , est développée en séries de Fourier par la méthode de Warren-Averbach (Warren 1969, Delhez *et al.* 1982).

Dans les procédures d'affinements de profil, l'ajustement est réalisé à l'aide d'une fonction analytique Pseudo-Voigt qui se définit comme la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne de largeurs respectives  $\Gamma_G$  et  $\Gamma_L$  :

$$\Phi = \eta L(2\theta, \Gamma_L) + (1 - \eta) G(2\theta, \Gamma_G) \quad (2.6)$$

où  $L$  et  $G$  sont les composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement et  $\Gamma_L$ ,  $\Gamma_G$  leurs largeurs à mi-hauteur.

La largeur intégrale  $\beta$  est alors définie par :

$$\beta = \eta\beta_L + (1 - \eta)\beta_G \quad (2.7)$$

Le paramètre de mélange  $\eta = \frac{\Gamma}{\beta}$ , qui définit la forme du pic entre les limites gaussienne ( $\eta = 0$ ) et lorentzienne ( $\eta = 1$ ), peut varier avec l'angle de diffraction  $2\theta$ . Les composantes gaussienne et lorentzienne peuvent être directement reliées aux paramètres microstructuraux de l'échantillon. La taille des cristallites  $\langle L \rangle$  et le taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  sont donnés par :

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \frac{\lambda}{\beta_L \cos \theta} \\ \text{et} & \\ \langle \sigma \rangle^{1/2} &= \frac{\beta_G \cot g\theta}{2\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé ; les paramètres ajustés lors de l'affinement sont alors  $\langle L \rangle$  et  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ .

Dans le calcul de la taille des cristallites, la distribution des microdéformations est supposée isotrope. Dans le cas où la contribution de l'échantillon devient anisotrope, l'élargissement des pics n'est plus une simple fonction de l'angle de diffraction mais dépend également de la direction ( $hkl$ ).

### 2.2.2.3 Réalisation des diffractogrammes de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens avec une géométrie de Bragg-Brentano, dite méthode  $(\theta - 2\theta)$ , avec un pas de  $0,02^\circ$ . Le rayonnement utilisé est celui du cuivre,  $\text{Cu K}\alpha$ , de longueur d'onde  $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été dépouillés par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel RIETQUAN (*Rietveld Quantitative Analysis*) version 2.3 (Lutterotti *et al.* 1990) qui permet une caractérisation moyenne du matériau. Tous les paramètres sont affinés en adoptant une méthode itérative des moindres carrés à travers une minimisation des paramètres résiduels. Dans le cas d'une anisotropie de forme et de microdéformations, nous avons utilisé le logiciel MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) version 1.84 (Lutterotti 2000). La taille des cristallites et le taux des microdéformations sont évalués en utilisant le modèle de Popa (1998).

## 2.2.3 Spectrométrie Mössbauer

L'effet Mössbauer définit une spectrométrie d'absorption résonnante de rayons  $\gamma$  sans recul des noyaux. Il permet l'étude des transitions nucléaires entre les différents niveaux d'énergie. Cette technique de caractérisation est la plus appropriée pour étudier des problèmes spécifiques à l'échelle nanométrique. Grâce à son caractère de sonde locale, la spectrométrie permet de mettre en évidence des phénomènes qui se produisent pendant le broyage haute énergie en détectant toutes sortes de transformations structurales et/ou de réactions chimiques qui se produisent pendant des broyages très longs. En plus de l'identification des phases et des sites cristallographiques, la caractérisation des matériaux par spectrométrie Mössbauer peut fournir des informations aussi bien sur l'effet de surface que sur les propriétés dynamiques des particules fines.

### 2.2.3.1 Principe

Le phénomène d'absorption résonnante consiste en l'absorption, par un noyau absorbeur, d'un photon  $\gamma$  émis lors de la transition nucléaire d'un noyau identique, de l'état excité d'énergie  $E_e$  vers l'état fondamental d'énergie  $E_f$ . Le noyau absorbeur est alors excité au niveau d'énergie  $E_e$ . Ce processus d'absorption résonnante, ou effet Mössbauer, n'est possible que si une fraction d'atomes

résonnants,  $f$ , liée au réseau du cristal, effectue des transitions nucléaires par absorption ou émission de photons  $\gamma$  sans recul. La fraction résonnante,  $f$ , est appelée facteur de Lamb-Mössbauer. La distribution en énergie de la radiation émise ou absorbée est une lorentzienne centrée sur  $E_\gamma$  ( $E_\gamma = E_e - E_f$ ) dont la largeur énergétique est égale à la largeur intrinsèque,  $\Gamma$ , du niveau nucléaire excité. Cette largeur, qu'on appelle aussi largeur naturelle, est liée à la durée de vie moyenne  $\tau$  de l'état excité par la relation :  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$  où  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  étant la constante de Planck.  $\tau$  est de l'ordre de quelques nanosecondes, ce qui conduit à une grande sélectivité en énergie permettant la différenciation des énergies de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  eV. Dans le cas d'un solide isotrope, la fraction résonnante,  $f$ , s'écrit :

$$f = \exp\left[-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right] \quad (2.9)$$

où  $\langle x^2 \rangle$  est le déplacement quadratique moyen de l'atome résonnant et  $c$  la vitesse de la lumière. Le noyau  $^{57}\text{Fe}$  a un facteur  $f = 0,7$  à 300 K et  $f = 0,9$  à 4,2 K. Cet isotope, toujours présent dans le fer (de l'ordre de 2,2 %), se caractérise par des niveaux énergétiques nucléaires, dont un état fondamental de spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$  constitué de deux sous-niveaux caractérisés par le nombre quantique magnétique nucléaire  $m_I = \pm \frac{1}{2}$  et un premier état excité de spin  $I = \pm \frac{3}{2}$  dégénéré quatre fois ( $m_I = \pm \frac{1}{2}, m_I = \pm \frac{3}{2}$ ).

### 2.2.3.2 Les interactions hyperfines

Les niveaux énergétiques nucléaires sont modifiés par les interactions entre le noyau (charges nucléaires) et son environnement (charges électroniques). Les interactions sont de type électromagnétique et sont du même ordre de grandeur que  $\Gamma$ . On distingue trois types d'interactions (Janot 1972) :

- l'interaction monopolaire électrique ou déplacement isomérique ;
- l'interaction quadripolaire électrique ou séparation quadripolaire ;
- l'interaction dipolaire magnétique ou champ hyperfin.

**a) Interaction monopolaire électrique – déplacement isomérique (DI)**

L'interaction électrostatique entre le noyau Mössbauer et les charges électriques de son environnement donne lieu à des déplacements des niveaux nucléaires, fondamental et excité, de quantités  $\Delta E_f$  et  $\Delta E_e$  respectivement. Il en résulte un décalage de l'énergie de transition :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle] \quad (2.10)$$

où  $e|\psi(0)|^2$  est la densité de charges électroniques au noyau ;  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique du vide ;  $\langle r_e^2 \rangle$  et  $\langle r_f^2 \rangle$  sont, respectivement, les rayons quadratiques moyens du noyau dans l'état excité et dans l'état fondamental. La densité électronique est déterminée essentiellement par la somme des électrons s. La contribution des électrons p ou d est indirecte par effet d'écran sur les électrons s.

En pratique, à cause de la différence de l'environnement électronique des noyaux émetteurs S et absorbeurs A, la valeur du déplacement isomérique est souvent donnée par rapport à un absorbeur standard, le fer métallique. La raie d'absorption est alors décalée par rapport à celle de l'émission d'une quantité :  $DI = \Delta E_A - \Delta E_S$ , appelée déplacement isomérique entre le noyau émetteur  $\Delta E_S$  et le noyau absorbeur  $\Delta E_A$  (Fig. 2.2.a). La mesure de  $DI$  fournit des informations relatives à l'état de valence et à la coordinence de l'atome résonnant.

**b) Interaction quadripolaire électrique – séparation quadripolaire (SQ)**

Dans les noyaux, il existe une interaction électrique quadripolaire entre le moment quadripolaire nucléaire,  $Q$ , qui est non nul dès que la distribution de la charge nucléaire est non sphérique, et le gradient de champ électrique du noyau (GCE). Ce gradient trouve son origine, d'une part, dans l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de l'atome résonnant et, d'autre part, dans l'asymétrie de la distribution des charges extérieures. L'hamiltonien décrivant cette interaction a pour valeurs propres :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.11)$$

où  $V_{zz}$  est la composante du GCE suivant l'axe principal oz,  $I$  le spin nucléaire,  $m_l$  le nombre quantique magnétique nucléaire et  $\eta$  le paramètre d'asymétrie du GCE donné par :  $\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|$

avec  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ .

Cette interaction électrique, appelée aussi interaction de forme, a pour conséquence de lever partiellement la dégénérescence des niveaux énergétiques nucléaires. Pour le noyau  $^{57}\text{Fe}$ , l'état fondamental ( $I = 1/2$ ) n'est pas affecté tandis que le premier état excité ( $I = 3/2$ ) est scindé en deux niveaux décalés, par rapport à la position initiale du niveau où l'effet quadripolaire était absent, d'une quantité  $SQ$  appelée séparation quadripolaire et donnée par l'expression :

$$SQ = \Delta E_Q \frac{eQV_{zz}}{2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

Dans ce cas, le spectre est un doublet (Fig. 2.2.b). La mesure de  $SQ$  permet d'obtenir des informations sur la symétrie locale du site où l'atome résonnant se trouve engagé.

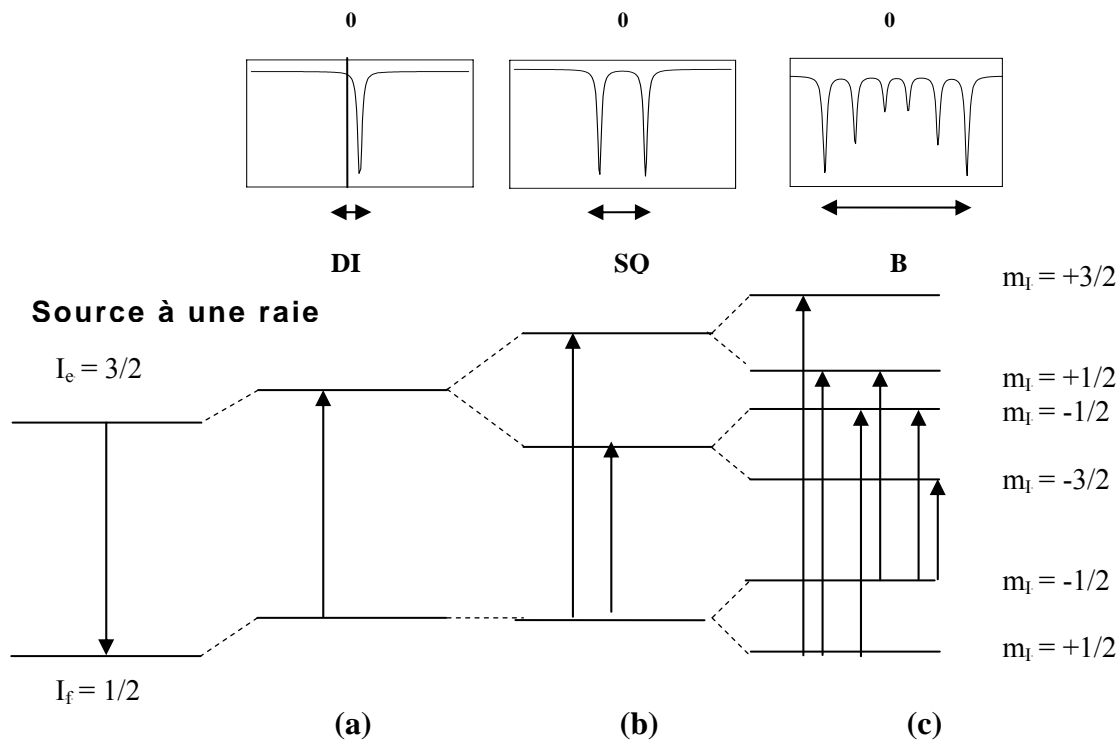


Fig. 2.2 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des interactions hyperfines dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$  sur le spectre Mössbauer.

### c) Interaction dipolaire magnétique – champ magnétique effectif ( $B$ )

Elle résulte de l'interaction du moment magnétique nucléaire,  $\mu$ , avec le champ magnétique créé au noyau par son environnement électronique, appelé champ magnétique hyperfin ( $B_{\text{hf}}$ ), auquel peut s'ajouter une induction magnétique extérieure ( $B_{\text{app}}$ ). Le champ magnétique total  $B$  est appelé champ magnétique effectif ( $B_{\text{eff}}$ ). L'hamiltonien de cette interaction a pour valeurs propres :

$$E_M = -g_I \mu_N B_{\text{eff}} m_I \quad (2.13)$$

où  $g_I$  est le facteur de Landé nucléaire,  $\mu_N$  le magnéton nucléaire et  $m_I$  la projection du spin  $I$  sur l'axe de quantification.

L'interaction magnétique lève complètement la dégénérescence aussi bien pour l'état excité que pour l'état fondamental et scinde chaque état de spin  $I$  en  $(2I+1)$  niveaux différents. Compte tenu des règles de sélection, le spectre Mössbauer pour le  $^{57}\text{Fe}$  comporte alors six raies correspondant aux transitions pour lesquelles  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  (Fig. 2.2.c). Ce type d'interaction permet de mesurer les champs internes et d'observer les transitions magnétiques.

#### d) Interactions combinées

En général, les trois types d'interaction agissent simultanément sur les noyaux. Dans le cas des matériaux magnétiques, les niveaux sont décalés d'une quantité  $\pm \varepsilon$  aboutissant à un spectre asymétrique. La quantité  $2\varepsilon$  est appelée écart quadripolaire.

#### e) Intensités des raies

Dans le cas d'interactions magnétiques pures, les intensités relatives des raies dépendent des probabilités de transition et valent :

$$I_1 = I_6 = \frac{3}{2}(1 + \cos^2 \beta) \quad I_2 = I_5 = 2 \sin^2 \beta \quad I_3 = I_4 = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \beta) \quad (2.14)$$

$\beta$  étant l'angle entre la direction du champ magnétique hyperfin et la direction du rayonnement  $\gamma$ . Pour une poudre magnétiquement isotrope,  $\beta = 54.7^\circ$  ; les intensités relatives sont :

$$3 \quad 2 \quad 1 \quad 1 \quad 2 \quad 3$$

#### f) Largeur de raie

C'est un paramètre lié à la durée de vie de l'état excité qui participe à la transition. Plusieurs facteurs extérieurs, entre autres, la température de mesure et la pression appliquée modifient sa durée de vie apparente et donc sa largeur et sa forme. La largeur de raie ( $GA$ ) renseigne sur les inhomogénéités locales magnétiques ou stœchiométriques, les processus de relaxation superparamagnétique ainsi que sur le mouvement des atomes résonnants. Généralement, la largeur de raie doit être supérieur à la largeur naturelle ( $\Gamma$ ).

### 2.2.3.3 Enregistrement des spectres Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en géométrie de transmission en utilisant un spectromètre à accélération constante et une source de  $^{57}\text{Co}$  diffusé dans une matrice de Rhodium. L'analyse des spectres a été faite à l'aide du programme Mosfit (Varret *et al* 1986) qui permet d'ajuster le spectre théorique au spectre expérimental par une méthode de moindres carrés. Le spectre est généré par diagonalisation de l'hamiltonien total qui fournit les énergies et les intensités des raies de transition. Les paramètres d'ajustement sont :  $B$ ,  $DI$ ,  $SQ$ ,  $I$ , et  $GA$ . La qualité de l'ajustement est donnée par le paramètre de reliabilité  $\chi^2$ . Tous les paramètres hyperfins sont exprimés en unité de vitesse (mm/s), excepté le champ hyperfin qui est exprimé en Tesla (T). Tous les déplacements isomériques sont donnés par rapport au fer métallique à 300 K.

Quatre modèles d'ajustement ont été utilisés au cours de cette étude. Ces modèles ont été développés par Alleg (1999) et ont été précédemment appliqués aux spectres de l'alliage massif de même composition préparé par fusion.

#### ***Modèle 1: Ajustement par des composantes indépendantes***

Pour les premiers temps de broyage où il n'y a pas de réaction entre le fer, le chrome et le cobalt, le spectre Mössbauer se présente comme un ensemble de raies de forme lorentzienne. Pour cela, nous avons utilisé un ajustement par des composantes indépendantes où le déplacement isomérique, le champ hyperfin, l'écart quadripolaire et la largeur des raies ( $GA$ ) sont libres.

#### ***Modèle 2: Distribution à profil libre***

Dans le cas de distributions de sites dues à des environnements différents créés par des broyages longs, les spectres Mössbauer présentent des raies élargies. L'ajustement des spectres est réalisé par une superposition de sextuplets élémentaires où seule la distribution de champ hyperfin est utilisée. Dans ce cas, les intensités des différentes contributions sont ajustées librement alors que la largeur de raie, le déplacement isomérique et la séparation quadripolaire ont des valeurs communes et ajustables. On définit la distribution de champ hyperfin par le nombre de sextuplets ( $NS$ ), son origine  $B_{\min}$  (T) et son pas  $\Delta B$  (T). Les paramètres de la distribution de champ hyperfin utilisés sont regroupés dans le Tableau 2.1.

$\Delta B$ (T)	$NS$	$B_{\min}$ (T)
1.2	20 à 26	15

Tableau 2.1 : Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer avec le modèle 2.

L'ajustement du spectre expérimental fournit la densité de probabilité d'avoir les différents champs hyperfins appelée distribution de champ hyperfin,  $P(B)$ . Les valeurs du champ hyperfin et du déplacement isomérique moyens sont calculées à l'aide des expressions suivantes :

$$\langle B \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{NS} B_i P(B_i)}{\sum_i P(B_i)} \quad \text{et} \quad \langle DI \rangle = \sum_{i=1}^{NS} DI_i P(B_i) \quad \text{avec} \quad \sum_i P(B_i) = 1 \quad (2.15)$$

Les oscillations générées sur la distribution peuvent être lissées selon la procédure suivante :

$$P'_i = \frac{1}{4}(P_{i-1} + 2P_i + P_{i+1}) \quad (2.16)$$

**Modèle 3: Distribution avec corrélation champ hyperfin- déplacement isomérique :**

Compte tenu de l'asymétrie des raies due à une distribution de coordinence et d'environnement, il est nécessaire d'ajuster les spectres Mössbauer avec une distribution de champs hyperfins corrélés linéairement avec le déplacement isomérique selon l'expression :

$$DI_i = DI_0 + c(B_i - B_0) \quad (2.17)$$

Le paramètre  $c = \frac{\Delta DI}{\Delta B_{hf}}$  et  $\Delta DI$  (pas de la distribution du  $DI$ ) sont choisis afin d'obtenir un

bon ajustement. Les paramètres de l'ajustement sont donnés dans le Tableau 2.2.

$\Delta B$ (T)	$NS$	$B_{\min}$ (T)	$\Delta DI$ (mm/s)	$DI_{\min}$ (mm/s)
1.2	20 à 26	15	0.007	- 0.254

Tableau 2.2: Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer avec le modèle 3.

**Modèle 4: Distribution de champ hyperfin par zone**

Ce modèle a été utilisé pour ajuster les spectres des poudres broyées avec des intensités modérées. Les spectres sont ajustés avec plusieurs composantes regroupées dans quatre zones qui correspondent à quatre régions de fer. Ces zones sont réparties selon leurs champs hyperfins comme suit :

**Zone 1** : Elle regroupe les sous spectres ayant un champ hyperfin  $B > 33$  T et qui sont relatifs aux régions riche en cobalt où les atomes de fer sont entourés préférentiellement par des atomes de fer et de cobalt sur les deux premières sphères de coordination.

**Zone 2** : Elle correspond au sextuplet de champ hyperfin  $B = 33$  T et qui est dû à une région riche en fer.

Pour ces 2 zones, les valeurs de  $DI$ ,  $2\varepsilon$  et de  $GA$  sont libres.

**Zone 3** : Elle regroupe les composantes ayant un champ hyperfin  $B < 33$  T et qui sont attribuées aux atomes de fer entourés par des atomes de chrome sur les deux premières sphères de coordination. Dans ce cas, une distribution de champ hyperfin est utilisée.

**Zone 4** : Elle correspond au pic paramagnétique ( $B = 0$  T) relatif aux régions très riches en chrome où les atomes de fer sont entourés par des atomes de chrome sur les deux premières sphères de coordination.

**Modèle 5 : Distribution de séparations quadripolaires**

Enfin, dans certains cas où les poudres sont faiblement magnétiques, on a été amené à utiliser une distribution d'interactions quadripolaires  $P(SQ)$  corrélée au déplacement isomérique. Les paramètres de la distribution sont regroupés dans le Tableau 2.3.

$\Delta SQ$ (mm/s)	$NS$	$SQ_{\min}$ (mm/s)
0.25	6	0

Tableau 2.3 : Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer avec le modèle 5.



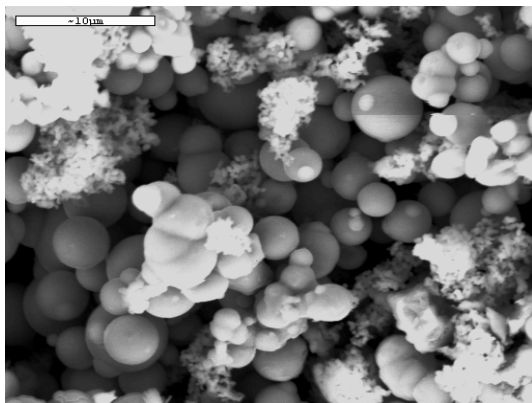
## Chapitre 3

# Broyage lent

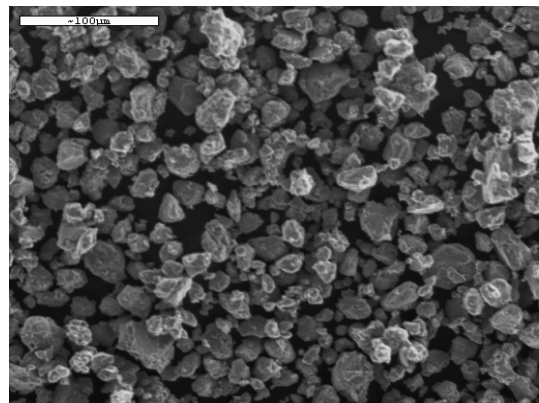
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats du broyage haute énergie réalisé, avec l'intensité  $I=4$ , du mélange Fe-31Cr-12Co. Pour suivre l'évolution morphologique des poudres obtenues, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. Afin d'étudier l'évolution structurale et microstructurale, le phénomène d'interdiffusion entre les différents éléments ainsi que la formation de l'alliage au cours du broyage, nous avons procédé à une analyse des profils de raies de diffraction de rayons X par la méthode de Rietveld. Enfin, nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer pour suivre, à l'échelle atomique, le mécanisme de formation de l'alliage ternaire Fe-31Cr-12Co.

### 3.1 Etude morphologique

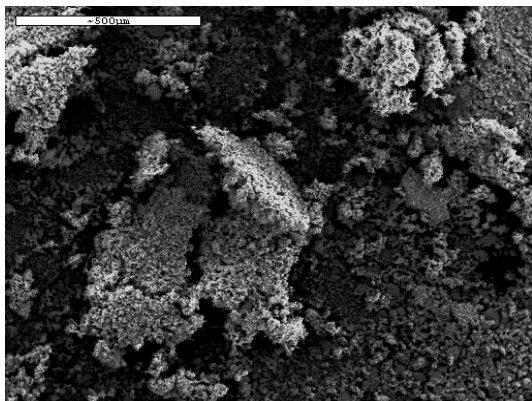
La Fig. 3.1 montre l'évolution morphologique des particules de poudre en fonction du temps de broyage. Avant broyage, la poudre de fer pur se présente sous forme de sphères de taille de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ , tandis que les poudres de cobalt et de chrome se présentent sous forme de très fines particules entremêlées. Après 1 h de broyage, les particules de poudres apparaissent plus ou moins aplaties avec des contours irréguliers et présentent une distribution en taille suite aux déformations induites par le processus de broyage. Après 6 h de broyage, la poudre peut être décrite comme un ensemble d'agglomérats de fines particules de taille de l'ordre d'une dizaine de micromètres. A ce stade, le phénomène de fracture est dominant. Pour des durées de broyage entre 12 et 24 h, un équilibre entre les processus de fragmentation et de soudage mène à une morphologie homogène de fines particules. Après 48 h de broyage, une nouvelle population de particules plus grosses et de forme ellipsoïdale apparaît.



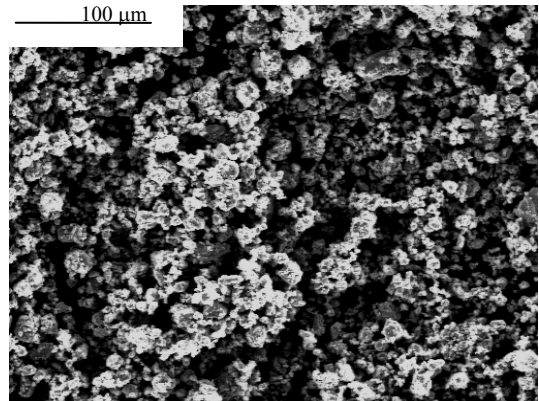
0 h



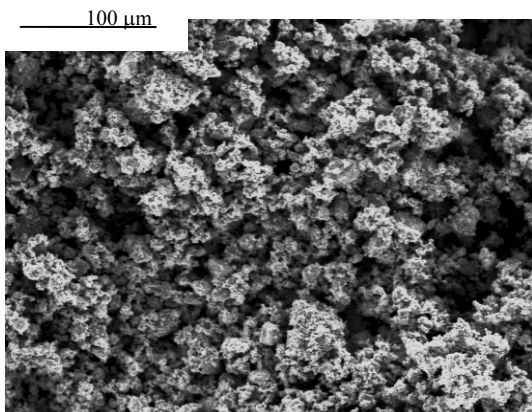
1 h



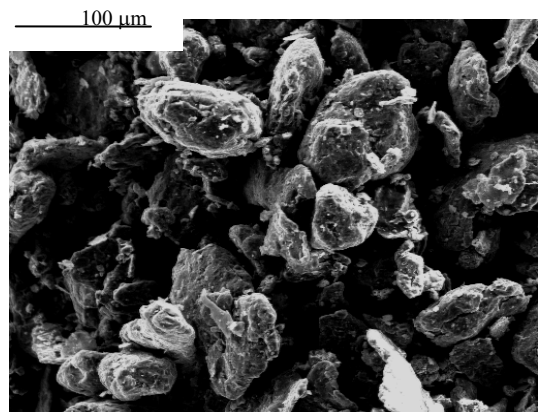
6 h



12 h



24 h



48 h

*Fig. 3.1 : Evolution morphologique de la poudre broyée avec l'intensité  $I = 4$  en fonction du temps de broyage.*

## 3.2 Etude par diffraction de rayons X

Les diffractogrammes du mélange de départ et des poudres broyées sont reportés sur les Fig. 3.2 et Fig. 3.3, respectivement. Avant broyage (Fig. 3.2), on observe les pics du fer et du chrome de structures CC et ceux des phases CFC et HCP du cobalt. Après 1 h de broyage (Fig. 3.3), les pics du chrome et du fer sont toujours résolus, par contre pour le cobalt, seuls les pics de la phase HCP sont observables. Au delà de 6 h, on remarque la disparition totale des pics du cobalt et l'élargissement des raies de diffraction lié à l'affinement des cristallites et l'augmentation des microdéformations. Cet élargissement des pics rend difficile la distinction des pics de diffraction du fer de ceux du chrome car ils ont le même facteur de forme et cristallisent tous les deux dans la structure CC avec des paramètres cristallins très proches.

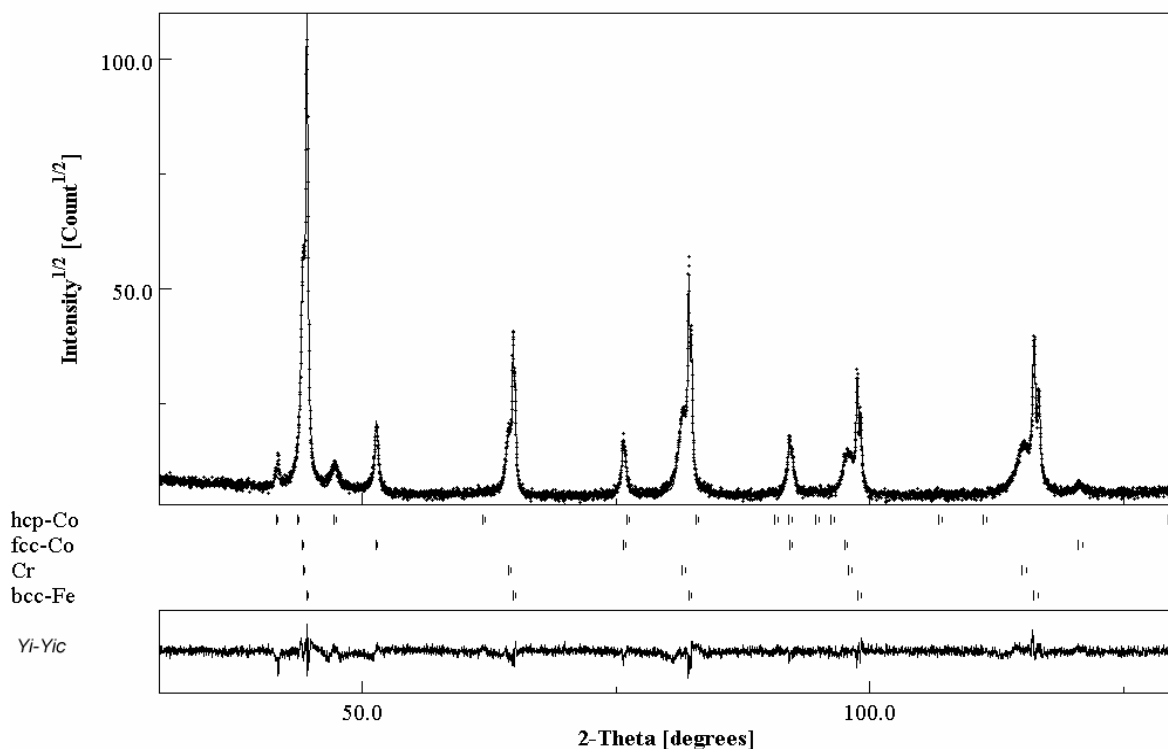


Fig. 3.2 : Diffractogramme de rayons X du mélange de poudres élémentaires de fer, chrome et de cobalt avant broyage (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld) ; la ligne inférieure ( $Y_i - Y_{ic}$ ) représente le diagramme différence.

L'ajustement des diffractogrammes est réalisé avec le modèle d'isotropie qui permet une caractérisation moyenne des paramètres microstructuraux de la poudre analysée. L'augmentation de la proportion du cobalt HCP, après 1 h de broyage, est attribuée à la transformation allotropique CFC  $\rightarrow$  HCP du cobalt. Cette transformation, provoquée par le broyage haute énergie,

a fait l'objet d'un grand nombre d'investigations (Fecht *et al.* 1990, Cardellini *et al.* 1993, Huang *et al.* 1995a, 1995b, Fenineche *et al.* 2000, Moumeni *et al.* 2004a). La phase CFC du cobalt, qui est une structure stable dans le domaine des hautes températures et pressions et métastable à température ambiante, subit des transformations martensitiques sous l'effet des déformations à froid. L'aspect intéressant de telles transformations hors équilibre par broyage est que le système est mené vers un état à haute énergie par stockage d'énergie mécanique créant un désordre atomique dans le matériau (Cardellini *et al.* 1993). Sur la base des prédictions théoriques résumées par Christian *et al.* (Christian *et al.* 1965), l'effet du processus de broyage sur la microstructure du cobalt de structure HCP peut être interprété comme suit : durant les premières heures de broyage, la taille des cristallites diminue jusqu'à des valeurs nanométriques ( $\sim 20$  nm) et le taux de microdéformations augmente. En même temps, le nombre de fautes d'empilement change et les séquences d'empilement s'approchent de celles typiques de la phase CFC.

D'autres études se sont intéressées à la transformation HCP  $\rightarrow$  CFC (Fecht *et al.* 1990, Huang *et al.* 1995a, 1995b). Il a été reporté que l'énergie emmagasinée dans le matériau par les déformations plastiques induites par le broyage haute énergie est de l'ordre de 1 à 7,4 kJ/mole (Fecht *et al.* 1990). Cette énergie est très élevée pour provoquer la transformation HCP  $\rightarrow$  CFC à température ambiante sachant que l'enthalpie de la transformation allotropique est de 0,25 kJ/mole (Houska *et al.* 1960).

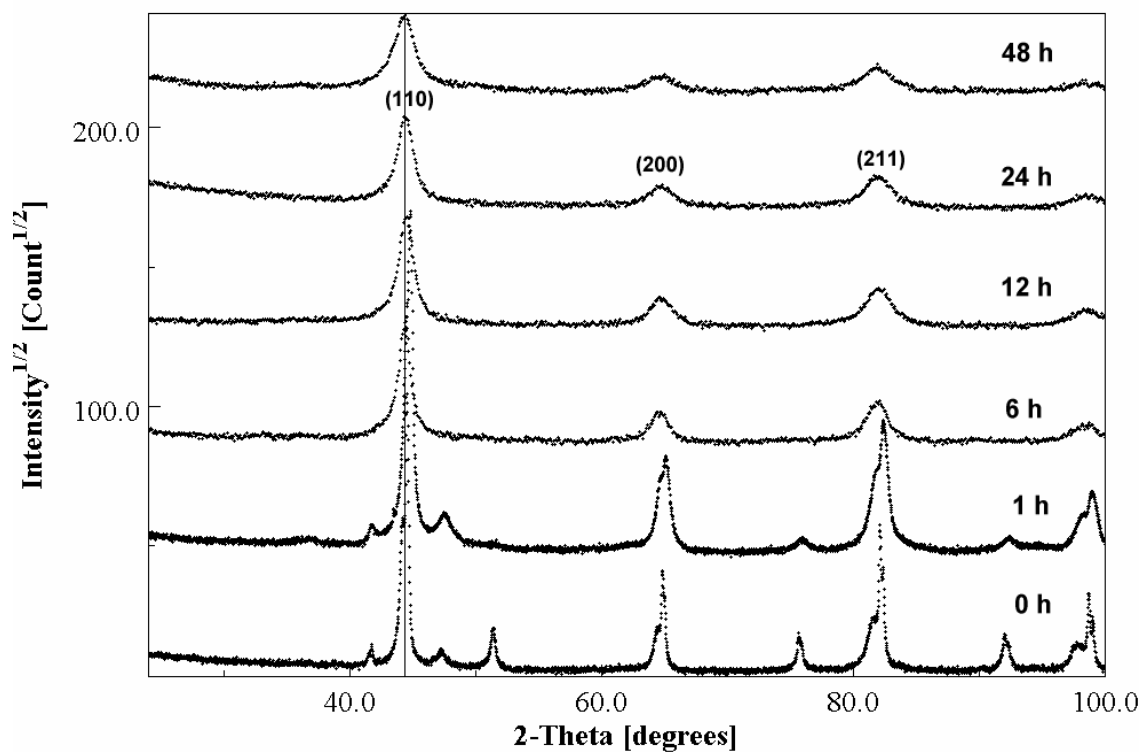


Fig. 3.3 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé en fonction du temps de broyage ( $I = 4$ ).

D'autres auteurs supposent que la transformation de phase du cobalt est causée par une accumulation de défauts pendant le broyage haute énergie. De ce fait, les différentes intensités de broyage peuvent ajuster la vitesse et le degré d'accumulation des défauts et donc provoquer les transformations CFC  $\leftrightarrow$  HCP (Huang *et al.* 1995a, Fenineche *et al.* 2000). Il a été montré, en effet, que la formation des phases HCP ou CFC du cobalt est déterminée par l'intensité relative de broyage définie par :

$$I_r = \frac{RM_b V}{M_p} \quad (3.1)$$

où  $I_r$  est le moment angulaire transféré par les billes à la poudre,  $M_p$  la masse de la poudre,  $M_b$  la masse totale des billes,  $R$  la distance entre le centre du disque et le centre de la jarre et  $V$  la vitesse linéaire. Huang *et al.* (1995a) ont constaté que la transition de phase HCP  $\rightarrow$  CFC est possible si l'intensité  $I_r$  dépasse le seuil de 3.82 ; dans le cas contraire, c'est la phase HCP qui est formée. Fenineche *et al.* (2000) ont montré que pour une combinaison de faibles valeurs de la vitesse de rotation du plateau,  $\Omega$ , et de grandes vitesses de rotation des jarres,  $\omega$ , la phase CFC du cobalt est formée alors que pour de faibles valeurs de  $\omega$  et pour toutes les valeurs de  $\Omega$ , la formation du cobalt de structure HCP est favorisée (Fenineche *et al.* 2000). Un autre facteur important induisant la transformation HCP  $\rightarrow$  CFC durant le broyage haute énergie est la contamination par le fer à partir des outils de broyage à savoir les billes et les jarres (Cardellini *et al.* 1993). En effet, d'après le diagramme de phase Fe-Co, le fer stabilise la phase CFC du cobalt, à température ambiante, pour des concentrations de l'ordre de 5 at.% Fe.

Après 6 h de broyage, les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld révèlent toujours l'existence du fer  $\alpha$  et du chrome avec la diminution de la taille de leurs cristallites et l'augmentation du taux des microdéformations. Le meilleur ajustement du diffractogramme de la poudre broyée pendant 12 h est obtenu avec une phase unique de structure cubique centrée et de paramètre cristallin  $a = 0.2876$  nm. Ce dernier qui est proche de celui des phases FeCr et FeCo, peut être attribué à une solution solide désordonnée Fe-Cr-Co. Ainsi, l'interdiffusion graduelle du fer, du chrome et du cobalt, et donc la formation de l'alliage ternaire, est probablement liée à l'introduction de défauts et à l'augmentation de la température locale provoquées par les phénomènes de fractures et de ressoudage.

### 3.2.1 Paramètre cristallin

La variation des paramètres cristallins de la solution solide Fe-Cr-Co et ceux des poudres de fer et de chrome, en fonction du temps de broyage, est montrée sur la Fig. 3.4. Il est observé deux

stades. Durant le premier stade (I) (jusqu'à 6 h de broyage) où les poudres élémentaires de fer, de chrome et de cobalt ne sont pas encore totalement mélangées, on remarque une augmentation du paramètre cristallin du fer et une diminution de celui du chrome avec le temps de broyage. Le second stade (II) est atteint à partir de 12 h de broyage. Il correspond au mélange total des poudres élémentaires, donc au début de la formation de la solution solide Fe-Cr-Co dont le paramètre cristallin, proche de celui du chrome et du fer, reste presque constant pour tous les temps de broyage. On peut supposer, ainsi, que la dilatation du réseau de fer combinée à la compression de celui du chrome favorise la formation de la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC. La Fig. 3.5 montre la variation relative, par rapport à un cristal parfait, du volume de la maille ( $\Delta V$ ) des poudres de fer et de chrome. Cette variation est donnée par :

$$\Delta V = \frac{(V - V_0)}{V_0} \quad (3.1)$$

avec  $V_0 = a^3$  le volume de la maille à l'équilibre. On a pris  $a_{\text{fer}} = 0.2865$  nm et  $a_{\text{chrome}} = 0.2884$  nm (Villard *et al.* 1991)

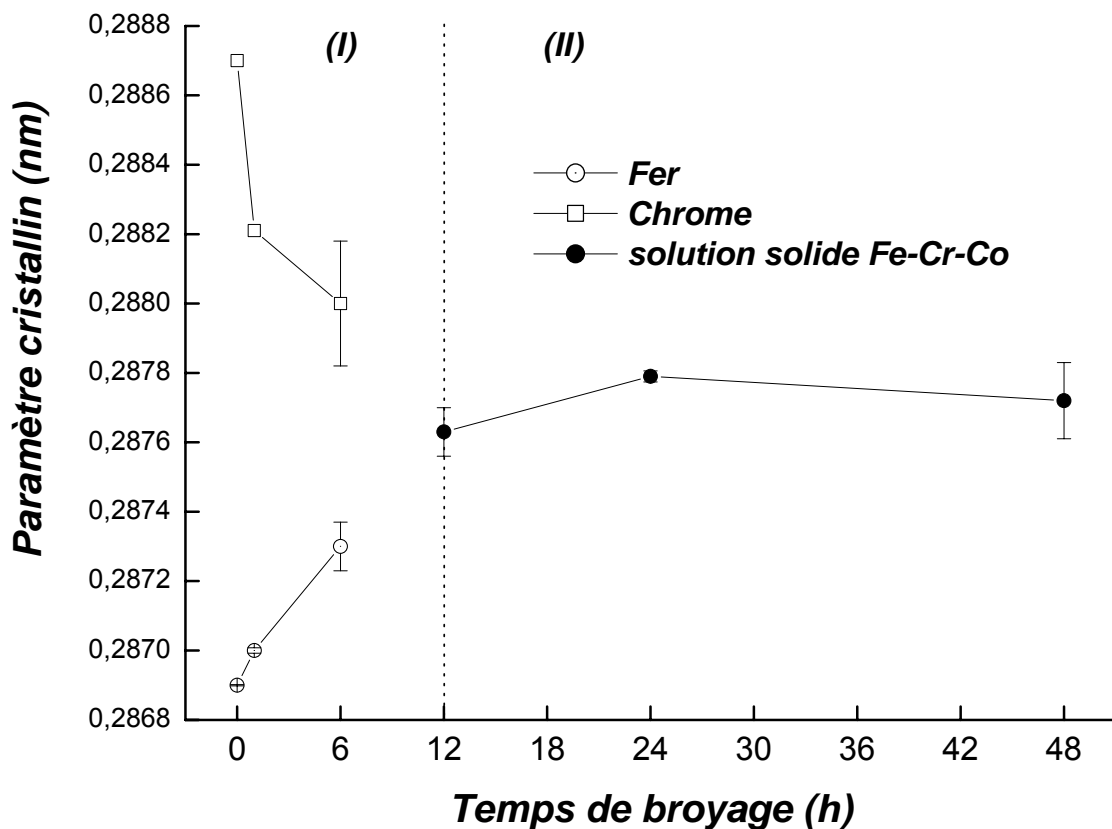


Fig. 3.4 : Evolution du paramètre cristallin de la poudre de fer, de chrome et de la solution solide Fe-Cr-Co en fonction du temps de broyage.

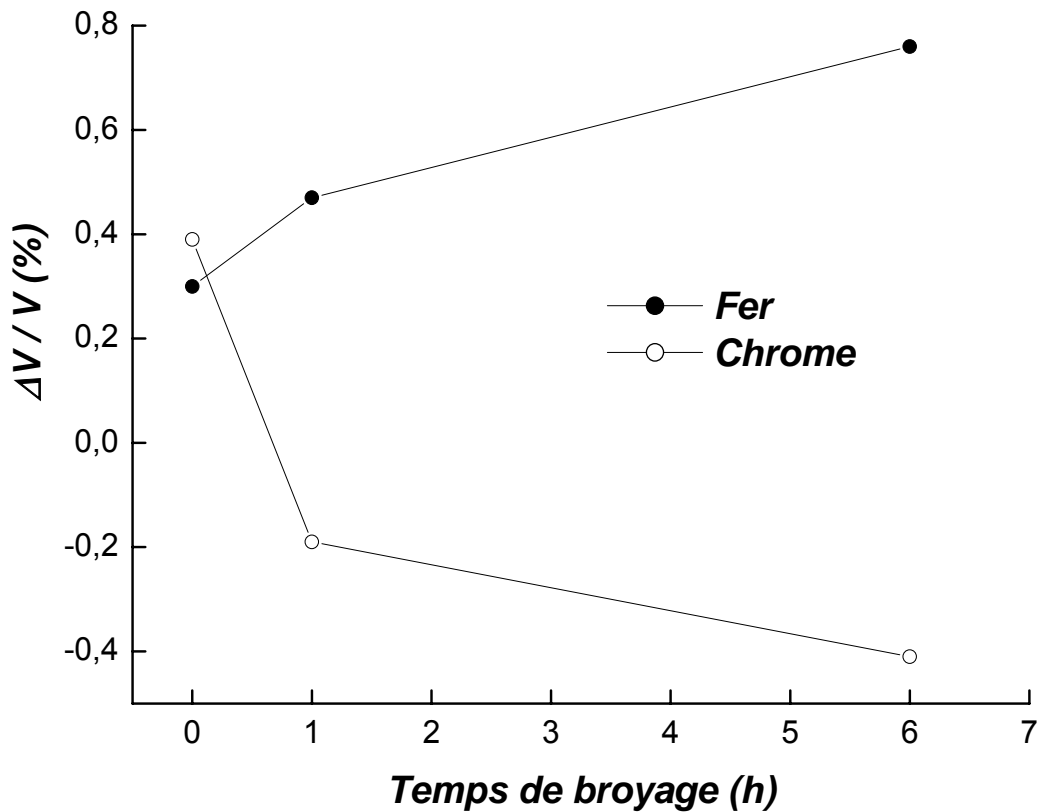


Fig. 3.5 : Variation du volume de la maille des poudres de fer et de chrome.

## 3.2.2 Analyse microstructurale

### 3.2.2.1 Poudres de fer et de chrome

L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leur intensité, en fonction du temps de broyage, sont liés à la réduction de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations. Le Tableau 3.1 rassemble les paramètres microstructuraux des poudres élémentaires de fer, de chrome et de cobalt avant broyage.

Poudres élémentaires	Taille des cristallites $\langle L \rangle$ (nm)	Taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)
Fer	$150 \pm 2$	$0.065 \pm 0.002$
Chrome	$52.5 \pm 3.6$	$0.6 \pm 0.01$
Cobalt CFC	$31.7 \pm 0.9$	$6 \cdot 10^{-4}$
Cobalt HCP	$6.8 \pm 0.23$	$0.01 \pm 0.001$

Tableau 3.1 : Paramètres microstructuraux des poudres élémentaires avant broyage.

La Fig. 3.6 montre la variation des paramètres microstructuraux des poudres de fer et de chrome durant le stade (I) du broyage. On observe une diminution rapide de la taille des cristallites pendant la première heure de broyage où elle atteint des valeurs de l'ordre de 52 et 26 nm pour les poudres de fer et de chrome respectivement. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente la taille des cristallites diminue lentement pour atteindre des valeurs de l'ordre de 27 et 4.5 nm pour le fer et le chrome respectivement. Pour la poudre de fer, le taux de microdéformations augmente linéairement avec le temps de broyage et atteint 1 % après 6 h de broyage. Cette valeur est caractéristique des métaux (Fecht 1994). Dans le cas du chrome, en revanche, le taux de microdéformations augmente rapidement au début du broyage, puis lentement, pour atteindre un taux de l'ordre de 1.46 % après 6 h de broyage. Cette valeur du taux de microdéformations, relativement élevée par rapport à celle du fer pur, est probablement liée à la faible granulométrie initiale de la poudre de chrome (quelques mèches) et à sa faible ductilité.

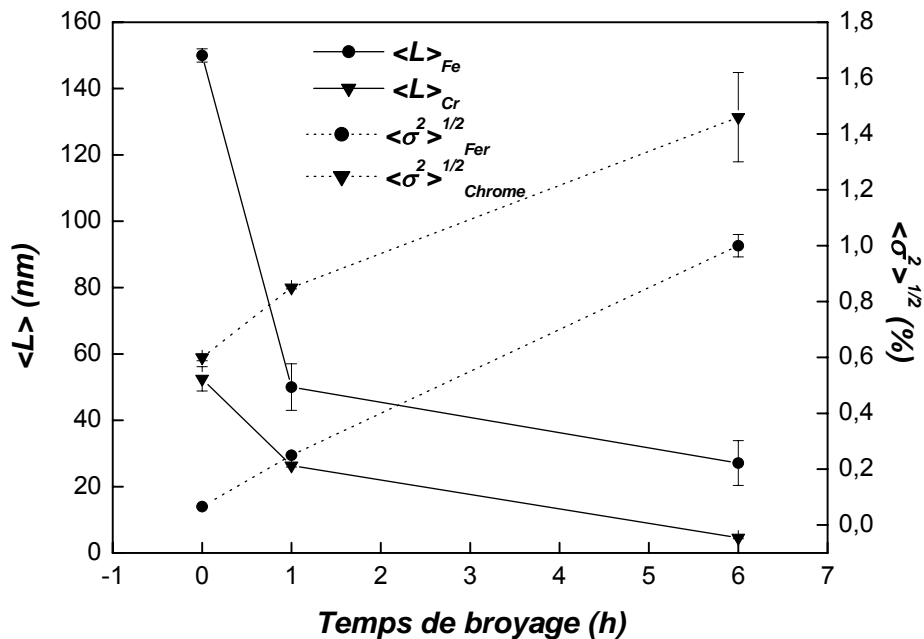


Fig. 3.6 : Variation de la taille des cristallites,  $\langle L \rangle$ , et du taux de microdéformations,  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , des poudres de fer et de chrome en fonction du temps de broyage.

Durant le broyage haute énergie, les particules de poudres sont assujetties à des déformations plastiques à froid produisant une grande densité de défauts tels que les défauts ponctuels, dislocations et joints de grains. Au début du broyage, ces déformations sont localisées dans les bandes de cisaillement qui sont constituées de trains de dislocations : c'est le stade (i). A un taux de microdéformations donné, la multiplication des dislocations est contrebalancée par leur vitesse d'annihilation. Cette situation correspond à la transition du stade (i) vers le stade (ii) où le

rôle des dislocations devient négligeable et les déformations supplémentaires se produisent à travers les joints de grains : c'est la formation des nanograins. La progression des déformations plastiques provoque une orientation aléatoire des nanograins par rapport aux nanograins voisins : c'est le stade (iii).

L'évolution du taux de microdéformations en fonction de l'inverse de la taille des cristallites des poudres de fer et de chrome est représentée sur la Fig. 3.7. Pour les grandes tailles des cristallites, c'est-à-dire durant les premières heures de broyage, la faible dépendance du taux de microdéformations en fonction de l'inverse de la taille des cristallites de la poudre de fer, caractérisée par une pente de 0.14, est typique du processus de déformations contrôlées par les dislocations localisées dans les bandes de cisaillement. C'est le stade (i) d'après le modèle phénoménologique proposé par Fecht (1994). Cependant, pour les fortes réductions de la taille des cristallites et pour une taille inférieure à la taille critique,  $\langle L \rangle^* = 50$  nm, l'augmentation du taux de microdéformations est fortement liée à la taille des cristallites (pente = 0.44). Durant ce stade (ii), la formation d'angles de joints de grains, séparants les grains individuels, est développée.

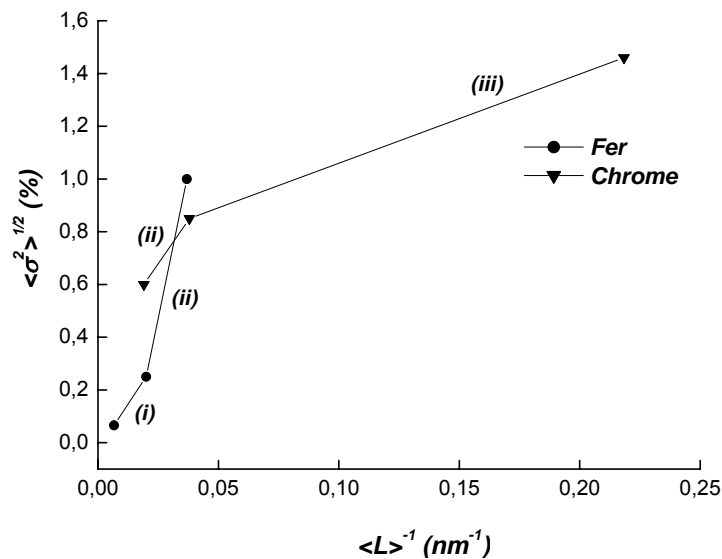


Fig. 3.7 : Variation du taux de microdéformations en fonction de l'inverse de la taille des cristallites des poudres de fer et de chrome.

La taille critique,  $\langle L \rangle^*$ , qui correspond à la taille des nanograins formés dans les bandes de cisaillement, dépend des conditions de broyage et de la nature des poudres utilisées. En effet, dans le cas de la poudre nanocristalline de fer obtenue par broyage haute énergie dans un broyeur vibratoire et dont la taille des cristallites initiales était de 60 nm, Börner *et al.* (1997) ont reporté l'existence des deux stades, (i) et (ii), mais avec une taille critique de 19 nm.

Dans le cas de la poudre de chrome et pour des tailles de cristallites inférieures à  $\langle L \rangle = 52$  nm, la pente de la droite est égale à 0.13 : c'est le stade (ii). Pour une taille des cristallites inférieure à 26 nm, on constate une diminution de la dépendance du taux de microdéformations avec la taille des cristallites (pente = 0.03) : c'est le stade (iii) qui correspond à une faible rotation des grains individuels par rapport aux grains voisins. Notons enfin que le stade (i), qui correspond à la création de dislocations, n'est pas observé en raison de la faible granulométrie initiale de la poudre.

La densité de dislocations,  $\rho$ , peut être calculée à partir de la formule suivante (Zhao *et al.* 2001):

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}}{\langle L \rangle b} \quad (4.2)$$

où  $b$  est le vecteur de Burgers. La densité des dislocations pour la poudre de fer (avec  $b = 0.24824$  nm) augmente avec le temps de broyage et atteint, après 6 h de broyage, une valeur de l'ordre de  $0.5 \cdot 10^{16}/\text{m}^2$  (Fig. 3.8). Cette valeur de  $\rho$  se rapproche de la valeur limite,  $10^{16}/\text{m}^2$ , obtenue pour les dislocations coins dans les métaux (Zhao *et al.* 2001).

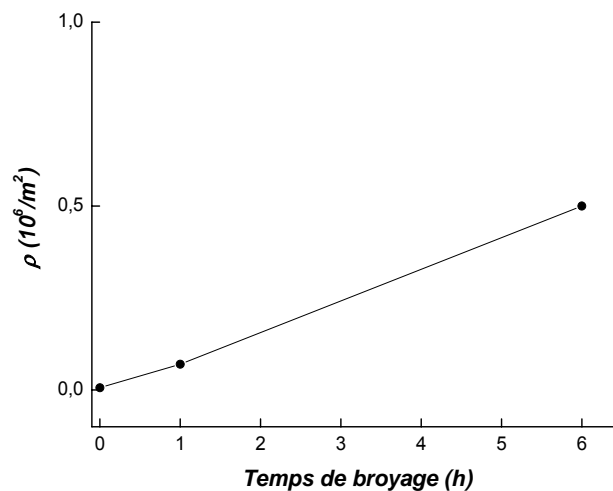


Fig. 3.8 : Evolution de la densité de dislocations de la poudre de fer en fonction du temps de broyage.

### 3.2.2.2 Solution solide Fe-Cr-Co

La Fig. 3.9 montre la variation du taux de microdéformations et de la taille des cristallites de la solution solide Fe-Cr-Co en fonction du temps de broyage. On remarque une diminution linéaire de la taille des cristallites qui atteint une valeur de l'ordre de 5 nm après 48 h de broyage. Par ailleurs, le taux de microdéformations augmente rapidement entre 12 et 24 h de broyage et se

stabilise vers une valeur de l'ordre de 1.22 % après 48 h de broyage. La variation du taux de microdéformations en fonction de l'inverse de la taille des cristallites (Fig. 3.10) révèle la présence des stades (ii) et (iii). La diminution du taux des microdéformations durant le stade (iii) peut être attribuée à la rotation des grains individuels par rapport aux grains voisins (orientation aléatoire des nanograins) réduisant ainsi le taux de microdéformations.

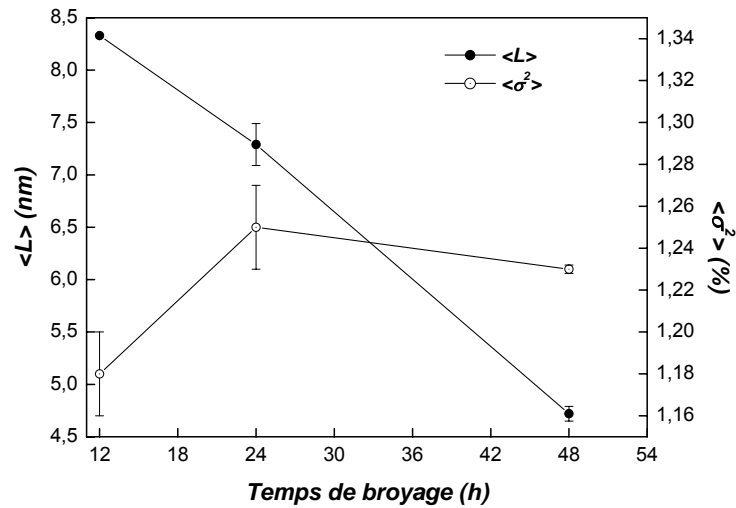


Fig. 3.9 : Variation de la taille des cristallites et du taux de microdéformations de la solution solide Fe-Cr-Co en fonction du temps de broyage.

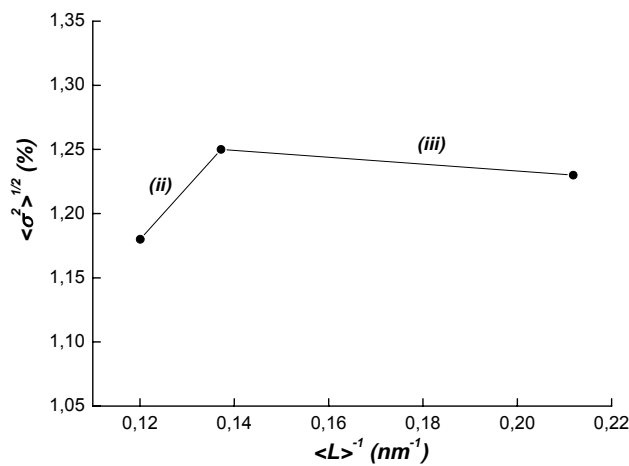


Fig. 3.10 : Variation du taux de microdéformations en fonction de l'inverse de la taille des cristallites de la solution solide Fe-Cr-Co.

L'ajustement avec le modèle d'isotropie du diffractogramme du mélange Fe-Cr-Co, broyé pendant 24 h, ne tient pas compte du profil intégral des pics (200) et (310). Ceci est dû à la distribution anisotrope du champ de contraintes et de la forme des cristallites (Fig. 3.11). Le même phénomène est observé après 48 h de broyage. L'utilisation du modèle d'anisotropie (Popa 1998) s'avère donc nécessaire pour apporter les corrections adéquates au déplacement et à l'élargissement

de ces pics. Ainsi, on observe une nette amélioration de la qualité d'affinement comme le montre la différence entre la courbe expérimentale et calculée ( $Y_i - Y_{ic}$ ) (Fig. 3.12).

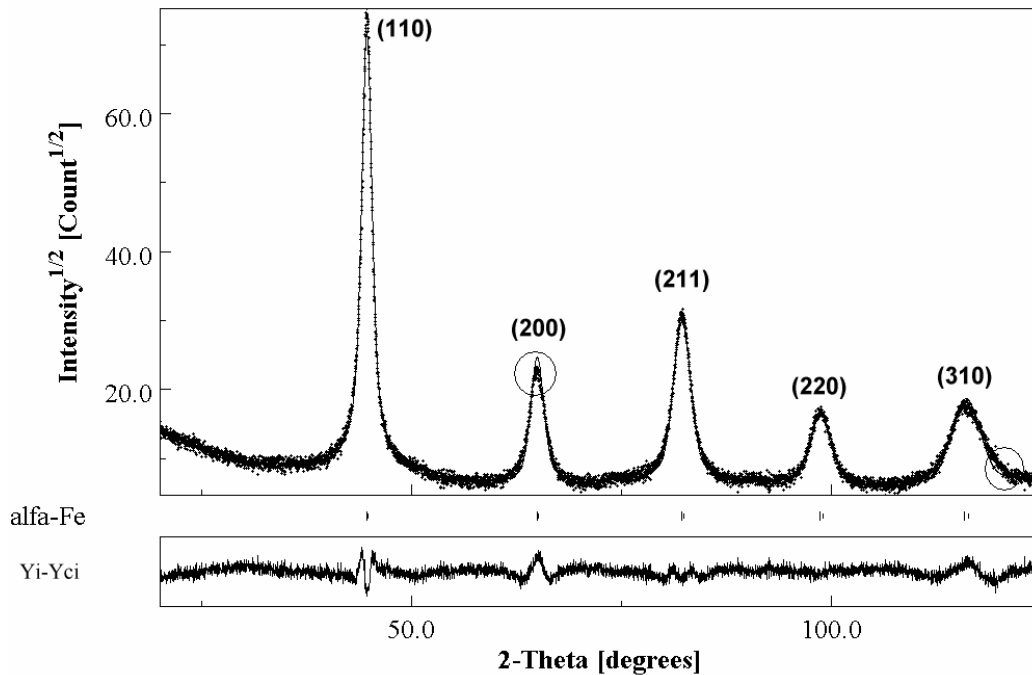


Fig. 3.11 : Ajustement par le modèle isotrope du diffractogramme du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 24 h (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld ; cercles : zones où le fit est mauvais).

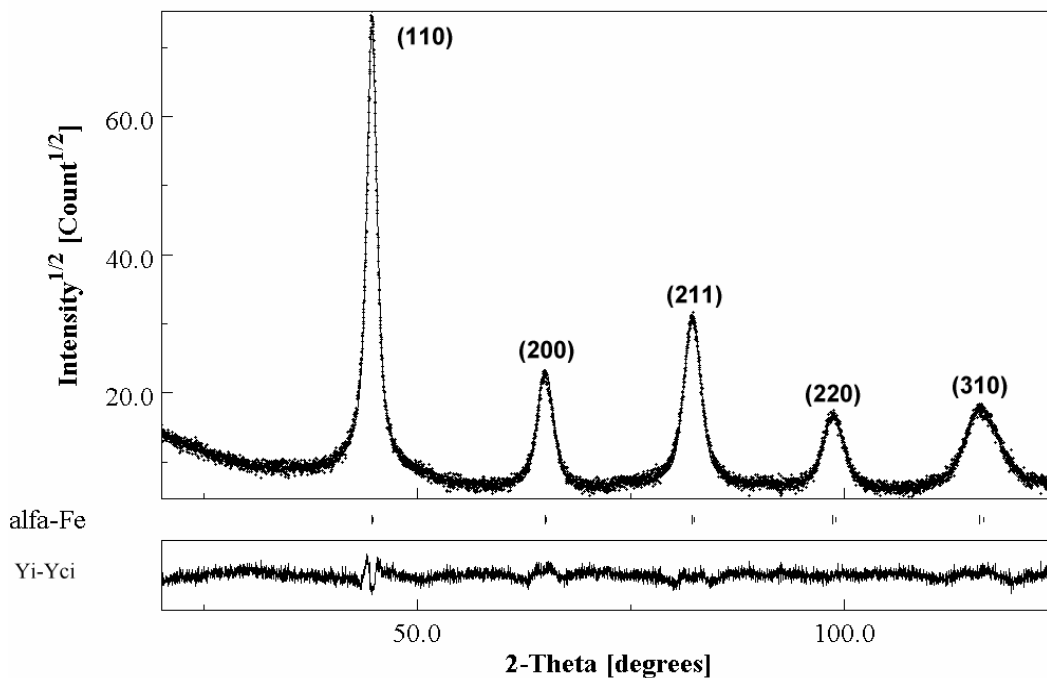


Fig. 3.12 : Ajustement par le modèle anisotrope du diffractogramme du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 24 h (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld). La ligne inférieure ( $Y_i - Y_{ic}$ ) représente le diagramme différence.

Le tracé des paramètres microstructuraux,  $\langle L \rangle$  et  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , en fonction du temps de broyage, suivant les différentes directions ( $hkl$ ) et de ceux déduits de l'ajustement avec le modèle d'isotropie est montré sur la Fig. 3.13. On remarque une augmentation rapide du taux de microdéformations (Fig. 3.13a) suivant les directions cristallographiques [200] et [310] où il atteint des valeurs de l'ordre de 2.14 et 1.59 % après 48 h de broyage respectivement. Toutefois, pour les familles de plans (110) et (211), le taux de microdéformations est presque constant (1.04 %). L'écart du taux de microdéformations ( $\Delta\sigma / \sigma_{(110)}$ ) des deux familles de plans (110) et (211) par rapport aux directions cristallographiques [200] et [310] augmente avec le temps de broyage (Fig. 3.14). Cette dispersion s'explique par le fait que le fer possède des propriétés élastiques anisotropes qui diffèrent d'un groupe de familles cristallographiques à un autre. En effet, il est connu que le module de Young suivant les directions [110], [211] et [220] est identique et est égal à 219 GPa, alors qu'il est égal à 130 et 153 GPa suivant les directions [200] et [310] respectivement (Malow *et al.* 1996). Ceci mène à un taux de microdéformations très élevé et, par conséquent, à des distorsions préférentielles du réseau cristallin selon ces deux directions.

La taille des cristallites, en revanche, évolue différemment avec le temps de broyage (Fig. 3.13b). Elle diminue suivant toutes les directions cristallographiques mais avec des tailles plus faibles suivant les directions [200] et [310]. L'écart de la taille des cristallites suivant ces directions par rapport à celle de la famille de plans (110) et (211) décroît légèrement avec le temps de broyage (Fig. 3.14). Ceci indique que les cristallites tendent, avec le temps de broyage, vers une forme isotrope.

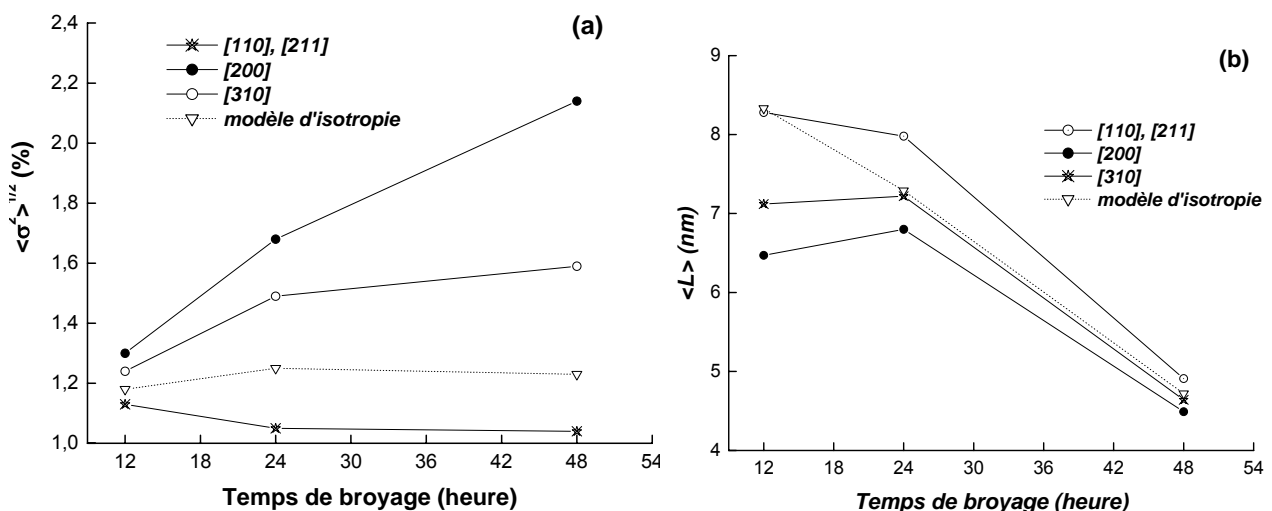


Fig. 3.13 : Evolution du taux des microdéformations (a) et de la taille des cristallites (b) de la solution solide Fe-Cr-Co en fonction du temps de broyage pour différentes directions ( $hkl$ ).

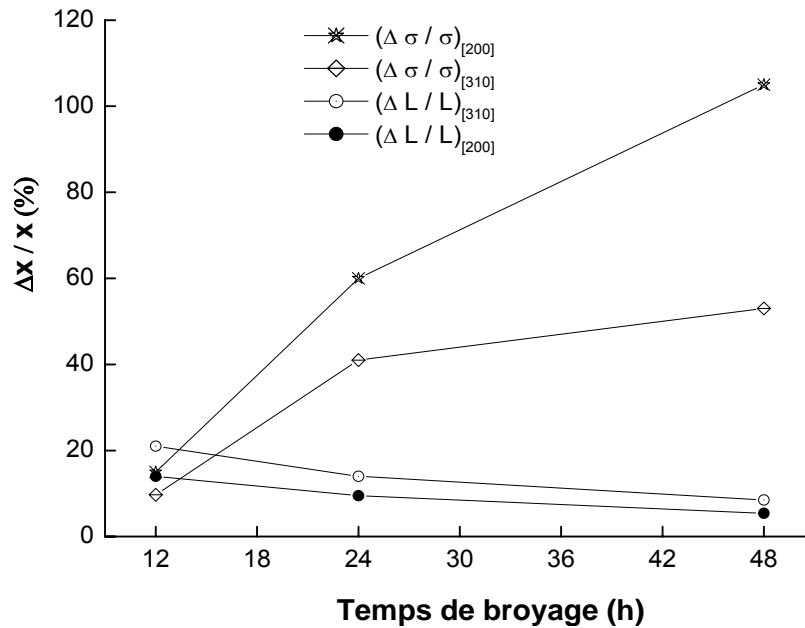


Fig. 3.14 : Ecarts des paramètres microstructuraux entre la famille de plans (110) et les directions cristallographiques [200] et [310] en fonction du temps de broyage.

### 3.3 Etude par spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer du mélange Fe-31Cr-12Co, pris à 300 K, et les distributions de champs hyperfins correspondantes sont représentés sur la Fig. 3.15 pour les différents temps de broyage. Le spectre Mössbauer du mélange broyé pendant 1 h est un sextuplet à raies fines de champ hyperfin  $B = 32.8$  T proche de celui du fer pur. Au-delà de 6 h de broyage, le spectre est un sextuplet à raies élargies caractéristique d'un désordre structural où les atomes de fer sont diversement et largement substitués par les atomes de chrome et de cobalt. De plus, on observe l'émergence d'un pic paramagnétique dont la proportion augmente avec le temps de broyage. Le changement de la forme des spectres, à partir de 6 h de broyage, marque le début de la réaction, à l'échelle atomique, entre les poudres élémentaires de fer, de chrome et de cobalt.

Les spectres Mössbauer sont alors ajustés avec une lorentzienne et 1 une distribution de champs hyperfins à profil libre (modèle 2) pour les temps intermédiaires (6 h – 12 h) et 2 une distribution où le champ magnétique,  $B$ , est corrélé linéairement au déplacement isomérique,  $DI$ , (modèle 3) pour les longs temps de broyage. La corrélation linéaire  $B - DI$  tient compte de l'asymétrie des raies induites principalement par la présence des atomes de chrome au voisinage du fer, sachant que l'effet du cobalt se traduit uniquement par l'élargissement des raies externes (1 et 6) du spectre et leur déplacement vers les grandes vitesses ou champs forts.

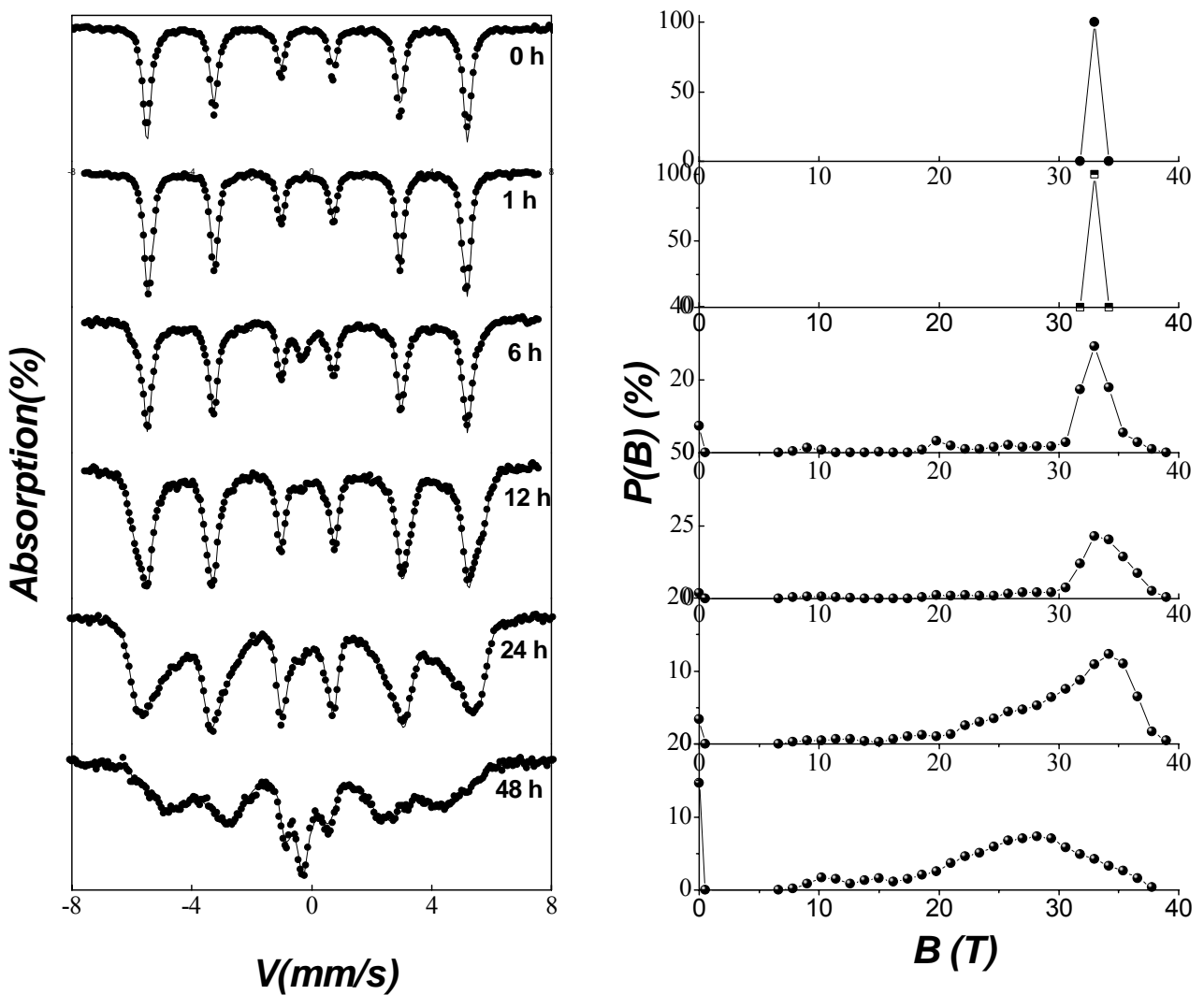


Fig. 3.15 : Spectres Mössbauer, pris à 300K, et les distributions de champs hyperfins correspondantes de la poudre  $Fe-31Cr-12Co$  broyée avec l'intensité  $I = 4$ .

La Fig. 3.16 propose une comparaison des différentes distributions de champs hyperfins à travers leur superposition et met, ainsi, en évidence l'avancement du processus de mélange au cours du broyage. Après 6 h de broyage, la distribution de champs hyperfins,  $P(B)$ , présente un pic plus ou moins fin et symétrique de forme lorentzienne qui s'étend sur le domaine 30 – 36 T. Ceci est lié aux différents arrangements d'atomes de chrome et de cobalt autour des atomes de fer. De plus, on constate la présence d'une très faible contribution dans le domaine de champs compris entre 15 et 30 T. Ces dernières composantes sont relatives aux sites où les atomes de fer sont entourés préférentiellement par des atomes de chrome et/ou à l'existence de défauts créés lors du processus

de broyage. En effet, il est connu que la présence d'atomes de chrome diminue le champ magnétique hyperfin du fer (Dubiel *et al.* 1981) de même que les défauts cristallins tels que les joints de grains et interfaces (Le Caër *et al.* 1996). Après 12 h de broyage, l'élargissement du pic centré sur 33 T et le déplacement de la distribution de champs hyperfins vers les champs forts sont liés à la diffusion des atomes de cobalt dans le réseau du fer et par conséquent la formation de l'environnement Fe-Co riche en fer. En effet, il est bien connu que la présence d'un atome de cobalt sur les deux premières sphères de coordination de l'atome de fer augmente le champ hyperfin de 0.6 à 0.8 T (Vincze *et al.* 1974). Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, le déplacement progressif de la courbe  $P(B)$  vers les bas champs montre la formation de la solution solide Fe-Cr-Co avec la prépondérance de l'effet du chrome. Au bout de 48 h de broyage, la courbe  $P(B)$  a une forme gaussienne caractéristique d'une solution solide désordonnée Fe-Cr-Co. De plus, il est observé une augmentation de la proportion relative aux champs inférieurs à 30 T attribuable aux joints de grains.

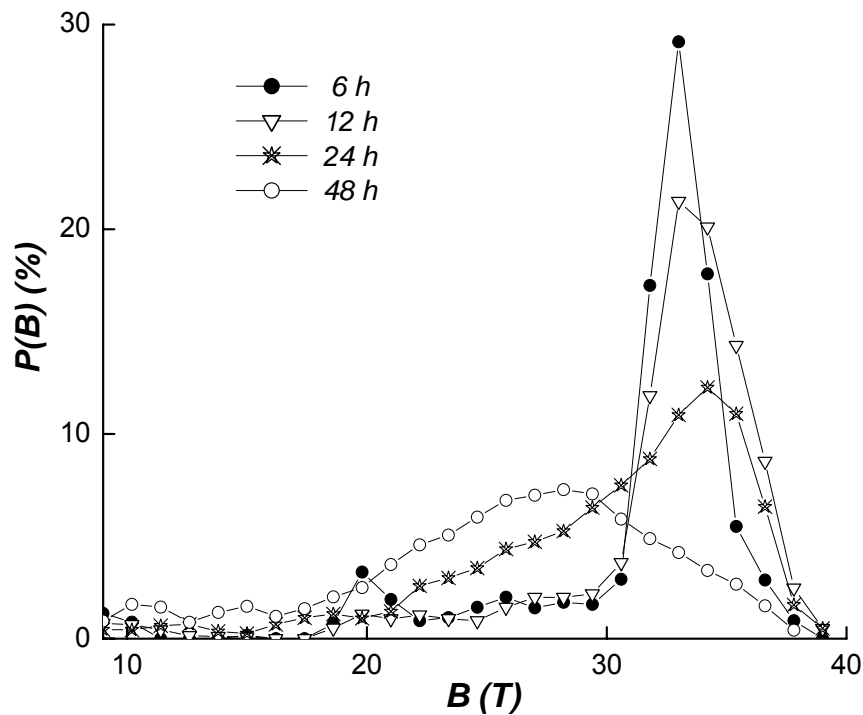


Fig. 3.16 : Superposition des courbes de distribution des différents temps de broyage de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée avec l'intensité  $I = 4$ .

Le meilleur ajustement des spectres Mössbauer qui permet de mettre en évidence la répartition des atomes de chrome et de cobalt dans le réseau du fer est obtenu en utilisant le modèle

de champs hyperfins par zones (modèle 4). Ce modèle d'ajustement a été appliqué au spectre expérimental de l'alliage massif Fe-31Cr-12Co vieilli pendant 300 h à 600 °C (Alleg 1999).

La Fig. 3.17 montre le fit du spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 6 h. Le premier sous spectre, noté (a) de proportion relative 8 % environ, possède un champ magnétique hyperfin  $B = 35.7$  T et un déplacement isomérique  $DI = 0.028$  mm/s. La valeur de  $B$  est comparable à celle trouvée dans les alliages nanocristallins  $Fe_{1-x}Co_x$  avec  $20 \leq x \leq 35$  (Brüning *et al.* 1992, Passamani *et al.* 2002 et Cherdyntsev *et al.* 1997) et identique à celle obtenue dans l'alliage massif désordonné Fe-20Co (De Mayo *et al.* 1970, Vincze *et al.* 1974). Cette composante est caractéristique d'un environnement Fe-Co riche en fer où les atomes de fer sont entourés, en moyenne, de 3 à 4 atomes de cobalt sur les deux premières sphères de coordination. On peut lui attribuer une composition théorique proche de Fe-20Co.

Le sous spectre (b), moins large que le sous spectre (a) et dont le champ magnétique moyen est de 33.1 T, n'est autre que la superposition de deux contributions de champs magnétiques  $B_1 = 32.8$  T et  $B_2 = 33.8$  T et de déplacements isomériques nuls. Cette composante, de paramètres hyperfins proches de ceux du fer pur, est attribuable à un environnement (Fe,Cr,Co) très riche en fer où les atomes de fer sont entourés préférentiellement par des atomes de fer sur les deux premières sphères de coordination. Elle représente 54 % de l'aire totale du spectre.

Le sous spectre (c), ajusté avec une distribution de champs hyperfins, possède un champ hyperfin moyen de 29 T et un déplacement isomérique  $DI = -0.030$  mm/s. Ces paramètres hyperfins sont proches de ceux obtenus pour l'alliage ternaire Fe-27Cr-8Co (Yon *et al.* 1986). La valeur de  $B$  est identique à celle trouvée pour l'alliage massif Fe-15Cr vieilli pendant 1 h à 1100 °C (Dubiel *et al.* 1987, 1998) et pour l'alliage nanocristallin Fe-15Cr obtenu par broyage haute énergie à partir des poudres élémentaires de fer et de chrome (Tria 2002). Cette contribution, dont la fraction relative est de 30 %, peut être attribuée à un environnement Fe-Cr riche en fer où les atomes de fer sont entourés, au plus, de 2 atomes de chrome seconds voisins sachant que la présence d'un atome de chrome au voisinage de l'atome de fer diminue le champ hyperfin de 3 et 2 T s'il est premier et second plus proche voisin respectivement (Dubiel *et al.* 1981).

Le sous spectre (d), de déplacement isomérique  $DI = -0.126$  mm/s, est caractéristique de la phase paramagnétique  $\alpha'$  très riche en chrome rencontrée dans les alliages binaires Fe-Cr à plus de 70 at.% Cr. Cette composante, de fraction relative 8 %, est liée à un environnement très riche en chrome.

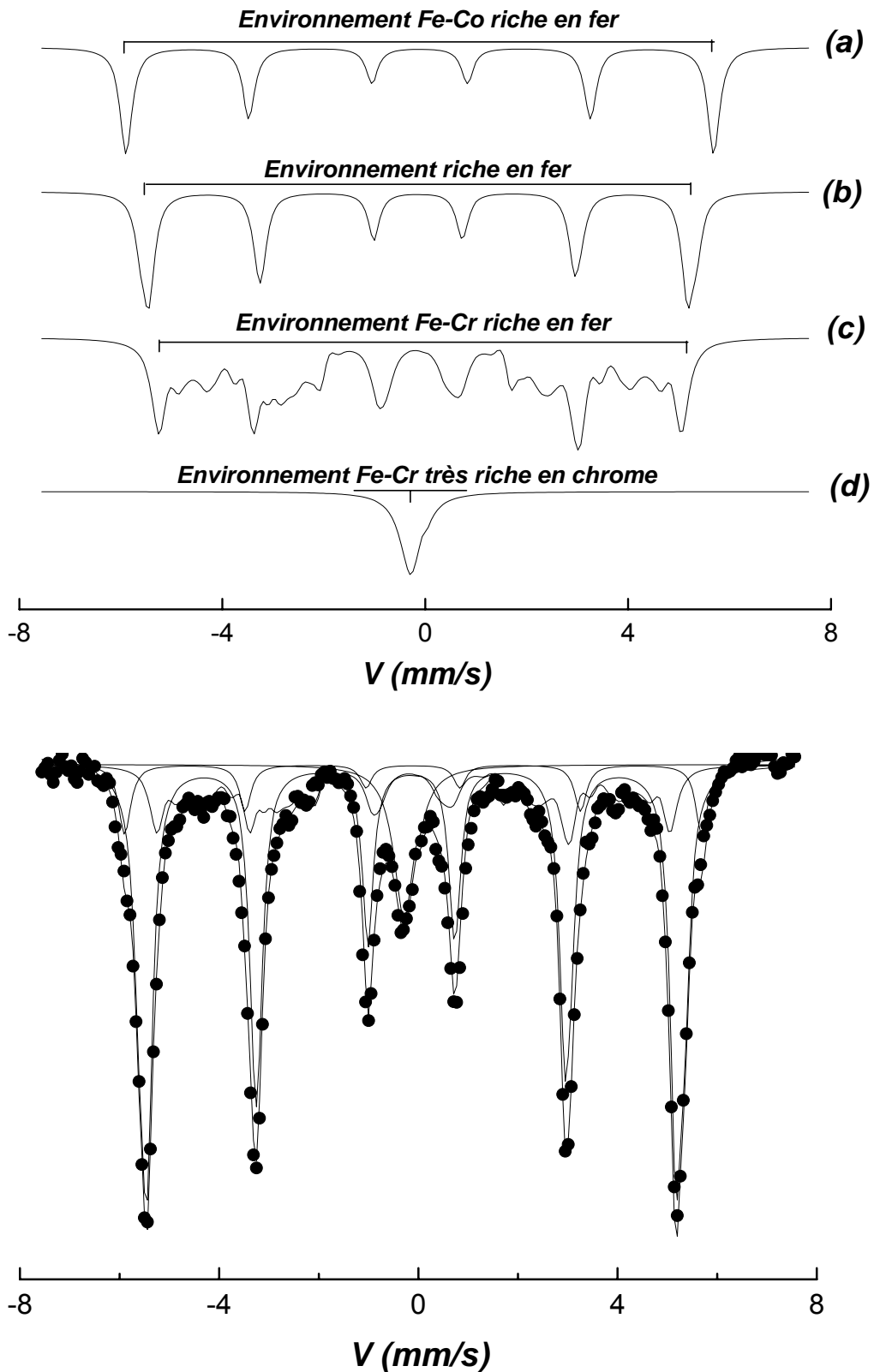


Fig. 3.17 : Ajustement avec le modèle 4 du spectre Mössbauer, pris à 300 K, de la poudre  $Fe-31Cr-12Co$  broyée pendant 6 h avec l'intensité 4.

En se basant sur le résultat de l'ajustement du spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 6 h, il est évident que 46 % de fer ont réagi avec le chrome et le cobalt pour donner naissance à différents environnements dans la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC.

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 48 h est ajusté à l'aide de 3 composantes magnétiques et un singulet (Fig. 3.18). La valeur du champ magnétique hyperfin  $B = 35.6$  T du sous spectre (a) est identique à celle trouvée dans les alliages désordonnés  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  obtenus par trempe rapide (De Mayo *et al.* 1970, Vincze *et al.* 1974, Eymery *et al.* 1978) et par broyage haute énergie (Tcherdyntsev *et al.* 1998, Sorescu *et al.* 2002, Moumeni *et al.* 2004b).

Le sous spectre (b) possède un champ magnétique hyperfin  $B = 33.2$  T proche de celui du fer pur. Toutefois, la valeur du déplacement isomérique  $DI = 0.010$  mm/s montre que les atomes de fer sont entourés, au plus, d'un atome de cobalt proche voisin. De plus, la valeur de  $B$  est identique à celle obtenue dans les alliages Fe-Co à forte concentration de cobalt ( $\geq 70$  at.%) obtenus par broyage haute énergie (Cherdyntsev *et al.* 1998). Ainsi, les deux sextuplets (a) et (b) peuvent être attribués à deux sites de fer dans un environnement Fe-Co. Les paramètres hyperfins moyens de ces deux contributions,  $\langle B \rangle = 34.5$  T et  $\langle D \rangle = 0.010$  mm/s, sont comparables à ceux obtenus dans l'alliage massif Fe-10Co (Eissa *et al.* 1977) et nanocristallin Fe-12Co (Tcherdyntsev *et al.* 1998). Par conséquent, ces deux sites dont la proportion est de 11 % environ peuvent être attribués à un environnement Fe-Co de composition théorique proche de Fe-12Co.

Le sous spectre (c) présente des raies très élargies caractéristiques d'un désordre structural lié à la présence de plusieurs types d'environnements où les atomes de fer sont largement et diversement substitués par les atomes de chrome. Ce sous spectre possède des paramètres hyperfins  $B = 25$  T et  $DI = -0.042$  mm/s identiques à ceux obtenus dans l'alliage massif  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{30}$  traité pendant 250 h à partir de  $1050$  °C (De Nys *et al.* 1971) et dans l'alliage massif  $\text{FeCr}_{26}\text{Co}_{14.2}$  trempé à partir de  $900$  °C (Eibschütz *et al.* 1978). Cette composante dont la fraction relative est de 73 % peut être attribuée à un environnement Fe-Cr riche en fer de composition théorique proche de (Fe,Co)-26Cr.

Le sous spectre (d) de déplacement isomérique  $-0.112$  mm/s est relatif à un environnement Fe-Cr très riche en chrome et représente une fraction relative de 16 % environ.

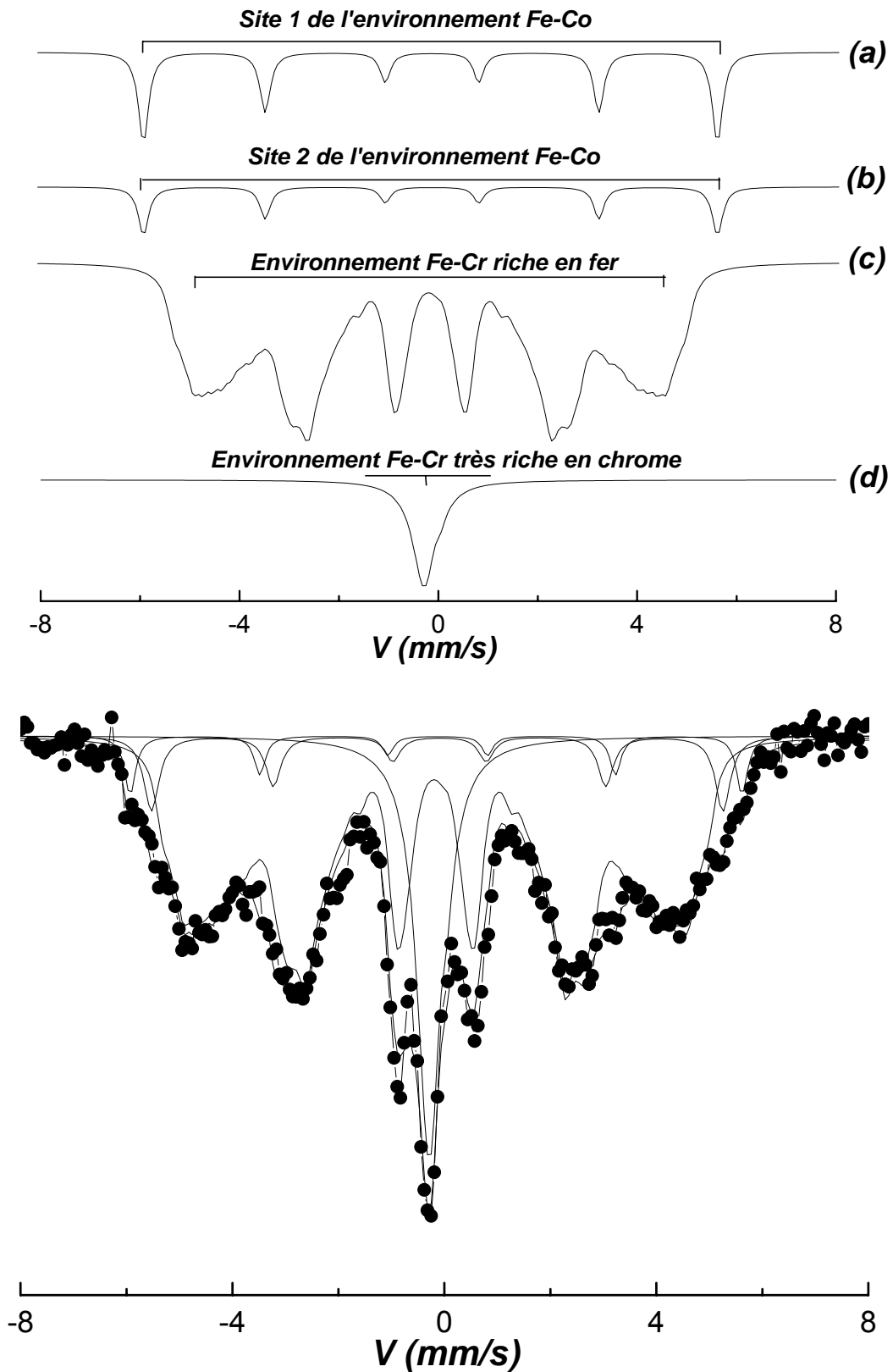


Fig. 3.18 : Ajustement avec le modèle 4 du spectre Mössbauer, pris à 300 K, de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 48 h avec l'intensité 4.

### 3.3.1 Analyse des environnements Fe-Cr et Fe-Co

L'avancement du processus de mélange des éléments purs et la formation des différents environnements peuvent être suivis par la variation des paramètres hyperfins,  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$ , en fonction du temps de broyage. L'évolution du champ magnétique moyen de l'environnement Fe-Cr en fonction du temps de broyage (Fig. 3.19a) montre une diminution linéaire jusqu'à 24 h suivie d'un plateau à 25 T pour les temps de broyage plus longs. La diminution de  $\langle B \rangle$  est liée à la diffusion du chrome dans le réseau du fer. En effet, la teneur en chrome calculée à partir de la formule (3.1) (Kuwano 1985a) augmente avec le temps de broyage et atteint une valeur de l'ordre de 25 % au-delà de 24 h de broyage (Fig. 3.19b).

$$\langle B \rangle (T) = 33.07 - 26.58 \times [\%Cr] \quad (3.1)$$

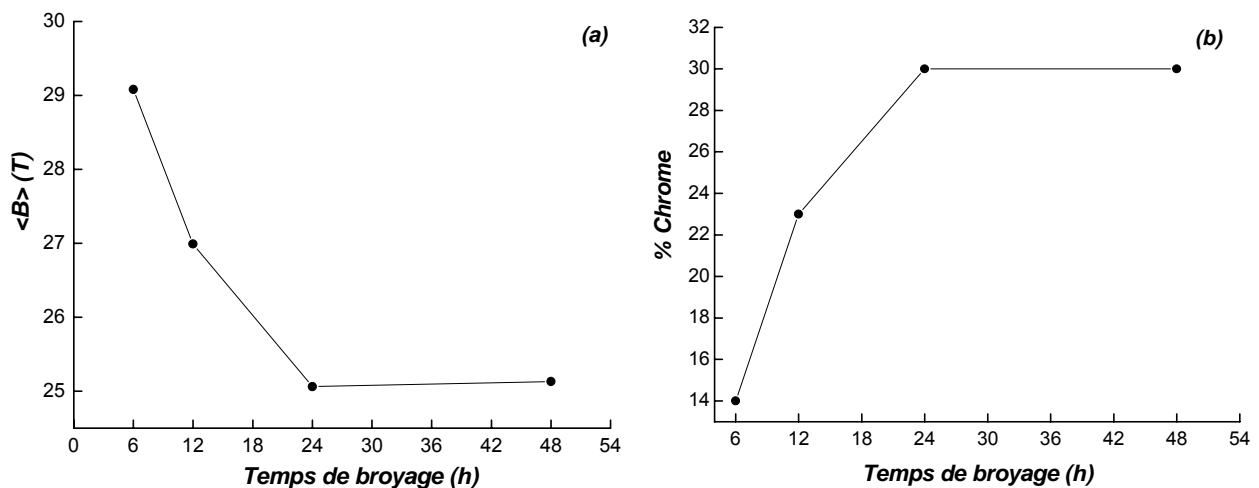


Fig. 3.19 : Variation du champ magnétique moyen (a) et de la teneur en chrome (b) de l'environnement Fe-Cr en fonction du temps de broyage.

La diffusion du chrome dans le réseau du fer est aussi confirmée par la diminution du déplacement isomérique moyen (Fig. 3.20). Il est établi que la présence d'un atome de chrome au voisinage du fer diminue le déplacement isomérique de 0.02 et 0.01 mm/s s'il est premier et second plus proche voisin, respectivement. Ce comportement, caractéristique des alliages Fe-Cr, nous renseigne sur la nature des liaisons atomiques entre les atomes de fer et de chrome. En effet, le déplacement isomérique mesure la diminution ou l'accumulation d'électrons (s) au noyau Mössbauer. Donc, un déplacement isomérique positif implique une diminution de la densité d'électrons au noyau sonde et vice versa. La tendance observée est que le déplacement isomérique local suit l'électronégativité. Etant donné que le fer est relativement plus électronégatif que le chrome, le transfert des charges (s) se fait du chrome vers le fer. De ce fait, la présence du chrome

dans le proche voisinage du fer a pour effet de diminuer le déplacement isomérique de celui-ci. De plus, le transfert d'électrons (d) qui se fait des atomes de fer vers les atomes de chrome voisins mène à la diminution de l'effet d'écran du noyau de fer et donc à une densité d'électrons (s) plus grande et un  $\langle DI \rangle$  faible. Les liaisons métalliques sont alors renforcées. La Fig. 3.21 illustre bien la variation du champ magnétique et du déplacement isomérique moyens avec la teneur en chrome.

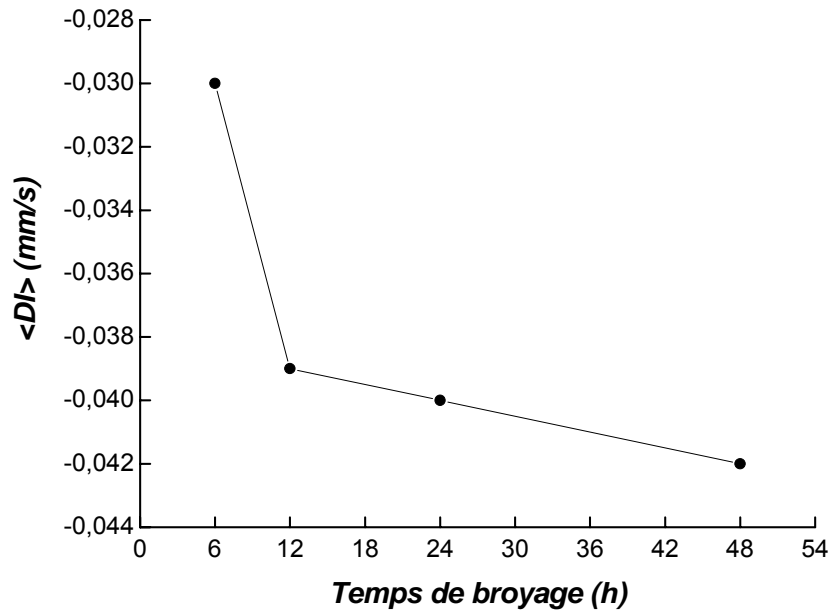


Fig. 3.20 : Variation du déplacement isomérique moyen de l'environnement Fe-Cr en fonction du temps de broyage.

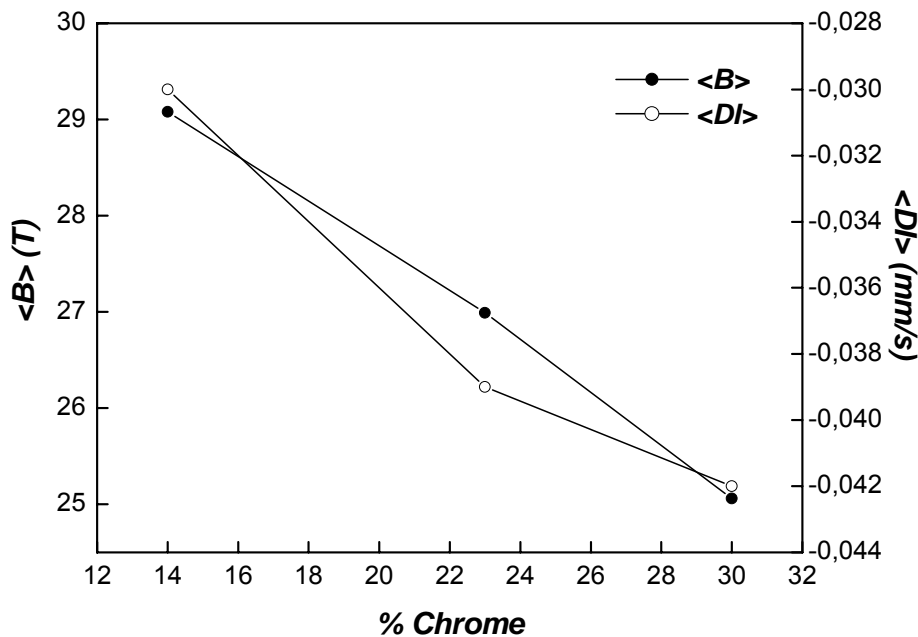


Fig. 3.21 : Variation du champ magnétique et du déplacement isomérique de l'environnement Fe-Cr en fonction de la concentration en chrome.

Pour l'environnement Fe-Co riche en fer, il est observé une diminution des paramètres hyperfins moyens,  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$ , avec le temps de broyage (Fig. 3.22). Il a été montré tant par des études expérimentales (DeMayo *et al.* 1970, Johnson *et al.* 1961, Hamdeh *et al.* 1989) que par simulation numérique (Ayari 2000) que pour une concentration en cobalt supérieure à 25 at.%, l'augmentation de la concentration et/ou du nombre d'atomes de cobalt dans le proche voisinage du fer diminue son champ hyperfin. En effet, la valeur de  $\langle B \rangle = 34.2$  T, obtenue après 48 h de broyage, est comparable à celle de la structure ordonnée de type  $B_2$ , rencontrée dans les alliages  $Fe_{1-x}Co_x$  ( $40 < x < 70$ ), où les atomes de fer sont entourés de 8 atomes de cobalt premiers voisins. Ainsi, on peut déduire qu'une mise en ordre progressive s'établit dans l'environnement Fe-Co riche en fer, probablement suite à l'appauvrissement de l'environnement en fer, donc à l'enrichissement en cobalt.

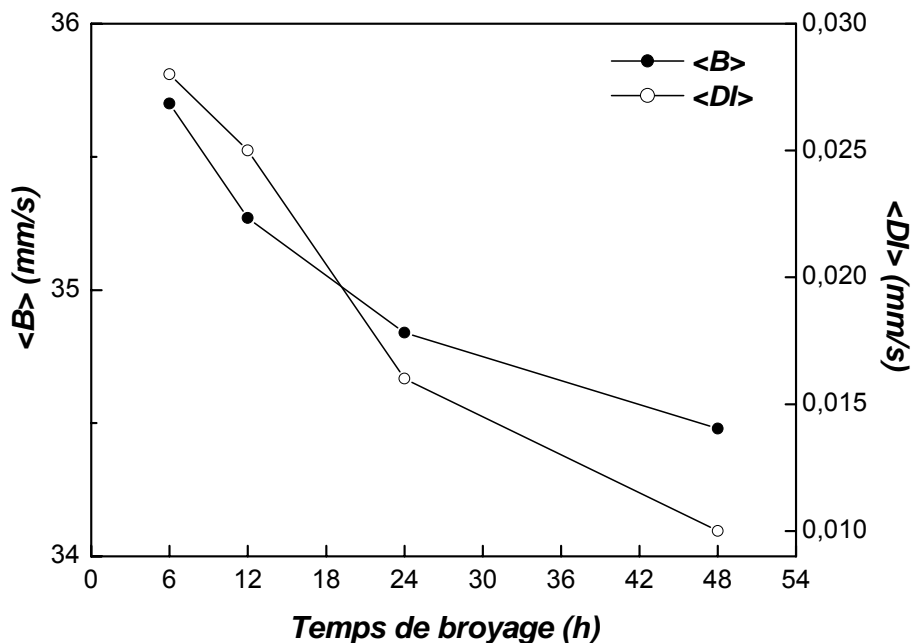


Fig. 3.22 : Variation, en fonction du temps de broyage, du champ magnétique moyen de l'environnement Fe-Co riche en fer.

### 3.3.2 Analyse de la contribution paramagnétique

La composante paramagnétique, qui apparaît après 6 h de broyage avec une proportion relative de 7 %, possède un déplacement isomérique  $DI(0) = -0.126$  mm/s. Cette valeur est proche de celle de la phase paramagnétique très riche en chrome, notée souvent  $\alpha'$ , rencontrée dans les alliages ternaires Fe-31Cr- $x$ Co massifs (Tahara *et al.* 1977, Alleg *et al.* 2000), dans les films  $Co_{76}Cr_{20}Fe_4$  obtenus par pulvérisation (Parker 1986) ainsi que dans les alliages binaires  $Fe_{1-x}Cr_x$ .

massifs (Kuwano 1985a, 1985b, Kuwano *et al.* 1993, Kuwano *et al.* 1994, Nkosibomvu *et al.* 1995, Dubiel 1998) et nanocristallins pour lesquels  $x \geq 0.7$  (Koyano *et al.* 1993, Le Caër *et al.* 1996, Lemoine *et al.* 1999a, 1999b, Bellouard *et al.* 2000).

Généralement, la transition ferromagnétique  $\rightarrow$  paramagnétique se produit pour une concentration de chrome supérieure à 70 % à température ambiante (Burke *et al.* 1983). L'apparition de la composante paramagnétique durant les premières heures de broyage peut être expliquée par la dissolution du fer dans la matrice du chrome et par conséquent la formation de clusters Cr-Fe très riches en chrome. Ce résultat est en accord avec celui obtenu dans les alliages binaires Fe-Cr préparés par broyage haute énergie (Koyano *et al.* 1993, Otmani *et al.* 1997, Tria 2002).

Après 6 h de broyage, la diminution des proportions relatives des clusters riches en chrome et de l'environnement Fe-Cr riche en fer ainsi que l'augmentation de la proportion de l'environnement Fe-Co riche en fer indiquent l'existence d'un gradient de concentration durant le premier stade de broyage (Fig. 3.23).

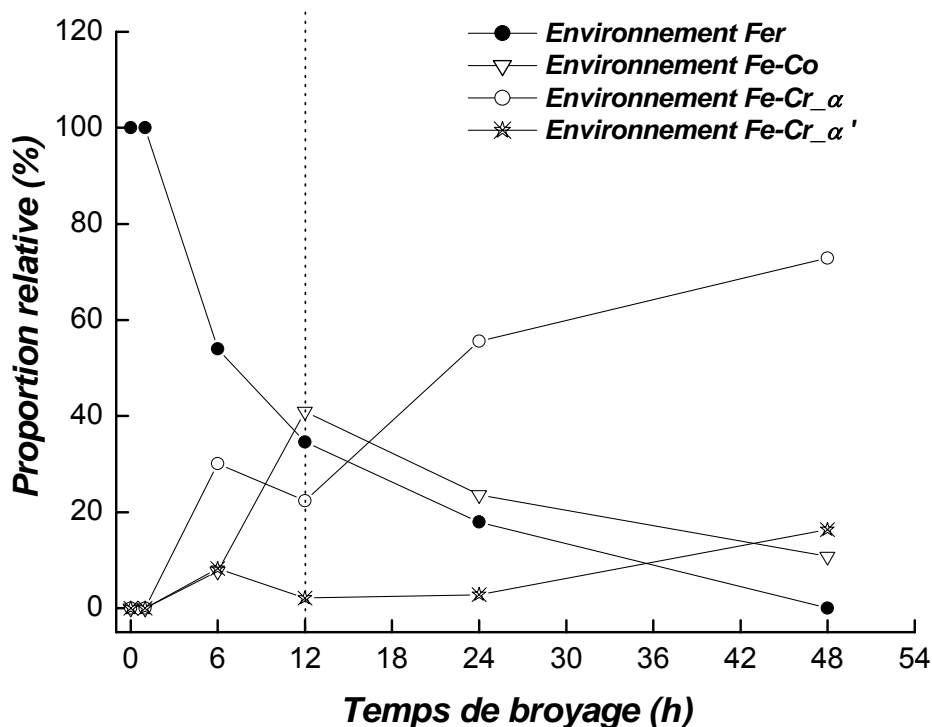


Fig. 3.23 : Variation de la proportion relative des différents environnements en fonction du temps de broyage.

La variation du déplacement isomérique des clusters riches en chrome en fonction du temps de broyage est faible (Fig. 3.24). Toutefois, elle permet d'avoir une idée sur la manière dont les

échanges de charges électroniques s'effectuent entre la matrice de chrome et les atomes de fer qu'on peut considérer comme des impuretés. Pendant le broyage de 6 h, les atomes de fer diffusent dans la matrice de chrome. Cette dernière possède moins d'électrons (d) que l'impureté fer qui se comporte un peu comme un centre donneur (Janot 1972). L'atome résonnant "voit", en moyenne, moins d'électrons (d) que dans une matrice de fer et il en résulte un déplacement isomérique négatif. Le déplacement isomérique,  $DI(0)$ , diminue avec le temps de broyage pour passer par un minimum,  $DI(0) = -0.142$  mm/s, à 12 h de broyage. Cette valeur de  $DI(0)$  est identique à celle observée dans la phase très riche en chrome de composition  $Fe_1Co_1Cr_{20}$  détectée dans les films  $Co_{76}Cr_{20}Fe_4$  obtenus par pulvérisation (Parker 1986). Le minimum de  $DI(0)$  correspond à un appauvrissement en électrons (d) lié à un appauvrissement de la matrice de chrome en atomes de fer (Fig. 3.23).

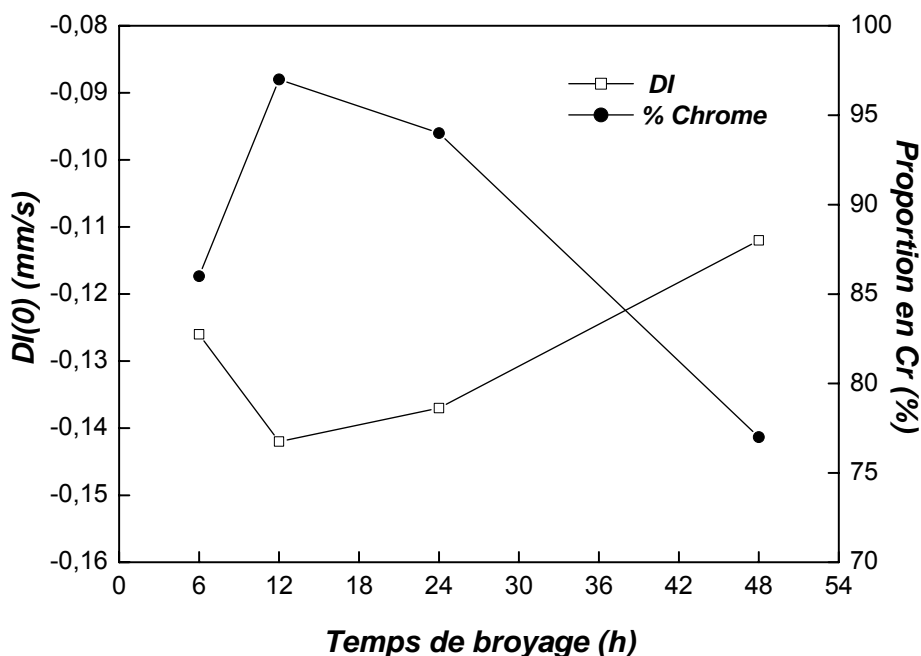


Fig. 3.24 : Déplacement isomérique de la composante paramagnétique et variation de sa teneur en chrome en fonction du temps de broyage.

La légère augmentation du déplacement isomérique,  $DI(0)$ , avec le temps de broyage est probablement liée à un enrichissement en atomes de fer et/ou en cobalt sachant que ces derniers jouent le rôle de centre accepteur d'électrons (s). Ceci est confirmé par l'augmentation de la proportion des environnements Fe-Cr riche en fer et très riche en chrome aux dépens des environnements riches en fer et Fe-Co riches en fer (Fig. 3.23). D'un autre côté, la légère augmentation du déplacement isomérique pourrait aussi indiquer la présence des joints de grains. En effet, la réduction du nombre de coordinence atomique dans la zone intergranulaire et par

conséquent celui de l'hybridation des couches 3d diminue l'effet du chrome sur le déplacement isomérique des atomes  $^{57}\text{Fe}$ . L'augmentation du déplacement isomérique des noyaux  $^{57}\text{Fe}$  se trouvant aux joints de grains par rapport à ceux des nanograins a également été observée dans l'alliage paramagnétique Cr-18Fe obtenu par broyage haute énergie (Kuwano *et al.* 1992, Fultz *et al.* 1995).

La teneur en chrome dans les clusters riches en chrome, calculée à partir de la relation empirique (3.2) (Kuwano 1985a), varie peu avec le temps de broyage (Fig. 3.24). Elle atteint, au-delà de 24 h de broyage, une valeur de l'ordre de 73 % proche de celle obtenue dans les alliages massifs Fe-Cr (Deschamps *et al.* 1976, Dubiel *et al.* 1981, Kuwano 1985a, Dubiel *et al.* 1987) et Fe-Cr-X avec X = Co, Ni (Yong *et al.* 1982, Alleg *et al.* 2000).

$$DI(0) = -0.145 \times [\%Cr]^{\alpha} \quad (3.2)$$

### 3.3.3 Analyse de la contribution magnétique globale

La spectrométrie Mössbauer permet d'analyser la nature des interactions hyperfines des noyaux  $^{57}\text{Fe}$  dans leurs différents environnements en liaison avec des modifications locales de la concentration. Toutefois, l'étude de l'évolution des paramètres hyperfins moyens issus de l'ajustement du spectre global, reflétant la superposition d'effets locaux, peut nous donner une idée sur le caractère compétitif entre le chrome et le cobalt et donc entre les binaires Fe-Cr et Fe-Co, mélanges précurseurs de la solution solide Fe-Cr-Co.

L'évolution du champ magnétique hyperfin et du déplacement isomérique moyens de la contribution magnétique, en fonction du temps de broyage, est montrée sur la Fig. 3.25. On constate l'existence de deux stades : le premier, (I), entre 1 et 12 h, correspondant au début de la réaction du fer avec les poudres de chrome et de cobalt et le deuxième, (II), au-delà de 12 h, où commence la formation de la solution solide ternaire Fe-Cr-Co.

Pendant le premier stade, il est observé une fluctuation des paramètres hyperfins moyens  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$ . Ce comportement peut être attribué à l'existence d'un gradient de concentration au niveau des particules de poudres à cause de l'inhomogénéité de composition. En effet, la légère diminution de  $\langle B \rangle$  après 1 h de broyage peut être liée à la distorsion du réseau de fer (Fig. 3.25) alors qu'après 6 h, elle peut être causée par la diffusion du chrome. Entre 6 et 12 h, la légère augmentation de  $\langle B \rangle$  peut être liée à l'effet des atomes de cobalt. Le déplacement isomérique moyen,  $\langle DI \rangle$ , présente le même comportement. Pendant le deuxième stade,  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$  évoluent de façon monotone. On observe une diminution linéaire de ces deux paramètres en fonction du temps

de broyage montrant clairement la dominance de l'effet des atomes de chrome avec la progression du processus de mélange.

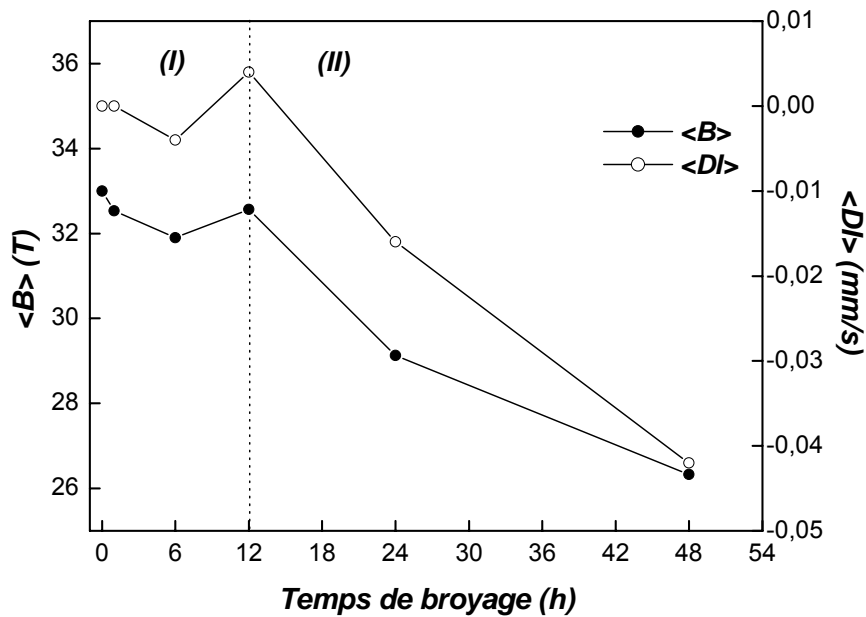


Fig. 3.25 : Evolution du champ hyperfin et du déplacement isomérique moyens de la composante magnétique de la poudre Fe-31Cr-12Co en fonction du temps de broyage.

La courbe montrant la variation du champ hyperfin moyen de la composante magnétique en fonction du pourcentage de chrome diffusé dans la matrice de fer (Fig. 3.26) est en bon accord avec celle des alliages massifs Fe-Cr (Johnson *et al.* 1963).

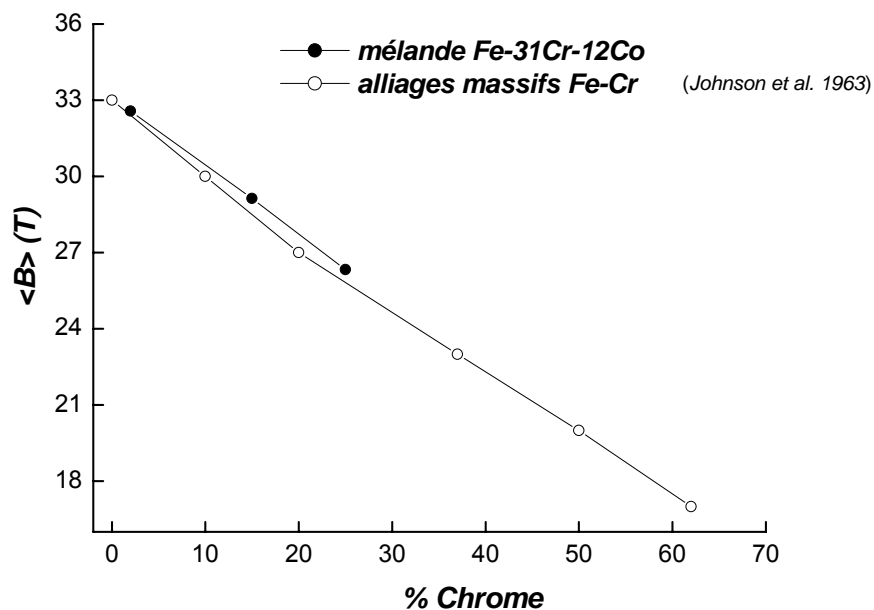


Fig. 3.26 : Champ hyperfin moyen de la composante magnétique en fonction de la concentration du chrome diffusé dans la matrice de fer.

Pour un temps de broyage inférieur à 6 h, l'évolution de  $\langle B \rangle$  corrélée à celle de  $\langle DI \rangle$  confirme qu'aucune réaction n'a eu lieu entre le fer et les poudres de chrome et de cobalt (Fig. 3.25). A 6 h de broyage où les réactions entre Fe-Cr et Fe-Co débutent, l'effet du cobalt domine. A partir de 24 h de broyage, quand la teneur en chrome diffusée dans la matrice de fer est de l'ordre de 15 %, l'effet du cobalt devient masqué par celui du chrome. Un comportement similaire a été observé dans les alliages ternaires Fe-Cr-Ni où l'effet du nickel devient masqué par celui du chrome à partir de 8 % (Kuwano *et al.* 1993).

### 3.3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les mécanismes de formation de l'alliage ternaire Fe-Cr-Co par broyage haute énergie, avec l'intensité  $I = 4$ , des poudres élémentaires de fer, de chrome et de cobalt.

La caractérisation par diffraction de rayons X a montré la formation, après 12 h de broyage, d'une solution solide Fe-Cr-Co désordonnée à caractère nanocristallin de structure CC et de paramètre cristallin  $a = 0.2876$  nm.

La caractérisation microstructurale réalisée par une analyse des profils de raies par la méthode de Rietveld révèle, à partir de 12 h de broyage, une orientation aléatoire des cristallites caractérisées par une distribution anisotrope de leur forme et du taux des microdéformations. On note une diminution rapide de la taille des cristallites et une augmentation du taux des microdéformations en fonction du temps de broyage. Un taux de microdéformations plus élevé et une taille des cristallites plus faible sont observés suivant les directions [200] et [310]. L'application du modèle phénoménologique de Fecht aux poudres élémentaires de fer et de chrome ainsi qu'à celle de la solution solide Fe-Cr-Co nous a permis d'étudier les différents mécanismes de déformations et de distinguer les différents stades du broyage haute énergie depuis la création des bandes de cisaillement jusqu'à la formation des joints de grains.

La spectrométrie Mössbauer a montré que la réaction de la poudre de fer avec les poudres de chrome et de cobalt a commencé au bout de 6 h de broyage et a donné naissance à deux solutions solides binaires Fe-Cr et Fe-Co pour aboutir, après 12 h, à la formation d'une solution solide ternaire Fe-Cr-Co. L'évolution des différentes configurations du fer créées par les substitutions des atomes de fer par ceux du chrome et du cobalt lors du broyage et celle des différents paramètres hyperfins moyens,  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$ , montrent la formation d'un mélange Fe-Cr-Co possédant des caractéristiques hyperfines proches de celles des alliages ternaires Fe-Cr-Co. En effet, l'ajustement avec le modèle de champs hyperfins par zones (modèle 4) du spectre Mössbauer de la poudre

broyée pendant 6 h montre l'existence de 4 environnements répartis selon les valeurs des paramètres hyperfins en :

- un environnement Fe-Co riche en fer de fraction relative 8 % ;
- un environnement très riche en fer où les atomes de fer sont entourés préférentiellement d'atomes de fer sur les deux premières sphères de coordination. Ce domaine a une abondance de 54 % ;
- un environnement Fe-Cr riche en fer de fraction relative 30 % ;
- un environnement Cr-Fe riche en chrome de fraction relative 8 %.

Après 48 h de broyage, la progression du phénomène d'interdiffusion et par conséquent la redistribution des atomes solutés au sein de la matrice mère et la progression des déformations plastiques donnent naissance à 3 environnements :

- un environnement Fe-Co riche en fer de composition proche de (Fe,Cr)-12Co ;
- un environnement Fe-Cr riche en fer de composition proche de (Fe,Co)-26Cr. Cet environnement est le plus prépondérant (73 %) ;
- un environnement Cr-Fe riche en chrome de composition proche de (Fe,Co)-73Cr.

Sur la base des résultats Mössbauer, il est évident que la formation de la solution solide par broyage haute énergie se fait à partir des binaires Fe-Co et Fe-Cr formés durant les 6 premières heures de broyage. La progression du processus d'interdiffusion des différents éléments sous l'effet des déformations plastiques et l'augmentation de la température locale favorisent la formation de l'alliage ternaire Fe-31Cr-12Co qui se comporte comme un pseudo-binaire (Fe,Co)-Cr.



## Chapitre 4

# Broyages intensifs

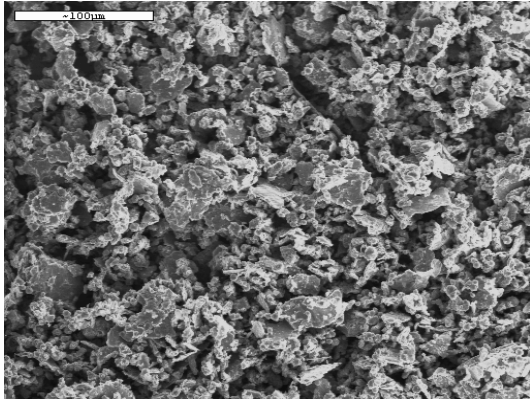
Ce chapitre est consacré à l'étude des poudres Fe-31Cr-12Co obtenues par broyages intensifs ( $I=6$  et  $I=8$ ). Après une étude morphologique, nous présentons les résultats de la caractérisation par diffraction de rayons X et par spectrométrie Mössbauer.

### 4.1 Etude morphologique

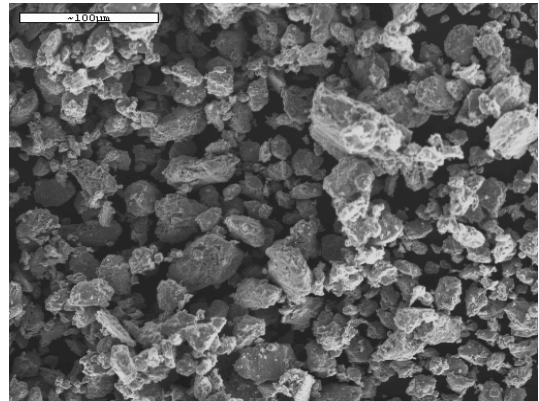
La variation morphologique des poudres du mélange Fe-31Cr-12Co au cours du broyage avec les intensités 6 et 8 est montrée sur les Fig. 4.1 et Fig. 4.2 respectivement.

Après une heure de broyage avec l'intensité 6, les particules de poudre présentent une morphologie fine ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) avec l'existence de quelques grosses particules ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ). Ceci est lié à la prédominance de l'effet de fracture. Après 3 h, on observe des particules à contours bien définis présentant une distribution en forme et en taille (allant de 20 à 50  $\mu\text{m}$ ). Après 6 h de broyage, sous l'effet des déformations plastiques induites par les chocs entre les billes et contre les parois de la jarre, la poudre est caractérisée par des faciès aplatis. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les particules de poudre deviennent volumineuses à cause de la dominance de l'effet de soudure provoqué par l'élévation de la température locale.

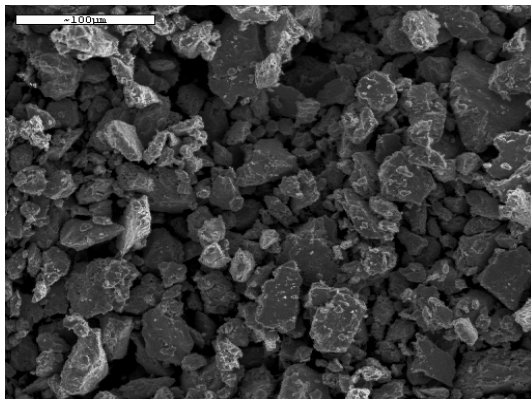
Pour l'intensité 8 (Fig. 4.2), la poudre broyée pendant une heure paraît sous la forme de feuillets très fins et allongés. Cet aspect est caractéristique d'un broyage énergétique. Pour les temps intermédiaires (jusqu'à 3 h), les particules de poudres sont aplaties sous l'effet des déformations sévères suite aux chocs répétés billes-poudre-billes et billes-poudre-parois de la jarre. Elles deviennent plus grosses ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) en raison de la dominance de l'effet de soudage entre 6 h et 9 h de broyage. Cependant après un broyage de 12 h, les particules sont plus ou moins fines, de taille de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  et présentent un aspect plus ou moins homogène caractéristique d'un équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage.



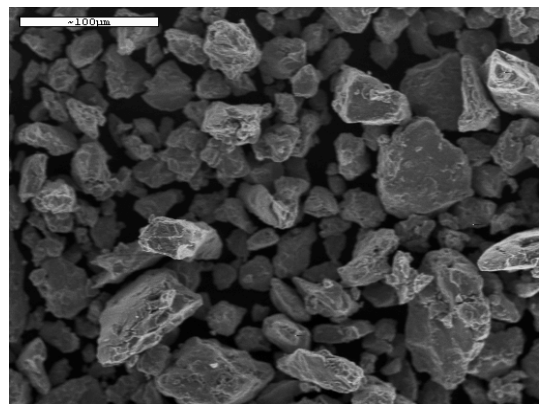
1 h



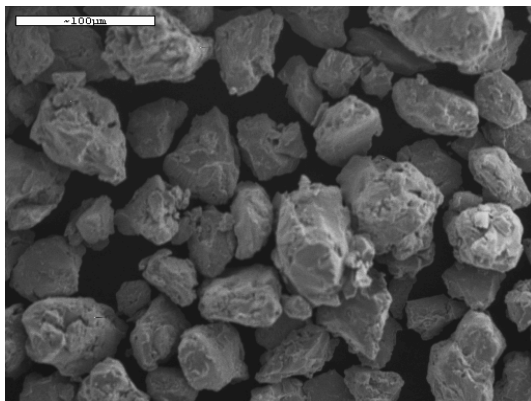
3 h



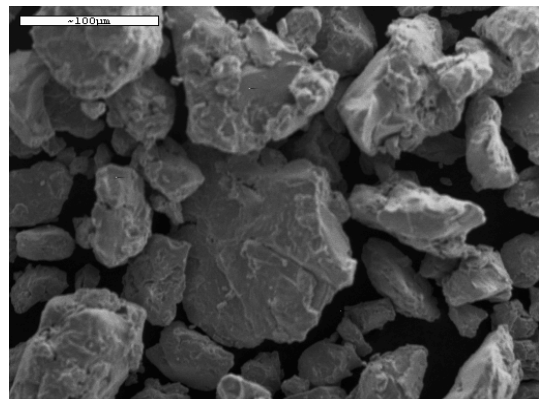
6 h



12 h

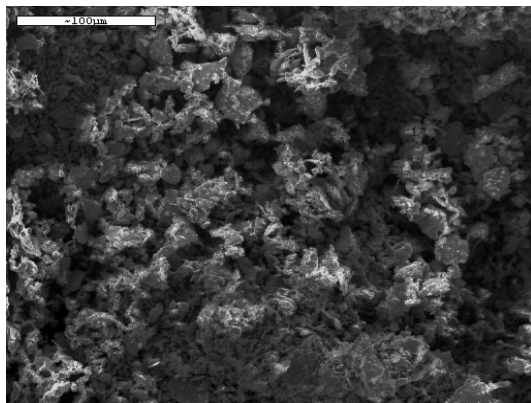


24 h

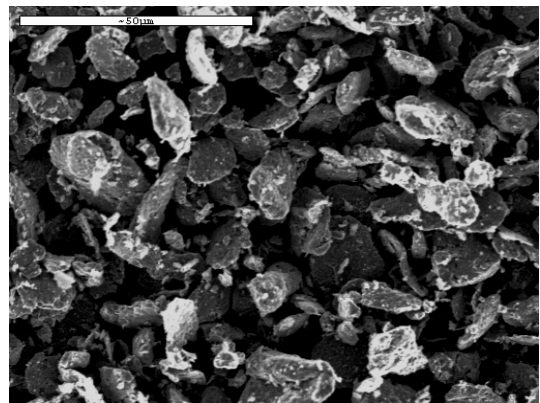


24 h

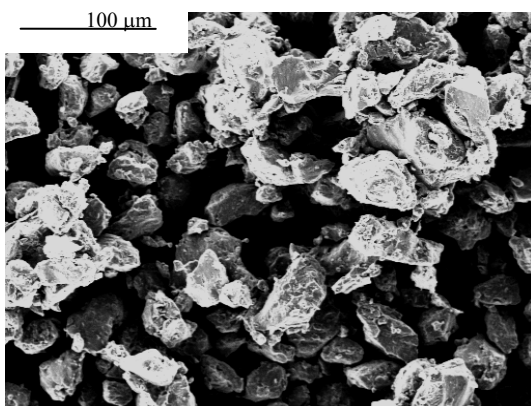
*Fig. 4.1 : Evolution morphologique de la poudre broyée avec l'intensité  $I = 6$  en fonction du temps de broyage.*



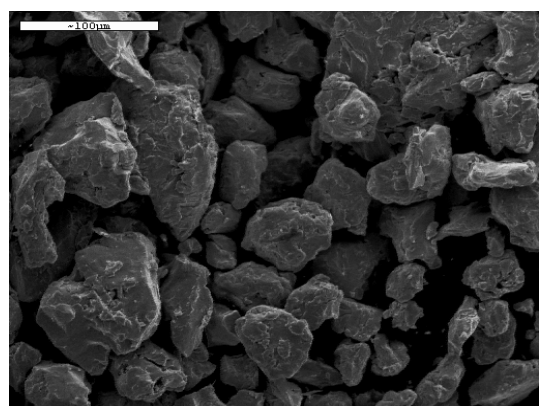
1 h



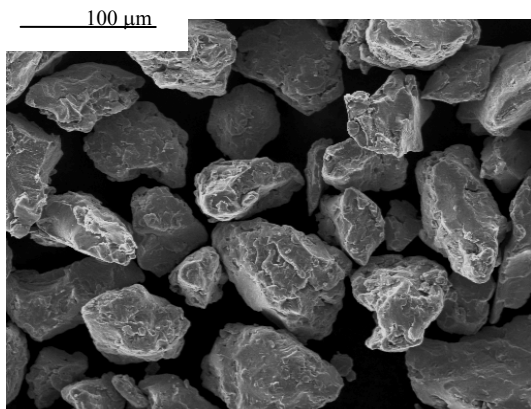
1 h 30



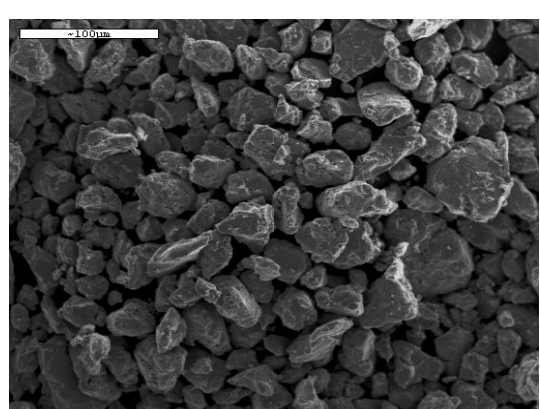
3 h



6 h



9 h



12 h

Fig. 4.2 : Evolution morphologique de la poudre broyée avec l'intensité  $I = 8$  en fonction du temps de broyage.

## 4.2 Etude par diffraction de rayons X

### 4.2.1 Poudres broyées avec l'intensité 6

L'évolution, en fonction du temps de broyage, des diffractogrammes du mélange Fe-31Cr-12Co broyé est présentée sur la Fig. 4.3. Après une heure de broyage, le diffractogramme montre l'absence des raies CFC du cobalt. Après 3 h de broyage, on remarque la disparition totale des raies du cobalt. De plus, il est observé l'apparition de nouveaux pics de diffraction d'intensité très faible aux alentours des valeurs de  $2\theta = 45.5^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $75^\circ$  et  $90^\circ$  qui disparaissent après 6 h de broyage et réapparaissent de nouveau au delà de 12 h de broyage.

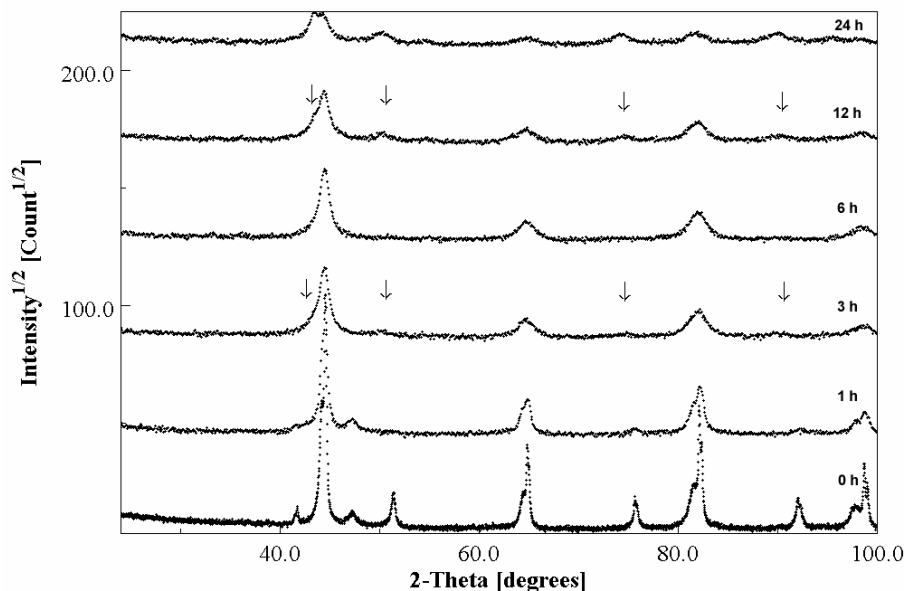


Fig. 4.3 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé avec l'intensité  $I = 6$  en fonction du temps de broyage (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld).

L'ajustement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de la poudre broyée pendant 3 h (Fig. 4.4) révèle l'existence de : (i) deux phases de structure CC et de paramètres cristallins  $a_1 = 0.2875$  nm et  $a_2 = 0.2880$  nm identiques à ceux du fer et du chrome purs respectivement et (ii) une phase de structure CFC et de paramètre cristallin  $a_3 = 0.3613$  nm proche de celui de la phase gamma du fer (Fe- $\gamma$ ). Après 6 h de broyage (Fig. 4.5a), l'ajustement est réalisé avec une seule phase de structure CC et de paramètre cristallin  $a = 0.2876$  nm. Toutefois, le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle d'anisotropie (Fig. 4.5b) qui tient compte de la forme intégrale du profil de la raie de diffraction (200). Ce dernier est dû à une distribution anisotrope de la taille des cristallites et des microdéformations.

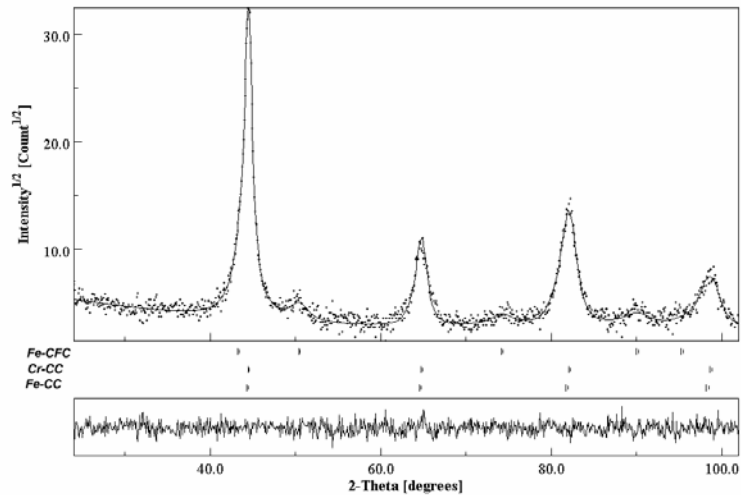


Fig. 4.4 : Diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 3 h avec l'intensité  $I = 6$  (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld).

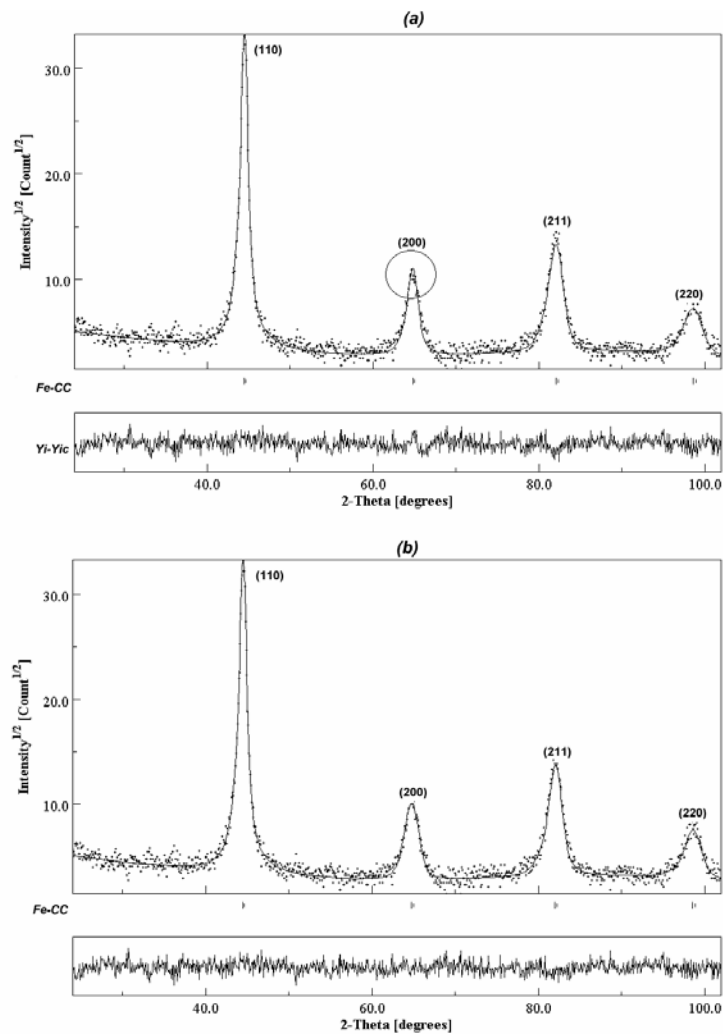


Fig. 4.5 : Ajustement par le modèle isotrope (a) et anisotrope (b) du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 6 h avec l'intensité  $I = 6$  (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld ; cercle : zone où le fit est mauvais).

L'affinement des diffractogrammes du mélange broyé pendant 12 h (Fig. 4.6) et 24 h (Fig. 4.7) montre, en plus des phases CC et CFC, la présence d'une phase de structure cubique simple (CS) de groupe d'espace Pm-3 et de paramètre de maille  $a = 0.4588$  nm.

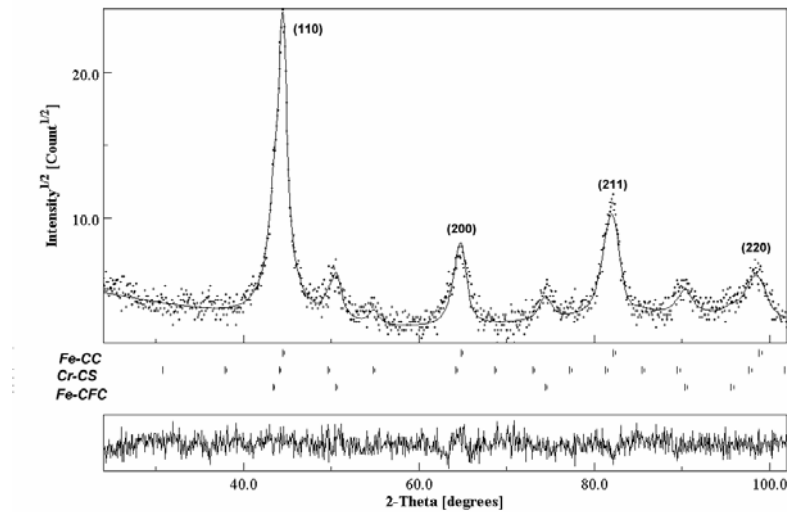


Fig. 4.6 : Diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 12 h avec l'intensité  $I = 6$ .

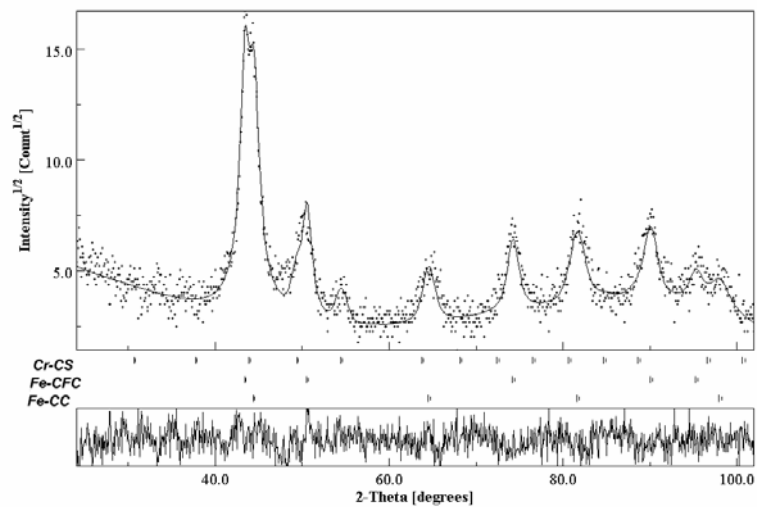


Fig. 4.7 : Diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé pendant 24 h avec l'intensité  $I = 6$ .

La phase de structure CS a été observée dans les fines particules de chrome obtenues par évaporation sous un vide poussé (Kimoto *et al.* 1967) et dans les films nanostructurés  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x = 43.5\text{--}48.5$  at.%) préparés par dépôt par faisceau laser pulsé (crossed-beam pulsed laser deposition) (Levin *et al.* 2001a). Cette phase, généralement désignée par le symbole  $\delta$ , est classée parmi les phases métastables du système Fe-Cr. La phase type A15 est une autre phase métastable du système Fe-Cr possédant la même structure que la phase  $\delta$  mais de paramètre cristallin

$a = 0.469$  nm et de groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ . Cette dernière a été détectée dans les alliages  $Fe_{1-x}Cr_x$  obtenus par évaporation thermique dans le domaine de concentration  $x = 0.45 - 0.55$  at.% où elle coexiste avec la phase  $\sigma$  (Sumiyama *et al.* 1987). Elle a aussi été observée dans les alliages  $Fe_{1-x}Cr_x$  ( $x = 0.65-1$ ) obtenus par évaporation de chrome et de fer dans une atmosphère d'argon (Yukawa *et al.* 1972).

La phase CFC détectée dans les nanocristaux de fer pur obtenus par broyage haute énergie (Del Bianco *et al.* 1997) a été interprétée comme étant le résultat d'une épitaxie entre les nanocristaux et les joints de grains. La formation du fer CFC a aussi été observée dans la poudre broyée  $Fe_{50}Cu_{50}$  et a été expliquée par la présence de quelques atomes de fer cohérents à la matrice CFC du cuivre (Jiang *et al.* 1993). Une autre structure hors équilibre du fer a été détectée dans l'alliage  $Fe_{30}Co_{20}Cu_{50}$  obtenu après 80 h de broyage (Pietro *et al.* 1999) : c'est la phase cubique tétragonale (CT).

#### 4.2.2 Poudres broyées avec l'intensité 8

Les diffractogrammes du mélange Fe-31Cr-12Co broyé avec l'intensité  $I = 8$  (Fig. 4.8) montrent la présence, à partir de 3 h de broyage, des mêmes pics de diffraction observés pendant le broyage avec l'intensité  $I = 6$ . Cependant, l'intensité de ces pics augmente rapidement avec le temps de broyage. Le meilleur affinement, par la méthode de Rietveld, des diffractogrammes des poudres broyées pendant 3, 6 et 15 h (Fig. 4.9) est obtenu avec les phases CC, CFC et CS de paramètres cristallins respectifs  $a_1 = 0.287$  nm,  $a_2 = 0.360$  nm et  $a_3 = 0.454$  nm.

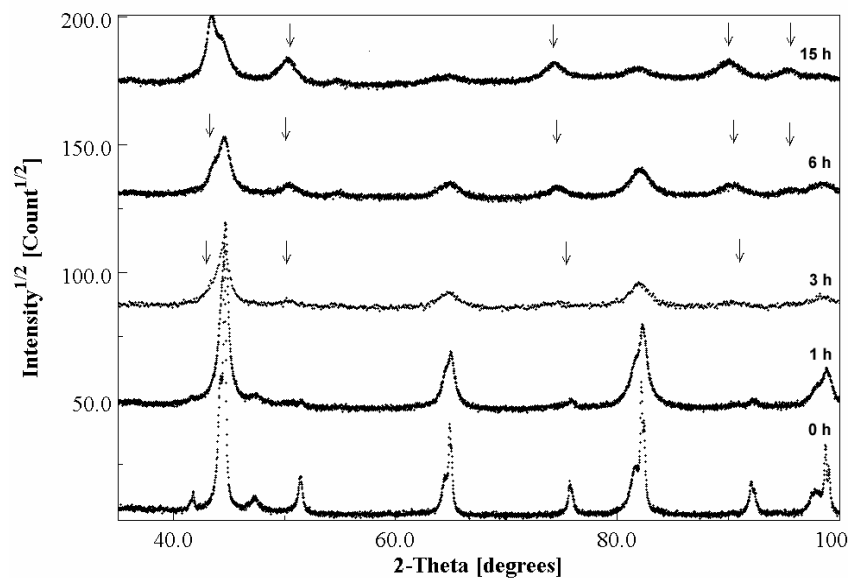


Fig. 4.8: Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co broyé avec l'intensité  $I = 8$  en fonction du temps de broyage.

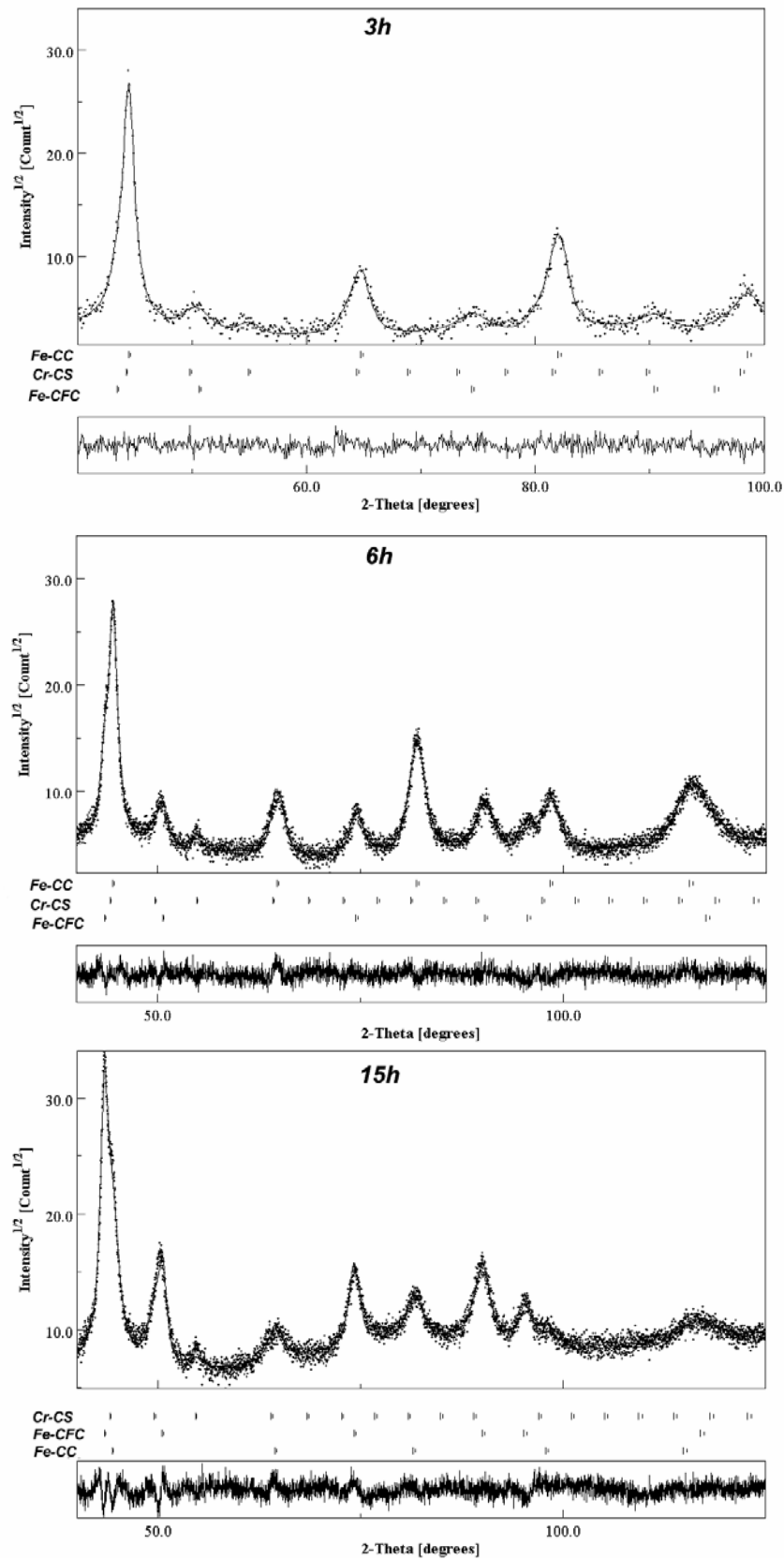


Fig. 4.9 : Diffractogramme de rayons X du mélange Fe-31Cr-12Co en fonction du temps de broyage ( $I = 8$ ) (Points : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode de Rietveld).

Cette première analyse nous permet de dire que le broyage intensif des poudres élémentaires de fer, de chrome et de cobalt a donné naissance à une solution solide Fe-Cr-Co possédant trois structures : CC, CFC et CS. L'élévation de la température locale et l'introduction de défauts cristallins dans la matrice de fer sont les causes principales de la formation des deux structures CS et CFC. En effet, il est connu que le broyage haute énergie est un procédé hors équilibre capable d'engendrer des transformations de phase qui ne peuvent avoir lieu, d'après le diagramme de phase, qu'aux hautes températures et pressions. La formation de telles structures métastables (CS et CFC) est le résultat des distorsions de la structure CC provoquées par les déformations plastiques créées par les fractures et soudages lors du processus de broyage. Ces déformations sont capables de fournir une force motrice pour la création de défauts dans le réseau cristallin de sorte que l'énergie d'activation des éléments Fe, Cr et Co diminue et, par conséquent, augmente leur diffusivité.

L'élévation de la température locale des particules de poudre pourrait aussi jouer un rôle important dans ces transformations de phase. L'enthalpie de mélange des systèmes binaires, qui est de  $\Delta H = -1$  kJ/mole atome pour les Fe-Cr et Fe-Co et de  $\Delta H = -4$  kJ/mole atome pour le Cr-Co, n'est capable de provoquer le phénomène d'interdiffusion qu'aux hautes températures (Niessen *et al.* 1983). De plus, d'après le diagramme de phase du système ternaire Fe-Cr-15Co (Fig. 4.10), il existe un domaine très étendu de températures ( $T = 600 - 1400$  °C) où les phases  $\gamma$  et  $\alpha$  peuvent coexister.

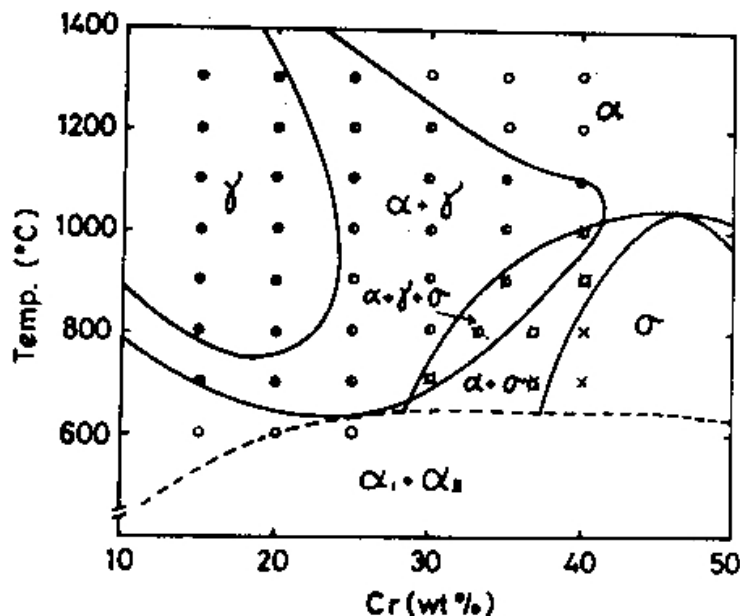


Fig. 4.10 : Section verticale du diagramme de phase du système ternaire Fe-Cr-Co à 15 wt.% Co (Kaneko *et al.* 1975).

### 4.2.3 Paramètre cristallin

La Fig. 4.11 montre l'évolution du paramètre cristallin de la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC obtenue par broyage haute énergie avec les intensités  $I = 6$  et  $I = 8$  ; celui des phases CFC et CS reste constant avec le temps de broyage (Tableau 4.1). L'augmentation du paramètre cristallin avec le temps de broyage peut être liée au grand désordre créé dans le réseau cristallin par les microdéformations sévères induites au cours du processus de broyage.

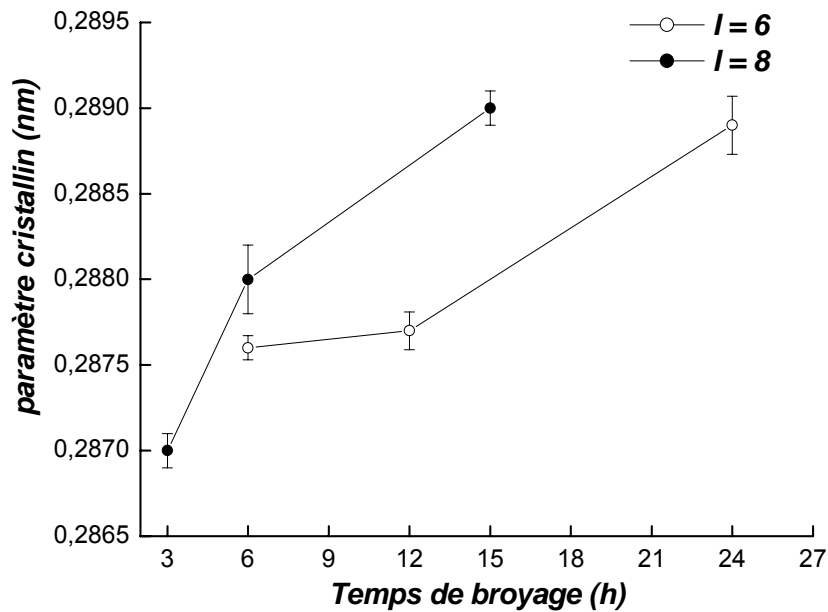


Fig. 4.11 : Evolution, en fonction du temps de broyage, du paramètre cristallin de la solution solide Fe-Cr-Co (CC) pour les deux intensités.

Intensité de broyage	Temps (h)	Phase CFC			Phase CS		
		$\langle a \rangle$ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)	$\langle a \rangle$ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)
6	12	0.360	5.60	0.51	0.409	4.84	0.060
	24	0.361	5.48	0.54	0.412	4.75	0.065
8	3	0.360	4	0.90	0.454	3	0.95
	6	0.360	8	0.94	0.457	4	0.72
	15	0.361	8	0.92	0.454	3	0.86

Tableau 4.1 : paramètres microstructuraux des phases métastables CFC et CS.

### 4.2.4 Taille des cristallites et taux de microdéformations

Les diffractogrammes des poudres broyées avec les intensités  $I = 6$  et  $I = 8$  montrent un élargissement des raies de diffraction en fonction du temps de broyage. Cet élargissement est lié aux

deux effets conjugués : la diminution de la tailles des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations. L'évolution des paramètres microstructuraux,  $\langle L \rangle$  et  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , de la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC est illustrée sur la Fig. 4.12. Ceux des structures, CFC et CS, sont reportés dans le Tableau 4.1.

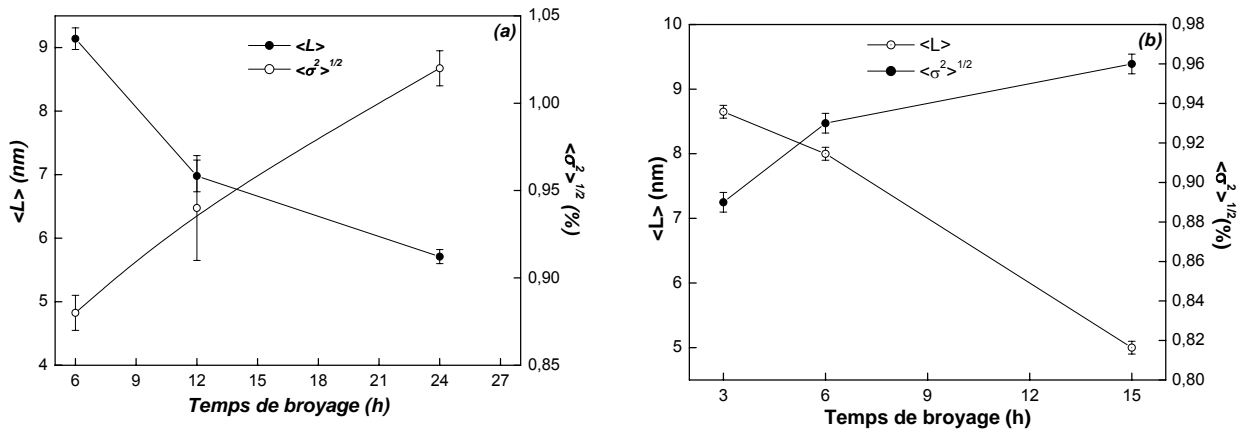


Fig. 4.12 : Evolution en fonction du temps de broyage de la taille des cristallites et du taux de microdéformations de la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC (a)  $I = 6$ , (b)  $I = 8$ .

## 4.3 Etude par spectrométrie Mössbauer

### 4.3.1 Poudres broyées avec l'intensité 6

Les spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange Fe-31Cr-12Co et les distributions de champs hyperfins correspondantes sont présentés, en fonction du temps de broyage, sur la Fig. 4.13. Après 1 h de broyage, le spectre Mössbauer est constitué d'un sextuplet et d'un singulet de très faible intensité. Après 3 h de broyage, le singulet devient plus prononcé et les raies du sextuplet s'élargissent mettant en évidence la naissance de divers environnements du fer. L'ajustement de ces deux spectres Mössbauer est réalisé avec une distribution de champs hyperfins à profil libre (modèle 2). Au bout de 6 h de broyage, on remarque une diminution de la composante centrale, un élargissement asymétrique des raies du sextuplet et un abaissement de la ligne de base dû au désordre topologique créé dans le réseau cristallin du fer. La partie magnétique du spectre est ajustée en utilisant une distribution de champs hyperfins corrélée linéairement au déplacement isomérique (modèle 3). Quant à la partie centrale, elle est ajustée avec une lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $GA = 0.30$  mm/s. Au-delà de 6 h de broyage, la composante centrale augmente de nouveau avec le temps de broyage et devient prépondérante (58 %) après 24 h de broyage.

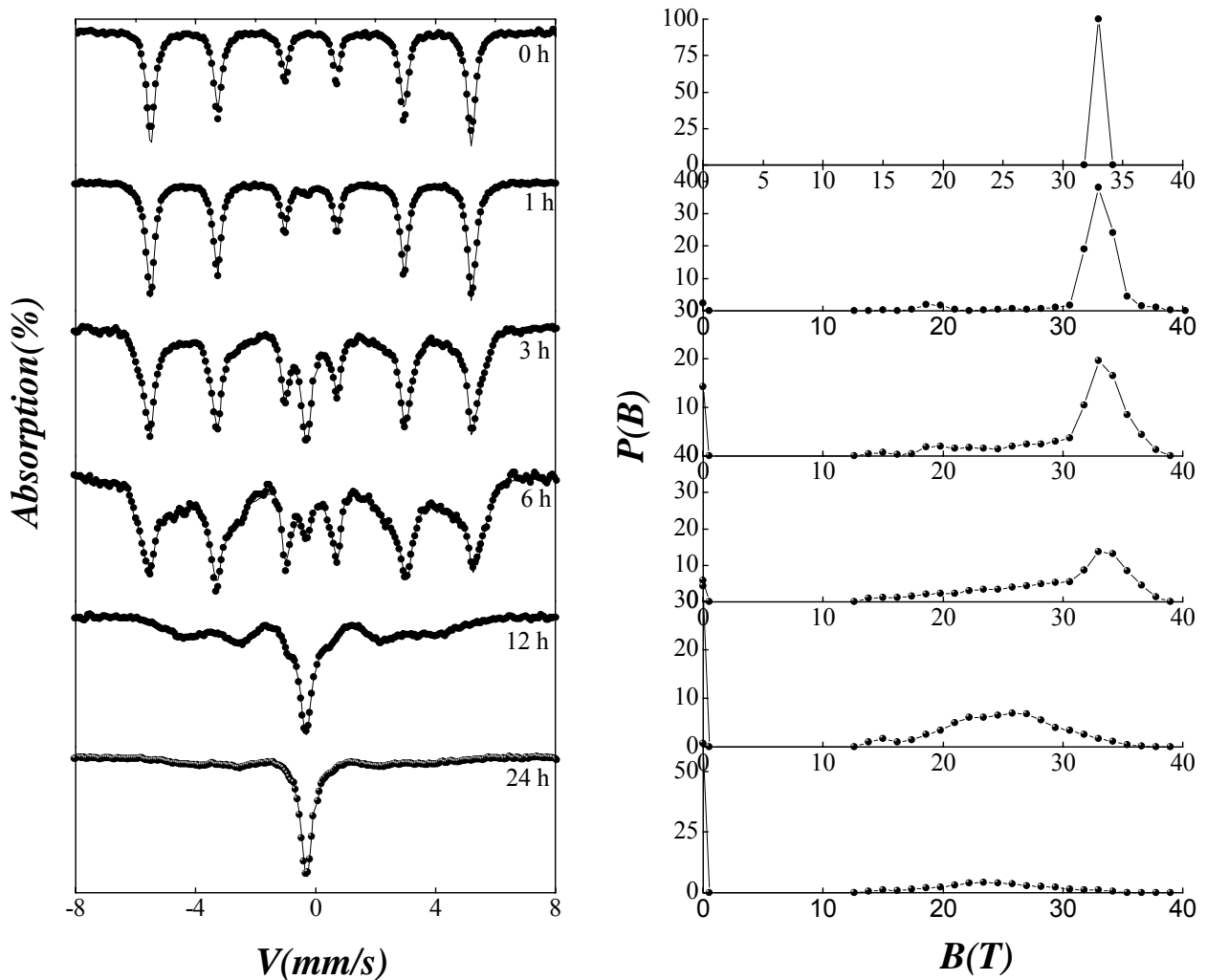


Fig. 4.13 : Spectres Mössbauer, pris à 300K, et les distributions de champs hyperfins correspondantes de la poudre  $Fe-31Cr-12Co$  broyée avec l'intensité  $I = 6$ .

L'analyse de la courbe de distribution de champs hyperfins,  $P(B)$ , permet la caractérisation des environnements locaux où est engagé l'atome sonde (Fig. 4.14). Le pic centré sur 33 T de la poudre non broyée s'élargit de plus en plus en fonction du temps de broyage, tout en se déplaçant vers les champs de faible valeur. L'augmentation progressive des contributions à champs faibles est liée à la diffusion du chrome dans le réseau du fer et aux défauts créés tels que les joints de grains. Ainsi, après 12 h de broyage, la courbe  $P(B)$  montre l'existence de plusieurs types d'environnements ayant des champs hyperfins probables :  $B_1 = 15$  T,  $B_2 = 20$  T,  $B_3 = 22$  T,  $B_4 = 26$  T et  $B_5 = 30$  T. Cette distribution de champs hyperfins est caractéristique d'une solution

solide inhomogène. La progression du processus de broyage pendant 24 h provoque un grand désordre dans le réseau du fer et, par conséquent, le moment magnétique des atomes de fer est réduit, ce qui conduit à la diminution de la partie magnétique.

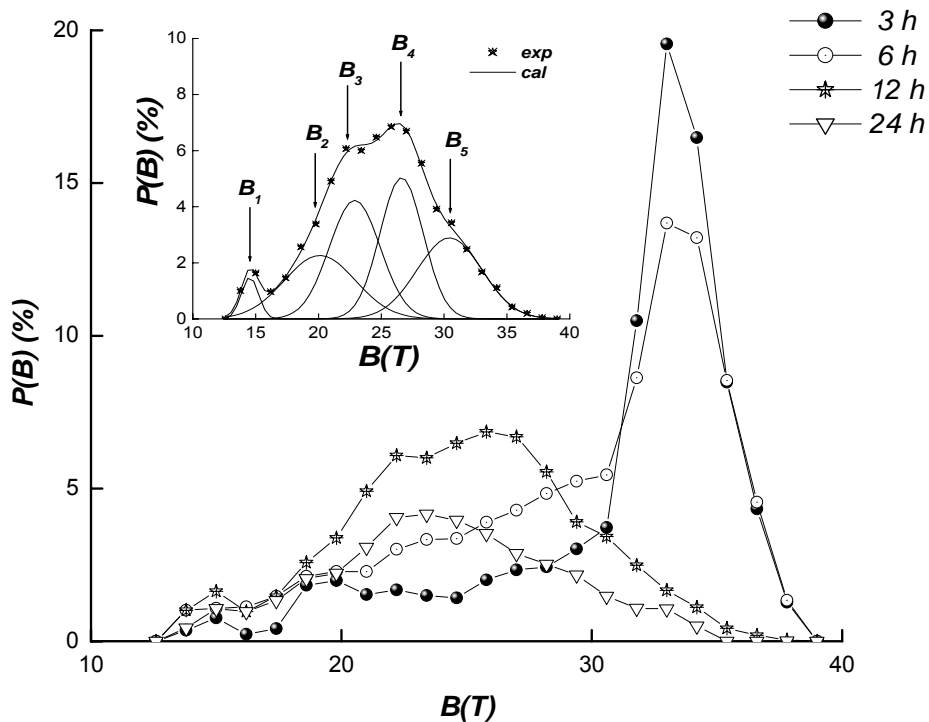


Fig. 4.14 : Superposition des courbes de distribution des différents temps de broyage de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée avec l'intensité  $I = 6$ .

Le meilleur ajustement des spectres Mössbauer obtenu en utilisant le modèle par zones (modèle 4) révèle l'existence de quatre types d'environnements du fer :

- un environnement paramagnétique Fe-Cr très riche en chrome ;
- un environnement (Fe,Cr,Co) riche en fer ;
- un environnement Fe-Co riche en fer ;
- un environnement Fe-Cr très riche en fer.

L'évolution des proportions relatives des différents environnements, en fonction du temps de broyage (Fig. 4.15), montre que le début de la réaction de la poudre de fer avec celle de chrome et de cobalt a eu lieu pendant une heure de broyage. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la proportion relative des environnements Fe-Cr, très riche en chrome et riche en fer, augmente avec le temps de broyage aux dépens de celle de l'environnement riche en fer et Fe-Co. Ces derniers disparaissent totalement au bout de 12 h de broyage. L'environnement paramagnétique devient prépondérant après 24 h de broyage.

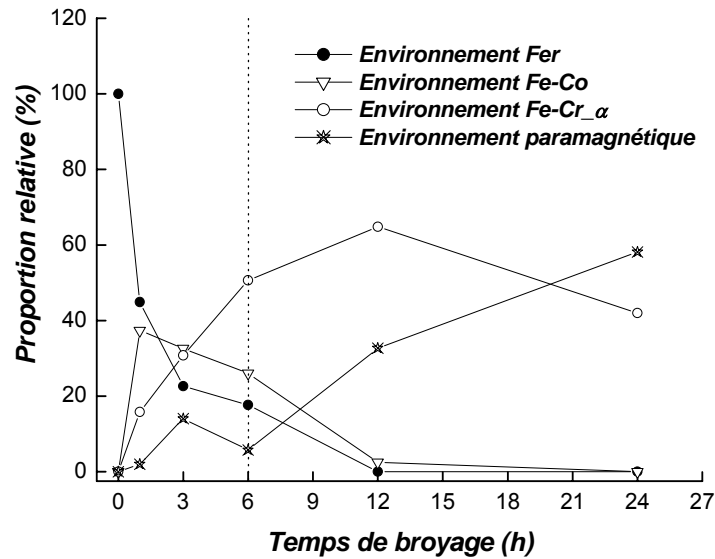


Fig. 4.15 : Variation de la proportion relative des différents environnements en fonction du temps de broyage ( $I = 6$ ).

#### 4.3.1.1 Analyse de la contribution paramagnétique

Le déplacement isomérique de la composante paramagnétique, qui apparaît après une heure de broyage, est comparable à celui des phases : (i)  $\alpha'$  très riche en chrome rencontrée dans les alliages binaires Fe-Cr à plus de 70 at.% de chrome et (ii)  $\gamma$ -Fe de structure CFC observée dans les aciers Fe-Cr (Kuвано *et al.* 1993, Boubeker *et al.* 1994). Ainsi, cette contribution peut être attribuée aux phases paramagnétiques de structures CFC et CS. La proportion de cette composante varie pendant les 6 premières heures de broyage, puis augmente de façon linéaire au-delà de 12 h (Fig. 4.16). Ce comportement est probablement lié au caractère métastable des deux phases CFC et CS et confirme ainsi les résultats de la diffraction de rayons X, pour lesquels ces phases disparaissent après 6 h de broyage et réapparaissent de nouveau à partir de 12 h.

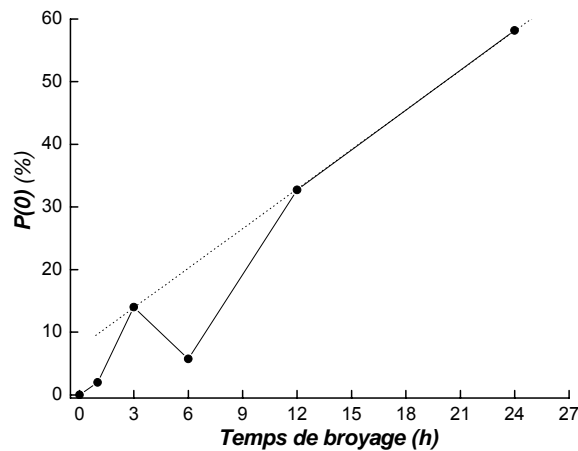


Fig. 4.16 : Evolution en fonction du temps de broyage de la proportion relative de la composante paramagnétique ( $I = 6$ ).

### 4.3.1.2 Analyse des environnements Fe-Cr et Fe-Co

Les paramètres hyperfins moyens ( $\langle B \rangle$ ,  $\langle DI \rangle$ ) de l'environnement Fe-Cr ainsi que sa teneur en chrome sont montrés sur la Fig. 4.17. Il est observé une diminution rapide de  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$  pendant les premières heures de broyage qui devient de plus en plus lente pour les temps de broyage les plus longs. Cette diminution est liée à la présence du chrome dans le proche voisinage du fer, donc à sa diffusion dans la matrice de celui-ci. Ceci est confirmé par l'augmentation de la concentration en chrome (Fig. 4.17b) et la variation de  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$  en fonction de la concentration en chrome (Fig. 4.18).

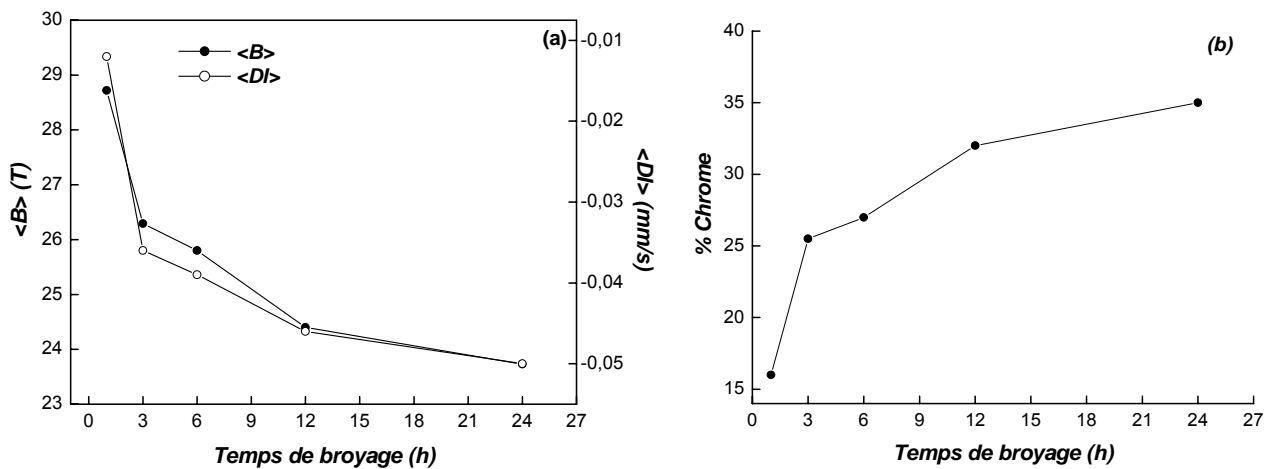


Fig. 4.17 : Variation, en fonction du temps de broyage, du champ magnétique et du déplacement isomérique moyens (a) et de la teneur en chrome (b) de l'environnement Fe-Cr ( $I = 6$ ).

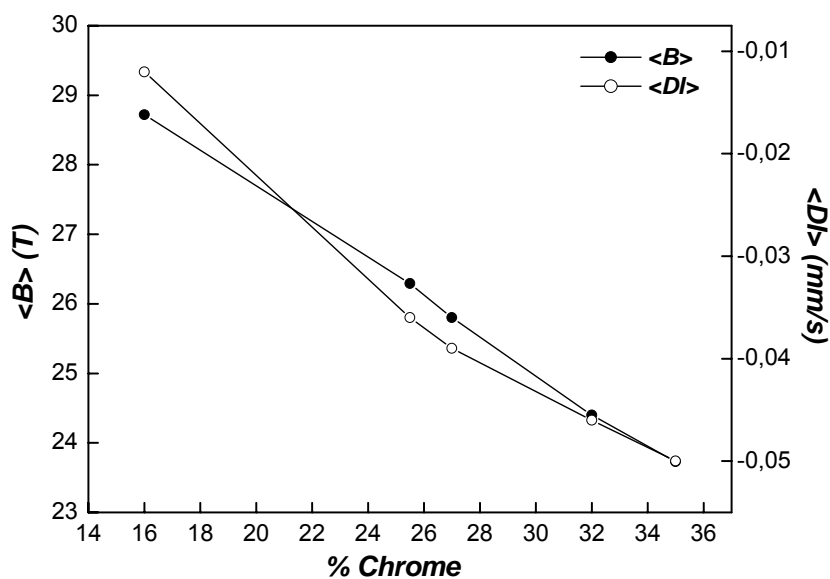


Fig. 4.18 : Variation du champ magnétique et du déplacement isomérique moyen de l'environnement Fe-Cr en fonction de la teneur en chrome ( $I = 6$ ).

Pour l'environnement Fe-Co, les paramètres hyperfins moyens,  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$ , augmentent avec le temps de broyage (Fig. 4.19). Le champ hyperfin,  $\langle B \rangle$ , augmente rapidement durant les 3 premières heures de broyage puis se stabilise aux alentours de 35 T entre 6 et 12 h de broyage. La variation des paramètres hyperfins est similaire à celle observée pour l'alliage binaire Fe-12Co obtenu par broyage haute énergie avec la même intensité ( $I = 6$ ) mais avec un rapport masse poudre/masse billes de 2 : 35 (Djebbari 2002). La valeur de  $\langle B \rangle = 35$  T est caractéristique d'une solution solide désordonnée. Le déplacement isomérique augmente progressivement et atteint une valeur de l'ordre de 0.035 mm/s. Ainsi, l'absence des atomes de chrome dans cet environnement peut s'expliquer par leur ségrégation sous forme de clusters très riches en chrome dont la proportion augmente avec le temps de broyage (fig.4.15).

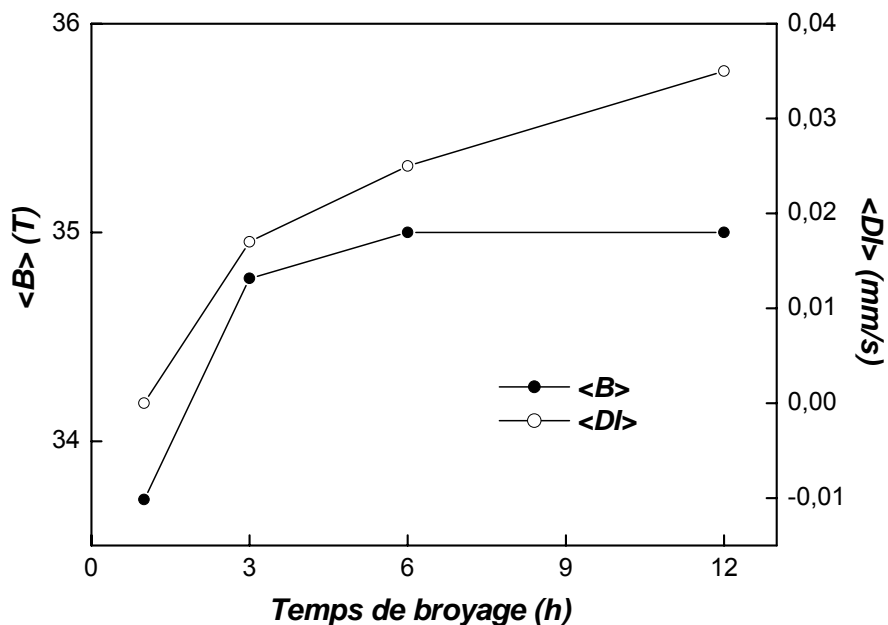


Fig. 4.19 : Variation du champ magnétique et du déplacement isomérique moyens de l'environnement Fe-Co en fonction du temps de broyage ( $I = 6$ ).

#### 4.3.1.3 Analyse de la contribution magnétique globale

Pour la composante magnétique globale, la diminution des paramètres hyperfins moyens ( $\langle B \rangle$ ,  $\langle DI \rangle$ ), en fonction du temps de broyage (Fig. 4.20), est principalement due à la présence d'atomes de chrome dans le voisinage immédiat des atomes de fer masquant ainsi l'effet des atomes de cobalt. En effet, les valeurs de  $\langle B \rangle = 24$  T et  $\langle DI \rangle = -0.05$  mm/s, obtenues après 24 h de broyage, sont proches de celles de l'alliage binaire Fe-30Cr (De Nys *et al.* 1971, Dubiel *et al.* 1980, 1981).

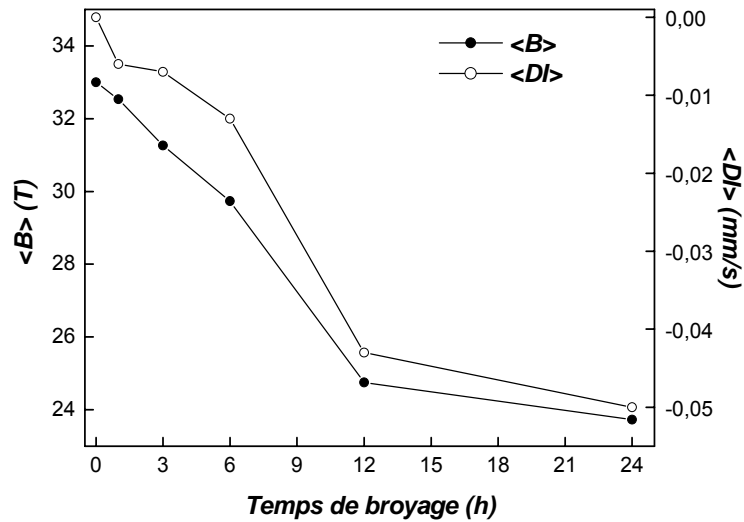


Fig. 4.20 : Evolution du champ magnétique et du déplacement isomérique moyens de la composante magnétique en fonction du temps de broyage ( $I = 6$ ).

L'évolution de  $\langle B \rangle$ , en fonction de la teneur en chrome dans le mélange (Fig. 4.21), est en bon accord avec celle des alliages massifs Fe-Cr. Notons enfin, que la proportion de la composante magnétique diminue après 12 h de broyage au profit de la composante paramagnétique et atteint une proportion relative de l'ordre de 42 % après 24 h (Fig. 4.15).

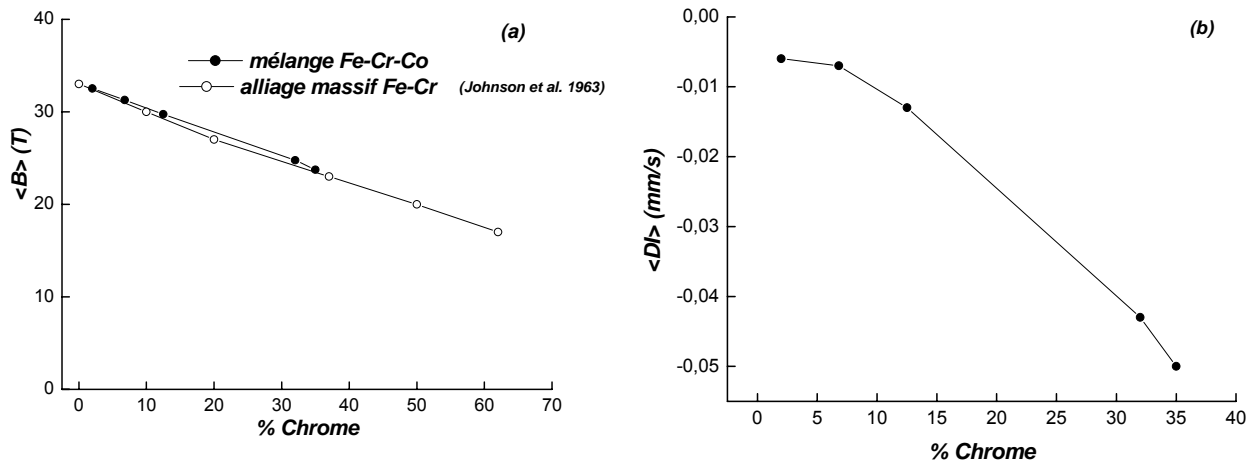


Fig. 4.21 : Variation, en fonction de la teneur en chrome, du champ magnétique (a) et du déplacement isomérique (b) moyens de la composante magnétique ( $I = 6$ ).

### 4.3.2 Poudres broyées avec l'intensité 8

Les spectres Mössbauer et les distributions de champs hyperfins correspondantes pour différents temps de broyage sont présentés sur la Fig. 4.22. Après 1 h de broyage, le spectre est

formé d'un sextuplet à raies plus ou moins élargies et d'un singulet de déplacement isomérique  $DI = -0.095$  mm/s et de fraction relative égale à 4 %. Ce spectre a été ajusté avec la combinaison d'une distribution de champs hyperfins (modèle 2) pour la partie magnétique et d'une lorentzienne pour la partie centrale. Au-delà de 3 h de broyage, le spectre Mössbauer présente, en plus du singulet, des raies très élargies et dissymétriques. L'application d'une distribution de champs hyperfins corrélée linéairement à une distribution de déplacements isomériques est donc nécessaire. La courbe de la distribution  $P(B)$  s'élargit avec le temps de broyage et montre l'existence de plusieurs pics relatifs aux différents sites magnétiques qui résultent de la répartition des atomes de chrome et de cobalt dans le réseau du fer. De plus, le changement de la forme de la distribution est accompagné d'une augmentation rapide de la probabilité  $P(0)$  relative à la composante paramagnétique qui devient prépondérante après 12 h de broyage.

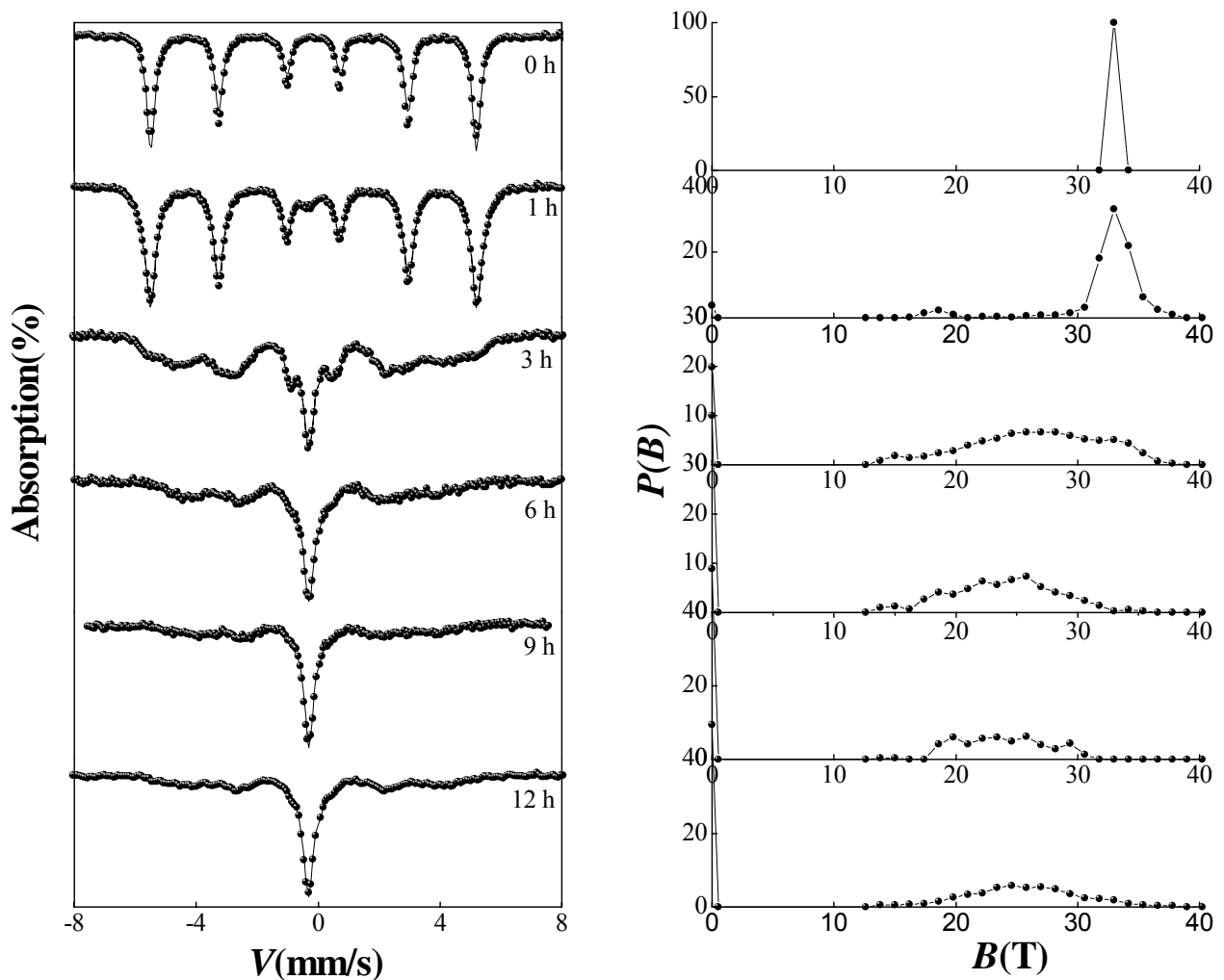


Fig. 4.22 : Spectres Mössbauer, pris à 300 K, et les distributions de champs hyperfins de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée avec l'intensité  $I = 8$ .

L'ajustement de la courbe  $P(B)$  de la poudre broyée pendant 3 h (Fig. 4.23) a été réalisé à l'aide de trois gaussiennes centrées sur  $B_1 = 15.5$  T,  $B_2 = 26.5$  T et  $B_3 = 33.5$  T. Ces valeurs du champ magnétique correspondent, respectivement, à : (i) un environnement Fe-Cr riche en chrome où les atomes de fer peuvent avoir 5 à 7 atomes de chrome sur les deux premières sphères de coordination ; (ii) un environnement Fe-Cr très riche en fer où les atomes de fer sont entourés au moins de 2 à 3 atomes de chrome premiers voisins et (iii) un environnement Fe-Co riche en fer où les atomes de fer peuvent avoir 4 à 5 atomes de cobalt premiers voisins et un atome de chrome premier ou second voisin.

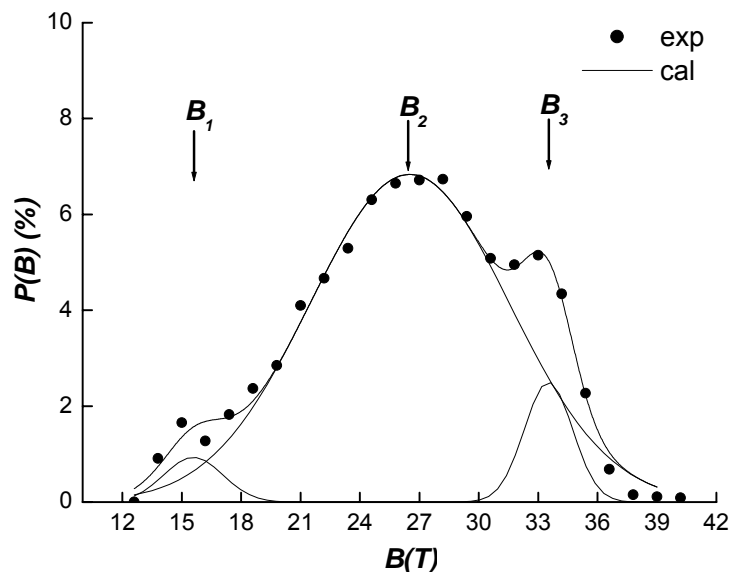


Fig. 4.23 : Ajustement de la distribution de champs hyperfins de la poudre broyée pendant 3 h.

La Fig. 4.24 montre la superposition des distributions de champs hyperfins des poudres broyées pendant 3 et 6 h. Après 6 h de broyage, il est observé un grand changement dans la forme de la distribution caractérisée par une diminution drastique de l'intensité relative de  $P(B)$  dans le domaine de champ  $B > 26$  T et l'apparition de plusieurs types d'environnements du fer de champs hyperfins probables :  $B_1 = 14.5$  T,  $B_2 = 18.5$  T,  $B_3 = 22$  T,  $B_4 = 25$  T et  $B_5 = 28.5$  T.

La diminution des paramètres hyperfins moyens,  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$ , (Fig. 4.25) peut être attribuée aux atomes de chrome qui continuent à diffuser dans la matrice de fer et dans le domaine Fe-Co riche en fer ainsi qu'à l'appauvrissement en fer de l'environnement Fe-Co riche en fer. Ces hypothèses sont confortées non seulement par le déplacement de la courbe  $P(B)$  vers les champs de faible valeur mais aussi par l'augmentation des environnements Fe-Cr riches en fer et en chrome et la réduction importante du nombre d'atomes de fer dans l'environnement Fe-Co riche en fer comme le montre la Fig. 4.24 (diminution du pic centré sur  $B_6$ ). En outre, le changement dans la courbe

$P(B)$  pourrait être expliqué par l'élévation du degré de désordre dans le réseau du fer et l'augmentation de la densité de joints de grains qui provoquent une diminution conséquente du moment magnétique des atomes de fer (Macri *et al.* 1994).

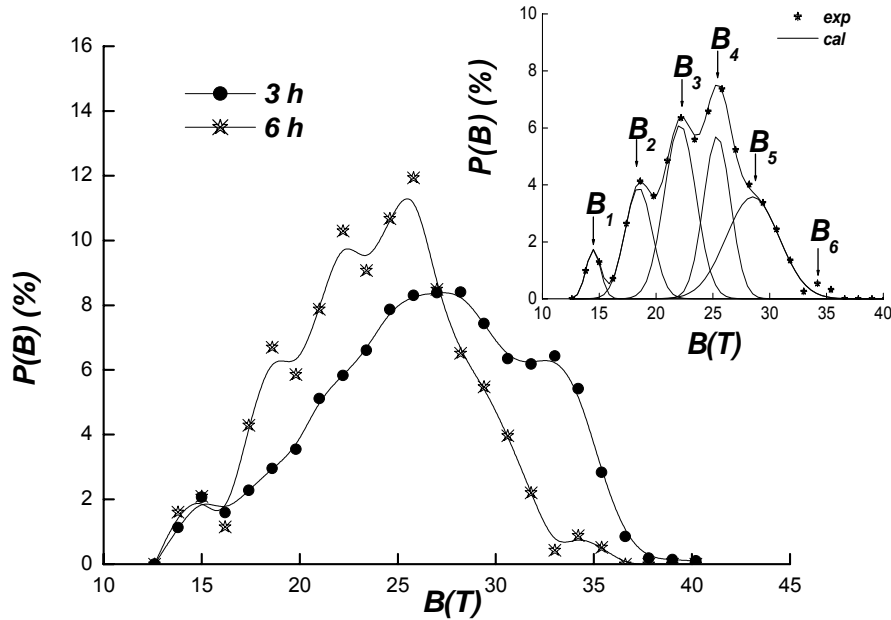


Fig. 4.24 : Comparaison des distributions de champs hyperfins normalisées des poudres broyées pendant 3 et 6 h.

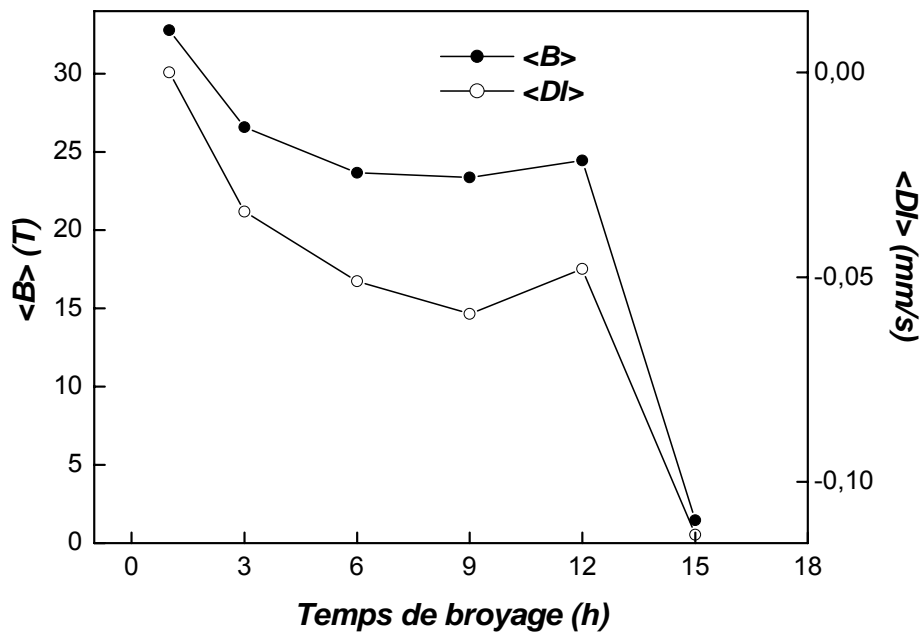


Fig. 4.25 : Evolution du champ hyperfin et du déplacement isomérique moyens de la composante magnétique de la poudre Fe-31Cr-12Co en fonction du temps de broyage  $I = 8$ .

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 15 h (Fig. 4.26) ne présente aucun éclatement magnétique. Il est, en apparence, caractéristique d'une structure paramagnétique. En effet, le champ magnétique moyen diminue brusquement au-delà de 12 h de broyage et atteint une valeur presque nulle après 15 h (Fig. 4.25). Sachant que pour une concentration en chrome de 31 %, les alliages Fe-Cr sont magnétiques (Fig. 4.27), la contribution paramagnétique, dont la proportion est de l'ordre de 100 %, ne peut être attribuée à un alliage paramagnétique mais plutôt aux sites de fer de structure CC faiblement magnétique et à la présence d'une proportion importante de joints de grains. Ainsi, il est difficile, voire impossible, d'une part, de distinguer les sites paramagnétiques des structures CFC et CS de ceux de la structure CC qui est fortement désordonnée et, d'autre part, d'identifier clairement la structure des joints de grains.

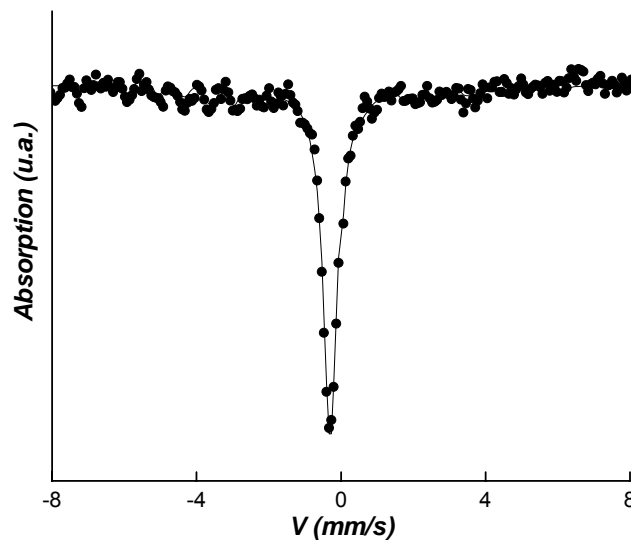


Fig. 4.26 : Spectres Mössbauer, pris à 300 K, de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 15 h avec l'intensité  $I = 8$ .

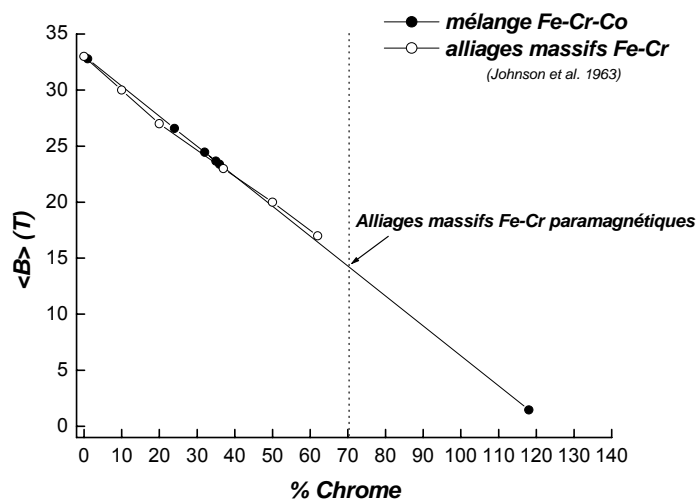


Fig. 4.27 : Champ hyperfin moyen de la composante magnétique en fonction de la teneur en chrome diffusée dans la matrice de fer  $I = 8$ .

Notons que la mesure réalisée à 77 K donne la même allure du spectre Mössbauer, excluant ainsi l'existence du superparamagnétisme. Etant donné que la taille des grains de poudres obtenues par broyage haute énergie est de l'ordre du nanomètre, elles pourraient constituer un monodomaine magnétique dont l'aimantation peut fluctuer thermiquement entre différentes orientations de facile aimantation : c'est le phénomène de relaxation ou superparamagnétisme. Dans ce cas, il faut s'attendre à de profondes modifications dans la forme des spectres Mössbauer. Cette dernière dépend des valeurs relatives du temps de relaxation,  $\tau$ , par rapport au temps de mesure de la spectrométrie Mössbauer qui correspond au temps de précession de Larmor  $\tau_L$  du fer ( $\tau_L = 10^{-8} - 10^{-9}$  s). Lorsque la relaxation est rapide,  $\tau \ll \tau_L$ , le noyau "voit" en moyenne un champ hyperfin nul, le spectre Mössbauer correspondant est une raie unique. Si  $\tau \gg \tau_L$ , on observe un spectre à six raies. Pour  $\tau \approx \tau_L$ , différentes formes intermédiaires entre ces deux formes extrêmes sont observées. L'existence de grains superparamagnétiques a été mise en évidence dans le mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  obtenu par broyage haute énergie (Bellouard *et al.* 2000).

#### 4.3.2.1 Spectre réalisé avec $V = 2$ mm/s

Dans le but d'avoir plus de précision sur la nature de la structure hyperfine de la poudre broyée pendant 15 h, nous avons pris un spectre Mössbauer avec une vitesse de vibration de la source de 2 mm/s comme le montre la Fig. 4.28. L'élargissement du pic paramagnétique peut être attribué à une distribution du gradient de champ électrique probablement causée par un arrangement aléatoire d'atomes de chrome et/ou de cobalt dans le réseau du fer sévèrement distordu par les déformations plastiques. Ce spectre a été ajusté à l'aide d'une distribution de séparations quadripolaires,  $P(SQ)$ , corrélée linéairement aux déplacements isomériques (modèle 5). Les résultats de l'ajustement donnent une séparation quadripolaire moyenne de l'ordre de 0.20 mm/s et un déplacement isomérique moyen  $\langle DI \rangle = -0.11$  mm/s, valeur proche de celle des phases CFC et CS. Ce déplacement isomérique est aussi comparable à celui des structures compactes aléatoires (*dense random packing structure*) (Xia *et al.* 1993). La courbe de la distribution de séparation quadripolaire (Fig. 4.28) est un pic large situé dans le domaine de  $SQ = 0 - 0.50$  mm/s traduisant, ainsi, l'existence de différents types de symétries cristallines. En effet, il est connu que la perte de la symétrie cubique du réseau CC du fer conduit à une distribution asymétrique de charges autour du noyau Mössbauer d'où l'apparition de l'effet quadripolaire (Janot 1974). Des résultats similaires ont été obtenus pour les alliages amorphes  $\text{Cr}_{65}\text{Fe}_{35}$  (Xia *et al.* 1993) et  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{85}\text{Zr}_{15}$  (Crespo *et al.* 2000) élaborés par broyage haute énergie.

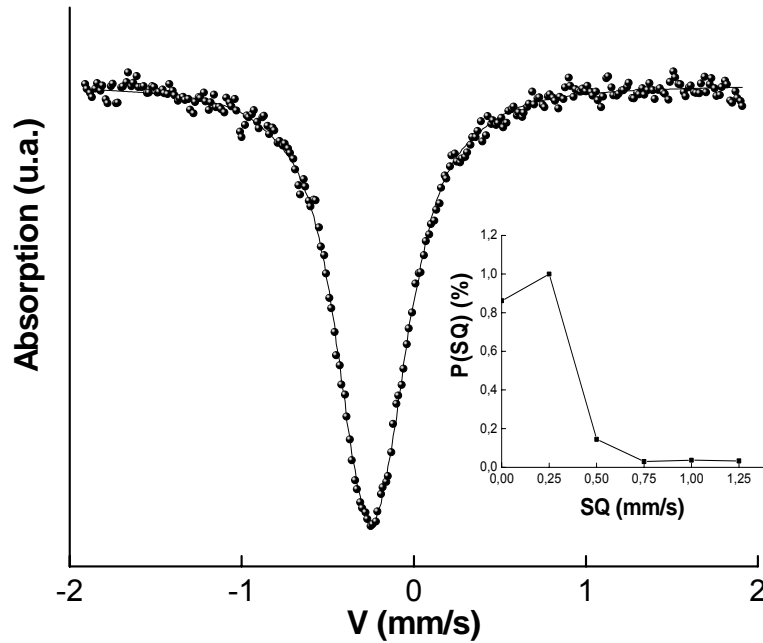


Fig. 4.28 : Spectre Mössbauer, pris à 300K, de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 15 h avec l'intensité  $I = 8$ .

Une interprétation possible de ces résultats serait un état fortement désordonné analogue à celui de la structure amorphe (perte de l'ordre à longue distance). De plus, la fragmentation progressive des nanoparticules et la forte concentration d'atomes proches de la surface (augmentation du rapport atomique surface/volume) pourraient être à l'origine de la disparition de l'ordre magnétique (Pannaparayil *et al.* 1985, Macri *et al.* 1994). Les différents types de défauts, tels que les lacunes, les dislocations, les défauts d'empilement..., introduits lors du processus de broyage, donnent aussi naissance à différentes symétries locales et différents nombres de coordinence et, par conséquent, à une distribution de charges autour des noyaux sondes  $^{57}\text{Fe}$ .

#### 4.3.2.2 Comparaison entre l'alliage massif et le mélange nanocristallin

Le diffractogramme de l'alliage massif Fe-31Cr-12Co obtenu par fusion (Fig. 4.29) montre la présence des pics de Bragg caractéristiques d'une solution solide Fe-Cr-Co à une seule phase de structure CC (Alleg 1999). Le spectre Mössbauer correspondant (Fig. 4.30) est un sextuplet à raies très élargies. Ce spectre a été ajusté à l'aide d'une distribution de champs hyperfins. La superposition de ce dernier avec celui du mélange nanocristallin broyé pendant 3 h avec l'intensité  $I = 8$ , dont la partie centrale a été soustraite du spectre expérimental, montre une forme presque similaire indiquant qu'un vrai alliage est formé à l'échelle atomique dès 3 h de broyage. Les petites différences peuvent être liées au caractère nanocristallin de la poudre broyée.

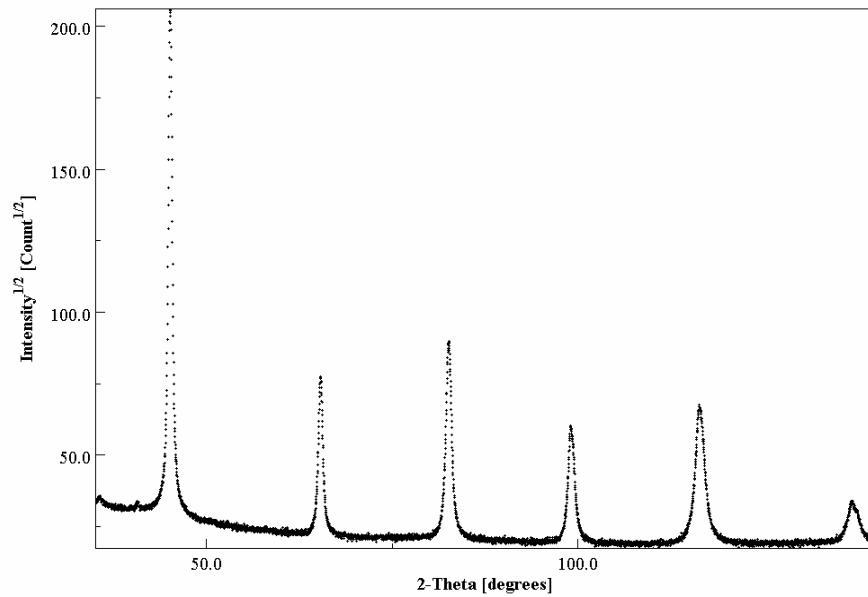


Fig. 4.29 : Diffractogramme de rayons X de l'alliage massif Fe-31Cr-12Co à l'état brut (Alleg 1999).

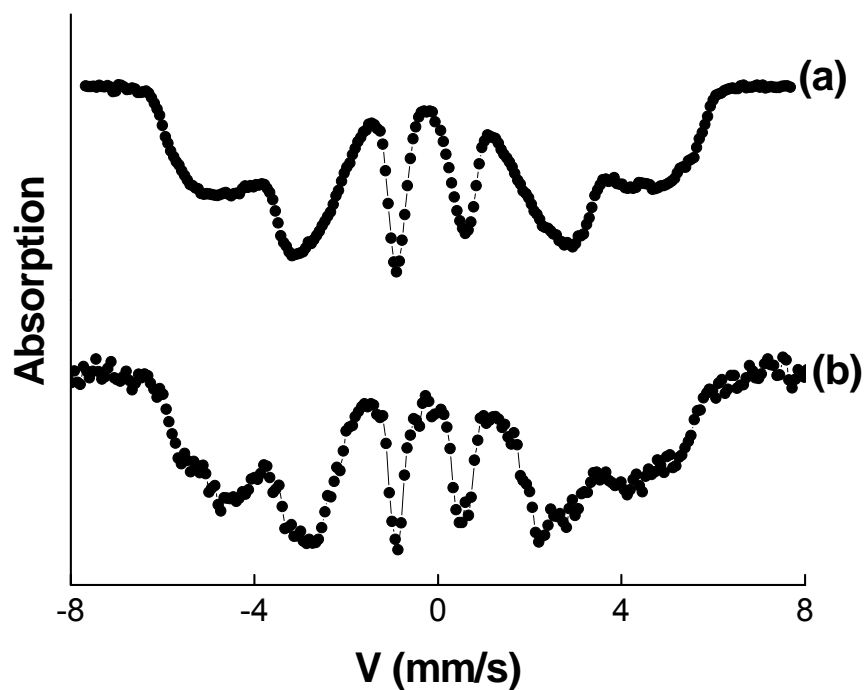


Fig. 4.30 : Spectres Mössbauer de l'alliage massif Fe-31Cr-12Co (Alleg 1999) (a) et de la poudre Fe-31Cr-12Co broyée pendant 3 h avec l'intensité  $I=8$  (b).

De même, la comparaison des courbes de distribution de champs hyperfins normalisées (Fig. 4.31) montre certaines différences liées aux environnements de noyaux  $^{57}\text{Fe}$  localement distordus et à l'existence d'une densité de joints de grains plus grande dans le mélange nanocristallin. La forme de la distribution de champ hyperfin de l'alliage nanocristallin indique l'existence d'une

inhomogénéité de composition au niveau des nanograins. Le champ magnétique hyperfin moyen,  $\langle B \rangle$ , qui est de l'ordre de 26.5 T, est identique pour les deux alliages, massif et nanocristallin.

Sur la base des résultats de la comparaison avec l'alliage massif de même composition, on peut supposer que la composante paramagnétique, dans le cas de l'alliage nanocristallin, est en majeure partie relative aux joints de grains.

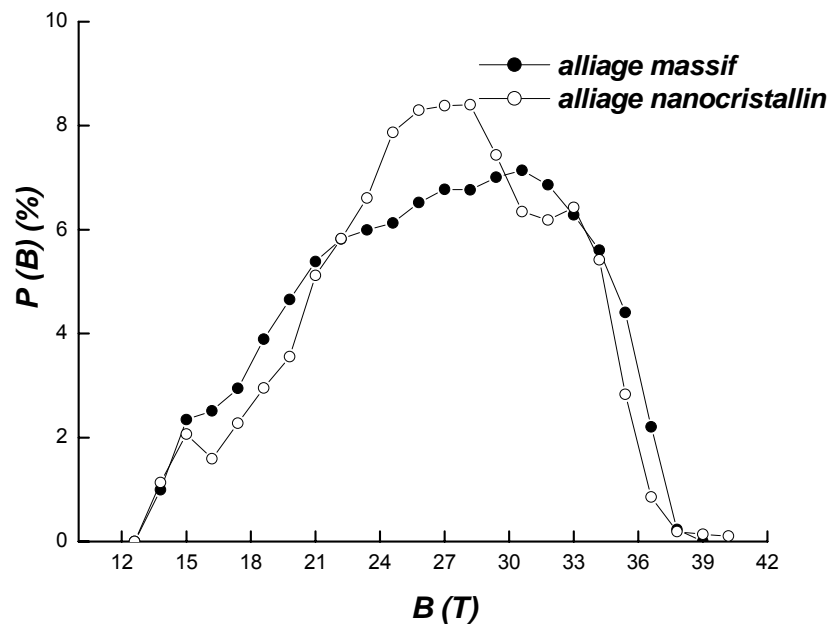


Fig. 4.31 : Comparaison des distributions de champs hyperfins normalisées des alliages Fe-31Cr-12Co massif et nanocristallin.

### 4.3.3 Conclusion

L'évolution qualitative des spectres Mössbauer a la même tendance lorsque le broyage est effectué avec les 2 intensités  $I=6$  et  $I=8$ . L'analyse de la variation, en fonction du temps de broyage, des distributions de champs hyperfins associée à celle du champ magnétique moyen montre que le mélange Fe-31Cr-12Co se comporte comme un pseudo-binaire (Fe,Co)-Cr.

Pour des temps de broyage courts, une hétérogénéité chimique est observée au niveau des particules de poudres à cause du gradient de concentration. Pour des temps de broyage longs, une homogénéisation s'établit au niveau de la particule. Toutefois, l'existence de plusieurs types d'environnements de fer indique qu'une hétérogénéité chimique subsiste à l'échelle atomique. La progression du broyage avec l'intensité 8 pendant 15 h provoque un état fortement désordonné analogue à celui de la structure amorphe (perte de l'ordre à longue distance).



## Chapitre 5

# Discussion et conclusions

Dans ce travail, nous avons étudié les mécanismes de formation de l'alliage ternaire Fe-31Cr-12Co par broyage haute énergie à partir des poudres élémentaires de fer, de chrome et de cobalt en fonction de l'intensité et du temps de broyage. L'affinement des diffractogrammes de rayons X par la méthode de Rietveld ainsi que l'utilisation de différents modèles d'ajustement des spectres Mössbauer, nous ont apporté de très importantes informations sur les mécanismes et cinétiques de formation de l'alliage ternaire Fe-31Cr-12Co, depuis la transformation allotropique du cobalt et le début de la réaction de mélangeage à l'échelle atomique des trois poudres élémentaires jusqu'à la formation de la solution solide désordonnée Fe-Cr-Co.

L'utilisation de différentes intensités de broyage ( $I = 4, 6, 8$ ) peut conduire à différents mécanismes de formation pour le même mélange de départ. En effet, le broyage avec l'intensité 4 conduit à la formation d'une solution solide Fe-Cr-Co désordonnée à une seule phase de structure CC, alors que le broyage avec les intensités 6 et 8 mène à la formation de deux nanocomposites hors-équilibre de structures CS et CFC, en plus de la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC.

La comparaison des résultats obtenus montre que la cinétique de formation du mélange dépend de l'intensité de broyage. Elle est d'autant plus rapide que l'intensité de broyage est élevée. En effet, la solution solide Fe-Cr-Co est formée à partir de 3 h, 6h et 12 h de broyage avec les intensités 8, 6 et 4, respectivement (Fig. 5.1). Le paramètre cristallin de la solution solide Fe-Cr-Co reste constant pour l'intensité 4 alors qu'il croît rapidement, avec le temps de broyage, pour les intensités 6 et 8. Cette augmentation est probablement due aux déformations sévères, créées lors du processus de broyage, qui provoquent un degré de désordre relativement important.

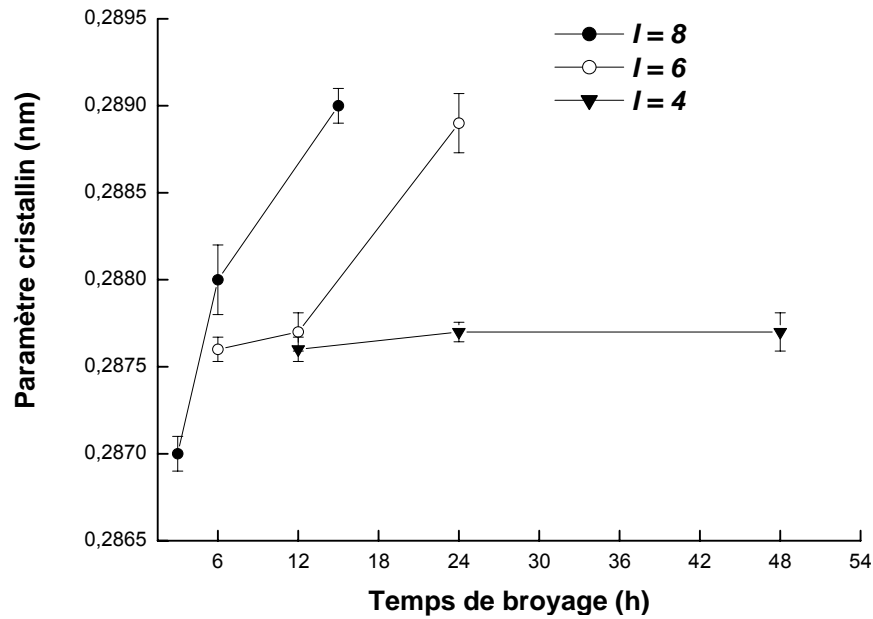


Fig. 5.1 : Evolution du paramètre cristallin de la solution solide Fe-Cr-Co de structure CC en fonction du temps et de l'intensité de broyage.

La Fig. 5.2 présente une comparaison des paramètres hyperfins moyens,  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$ , de la composante magnétique pour les poudres nanostructurées préparées selon les trois intensités. Ces paramètres diminuent en fonction du temps de broyage mais cette décroissance est d'autant plus rapide que l'intensité de broyage est grande. Cette différence est liée à la fréquence d'impact, due à une vitesse de rotation élevée du plateau portant les jarres, et par conséquent à une élévation importante de la température locale (mais difficile à estimer) favorisant l'introduction de défauts cristallins dans le réseau du fer.

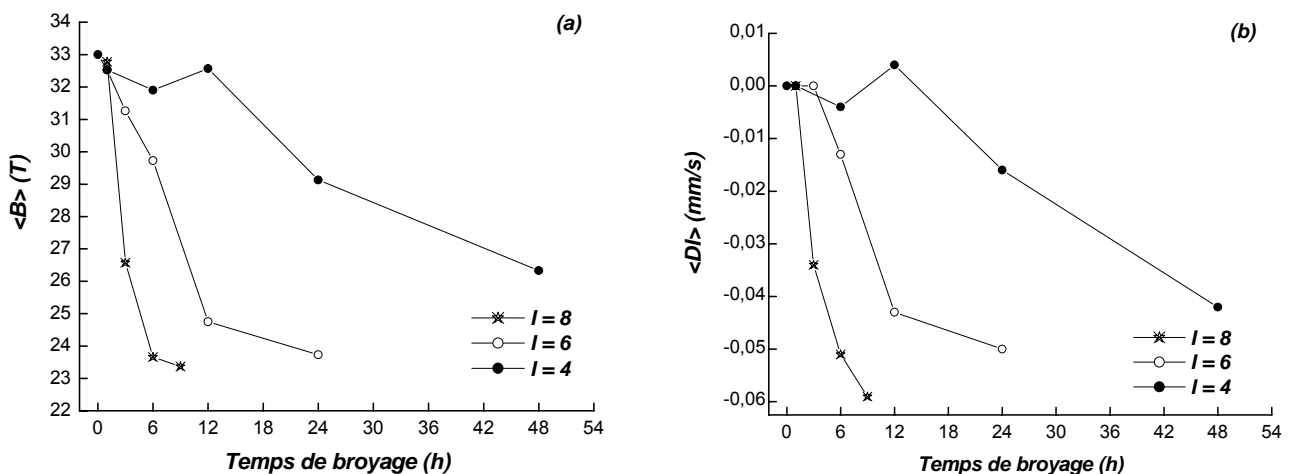


Fig. 5.2 : Evolution du champ magnétique (a) et du déplacement isomérique (b) de la composante magnétique en fonction du temps et de l'intensité de broyage.

Cependant, l'évolution de la structure hyperfine observée par spectrométrie Mössbauer pour les différentes intensités de broyage montre que le comportement de la poudre Fe-31Cr-12Co, comme dans le cas des alliages massifs, est similaire à celui du système Fe-Cr ou plutôt d'un pseudo-binaire (Fe,Co)-Cr, du fait que l'effet du cobalt est masqué par la présence du chrome. Ainsi, le broyage haute énergie montre un isomorphisme entre les systèmes Fe-Cr et Fe-Cr-Co.

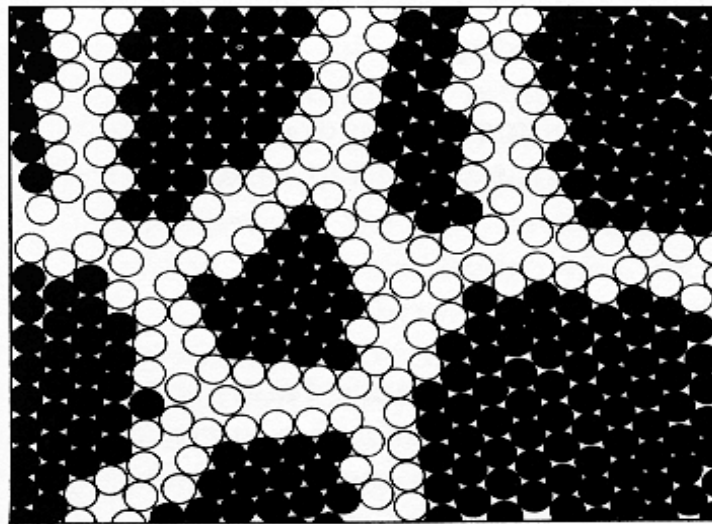
Il faut noter qu'au cours de cette étude, aucune composante n'a été attribuée clairement aux joints de grains car les valeurs des champs hyperfins des atomes  $^{57}\text{Fe}$  dans les zones interfaciales ou joints de grains sont très voisines de celles des nanograins (Fe,Co)-Cr. *A priori*, la distribution de champs hyperfins aux sites de Fe résultant du désordre local topologique et chimique de la zone intergranulaire est masquée par celle associée à la présence d'atomes de chrome dans les nanograins. Toutefois, la comparaison du spectre Mössbauer de l'alliage massif Fe-31Cr-12Co obtenu par fusion avec celui du mélange nanocristallin broyé pendant 3 h avec l'intensité 8 nous a permis de confirmer la formation à l'échelle atomique de l'alliage nanocristallin et de supposer que la partie paramagnétique du spectre Mössbauer de ce dernier pourrait être attribuée aux joints de grains.

En effet, à cause de la diminution de la taille des cristallites jusqu'à l'ordre du nanomètre (augmentation du rapport atomique surface / volume), les joints de grains devraient exister en quantité significative. Il a été établi par Guérault 2000 (et récemment confirmé par Grafoute 2004) qu'une fraction atomique au maximum de 12 – 15 at.% ne pouvait être clairement mise en évidence à partir des diffractogrammes de rayons X ; au delà de cette estimation, une composante présentant des pics de Bragg fortement élargis est quantifiable et doit pouvoir être prise en compte lors de l'ajustement. Généralement la taille de diffraction cohérente est de l'ordre de 0.4 – 0.5 nm, ce qui est en accord avec l'absence d'ordre à moyenne et grande distance.

Sous l'effet du processus de fragmentation et de soudure, les particules de poudres subissent les déformations plastiques créant ainsi des zones interfaciales. Les noyaux de  $^{57}\text{Fe}$  localisés dans ces zones désordonnées possèdent un arrangement atomique différent de ceux existants dans les nanograins (Fig. 5.3). Par conséquent, le spectre Mössbauer n'est autre que la superposition de deux composantes, l'une relative aux nanograins et l'autre aux joints de grains. L'aire relative de la composante supplémentaire peut être estimée et constituera, ainsi, une information utile sur la fraction atomique perturbée par les défauts.

Beaucoup d'études ont été réalisées dans le but de déterminer la structure des joints de grains (Birringer *et al.* 1984, Kuwano *et al.* 1992, Tanaka *et al.* 1993, Fultz *et al.* 1995, Del Bianco *et al.* 1997, Grenèche 1999, Rawers *et al.* 1999, Balogh *et al.* 2000, Guérault *et al.* 2000, Guérault

*et al.* 2001, Zhao *et al.* 2001, Alleg *et al.* 2004, Grafoute 2004). Il a été reporté, dans le cas de la poudre nanocristalline de fer obtenue par broyage haute énergie (Tanaka *et al.* 1993), la présence d'une composante de champ hyperfin de 33 T relative aux nanograins fer et une composante additionnelle de champ hyperfin réduit. Cette dernière a été attribuée aux joints de grains et au champ de contraintes créé lors du processus de broyage. Del Bianco *et al.* (1997) ont montré que le spectre Mössbauer caractéristique des joints de grains est une distribution de champs magnétiques hyperfins allant de 0 à 35 T, superposée au sextuplet principal associé aux noyaux  $^{57}\text{Fe}$  dans les nanograins. Pour un broyage de 2 à 4 h, la distribution de champ hyperfin est un pic centré sur 26 T (Del Bianco *et al.* 1997). Cette faible valeur du champ hyperfin a été interprétée comme une réduction du moment magnétique des atomes de fer dans ces zones à cause de la diminution du nombre de coordinence atomique (Fig. 5.3).



*Fig. 5.3 : Représentation schématique d'une nanostructure à 2 dimensions (2D), où les grains cristallisés d'orientations cristallographiques différentes (en noir) sont liés par des joints de grains (en blanc) possédant un ordre topologique et / ou chimique différent (Campbell *et al.* 1993).*

Les progrès enregistrés dans l'étude des joints de grains résultent de la performance des moyens d'observation à l'échelle atomique. La spectrométrie Mössbauer reste une technique appropriée, mais parfois la difficulté d'observation d'une contribution attribuable aux joints de grains est liée aux conditions de broyage, à savoir l'intensité et l'énergie de broyage, le rapport masse billes / poudre... En effet, ces paramètres influencent généralement la cinétique et éventuellement la structure des joints de grains et leur épaisseur. Dans une étude faite par spectrométrie Mössbauer menée sur le fer nanostructuré élaboré dans un broyeur planétaire avec des vitesses de rotation de 800 et 1400 tr/min, aucune composante n'a pu être attribuée aux joints de

grains (Grafoute 2004). L'absence de cette contribution a été expliquée par la faible épaisseur des joints de grains et leur structure peu désordonnée. Par conséquent, les interactions entre nanograins sont fortes et conduisent à une polarisation des moments de fer appartenant aux joints de grains qui doivent posséder une valeur de champ hyperfin magnétique voisine. Alors que la diffraction de rayons X pouvait suggérer une estimation quantitative de cette composante et que l'interprétation des mesures magnétiques nécessitait la présence de joints de grains pour comprendre les propriétés magnétiques. De plus, la simulation numérique permettait de modéliser la présence et la structure topologique des joints de grains en reproduisant l'épaisseur prédite par les rayons X (Grafoute 2004).

Par ailleurs, la comparaison des différentes études réalisées sur le fer nanostructuré obtenu par broyage haute énergie, montre la sensibilité de la spectrométrie Mössbauer à l'égard de la caractérisation des joints de grains et met en évidence d'autres difficultés. En fait, dans le cas où l'effet de la contamination par les outils de broyage est pris en considération, la contribution des joints de grains ne peut être déterminée. Par exemple, Schaaf *et al.* (1994) ont montré que la composante supplémentaire dans le spectre Mössbauer possède des paramètres hyperfins caractéristiques de la présence du chrome provenant des billes et des jarres.

Dans les systèmes Fe-M (M = Ni, Co, Mn, Cr...), la détermination de la contribution des joints de grains diffère d'un système à un autre en raison de leurs caractéristiques hyperfines. Dans le cas des alliages ferromagnétiques nanostructurés tel que l'alliage Ni-25Fe (Fultz *et al.* 1995), le spectre Mössbauer est la superposition d'une composante de champ hyperfin fort caractéristique des nanograins Fe-Ni et d'une composante à raies élargies de champ hyperfin réduit. Cette dernière, de fraction relative 38 % pour une taille des cristallites de l'ordre de 5 nm, a été attribuée aux joints de grains.

De même pour le mélange ferromagnétique Fe-12Co obtenu par broyage haute énergie (Alleg *et al.* 2004), la contribution des joints de grains a pu être facilement estimée. En effet, l'ajustement du spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 3 h avec une vitesse de rotation des jarres de l'ordre de 1000 tr/min montre l'existence de deux composantes de champs hyperfins moyens respectifs  $\langle B_1 \rangle = 35$  T et  $\langle B_2 \rangle = 28$  T. La première contribution qui représente 63 % de l'aire totale du spectre est typique aux nanograins Fe-Co. La contribution à bas champ a été attribuée aux joints de grains étant donné que le champ magnétique hyperfin des noyaux  $^{57}\text{Fe}$  augmente avec le nombre des atomes de cobalt proches voisins dans le domaine 0 – 25 % Co (Johnson *et al.* 1963, Ayari 2000).

Dans le cas de l'alliage antiferromagnétique Fe-45Mn obtenu par broyage haute énergie (Fultz *et al.* 1995), le spectre Mössbauer a été analysé à l'aide d'une distribution de champs hyperfins. La courbe de la distribution de champ hyperfin,  $P(B)$ , présente deux pics centrés sur 1 et 3 T. La contribution à faible champ, dont la proportion augmente quand la taille des cristallites diminue, a été attribuée aux joints de grains.

L'analyse du spectre Mössbauer de l'alliage paramagnétique Cr-18.5Fe à l'aide d'une distribution de champs hyperfins révèle l'existence de deux composantes de champs hyperfins 0.7 T et 2 T (Kuwano *et al.* 1992). La composante à champ relativement fort (2 T), qui augmente quand la taille des cristallites diminue, a été attribuée aux joints de grains. Le déplacement isomérique de cette contribution se trouve augmenté de 0.065 mm/s par rapport à celui des nanograins. Ceci montre que l'état électronique des atomes  $^{57}\text{Fe}$  se trouvant dans les joints de grains est différent de ceux des nanograins à cause de la plus faible coordinence atomique. L'étude en température de la variation du déplacement isomérique de la composante relative aux joints de grains a permis de déterminer la température de Debye,  $\theta_D$ , qui est de l'ordre de 370 K (Kuwano *et al.* 1992). Cette dernière est inférieure à celle des nanograins ( $\theta_D = 470$  K). La faible valeur de  $\theta_D$  est le résultat de la réduction du nombre d'atomes voisins dans ces zones intergranulaires (Fig. 5.3) et supporte l'idée citée ci-dessus. Ces résultats ont été corroborés par des mesures magnétiques qui montrent une diminution du moment magnétique des atomes de fer aux joints de grains par rapport à ceux appartenant aux grains (Kuwano *et al.* 1992). En effet, pour une taille de cristallites de 3 nm, le moment magnétique des atomes de fer appartenant aux joints de grains est de  $0.1 \mu_B$  / atome alors qu'il est égal à  $2.2 \mu_B$  / atome pour les grains.

Ainsi, les difficultés rencontrées dans l'interprétation de certains résultats, telles que la quantification des zones intergranulaires et la détermination de leurs propriétés caractéristiques (structure, épaisseur, composition chimique, proportion) constituent un obstacle majeur. Ces zones désordonnées, qui existent en quantité appréciable ( $\sim 50\%$ ) en raison du caractère nanocristallin des poudres, sont responsables du changement important des propriétés mécaniques et physiques. Par conséquent, leur caractérisation ne peut être ignorée.

Dans le but de quantifier la proportion des joints de grains et mettre en évidence les effets liés à leur présence, nous envisageons de continuer le travail sur le même système en étudiant les propriétés mécaniques et magnétiques statiques et alternatives, afin de suivre la coercivité et l'aimantation à saturation en fonction de la nature et l'énergie de broyage ainsi que du temps de traitement mécanique. Il est clair que des mesures à températures élevées ne peuvent être envisagées car une évolution de l'état nanocristallin vers un état microcristallin est possible. De

plus, des études complémentaires, telles les mesures de résonance magnétique nucléaire du  $^{59}\text{Co}$  (RMN) qui détermine le proche voisinage des atomes de cobalt associées à des mesures calorimétriques, pourraient donner plus d'informations sur les propriétés structurales de ces zones interfaciales. Une approche numérique est également envisageable, prenant en compte les résultats de la littérature.



# Bibliographie

- Alleg S, Bentayeb F Z, Tria S and Djebbari C 2004 *Proc. 9<sup>ème</sup> Journée du réseau français de la mécanosynthèse (Bordeaux)* 9
- Alleg S, Bouzabata B and Grenèche J M 2000 *J. Alloys Comp.* **312** 265
- Alleg S 1999 *Thèse de Doctorat d'Etat* Université de Annaba - Algérie
- Ayari N 2000 *Thèse de Magister* Université de Annaba - Algérie
- Balogh J, Bujdosó, L, Kaptas D, Kemény T, Vincze I, Szabo S and Beke L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4109
- Bellosi A, Montverde F, Botti S and Martelli S 1997 *Mater. Sci. Forum* 235
- Bellouard C, Delcroix P and Le Caër G 2000 *J. Metast. Nanocryst Mater.* **8** 819
- Benjamin J S 1970 *Met. Trans.* **1** 2943
- Bentayeb F Z, Alleg S, Bouzabata B and Grenèche J M 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* (in press)
- Bentayeb F Z, Alleg S, Bouzabata B, Ayari N and Grenèche J M 2001 *Hyp. Int.* **C** 37
- Bentayeb F Z, Alleg S, Bouzabata B and Grenèche J M 2002 *Phys. Stat. sol.* **a** **189** (3) 841
- Bhattacharya A K and Arzt E 1992 *Scripta Metall. Mater.* **27** 749
- Birringer R, Gleiter H, Klein H P and Marquardt 1984 *Phys. Lett.* **102A** 365
- Börner I and Eckert J 1997 *Mater. Sci. Engng* **A226-228** 541
- Boubeker B, Eymery J P, Denanot M F, Sayouty E L H, 1994 *J. Magn. Magn. Mat.* **133** 470
- Brüning R, Samwer K, Kuhrt C and Schultz L 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 2978
- Burke S K, Cywinski J F, Davies J F and Rainford B D 1983 *J. Phys.* **F13** 451
- Calka A, Wexler D and Stevenson A 2000 *J. Met. Nanocryst. Mater.* **8** 649
- Campbell S J and Gleiter H 1993 *Mössbauer effect studies of nanostructured materials* ed. Gary J L and Fernande G (Plenum Press, New York) 245
- Cardellini F and Mazzone G 1993 *Philosophical Magazine A* **67** 1289
- Cherdyntsev V V, Kaloshkin S D, Baldokhin V Y, Tomilin I A and Shelekhov E V 1997 *Phys. Met. Metall.* **84** 428
- Chojcan J and Ostrasz A 1999 *Proc. Int. Conf. Appl. Mössbauer effect ICAME 1999*
- Christian J W and Swann P R 1965 *Alloying behaviour and effects in concentrated solid solutions* ed. Massalski (New York: Gordon and Breach) 105
- Crespo P, Hernando A, Garcia-Escorial A, Castano F J, Multigner M 2000 *J. Met. Nano. Mat.* **8** 793

- Crisan O, Le Breton J M, Jianu A, Maignan A, Noguès M, Teillet and Filoti G 1999 *J. Magn. Mater.* **196-197** 467
- Davis R M, Mc Dermott B and Koch C C 1988 *Metall. Trans. A* **19** 2867
- Del Bianco L, Hernando A, Bonetti E and Navarro E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8894
- Delhez R, Keijer Th H de and Mittemeijer E J 1982 *Fres. Z. Anal. Chem.* **312** 1
- De Mayo B, Forester D W and Spooner S 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 1319
- De Nys T and Gielen P M 1971 *Met. Trans.* **2** 1423
- Deschamps R and Gielen P M 1976 *Mém. Sci. Rev. Métall.* 537
- Di L M, Bakker H and Boer F R 1992 *Physics B* **182** 91
- Djebbari C 2002 *Thèse de Magister* Université de Annaba Algérie
- Dubiel S M and Inden G 1987 *Z. Metallkunde Bd.* **78** 544
- Dubiel S M and Zukrowski J 1981 *J. Magn. Mater.* **23** 214
- Dubiel S M 1998 *Hyp. Int.* **111** 211
- Eckert J, Schultz L, Hellstern E, and Urban K 1988 *J. Appl. Phys.* **64(6)** 3224
- Eckert J, Schultz L and Urban K 1990 *Less-Common Met.* **A23** 2431
- Eckert J, Schultz L and Urban K 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 441
- Eibschütz M, Chin Y G, Jin S and Brasen D 1978 *Appl. Phys. Lett.* **33(4)** 362
- El-Eskandarany M S, Matsushita M and Inoue A 2001 *J. Alloys and Comp.* **329** 239
- Eymery J P and Moine P 1978 *J. Phys.* **39** L23
- Fadeeva V I, Sviridov I A, Kochetov G A and Baldokhin Y V 2000 *J. Met. Nanocrys. Mater.* **8** 296
- Fecht H J 1994 *Nanophase materials* ed. Hadjipanayis G C and Siegel R W (Kluwer Academic Publishers) 125
- Fecht H J, Hellstern E, Fu Z and Johnson 1990 *Metall. Trans.* **21A** 2333
- Fenineche N E, El Kedim O and Gaffet E 2000 *J. Met. Nano. Mat.* **7** 41
- Fu Z and Johnson W L 1993 *Nanostructured Mater* **3** 175
- Fultz B, Kuwano H and Ouyang H 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3458
- Gaffet E and Malhouroux - Gaffet N 1994 *J. Alloys and Comp.* **205** 27
- Gaffet E and Yousfi L 1992 *Mat. Sci. Forum* **88-90** 51
- Gente C, Oehring M and Bormann R 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13244
- Grafoute M 2004 *Thèse de Doctorat* Université du Maine - France
- Grenèche J M 1999 *J. Met. Nano. Mater.* (Trans Tech Publications, Switzerland) **1** 159
- Guérault H. 2000 *Thèse de Doctorat* Université du Maine - France
- Guérault H and Grenèche J M 2000 *J. Physics: Condensed Matter* **12** 4791- 4798
- Guérault H, Tamine M and Grenèche J M 2000 *J. Physics : Condensed Matter* **12** 9497-9508
- Guérault H, Bureau B, Silly G, Buzaré J Y and Grenèche J M 2001 *J. Non-Crystal. Solids* **287** 65-69

- Hamdeh H, Fultz B and Pearson D H 1989 *Phys. Rev.* **B39 (16A)** 11233
- Hellstern E, Schultz L, Fu Z and Johnson 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 305
- Houska C R , Averbach B L and Cohen M 1960 *Acta Metall.* **18** 81
- Huang J Y, Wu Y K and Ye H Q 1995a *Appl. Phys. Lett.* **66** 308
- Huang J Y, Wu Y K, Ye H Q and Lu K 1995b *Nanostruct. Mat.* **6** 723
- Ino H, Hayashi K, Otsuka T, Isobe D, Tokumitsu K and Oda K 2001 *Mat. Sci. and Eng. A* **304 – 306** 972
- Jang J S C and Koch C C 1990 *J. Mater. Res.* **5** 498
- Janot C 1972 *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique* (Masson Paris) 96–99
- Johnson C E, Ridout M S, Cranshaw T E and Maden P E 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 450
- Johnson C E, Ridout M S and Cranshaw T E 1963 *Proc. Phys. Soc.* **81** 1079
- Johnson W L 1986 *Prog. Mater. Sci.* **30** 81
- Jiang J Z, Gonser U, Gente C and Bormann R 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1056
- Kaloshkin S D, Cherdyntsev V V, Tomilin I A, Baldokhin Yu V and Shelekhov E V 2001 *Phys. B* **299** 236
- Kaneko H, Homma M, Fukunaga T and Okada M 1975 *IEEE Trans. Magn.* **1 Mag- 11** 1440
- Kimoto K and Nishida I (1967) *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** 744
- Koch CC, Cavin O B, McKamey C G and Scarbrough J O 1983 *J. Appl. Phys. Lett.* **43** 1017
- Koch C C, Pathak D and Yamada K 1993 in: J. J. De Bardadillo *et al.* Editors *Mechanical alloying for structural applications. Materials park, OH: ASM International* 205
- Koyano T, Takizawa T, Fukunaga T and Mizutani U 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 429
- Kuwano H 1985a *Trans. Jap. Inst. Metals* **26** 473
- Kuwano H 1985b *Trans. Jap. Inst. Metals* **26** 721
- Kuwano H, Ouyang H and Fultz B 1992 *Nanostruct. Mater.* **1** 143
- Kuwano H, Ishikawa Y, Yoshimura T and Hamaguchi Y 1993 *Nucl. Instr Meth. Phys. Res.* **B 76** 290
- Kuwano H, Ishikawa Y, Yoshimura T and Hamaguchi Y 1994 *Hyp. Int.* **92** 987
- Le Brun P, Froyen L and Delaey L 1992 *Mater. Sci. and Eng. A* **157** 79
- Le Caër G, Delcroix P, Shen T D and Malaman B 1996 *Phys. Rev. B* **54** 12775
- Lemoine C, Fnidiki A, Lemarchand D and Teillet J 1999a *J. Magn. Magn. Mat.* **203** 184
- Lemoine C, Fnidiki A, Lemarchand D and Teillet J 1999b *J. Phys. Condens. Mater.* **11** 8341
- Lemoine C 2000 *Thèse de Doctorat* Université de Rouen France
- Levin A A 2002a *J. Alloys comp.* **334** 159
- Liu Z G, Guo J T and Hu Z Q 1995 *Mater. Sci. and Engng. A* **192/193** 577
- Lu K 1996 *Mater. Sci. and Engng.* **R16** 196
- Lü L and Lai O 1998 *Mechanical alloying* (Kluwer Academic Publishers) 11–21

- Lutterotti L and Scardi P 1990 *J. Appl. Cryst.* **23** 246
- Lutterotti L 2000 MAUD CSD Newsletter (IUCr) **No.24**
- Macri P P, Rose P, Frattini R, Enzo S, Principi G, Hu W X, Cowlam N 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 4061
- Malow T R and Koch C C 1996 *Acta Mater.* **45** 2177
- Matteazzi P, Basset D, Miani F and Le Caër G 1993 *Nanostructured Materials* (Pergamon Press USA) **2** 217
- Maurice D R, Courtney T H 1990 *Metall. Trans.* **21A** 289
- Miller M K, Camus P P and Hetherington 1991 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **232** 59
- Moumeni H, Alleg S, Djebbari C, Bentayeb F Z and Grenèche J M 2004a *J. Materials Sci.* **39** 5441
- Moumeni H, Alleg S and Grenèche J M 2004b *J. Alloys Comp. (in press)*
- Morris D G 1983 *Mater. Sci. Eng.* **57** 187
- Morris M A and Morris D G 1991 *Mater. Sci. Eng. A* **136** 59
- Mütschele T and Kirchheim R 1987 *Scr. Metall.* **21** 1101
- Nasu S, Miglierini M, Ishihara K N and Shingu P H 1992 *J. Phys. Soc. Japan* **61** 3766
- Niessen A K, De Boer F R, Boom R, De Châtel P F, Mattens W C M and Miedema A R, *Calphad*, Vol. 7, No. 1 (1983) 51.
- Nishizawa T, Hasebe M and Ko M 1979 *Acta Met.* **27** 817
- Nkosibomvu Z L, Pollak H, Witcomb M J and Cortie M B 1996 *Conf. Proc. ICAME 95* **50** 173
- Ogino Y, Yamasaki T, Maruyama S and Sakai R 1990 *J. Non-Cryst. Solids* **117–118** 737
- Okada K, Kikuchi S, Ban T and Otsuka N 1992 *J. Mater. Sci. Lett.* **11** 862
- Otmani A, Bouzabata B, Djekoun A and Alleg S 1997 *Ann. Chim. Sci. Mat.* **22** 201
- Paby S K and Murty B S 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **214** 146
- Pannaparayil T, Mulay L N 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 3826
- Parker F. T. 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 2498
- Passamani E C, Larica C and Nascimento V P 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 819
- Pietro C, De Bernabé A, Gay-Sanz N, Vázquez M and Yu S 1999 *J. Non-Cryst. Sol.* **246** 169
- Popa N C 1998 *J. Appl. Cryst.* **31** 176
- Pulido E, Navarro I and Hernando A 1992 *IEEE Trans. Magn.* **28** 2424
- Ram S and Fecht H-J 2000 *Mat. Trans.* **41** 754
- Rawers J C, Doan R C, Slavens G, Govier D and Siple J 1993 *J. Mater. Syn. and Pross.* **1 (2)** 75
- Rawers J and Cook D 1999 *Nanostruct. Mater.* **11** 331
- Révész A and Lendvai J 1998 *Nanostruct. Mater.* **10** 13
- Rietveld H M 1967 *Acta Cryst.* **22** 151
- Rietveld H M 1969 *J. Appl. Cryst.* **2** 65
- Sauer W. E. and Reynik R. J. 1968 *Mössbauer Effect Methodology* (Gruverman I. J. Ed., Plenum Press, New York) **4** 201

- Schaaf P, Rixecker G, Young E, Wagner C N J and Gonser U 1994 *Hyp. Interact.* **94** 2239
- Schilling P J, He J H, Tittsworth R C and Ma E 1999 *Acta Mat.* **47** 2525
- Schwartz R B and Koch C C **1986** *Appl. Phys. Lett.* **49** 146
- Sorescu M and Grabias A 2002 *Intermetallics* **10** 317
- Stearns M B 1976 *Phys. Rev. B* **13** 1183
- Sumiyama K, Ushima N and Nakamura Y 1987 *Trans. Jpn. Inst. Met.* **28** 699
- Suryanarayana C 2001 *Mechanical alloying and milling* (Pergamon: Progress in Materials Science) **46** 1
- Tahara R, Nakamura Y, Inagaki M and Iwama Y 1977 *Phys. Stat. Sol (a)* **41** 451
- Tanaka T, Nasu S, Huang B, Ishihara K Ni and Shingu P H 1993 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B76** 195
- Tcherdyntsev V V, Kaloshkin S D, Tomilin I A, Shelekhov and Baldokhin Y V 1998 *Mat. Sci. Forum* **269-272** 145
- Tian H H and Atzmon M 1999 *Acta. Mater.* **47** 1255
- Tria S 2002 *Thèse de Magister* Université de Annaba Algérie
- Villars O and Calvert L D 1991 *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases* American Society of Metals, Metal Park OH
- Varret F and Teillet J 1986 *programme non publié* Université du Maine Le Mans France
- Vincze I and Campbell I A 1973 *J. Phys. F: Metal Phys.* **3** 647
- Vincze I, Campbell I A and Meyer A J 1974 *Solid. State Commun.* **15** 1495
- Wang W H, Xiao K Q, Dong Y D and He Y Z 1990 *J. Non-Cryst. Sol.* **124** 82
- Warren B E 1969 *X-ray diffraction*, (Addison-Wesley, Reading : Mass)
- Xia S K, Baggio-Saitovitch and Rizzo Assunção F C 1993 *J. All. and Comp.* **196** 177
- Yang Y Z, Zhu Y L, Li Q S, Ma X M, Dong Y D, Wang G M, Wei S Q, Liu F X and Chuang Y Z 1997 *Phys. B* **233** 119
- Yermakov A Ye, Ymrchikov Ye Ye and Barinov V A 1981 *Phys. Met. Metall.* **52** 50
- Yong Y, Han-Ru S, De-Xin L, Guo-Dong L, Dong-Shen Li and Jin-shan Z 1986 *Hyp. Int.* **28** 635
- Yong Y, Han-Ru S, De-Xin L, Guo-Dong L, Dong-Shen L and Jin-Shan Z 1986 *Hyp. Int.* **28** 635
- Yoo C S, Söderlind P Moriarty J A and Cambell A J 1996 *Phys Lett. A* **214** 65
- Yoo C S, Söderlind P and Cynn H 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** L311
- Young R A 1996 *The Rietveld Method* (International Union of Crystallography: Oxford University Press)
- Yukawa N, Hida M, Imura T, Kawamura M and Mizuno Y 1972 *Metall. Trans.* **3** 887
- Zhao Y H, Sheng H W and Lu K 2001 *Acta Mater.* **49** 365



# Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration par broyage haute énergie, avec différentes intensités, de l'alliage ternaire Fe-31Cr-12Co à partir de poudres élémentaires de fer, de chrome et de cobalt. La caractérisation des poudres obtenues a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction de rayons X (DRX) et spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ .

L'étude par DRX révèle, dans le cas du broyage avec l'intensité 4, la formation d'une solution solide Fe-Cr-Co désordonnée de structure cubique centrée (CC). Par contre, le broyage avec les intensités 6 et 8 mène à la formation d'une solution solide Fe-Cr-Co de structure CC et de deux nanocomposites hors-équilibre de structures cubique simple (CS) et cubique à faces centrées (CFC). L'analyse microstructurale, réalisée par l'affinement des profils de raies de diffraction par la méthode de Rietveld, montre le caractère nanocristallin des poudres obtenues.

L'évolution des distributions de champs hyperfins et des paramètres hyperfins moyens,  $\langle B \rangle$  et  $\langle DI \rangle$ , déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer, montrent la formation, à l'échelle atomique, d'un alliage ternaire Fe-Cr-Co dont le comportement s'apparente à celui d'un pseudo-binaire (Fe,Co)-Cr. La cinétique de formation de l'alliage est fonction de l'intensité de broyage. Elle est d'autant plus rapide que l'intensité de broyage est élevée. Le broyage prolongé jusqu'à 15 h avec l'intensité 8, conduit à un état fortement désordonné et faiblement magnétique où l'effet des joints de grains est prédominant.

**Mots clés :** Broyage haute énergie, poudres nanostructurées, alliages Fe-Cr-Co, diffraction de rayons X, méthode de Rietveld, spectrométrie Mössbauer.

# Abstract

The aim of this work is to prepare a ternary alloy of Fe-31Cr-12Co composition by high energy ball milling of elemental iron, chromium and cobalt powders, using different milling intensities. The obtained powders have been characterised using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrometry.

The XRD study shows the formation of a disordered Fe-Cr-Co solid solution with body-centred cubic (BCC) structure in the case of the intensity 4. While, using the intensities 6 and 8 a BCC Fe-Cr-Co solid solution and two nanocomposites with face centred cubic (FCC) and primitive cubic (PC) are obtained. The microstructural analysis using the profile fitting with Rietveld method shows the nanostructured character of the obtained powders.

The evolution of the hyperfine field distributions and the average hyperfine parameters,  $\langle B \rangle$  and  $\langle DI \rangle$ , deduced from the fitting of the Mössbauer spectra shows the formation, at the atomic level, of a true ternary Fe-Cr-Co alloy which behaves like a pseudo binary (Fe,Co)-Cr alloy. The alloy kinetic formation is milling intensity dependent. The higher the milling intensity, the faster the alloy formation. The prolonged milling up to 15 h with the intensity 8 leads to a very disordered and weakly magnetic state where the grain boundary effect is predominant.

**Key-words :** High energy ball milling, nanostructured powders, Fe-Cr-Co alloys, X-ray diffraction, Rietveld method,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrometry.