

**Université badji mokhtar annaba**



**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

**Année 2023**

**THÈSE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**Etude des propriétés structurales, microstructurales et  
magnétiques des nanoparticules Fe Pb**

**Option: physique appliquée et engineering**

**Présentée Par**

**Nesrine HASNAOUI**

**Directeur de thèse : HAFS Ali** MCA Univ. Chadli Bendjedid El Tarf

**Co-encadreur de thèse : BENDJEDAA Faiza** MCB Univ. Badji Mokhtar Annaba

**PRESIDENT :** **GHERS Mokhtar** Prof Univ. badji mokhtar annaba

**EXAMINATEURS :** **BENCHIHEUB Mostepha** Prof Univ. badji Mokhtar annaba

**YANDJAH Louardi** MCA Univ. Mohammed Chérif Messaadia Souk Ahras

---

## **Remerciements**

*Premièrement tous le remerciement a Allah il m'a donne et mis les meilleures personnes sur mon chemin de recherche.*

*Ce travail a été réalisé au département de physique, faculté des sciences de l'université Badji Mokhtar Annaba, sous la direction directeur de thèse **Docteur HAFS ALI** de l'Université Chadli Bendjedid El Tarf, je tiens à le remercier avec grande remerciement de m'avoir proposé ce sujet et me diriger toutes ces années, qui j'espère pouvoir transmettre ma gratitude pour tous les efforts qui a fait pour moi. Je tiens à remercier aussi la co\_encadreur **BENDJEDAA Faiza**, à l'université d'Annaba.*

*Je remercie le **Professeur Ghers Mokhtar** de l'université d'Annaba pour avoir le président dans cette soutenance le jury le Professeur **BENCHIHEUB Mostepha** Prof de l'Univ badji Mokhtar Annaba, qui me font l'honneur d'examiner ce travail. le docteur **YANDJAH Louardi** de l'univ Mohammed Chérif Messaadia Souk Ahras qui me font l'honneur d'examiner ce travail. Je voudrais témoigner ma gratitude à Pr le chef de département de physique. Grand Remerciement a université Chadli Bendjedid El Tarf .*

*Je remercie grande remerciement le **Pr. Ghers Mokhtar** l'université d'Annaba. et **Pr. Ghelden farid** et **Pr . Tricki Houria** tous mes enseignants d'étude de laboratoire **LAPLACO de Master** et tous les administratifs **administratives** de l'université.*

*Un remerciement très spécial à **mes très chers parents et ma maman** elle est la meilleur femme dans ma vie, et mes sœurs mes frères-que dieu les garde- et toute ma famille **HASNAOUI** et **HASNAOUI FATIHA**.*

---

## Table des matières

Introduction générale .....	1
Chapitre I.....	23
Synthèse bibliographique .....	5
Introduction .....	5
I.1. Les nanomatériaux .....	5
I.1.1. Définition.....	5
I.1.2. Familles de nanomatériaux .....	6
I.1.2.1. Les nano-objets.....	6
I.1.2.2. Les matériaux nanostructurés .....	7
I.1.3. Classification des nanomatériaux.....	7
I.1.3.1. Les nanomatériaux de dimension 0 .....	7
I.1.3.2. Les nanomatériaux de dimension 1 .....	8
I.1.3.3. Les nanomatériaux de dimension 2 .....	8
I.1.3.4. Les nanomatériaux de dimension 3 .....	8
I.1.4. Origine de la différence de propriétés .....	9
I.1.5. Influence des joints de grains dans les nanomatériaux .....	29
I.1.6. Synthèse des nanomatériaux.....	30
I.1.6.1. Synthèse par voie physique .....	31
I.1.6.2. Synthèse par voie chimique .....	31
a) Les réactions en phase vapeur .....	31
b) Les réactions en milieu liquide .....	31
c) Les techniques sol-gel .....	
I.1.7. Domaine d'application des nanomatériaux.....	15
I.2. Synthèse des alliages en poudre par broyage mécanique.....	16
I.2.1. Mécanosynthèse.....	16
I.2.2. Historique .....	17
I.2.3. Mécanisme physique de la mécanosynthèse .....	17
I.2.3.1. Stade initial .....	18
I.2.3.2. Stade intermédiaire .....	19
I.2.3.3. Le stade final.....	19
I.2.4 Formation de phase par mécanosynthèse .....	20
I.2.4.1 Système ductile – ductile .....	38
I.2.4.2 Système ductile – fragile .....	40
I.2.4.3 Système fragile – fragile.....	40
I.2.5. Principaux paramètres impliqués dans la mécanosynthèse .....	40

I.2.5.1. L'énergie du broyeur .....	41
I.2.5.2. Le rapport masse bille/masse poudre .....	42
I.2.5.3. Le degré de remplissage (billes+ jarre) .....	42
I.2.5.4. Temps de broyage.....	42
I.2.5.5. Broyage continu ou séquentiel.....	42
I.2.5.6. L'atmosphère de broyage .....	42
I.2.5.7. La température de broyage .....	25
I.2.5.8. La contamination.....	25
I.2.6. Différents types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse .....	25
I.2.6.1. Broyeur attriteur .....	25
I.2.6.2. Broyeur vibratoire.....	26
I.2.6.3. Broyeur planétaire .....	27
I.2.7. Principe de fonctionnement du broyeur planétaire PM 400 .....	28
I.2.7.1. Influence du mode de broyage .....	29
I.2.7.2. Intensité d'un broyeur planétaire .....	30
I.3. Les nanomatériaux magnétiques.....	31
I.3.1. Classification des matériaux magnétiques .....	31
I.3.1.1. Diamagnétisme.....	50
I.3.1.2. Paramagnétisme .....	51
I.3.1.3. Ferromagnétisme .....	52
I.3.1.4. Antiferromagnétisme .....	53
I.3.1.5. Ferrimagnétisme.....	54
I.3.2. Cycles d'hystérésis des matériaux .....	35
I.3.3. Classification des matériaux ferromagnétique (cycle d'hystérésis) .....	36
I.3.3.1. Matériaux magnétiques durs.....	36
I.3.3.2. Matériaux magnétiques doux .....	36
I.3.4. Relation entre les nanomatériaux et le magnétisme .....	37
I.3.4.1. Modèle d'anisotropie aléatoire .....	39
I.4. Le Systèmes étudiés de l'alliage Fe-Pb.....	40
I.4.1. Étude des différentes propriétés des systèmes étudiés.....	40
I.4.1.1. Fer métallique .....	40
I.4.1.2. Plomb .....	60
I.4.2. Diagramme de phase du système binaire Fe-Pb .....	62
I.5. Conclusion du chapitre.....	42

Références bibliographiques du chapitre I .....	67
Chapitre II .....	649
Procédure expérimentale .....	649
Introduction .....	649
II. 1. L'élaboration .....	68
II.1.1. Préparation des échantillons .....	69
II. 1. 2. Atmosphère de broyage (boite à gants) .....	69
II.1.3 Elaboration des échantillons par broyage .....	70
II.1.3.1.Nature des équipements de broyage.....	70
II.1.3.2.Conditions expérimentales .....	71
I.2.Caractérisation des poudres par diffraction de rayons X.....	73
II. 2. 1. Principe de diffraction des rayons X .....	74
II.2.2. Description de diffractomètre équipé d'une anticathode de Cuivre.....	55
II.2.3. Méthode de Rietveld .....	76
II.2.4. Modèle structural .....	77
II.2.4.1. La fonction de profil .....	77
II.2.4.2. Mesure du profil instrumental $g(2\theta)$ .....	58
II.2.4.3. Analyse microstructurale .....	79
II.3. Etude microstructurale par microscope électronique à balayage .....	60
II.3.1.Principe de fonctionnement .....	81
II.3.1.Types d'interactions électron-matière.....	62
II.3.1.1. Les électrons secondaires .....	62
II.3.1.2. Les électrons rétrodiffusés .....	62
II.3.1.2. Les rayons X.....	82
II.4. Etude magnétiques par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) .....	63
II. 4.1. Principe de cette technique .....	83
II. 4. 2. Caractéristiques de l'appareil .....	85
II.5.Conclusion du chapitre .....	86
Références bibliographiques du chapitre II.....	87
Chapitre III.....	869
Résultats et Discussion .....	87
Introduction .....	87
III.1 Analyse par diffraction des rayons X .....	96
III.1.1. Détermination du paramètre cristallin .....	97
III.1.2 Etude microstructurales .....	98
III.2. Morphologie et cartographie par EDX des poudres $Fe_{90}Pb_{10}$ .....	79
III.2. 1.Morphologie des poudres .....	79

---

<b>III.2. 2. Analyse de la composition des poudres .....</b>	<b>100</b>
<b>III.3. Propriétés magnétiques .....</b>	<b>103</b>
<b>III.3.1 Cycles d'hystérésis .....</b>	<b>103</b>
<b>III.3.2 Champ coercitif.....</b>	<b>105</b>
<b>III.3.3 Evolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage. ....</b>	<b>87</b>
<b>III.3.4. Evolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage .....</b>	<b>107</b>
<b>III.3.5 Evolution de l'aimantation de saturation en fonction du temps de broyage... ..</b>	<b>89</b>
<b>III.4. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>110</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre III .....</b>	<b>92</b>
<b>Conclusion Générale et Perspectives .....</b>	<b>113</b>

---

## ***Résumé***

L'alliage Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> (wt. %) nanostructuré a été élaboré à partir d'un mélange de poudres de Fer et de Plomb par broyage mécanique à haute énergie sous atmosphère d'azot(N), pour des temps de broyage allant de 2 à 36 h.L'évolution structurale et morphologique a été suivie par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (SEM) respectivement. Les changements du comportement magnétique avec le temps de broyage ont été étudiés par Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM).

L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayon X révèle, la formation complète d'une solution solide  $\alpha$ -Fe (Pb) de structure BCC après 16 h de broyage, possédant une augmentation d'un paramètre cristallin de 0,2867nm pour 0 h de broyage jusqu'à 0,2879 nm après 36h de broyage.Il est également observé un affinement de la taille des grains qui atteint une valeur de l'ordre de 18,53 nm, et une augmentation du taux de microdéformation, après 36 h de broyage.

La morphologie de grain des poudres aux différentes étapes de formation a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange précédant, avec l'augmentation du temps de broyage, montre la coexistence de grosse et fines de particules, au début du processus de broyage, liée à la compétition des phénomènes de fracture et de soudage. Une distribution plus au moins homogène la forme des particules est observée après 36 h de broyage.

Les mesures magnétiques par les courbes d'hystérésis, prises à 300 K, montrent que tous les poudres broyées ont un comportement ferromagnétique doux.

***Mots clés:*** Alliage Fe-Pb; Poudres nanostructurées; Mécanosynthèse ; Diffraction des Rayons X; Microscopie électronique à balayage; propriétés magnétiques.

---

## *Abstract*

The Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> (wt. %) nanostructured alloy was prepared from a mixture of Iron and Lead powders by mechanical alloying process in a high energy planetary ball mill under a nitrogen (N) atmosphere, for times of milling from 2 to 36 h. Structural and Morphological changes of the milled powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Changes in the magnetic behavior as a function of milling time has been studied by vibration sample magnetometer (VSM) at room temperature.

The Rietveld refinement of the X-ray diffraction diagrams reveals the complete formation of a solid solution  $\alpha$ -Fe (Pb) of BCC structure after 16 h of milling possessing an increase in a crystalline parameter of 0.2867 nm for 0 hours of milling down to 0.2879 nm after 36 hours of milling. It is also observed a refinement of the grain sizes which reaches a value of the order of 18.53 nm and an increase in the rate of microstrain after 36 h of milling.

Grain morphology of the powders at different formation stages was examined using scanning electron microscopy (SEM). Morphological evolution of the powder particles of the preceding mixture, with the increase of the milling time, shows the coexistence of large and fine particles, at the beginning of the milling process, linked to the competition of the phenomena of fracture and welding. A more or less homogeneous distribution of the shape of the particles is observed after 36 hours of milling.

The magnetic measurements by the hysteresis curves, taken at 300 K, show that all the ground powders have a soft ferromagnetic behavior.

**Keywords:** Fe-Pb alloy, Nanostructured powders, Mechanical alloying, X-ray diffraction, Electron microscopy, Magnetic properties.

## الملخص

السيبكية الثنائية التي هي مزيج من مساحيق حديد 90 % رصاص 10 % تم انتاجها عن طريق الطحن الميكانيكي عالي الطاقة تحت جو من النيتروجين. مدة الطحن تتراوح بين ساعتين 2 الى غاية ستة وثلاثون ساعة 36.

خلال فترات الطحن تمت معاينة و مراقبة التطورات و الخصائص المختلفة. دراسة الخصائص البنوية والشكلية تمت بتقنية حيود الاشعة السينية و المسح المجهرى. والتغيرات والتطورات المغناطيسية تمت بتقنية المقياس المغناطيسية بالاهتزاز.

تمت بتقنية ريتفالد للمخططات الناتجة عن الحيود الاشعة السينية للسيبكية تشكل وتكون محلول صلب  $\alpha - fe(Pb)$  وبنية bcc بعد ستة عشرة 16 ساعة من الطحن. خلال الطحن لوحظ زيادة الوسيط حيث في صفر ساعة 0.2867 نانومتر ازداد الى غاية 0.2879 بعد ستة عشرة 16 ساعة من الطحن. لوحظ ايضا بعد ستة وثلاثين 36 ساعة من الطحن تم تحسين حجم الحبوب وزيادة معدل التشوه الدقيق. تم فحص هيكله وتشكيله البنوية للحبوب البنوية في عديد من المراحل من السحق المجهر الماسح الالكتروني. حيث يظهر التطور والتحسين المورفولوجي مع زيادة وقت الطحن. مع زيادة زمن الطحن لوحظ ظواهر فيزيائية بسبب التصادمات بين الجزيئات الدقيقة و الكبيرة ادت الى الالتحام والتصدع الانكسار. بعد 36 ساعة من الطحن لوحظ توزيع متجانس وشكل الجزيئات ظهر بعد ستة وثلاثين ساعة. بالنسبة للقياسات المغناطيسية للمخططات عند درجة حرارة 300 كلفن لهرتيز اثبتت ان كل المساحيق المطحونة لها سلوك مغناطيسي ناعم.

**الكلمات المفتاحية:** سيبكية رصاص حديد، مساحيق نانوية، الطحن الميكانيكي للسبائك، حيود الاشعة السينية، المجهر الماسح الالكتروني، الخصائص المغناطيسية.

## Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure I.1	L'échelle des dimensions	<b>8</b>
Figure I.2	Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité	<b>11</b>
Figure I.3	Évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule	<b>12</b>
Figure I.4	Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés sont liés par des joints de grains possédant un ordre topologique et chimique différent	<b>14</b>
Figure I.5	Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés	<b>17</b>
Figure I.6	Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage	<b>21</b>
Figure I.7	Evolution de la poudre élémentaire durant le broyage	<b>23</b>
Figure I.8	Les étapes de formation de phase dans le système ductile – ductile	<b>24</b>
Figure I.9	Formation de phase dans le système ductile – fragile	<b>25</b>
Figure I.10	Formation de phase dans le système fragile – fragile	<b>26</b>
Figure I.11	Broyeur attriteur : <b>a)</b> principe de fonctionnement, <b>b)</b> modèle 1-S	<b>30</b>
Figure I.12	Schéma d'un broyeur vibratoire type SPEX 8000	<b>31</b>
Figure I.13	Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages	<b>32</b>
Figure I.14	Illustration du mouvement relatif de jarre et des billes au cours du broyage	<b>32</b>
Figure I.15	Représentation des rotations relatives de la jarre de broyage et du plateau solaire.	<b>33</b>
Figure I.16	Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement. $\Omega$ est la vitesse angulaire du plateau tournant et $\omega$ est la vitesse de rotation de la jarre sur elle-même	<b>34</b>

Figure I.17	Matériau diamagnétique : <b>(a)</b> en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. <b>(b)</b> en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.	<b>36</b>
Figure I.18	Matériau paramagnétique : <b>(a)</b> en l'absence du champ <b>(b)</b> en présence du champ H externe.	<b>37</b>
Figure I.19	Structure anti-ferromagnétique.	<b>38</b>
Figure I.20	Distribution des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique.	<b>39</b>
Figure I.21	Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques	41
Figure I.22	Cycles d'hystérésis matériau <b>a)</b> matériau magnétique dur <b>b)</b> matériau magnétique doux	<b>42</b>
Figure I.23	Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins	<b>43</b>
Figure I.24	Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins	<b>44</b>
Figure I.25	Représentation schématique du modèle d'anisotropie aléatoire	<b>45</b>
Figure I.26	Diagramme de phases du système Fe-Pb	<b>48</b>

Figure II.1	boite à gants	<b>56</b>
Figure II.2	Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages	<b>57</b>
Figure II.3	Diffractomètre Bruker D8 Advance	<b>59</b>

Figure II.4	Schéma d'un tube à rayons X. HT = Haute Tension et RX = Rayons X émis par l'anode.	<b>60</b>
Figure II.5	Représentation schématique du processus de diffraction des rayons X	<b>61</b>
Figure II.6	Configuration du goniomètre en mode $\theta$ - $\theta$ : <b>a)</b> goniomètre utilisé <b>b)</b> principe	<b>61</b>
Figure II.7	Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250– FEI équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).	<b>66</b>
Figure II.8	Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon.	<b>68</b>
Figures II.9	<b>(a)</b> électron secondaire, <b>(b)</b> électron rétrodiffusé, <b>(c)</b> rayon X.	<b>69</b>
Figures II.10	Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM.	<b>70</b>
Figures II.11	Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENSE de modèle EV7.	<b>71</b>
Figure III. 1	Evolution des diffractogrammes des rayons X de la poudre du Fe <sub>90</sub> Pb <sub>10</sub> en fonction du temps de broyage	<b>76</b>
Figure III.2	Evolution du pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage	<b>77</b>
Figure III.3	Diffractogramme X du mélange de poudres Fe <sub>90</sub> Pb <sub>10</sub> avant broyage.	<b>79</b>
Figure III.4	Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres Fe <sub>90</sub> Pb <sub>10</sub> après 2,4 et 8 h de broyage.	<b>80</b>

Figure III.5	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 16 h.	<b>81</b>
Figure III.6	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 25 h.	<b>82</b>
Figure III.7	Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 36 h.	<b>82</b>
Figure III.8	Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage	<b>83</b>
Figure III.9	Evolution de la taille moyenne des grains , $\langle D \rangle$ (nm), et le taux moyen de microdistorsions, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%), fonction du temps de broyage	<b>85</b>
Figure III. 10	Image MEB montrant la morphologie de l'alliage $Fe_{90}Pb_{10}$ avant broyage L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange de $Fe_{90}Pb_{10}$ en fonction du temps de broyage.	<b>86</b>
Figure III.11	Evolution morphologique des particules de poudres du mélange $Fe_{90}Pb_{10}$ broyé pendant (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 16 h, (e) 25 h et (f) 36 h, respectivement	<b>87</b>
Figure III.12	Micrographies SEM et tracés EDX des mélanges de poudres $Fe_{90}Pb_{10}$ pour différents temps de broyage (a) et (b) 0 h (non broyé), (c) broyé pendant 2 h, (d) broyé pendant 4 h, (e) broyé	<b>89</b>

	pendant 8h, (f) broyé pendant 16 h, (g) broyé pendant 25 h et (h) broyé pendant 36 h.	
Figure III.13	Courbes d'aimantation en champ parallèle (//) mesurée au VSM (Cycles d'hystérésis) des poudres $Fe_{90}Pb_{10}$ à différents temps de broyage (0, 2,4,8, 16,25 et 36 heures).	<b>93</b>
Figure III.14	Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés 0 ,2 ,4,8,16,25 et 36 heures, respectivement. Dans le détail est montrée la zone à bas champ, utilisé pour la détermination du champ coercitif.	<b>94</b>
Figure III.15	champ coercitif aimantation rémanente en fonction du temps de broyage	<b>95</b>
Figure III.16	Variations de l'aimantation de saturation, $M_s$ , pour $Fe_{90}Pb_{10}$ en fonction de la durée du broyage.	<b>97</b>

### **Liste des tableaux**

tableaux	Titres	Page
Tableau I.1	Domaines d'applications par type de nanomatériaux.	<b>18</b>
Tableau I.2	Quelques caractéristiques Fe et Pb.	<b>46</b>
Tableau II.1	Paramètres de broyage d'alliage $Fe_{90}Pb_{10}$ .	<b>58</b>
Tableau III. 1	Paramètres cristallins des poudres Fe-Pb broyés à des différentes durées	<b>84</b>

---

Tableau III. 2	Évolution de la composition chimique des poudres Fe-Pb broyés à des différentes durées	<b>88</b>
Tableau III. 3	Propriétés magnétiques pour Fe <sub>90</sub> Pb <sub>10</sub> broyés à des différentes durées	<b>92</b>

---

## Liste des symboles

**VSM** : Magnétomètre à Echantillon Vibrant.  
**DRX** : Diffraction des Rayons X.  
**UV** : Ultra Violet.  
**M** : Aimantation.  
**H** : Champ magnétique appliqué.  
**Ms** : l'aimantation de saturation.  
**Hs** : le champ de saturation.  
**Mr** : aimantation rémanente.  
**Hc** : le champ coercitif.  
**Oe** : oersted l'unité « électromagnétique » d'excitation magnétique ou de champ magnétique.  
**g** : Gramme.  
**m** : Mètre.  
**cm** : Centimètre.  
**mm** : Millimètre.  
**nm** : Nanomètre.  
**pm** : Pico mètre.  
**%** : Pourcentage.  
 **$\mu\Omega$** : micro home.  
**S** : Siemens.  
**W** : watt.  
**K** : Kelvin.  
**°C** : degré Celsius.  
 **$\Omega$**  : vitesse angulaire.  
 **$\omega$**  : une vitesse dans la direction opposée.  
**H** : Heur.  
**min** : minute.  
**Tr, Trs** : Tour.  
**HT** : Haute Tension.  
**RX** : Rayons X émis.  
**n** : est un entier positif (n=1, 2, 3.....).  
**d** : la distance réticulaire.  
**D**:taille moyenne de cristallites.  
**e** : est l'épaisseur effective moyenne du joint de grain  
 **$d_{moy}$**  : est la taille moyenne des grains  
**Vg** : La fraction volumique d'atomes  
**P.V.D.** :Physical Vapor Déposition  
**C.V.D** : Chemical Vapor Déposition  
**ODS** : La production d'alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées.  
 **$\sigma$**  : contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau.  
 **$\sigma_0$** : Contrainte initiale  
**K** : constantes dépendant du matériau  
 **$M_b$** : la masse de la bille  
 **$M_p$** : celle de la poudre  
 **$V_{max}$** : la vitesse de la bille lors de l'impact  
**f**: la fréquence des chocs  
 **$\Omega$** est la vitesse de rotation du plateau contenant les jarres.

---

$\omega$  Les vitesses de rotation.

$m_p$  et  $M_b$ : les masses de la poudre et de la bille.

$V_{max}$ : la vitesse d'impact de la bille.

$C'$  est une constante spécifique au matériau

$V$ : est considéré à l'intérieur du volume d'échange

$\alpha$  la phase (cubique centrée)

$\gamma$  la phase (cubique face centrée)

la phase  $\delta$  (cubique centrée)

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X.

$\theta$ : Angle de diffraction de Bragg.

$K$ : constante ( $K=0.9$ ).

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur de la raie.

$cc$  : Cube centré.

$Cfc$  : Cube à face centrée

$hkl$  indices de Miller

$K_\alpha$   $K_\beta$  : les raies

$w_i$  l'intensité mesurée

$y_{ci}$  l'intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme.

$N$ ,  $P$  le nombre de points de mesure et le nombre de paramètres affinés

$s$ : est le facteur d'échelle.

$L_{hkl}$ : le B 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  $i$ .

$g(2\theta)$  la fonction de résolution instrumentale

avec  $\beta_L$  et  $\beta_G$  les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne

$H_G$  et  $H_L$  largeurs

$\langle \epsilon \rangle$  Microdéformations.

**EDX** Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.

## **Introduction générale**

Les nanomatériaux sont composés de nanostructures dont la taille peut être de l'ordre de quelques atomes. Leur importance a pris un essor considérable ces dernières années, grâce aux découvertes importantes comme les nano-cristaux, les nano-sphères et les nanotubes [1-2]. Actuellement, les recherches qui traitent leurs propriétés, leurs fabrications et leurs applications sont très nombreuses. Cet intérêt est dû à leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, comparées à leurs équivalents massifs de tailles plus grandes [3]. Leur utilisation est étendue à travers les champs d'applications les plus innovateurs [4].

L'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés présente un grand intérêt pour la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de cet objet s'en trouvent modifiées et même améliorées. La synthèse de micro et nanosystèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage.

Parmi plusieurs techniques d'élaboration de matériaux, micro-matériaux ou nanostructurés, la PVD (Physical Vapor Deposition) [5] et la CVD (Chemical Vapor Deposition) [6] sont les plus utilisées mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Dans notre travail on a utilisé la techniques d'élaboration le broyage haute énergie car c'est une méthode moins couteuse et plus accessible.

A bien noter que 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 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. De plus l'utilisation de cette méthode c'est d'avoir une haute qualité de nano-poudres avec une taille de particules fines, une distribution de taille étroite et une morphologie particulière [7-8].

De nombreux domaines industriels tels la métallurgie (alliages à haute performance, composites céramique-métal), la catalyse, l'électronique, la photographie, l'agroalimentaire, la cosmétique, l'industrie des céramiques, des matériaux magnétiques, des peintures utilisent ou désirent utiliser des matériaux nanocristallins de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et un micron, qu'ils soient métalliques, semi-conducteurs, céramiques, polymères ou composites constitués de l'un ou l'autre des éléments cités. Si de nombreuses études ont également été menées sur des particules d'un ordre de grandeur plus petit, rares sont cependant les applications industrielles qui les exploitent [9-10].

L'élaboration par broyage haute énergie, avec différents temps de broyage, de l'alliage binaire  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  et sa caractérisation constituent l'objet principal de cette thèse. Après une analyse des profils de raies de diffraction de rayons X par la méthode de Rietveld, nous avons procédé à une étude morphologique des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB). 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 haut énergie. Cette étude a été affinée par l'étude des propriétés magnétiques en utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). La détermination de l'aimantation de saturation, champ coercitif et l'aimantation rémanente créés par les substitutions, lors du broyage, d'atomes de fer par l'atome de plomb nous a permis de suivre, à l'échelle macroscopique, le mécanisme de formation du composé  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  en fonction du temps de broyage.

Cette thèse s'articule autour de trois chapitres principaux : nous commençons par une introduction générale suivie du premier chapitre qui vise une étude bibliographique à-propos des nanoparticules et les différents aspects et propriétés, caractérisant ces nano particules par rapport aux matériaux massifs, les différentes méthodes de synthèse et de stabilisation des nanoparticules, quelques avantages et applications pratiques de ces nanoparticules dans l'industrie seront rapportés dans ce même chapitre, ainsi que des notions générales sur le magnétisme. Quelques propriétés structurales et physiques du système Fe-Pb sont présentées à la fin de ce chapitre.

Pour étudier l'effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des échantillons élaborés, nous avons associé plusieurs techniques de caractérisation : Diffraction de rayon X, affinement par la méthode de Rietveld, Microscopie électronique à balayage suivi par une analyse des propriétés magnétiques par VSM. Ces techniques sont présentées dans le second chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les différents résultats de l'alliage Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> obtenus avec leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et les perspectives futures.

## **Références bibliographiques**

- [1] Mott, N. F. A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics. Proceedings of the Physical Society, **47**(4) (1935) 571.
- [2] Wexler, G. The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. Proceedings of the Physical Society, **89**(4) (1966) 927.
- [3] Robert, C. P. Monte Carlo methods. John Wiley & Sons, Ltd. (2004).
- [4] Liu, J., Huang, J., Hao, L., Liu, H., Li, X. SnO<sub>2</sub> nano-spheres/graphene hybrid for high performance lithium ion battery anodes. Ceramics International, **39**(8) (2013) 8623.
- [5] D. Zhang, K. Ye, Y. Yao, F. Liang, T. Qu, W. Ma, B. Yang, Y. Dai, T. Watanabe, controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber, Carbon, 2019, 142, 278–284.
- [6] Q. Wu, W. Wongwiriyan, J.-H. Park, S. Park, S. J. Jung, T. Jeong, S. Lee, Y. H. Lee , Y. J. Song, In situ chemical vapor deposition of graphene and hexagonal boron nitride heterostructures, Curr. Appl. Phys., 2016, 16, 1175–1191.
- [7] Hongtao Cui, Yongmei Feng, Wanzhong Ren, Tao Zeng, HongyingLv and Yanfei Pan «Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles», Recent Patents on Nanotechnology 3 (2009)32-41.
- [8] Di Zhang, Suying Wei and ZhanhuGuo «ElectrospunPolyacrylonitrile Nanocomposite Fibers Reinforced with Magnetic Nanoparticles», Materials Research Society.Symp. Proc 1240 (2010) 10-16
- [9] Zhang, Q., et al. Synthesis of a MoS<sub>2</sub>@ MWNT nanostructure with enhanced field emission and electrochemical properties. RSC Advances, **3**(27) (2013) 10994.
- [10] Minoli, D. Nanotechnology applications to telecommunications and networking. John Wiley & Sons (2005)

## **Chapitre I**

### **Synthèse bibliographique**

#### **Introduction**

Depuis une cinquantaine d'années, les nanomatériaux qui ont constitué une nouvelle classe de matériaux, connaissent un grand intérêt scientifique et technologique compte tenu de leurs propriétés physiques particulière ; qui différent de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique [1].

Dans ce premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique dans laquelle nous regroupons : (i) quelques notions de base sur les nanomatériaux, leur classification et leurs principales propriétés spécifiques ainsi que, leurs nombreuses applications et les grandes approches d'élaboration des nanomatériaux. (ii) Un rappel sur les matériaux magnétiques doux, durs et matériaux supports de l'enregistrement magnétique. Ensuite, nous décrivons la méthode de préparation (Mécano synthèse) utilisée pour la fabrication des alliages en poudre et les différents paramètres expérimentaux, qui influent sur les propriétés des alliages préparés. Enfin, un état de l'art sur les propriétés physiques de l'alliage binaire Fe-Pb fait l'objet du présent travail.

#### **I.1. Les nanomatériaux**

##### **I.1.1. Définition**

Les nanomatériaux sont des matériaux mono ou polyphasés dont la taille des cristallites est inférieure à 100 nm (c'est la gamme de dimensions où diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement) dans au moins une dimension [2]. En raison de la taille extrêmement petite des grains, une grande fraction de ses atomes est placée aux joints de grains. De ce fait, le matériau présente une nette amélioration des propriétés physique, mécanique et magnétique, comparé aux matériaux aux tailles de grains macroscopiques. La figure I.1 permet d'illustrer la taille extrêmement fine d'un nanomatériau.

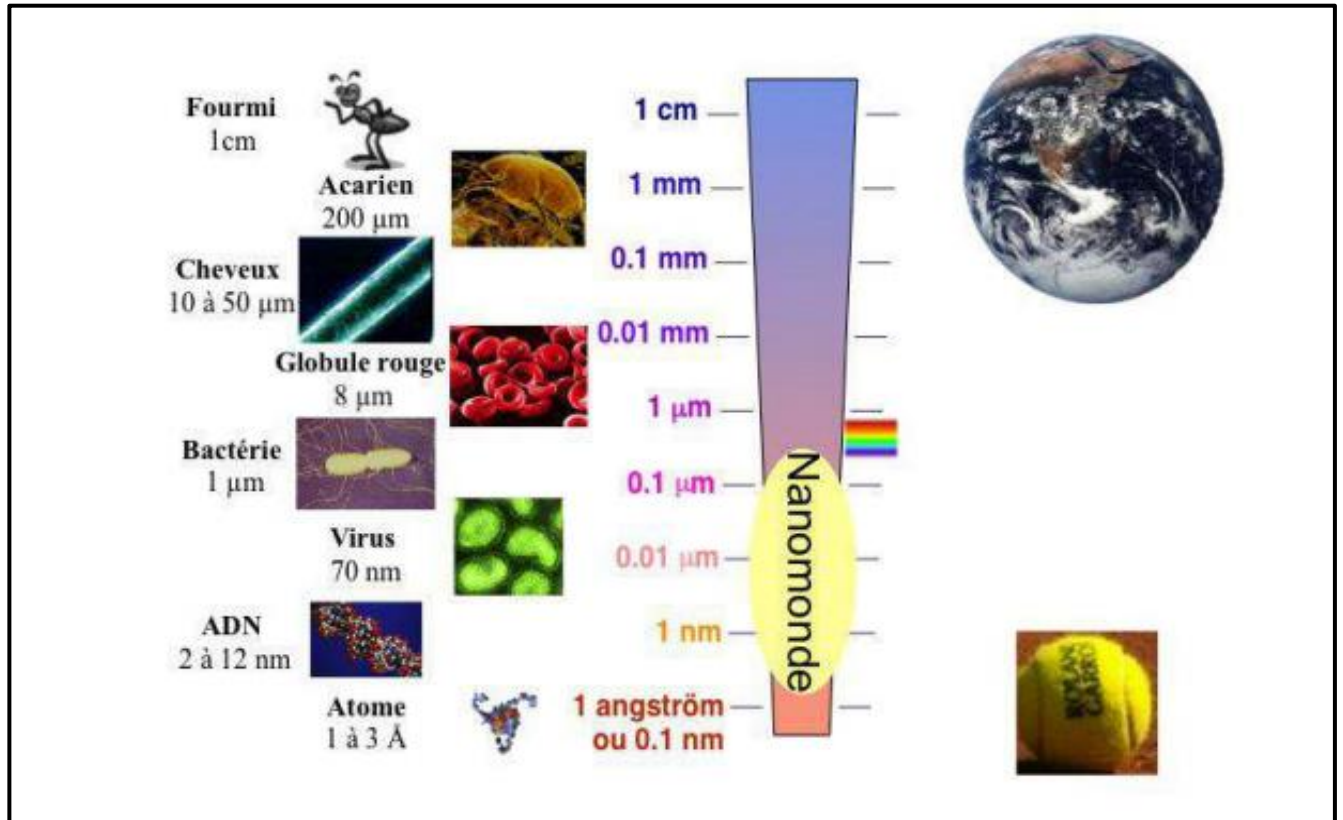


Figure I.1 : L'échelle des dimensions [3].

### I.1.2. Familles de nanomatériaux

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux : Les nano-objets qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

- **les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, ..etc
- **les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets** désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm, qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.).
- **les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres

dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.).

- Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

### I.1.2.2. Les matériaux nanostructurés

Qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

- **les agrégats et agglomérats de nano-objets** : Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires). soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.
- **les nanocomposites** : Ces matériaux sont composés totalement des objets qui leur confèrent des propriétés, améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites.
- **les matériaux nanoporeux** : Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux, qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

### I.1.3. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux dont l'intervalle compris entre  $1 - 100$  [nm] sont classés selon différents critères [4,5], nous avons représenté ci-dessous la classification des nanomatériaux selon la dimensionnalité (Figure I.2) [6,7].

#### I.1.3.1. Les nanomatériaux de dimension 0

On les retrouve par exemple dans les cristaux colloïdaux dont la taille est comprise entre 1-100 nm utilisés en optique et dans les fluides magnétiques, ce sont les agrégats d'atomes ou des nanoparticules, solées obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. Les agrégats d'atomes sont des particules de petites tailles contenant des atomes ou molécules.

**I.1.3.2. Les nanomatériaux de dimension 1**

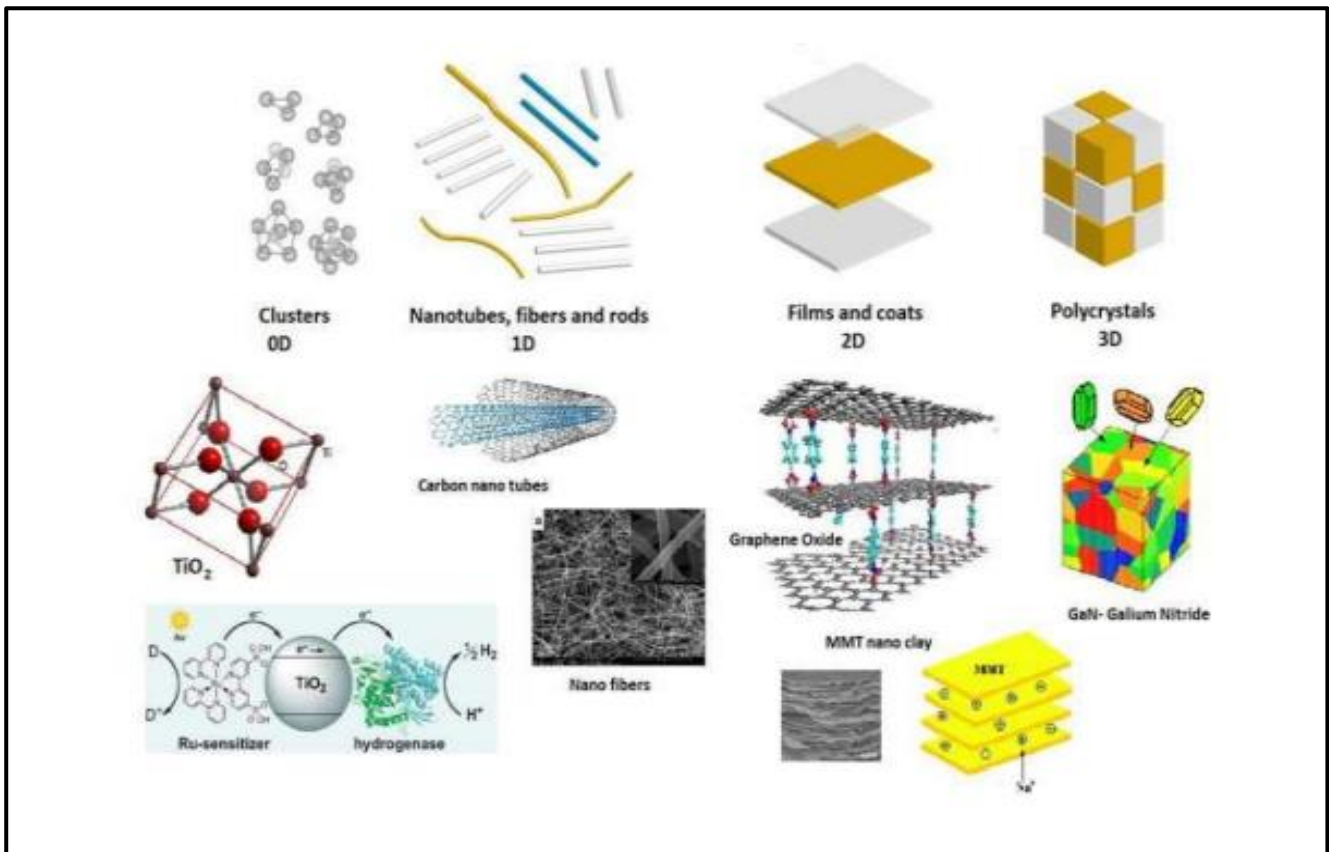
Les systèmes à une dimension dont la taille et la composition chimique varient suivant une échelle nanométrique regroupent les nano fils et les nanotubes. Les nano fils sont généralement des nano-objets longilignes, dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres. Ils sont généralement utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques. Les nanotubes de carbone sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal, ainsi que de deux demi-molécules de fullerènes à chaque extrémité.

**I.1.3.3. Les nanomatériaux de dimension 2**

Cette catégorie regroupe les multicouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur, il est important de signaler que la couche est soit homogène soit constituée de nano-blocs.

**I.1.3.4. Les nanomatériaux de dimension 3**

Ce sont essentiellement les matériaux nano phases constitués des grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm. En général, ils sont constitués de deux grandes familles d'atomes : ceux appartenant aux grains cristallisés et ceux appartenant aux interfaces et présentant une distribution différente. L'élaboration de tels matériaux repose sur plusieurs méthodes comme par exemple la mécanosynthèse.





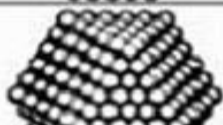
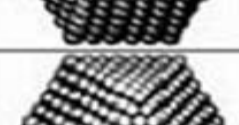


**Figure I. 2 :** Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité [8].

#### I.1.4. Origine de la différence de propriétés

L'origine de la différence des propriétés entre les matériaux massifs et les nanomatériaux est liée au nombre très important d'atomes appartenant aux surfaces, et interfaces dans les matériaux de taille nanométrique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît : ce nombre croît 100 fois plus lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1nm [9].

D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5% des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface contre 20% pour une particule de 10 nm et 50% pour une particule de 3 nm). La figure I.3 donne un exemple de l'évolution du pourcentage d'atomes, situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule. Pour certains nanomatériaux obtenus par les procédés "**top-down**" (ou les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille), il existe en plus des atomes situés en surface, ceux appartenant aux interfaces et qui présentent une distribution atomique très différente de celle du grain cristallin [9].

	Pourcentage totale d'atome %	Atomes en surface %
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52
	561	45
	1415	35

**Figure I.3 :** Évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [9].

Les matériaux nanostructurés sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné communément appelée joint de grain [10-11]. La diminution de la taille des grains fait qu'une large fraction d'atomes, de ces matériaux est localisée à l'interface. La fraction volumique d'atomes ( $V_g$ ) en question est de l'ordre de

$$V_g = \frac{3e}{d_{\text{moy}}} \quad (\text{I.1})$$

Où :  $e$  : est l'épaisseur effective moyenne du joint de grain

$d_{\text{moy}}$  : est la taille moyenne des grains.

Pour une épaisseur  $e \approx 1$  nm et une taille de 10 nm,  $V_g$  est ainsi d'environ 30% ; le matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques par comparaison à celles du matériau massif. Gleiter et al, ont synthétisé des poudres nanostructurées de fer par densification de nanoparticules, obtenues à l'aide de la méthode de condensation dans un gaz inerte. La densité mesurée sur desdisques est d'environ 75% de la densité du matériau polycristallin. L'étude par spectrométrie Mössbauer amis en évidence la présence de joints de grains, présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins ayant pour structure la phase 'CC' [12, 13].

### **I.1.5. Influence des joints de grains dans les nanomatériaux**

L'une des caractéristiques essentielles des nanomatériaux est l'importante proportion d'atomes qui se trouvent aux joints de grains :

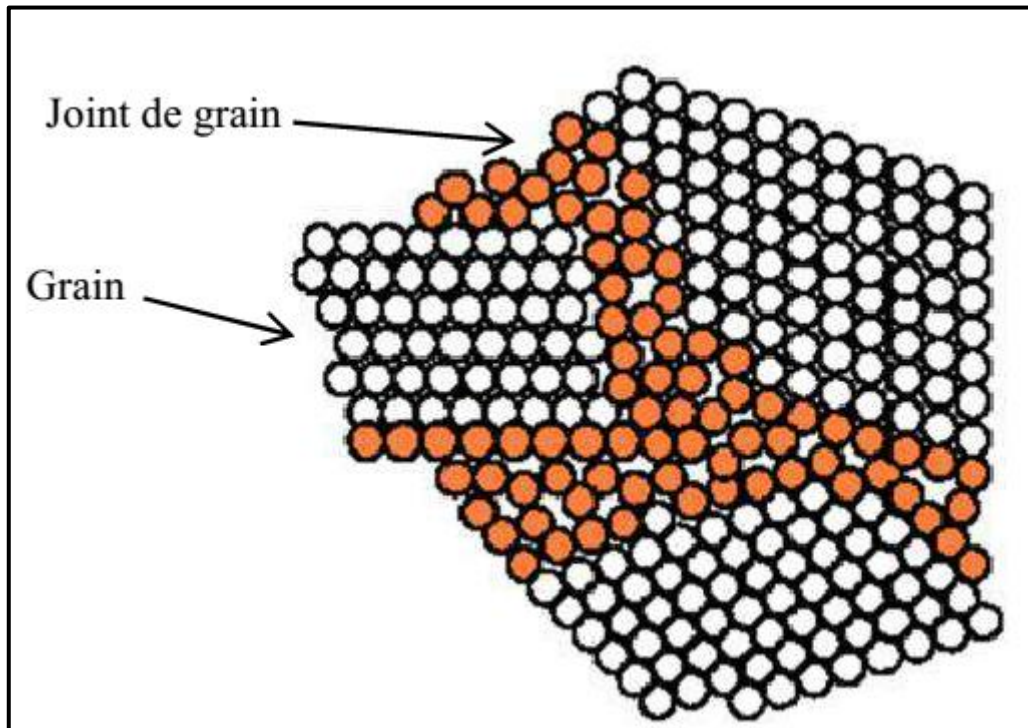
- D'une part, parce que le rapport surface / volume varie comme l'inverse de la dimension des grains ,
- D'autre part, parce que la dimension transversale des joints croît pour les tailles de grains les plus faibles ( $\leq 30$  nm).

Sachant que la variation des propriétés est souvent due au volume du grain, il existe néanmoins de nombreux phénomènes qui sont gouvernés par les propriétés des joints de grains :

- Ceux qui résultent de la diffusion aux joints de grains, principalement la croissance des grains et les propriétés mécaniques ,
- Ceux dus aux changements de structure cristallographique qui interviennent à l'échelle nanométrique. [14]

Les propriétés et la structure des nano-grains ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains, elles dépendent également du mode d'élaboration. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nano-grains cristallins séparés par des joints de grains. La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. Il devient nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain (nombre de proches voisins et la densité). Par ailleurs, l'orientation cristallographique varie d'un grain à un autre (cf. figure I.4). M. Grafoute a schématisé dans sa thèse un modèle de nanostructure

3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains [15]. (cf. figure I.6). M. Grafoute a schématisé dans sa thèse un modèle de nanostructure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains [15].



**Figure I.4 :** Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés sont liés par des joints de grains possédant un ordre topologique et chimique différent [15].

La structure des joints de grains des nanomatériaux est très différente, de celle des matériaux de taille de grains courante (de l'ordre du micromètre ou plus). Pour ces derniers les atomes adoptent des positions qui respectent le mieux possible l'organisation cristallographique de part et d'autre du joint, ceci se manifeste en particulier par le fait que sont privilégiées certaines désorientations entre grains, donnant des joints de plus faible énergie, les atomes dans les joints des nanocristaux paraissent très faiblement organisés (cf. figure I.6) on n'observe pas d'ordre local alors que c'est le cas pour les verres.

### I.1.6. Synthèse des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont synthétisés par un certain nombre de techniques qui ont permis l'obtention de matériaux, nanostructurés reproductibles avec contrôle des paramètres nano structuraux. On peut classer ces méthodes en trois catégories : physique, chimique et mécanique.

### **I.1.6.1. Synthèse par voie physique**

La synthèse de nanoparticules (amas) peut se faire à partir d'une phase gazeuse qui est le résultat du chauffage ou bombardement d'un matériau source. Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie au contact d'un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas.

Une autre méthode consiste à utiliser l'effet des micro-ondes sur des poudres microstructurées. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent éventuellement être réalisées par P.V.D. (Physical Vapor Déposition). Les nanotubes de carbone peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique. [16]

### **I.1.6.2. Synthèse par voie chimique**

Plusieurs techniques de fabrication par voie chimique sont utilisées dans l'industrie, les plus couramment utilisées sont :

#### **a) Les réactions en phase vapeur**

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur C.V.D (Chemical Vapor Déposition) dans lequel les molécules du précurseur sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont, soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone et le diamant [16].

#### **b) Les réactions en milieu liquide**

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique, contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions d'équilibre physico-chimique [16].

#### **c) Les techniques sol-gel**

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à travers des réactions de polymérisation inorganiques. L'intérêt de ce procédé réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructuré au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreuses.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, catalyseur, capteurs, ... etc [16].

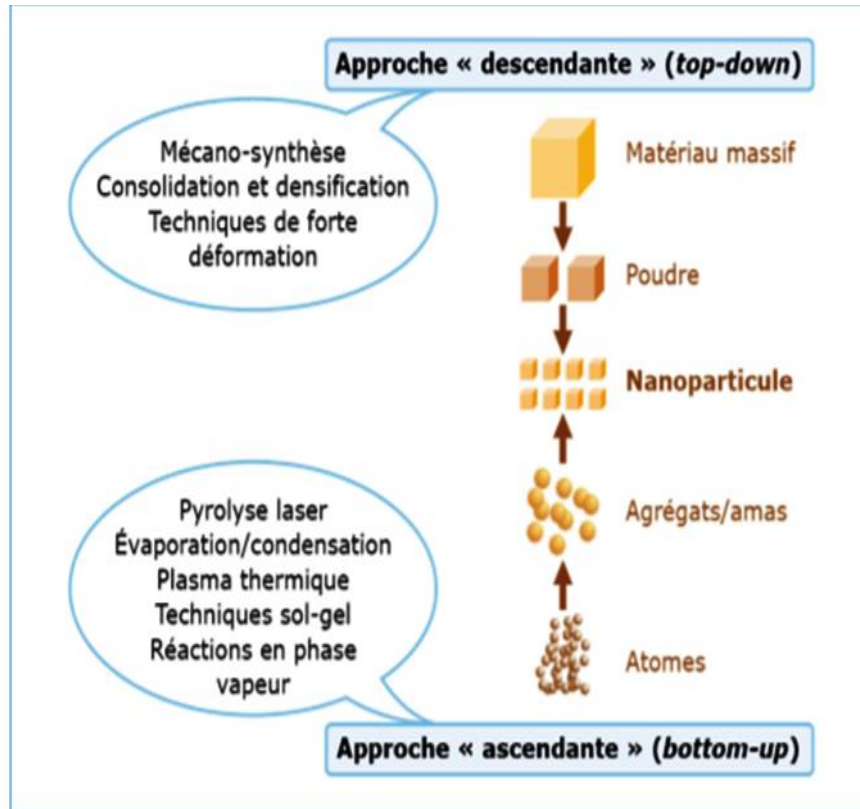
Ce sont des techniques basées sur la division d'un solide, soit par le choc (dont les différents procédés de broyage) ou bien par la coupe (usinage). Parmi les techniques d'élaboration par voie mécanique, la technique dite mécanosynthèse qui consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. La technique de densification consiste à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures [16].

Toutefois, la façon la plus habituelle de grouper les techniques de fabrication est celle considérant les approches dites top-down et bottom-up (figure I.5).

• Dans la première approche dite «**bottom-up**», les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir d'atomes individuels ou des blocs nanométriques tels que les nanoparticules. Les travaux du groupe de Gleiter[4] sont les premiers basés sur cette approche. Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nano structuration, on peut citer :

- le compactage de la poudre,
- la synthèse chimique et tous les types de dépôts.

• La seconde approche est la démarche descendante dite «**top-down**» qui implique la diminution de la taille des objets. Les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille. Cette approche est bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes



**Figure I .5:** Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés [17].

L'approche «top-down» a besoin de technologies de précision telle que la nano lithographie [17]. Cette technique qui utilise la lumière visible, permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant la lumière visible par des rayonnements, de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, il est actuellement possible de graver des motifs encore plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm.

### I.1.7. Domaine d'application des nanomatériaux

Ces dernières années, grâce à ces nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques. Ici nous citerons quelques exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important (Tableau I. 1) [17].

**Tableau I. 1** : Domaines d'applications par type de nanomatériaux.

<b>Nanomatériaux</b>	<b>Domaines d'applications</b>
<b>Nanocéramiques</b>	Matériaux composites structuraux - Composants anti-UV – Polissage mécano chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique - Applications hoto catalytiques
<b>Nanométalliques</b>	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse – Couches conductrices des écrans, les capteurs ou encore les matériaux énergétiques
<b>Nanoporeux</b>	Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse. Domaine bio-médical pour des applications de type vectorisation ou encore implants
<b>Nanotubes</b>	Nanocomposites conducteurs électriques Matériaux structuraux -Les nanotubes mono feuillets pour des applications dans le domaine de l'électronique, les écrans.
<b>Nanomatériaux Massifs</b>	Revêtements durs - Composants structuraux pour l'industrie aéronautique, l'automobile, les conduites pour les industries pétrolières et gazières, le domaine sportif ou encore le secteur anticorrosion.

## **I.2. Synthèse des alliages en poudre par broyage mécanique**

Dans cette partie, nous allons exposer et discuter de la synthèse des alliages en poudre par la mécanosynthèse. Dans ce qui suit, nous discuterons brièvement le contexte historique qui a conduit au développement de cette technique, suivi par une présentation des différentes méthodes de broyage mécanique, explorées jusqu'ici, puis une description du processus de fabrication, équipement de traitement, et les variables du processus d'élaboration.

### **I.2.1.Mécanosynthèse**

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie de poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grains du matériau, et réaliser un mélange à l'échelle du grain ou produire un véritable alliage [18]. Il procède par succession de fractures et soudures provoquées lors de choc mécanique. De façon générale, le produit final se présente sous la forme de grains de poudres nanométriques (c'est-à-dire la taille des grains est de l'ordre de 10nm,) [19]. Le broyage permet également de réaliser le mélange simple de deux ou plusieurs matériaux, le mélange à une échelle très fine ou même la constitution d'alliage à l'état solide (mécano synthèse). Il peut permettre la fabrication de phases hors équilibre telles que des alliages amorphe, des solutions solides étendue et des

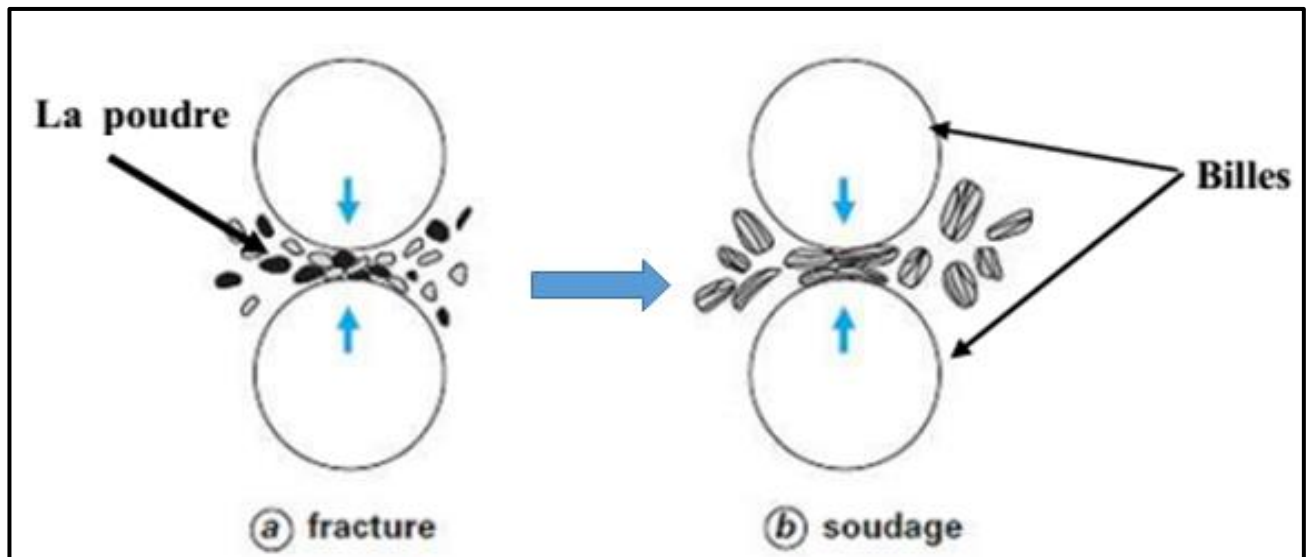
structures nanocristallines. Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation et soudage à froid des particules), dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage.

### **I.2.2. Historique**

La mécanosynthèse (Mechanical Alloying en anglais) a été développée par John Benjamin, ses collègues chez Paul D. Merica Research (International Nickel Company (INCO)). Ils ont développé ce processus autour de l'année 1966[20]. Cette technique a été le résultat de longues années de recherches pour combiner les avantages du durcissement par précipitation et du renforcement par dispersion, d'oxydes pour des superalliages base de fer et de nickel [21]. La production d'alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées (ODS en anglais pour Oxyde Dispersion Strengthening), et l'application commerciale étaient centrées sur le développement des superalliages et alliages ODS à base de Nickel, de fer ou d'aluminium pour des réalisations de l'industrie aérospatiale (turbines à gaz). C'est une technique de broyage à haute énergie, elle a été utilisée principalement pour produire des matériaux commercialement utiles et scientifiquement intéressants, à titre d'exemple, la formation d'une phase amorphe par broyage mécanique à haute énergie, à partir du composé intermétallique Y-Co (1981) [22] ainsi que dans le système Ni-Nb élaboré à partir de poudres élémentaires broyées (1983) [22].

### **I.2.3. Mécanisme physique de la mécanosynthèse**

C'est une technique de la métallurgie qui nous permet d'élaborer toute sorte de matériaux, surtout ceux difficiles à synthétiser (alliages d'éléments immiscibles, solutions solides étendues, composés métastables)[18-19]. Sous l'effet de collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes et les parois des jarres, les grains des poudres sont écrasés, sont alors alternativement aplatis (déformés plastiquement), fracturés et enfin ressoudés. La soudure et cassure sont donc ce qui caractérise le processus de la mécanosynthèse [23]. A chaque collision, il y a une quantité de poudre (environ 1000 particules) piégée entre deux billes ou entre les billes et les parois de la jarre. La force de l'impact déforme les particules et entraîne une fracture. La nouvelle surface ainsi créée est capable d'accepter un autre soudage (Figure I.6).



**Figure I. 6** : Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage [2, 23].

Ceci conduit à la croissance de la taille des particules. En utilisant des matériaux malléables, ductiles, souples, cassants et fragiles, la tendance des particules à se souder et former de grosses particules devient importante. Après un certain temps de broyage, le matériau atteint un état dit «stationnaire», caractérisé par des propriétés structurales (taille de grains, concentration d'éléments en solution etc.) qui ne varient plus. Ces propriétés ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, dépendent de la composition chimique du matériau et des conditions expérimentales du broyage [24]. Une fois le régime stationnaire atteint, on obtient sans difficulté des poudres nanostructurées ayant une forte proportion de joints de grains due à la taille finale des grains. Cette dernière dépend plutôt des caractéristiques mécaniques intrinsèques du matériau que des conditions de broyage (énergie, rapport de masse billes/poudre). Ces paramètres influencent généralement la cinétique et éventuellement l'épaisseur des joints de grains qui est typiquement d'une à quelques couches atomiques [25]. L'évolution de la mixture des poudres passe par trois stades (figure I.7).

### I.2.3.1. Stade initial

Durant ce stade les particules des poudres sont aplaties (Déformation plastique) par la force de compression due à la collision des billes, puisque le matériau est généralement doux à ce stade. Cette déformation est localisée dans des bandes de cisaillement contenant un réseau de haute densité de dislocation. Le cisaillement local l'instabilité d'un réseau cristallin peut être déclenchée par l'hétérogénéité matérielle et améliorer instabilités [26]. Il est à noter que ces instabilités résultent d'un transfert de chaleur non-uniforme au cours de la

déformation mécanique induite par le broyage des poudres. Au cours de cette étape de broyage (stade précoce), au niveau atomique la souche augmente en raison de l'augmentation de la densité de dislocation.

### I.2.3.2. Stade intermédiaire

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique, conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductile-ductile. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade (orientation aléatoire des lamelles). Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade.

### I.2.3.3. Le stade final

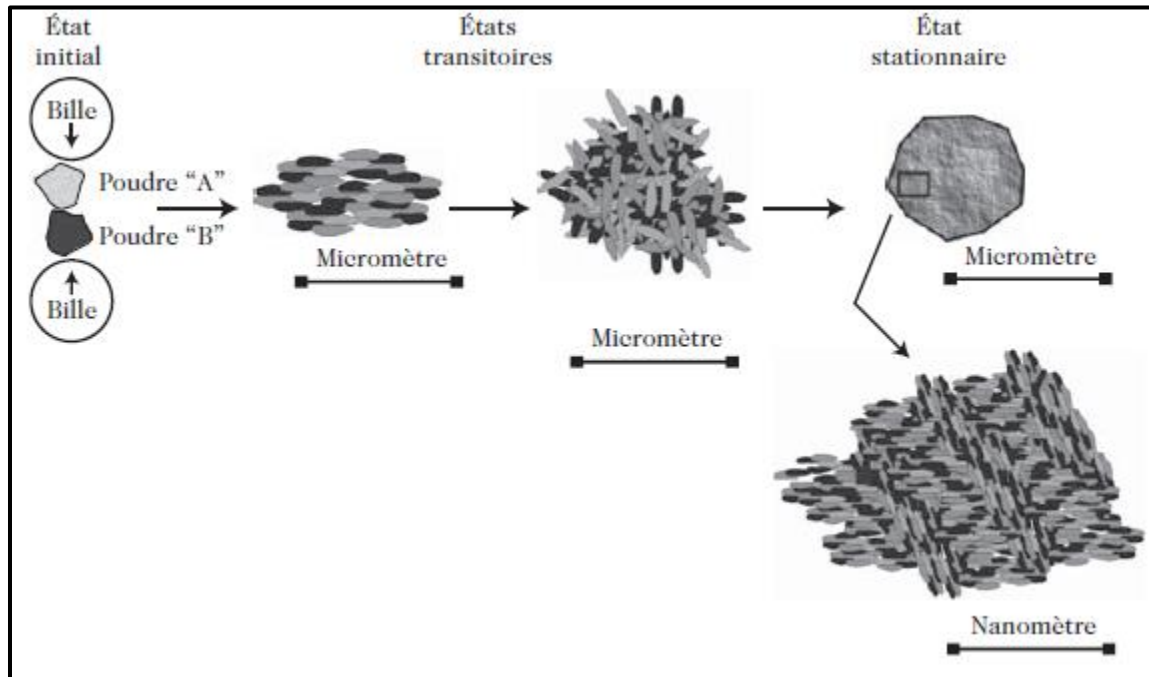
Une déformation plus importante qui se produisant dans les bandes de cisaillement, situées dans les parties non déformées des poudres ce qui conduit à une réduction de taille sous grains de telle sorte que l'orientation des grains, finales devient aléatoire et par conséquent, la direction de glissement varie d'un grain à l'autre. A ce stade la microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celles des stades initial et intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier a une composition identique à celle du mélange initial. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les deux processus, de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaison des particules de poudres sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force, pour fracturer les particules. A la fin des processus de mécanosynthèse, les particules des poudres présentent, une structure extrêmement déformée et métastable. Ce cas peut être bien décrit par la relation de Hall-Petch [27].

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{1/2} \quad (\text{I. 2})$$

Où :  $\sigma$  contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau;

$\sigma_0$ : Contrainte initiale ;

$K$  : constantes dépendant du matériau ;  $d$  : taille moyenne des grains.



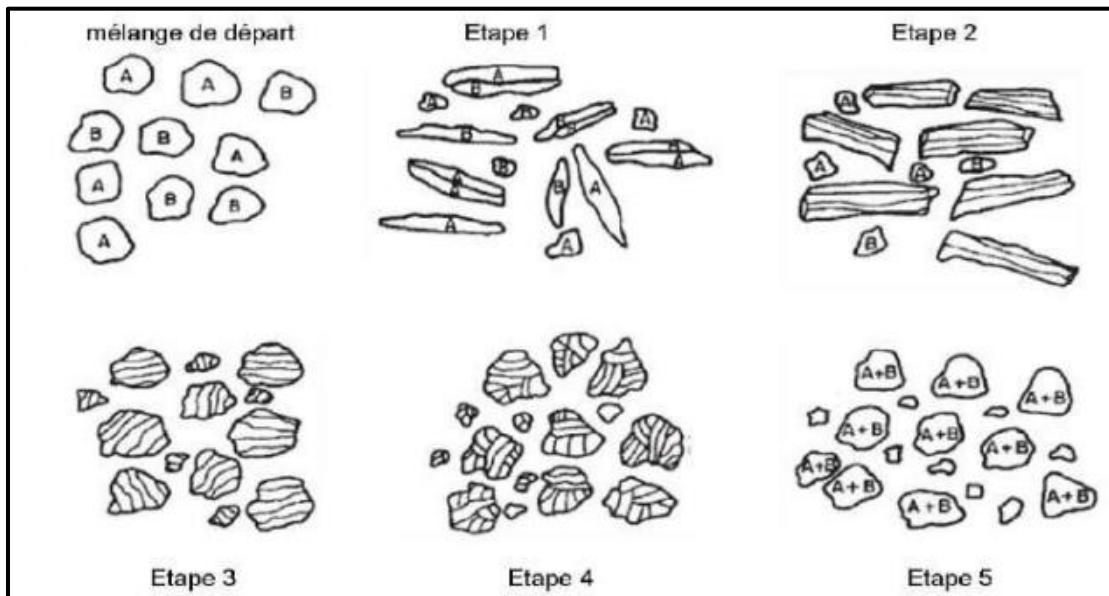
**Figure I. 7 :** Evolution de la poudre élémentaire durant le broyage. [25]

#### I.2.4 Formation de phase par mécanosynthèse

L'élaboration d'un nouveau composé par broyage mécanique est le processus de soudage et fracturation répétés, assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité de poudre entre eux, et entre les billes et la paroi, conduisant en final à un mélange atomique entre les atomes des éléments de départ [28-30]. Le mélange au niveau atomique est assuré par la diffusion à froid (à la température ambiante) des atomes du soluté dans le réseau du solvant par les défauts et dislocations, fabriquée pendant l'action mécanique [31]. L'énergie introduite dans les poudres peut conduire à la formation des nouvelles phases (amorphes, composés intermétalliques). La différence entre les procédés classiques et la mécanosynthèse est le fait que dans ce dernier les transformations de phase ont lieu dans un processus dynamique sous l'action continue des déformations mécaniques et de la chaleur générée par les chocs de déformation [32]. Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile – ductile, ductile – fragile et fragile – fragile.

##### I.2.4.1 Système ductile – ductile

Dans le cas de système ductile – ductile, Benjamin et Volin [33] ont montré que la formation d'une nouvelle phase a lieu en cinq étapes, Les étapes sont illustrées dans la figure I.8.



**Figure I. 8** : Les étapes de formation de phase dans le système ductile – ductile [33].

Dans la première étape, les particules des composants sont aplaties à cause des impacts de type bille – particule – bille.

La deuxième étape est caractérisée par la formation de particules de grandes dimensions issues de la formation des particules, composées par plusieurs lamelles qui résultent des différentes combinaisons des composants broyés. Les particules composées sont réalisées par soudage à froid entre les particules aplaties des composants broyés.

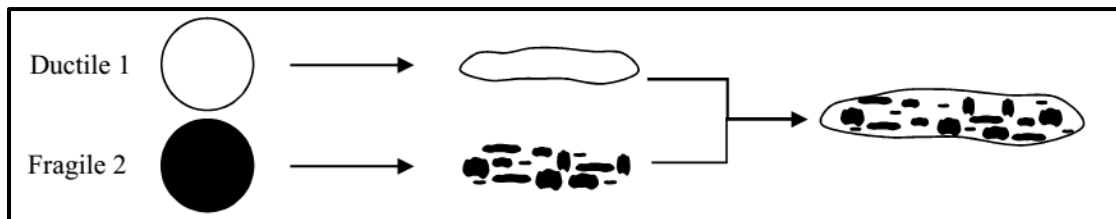
Avec l'augmentation du temps de broyage, les particules sont fragmentées, il en résulte des particules avec une forme irrégulière (la troisième étape). La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces (propre au niveau atomique) qui peuvent coller sur d'autres particules, de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés.

L'épaisseur des lamelles décroît de plus en plus – c'est la quatrième étape. Dans cette étape la formation de la nouvelle phase à lieu en raison de la combinaison entre : la diminution de la distance de diffusion (espace interlamellaire), l'augmentation de la densité de défauts du réseau et aussi la croissance locale de la température, qui a lieu lors de l'impact bille – poudre – bille.

Dans la dernière étape (la cinquième), un équilibre est établi entre fragmentation et soudage à froid des grains (la taille des grains reste pratiquement constante) et l'alliage se produit à l'échelle atomique, conduisant à la formation de solutions solides, intermétalliques, ou même de phases amorphes.

### I.2.4.2 Système ductile – fragile

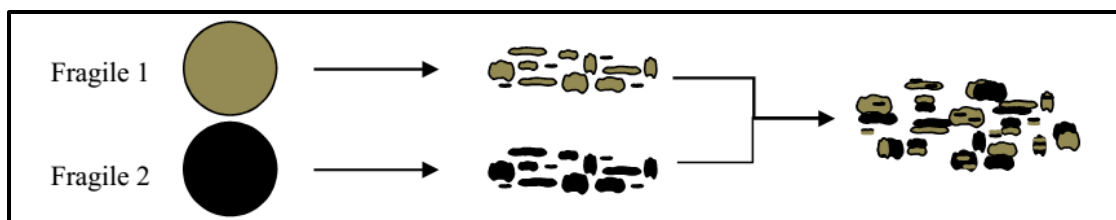
Durant le broyage, les particules fragiles sont fragmentées et les fragments formés se mélangent aux particules ductiles. Une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile, est réalisée si les particules fragiles ne sont pas solubles dans la matrice, exemples : CuFeCo [34]. La formation de phase dans le système ductile – fragile est illustrée dans la figure I.9.



**Figure I. 9** : Formation de phase dans le système ductile – fragile [35]

### I.2.4.3 Système fragile – fragile

Dans ce type de mélange, on s'attend à ce que le broyage ne conduise qu'à une réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant, certaines solutions solides d'éléments fragiles ont pu être élaborées. La formation de phase dans le système fragile– fragile est illustrée dans la figure I.10.



**Figure I. 10** : Formation de phase dans le système fragile – fragile [35]

## I.2.5. Principaux paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

Les principaux paramètres qui ont un effet direct sur le produit final peuvent être classés en trois groupes, comme suit [36] :

- Les facteurs qui dépendent des matériaux traités (composition chimique, enthalpie de formation, les paramètres de réseau, la plasticité, la déformabilité, la forme des particules, la distribution granulométrique, la surface spécifique, etc.).
- Les facteurs qui dépendent du matériel utilisé (la forme des jarres, la dureté des matériaux des jarres et des billes, la façon de conduire le plateau et les jarres, l'énergie du broyeur, la relation entre les vitesses de plateau et la vitesse des jarres, etc.).

-Les facteurs qui dépendent de la technique utilisée (l'atmosphère utilisée, la configuration de l'expérience - continue ou discontinue, la température à laquelle le processus est effectué, l'utilisation d'agents tensio-actifs ou pas, des lubrifiants, etc.).

Une courte description des plus importants, paramètres énumérés jusqu'à maintenant est faite ci-dessous :

### I.2.5.1.L'énergie du broyeur

L'énergie du broyeur est proportionnelle à la vitesse de broyage. Une énergie élevée conduira à l'obtention d'un alliage dans un temps de broyage court [20]. De plus, une grande énergie du broyeur peut influencer négativement le processus par l'augmentation de la température de la jarre, et des billes qui peuvent conduire à l'oxydation de poudre broyée [37].

Chen et al. [38] ont également étudié l'amorphisation de  $Ni_xZr_y$  à l'aide d'un broyeur vertical instrumenté. Dans ce type d'appareil le broyage est provoqué essentiellement, par chocs. Ils ont montré que le paramètre essentiel qui détermine la nature de l'état final, est la quantité de mouvement transférée à la poudre par unité de temps et de masse.

$$I = \frac{M_b V_{max} f}{M_p} \quad (I.3)$$

Avec :

$M_b$ : la masse de la bille

$M_p$ : celle de la poudre

$V_{max}$ : la vitesse de la bille lors de l'impact

$f$ : la fréquence des chocs

Gaffet et al ont mené une étude sur l'amorphisation de  $Ni_xZr_y$  avec un broyeur planétaire instrumenté. Dans ce type d'appareil le broyage est provoqué par chocs, et par friction du au contact des billes entre elles ou sur la paroi, dont l'amplitude est en fonction de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Gaffet et al ont montré que le paramètre le plus important dans les transformations de phase est la puissance de choc injectée.

$$I = E f \quad (I.4)$$

Avec :

$E$  : l'énergie cinétique des billes

**f** : la fréquence des chocs

#### **I.2.5.2. Le rapport masse bille/masse poudre**

Le rapport masse bille/masse poudre influence sur la formation des phases dans les poudres broyées, Ce rapport peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1 [39-41]. Un bon rapport masse bille/masse poudre pourrait conduire à l'obtention de la phase, désirée dans des courts temps de broyage. Un grand rapport masse billes/masse poudre signifie automatiquement une quantité faible, de poudre résultant du processus de broyage. Le rapport de 10:1 est le plus couramment utilisé lors du broyage, dans un broyeur à faible capacité. Mais, lorsque le broyage est effectué dans un broyeur de grande capacité, le rapport 50:1 ou même 100:1 est le plus utilisée.

#### **I.2.5.3. Le degré de remplissage (billes+ jarre)**

Est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus. Il est nécessaire qu'il y ait suffisamment d'espace pour les billes et les particules de poudre, de se déplacer librement dans la jarre. Si la quantité de billes et la poudre est très faible, alors le taux de production est très faible. D'autre part, si la quantité est grande, alors il n'y a pas assez d'espace pour les billes de se déplacer et ainsi de l'énergie de l'impact est moindre. Un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [36,40- 41].

#### **I.2.5.4. Temps de broyage**

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) l'intensité de broyage, le rapport masse bille /masse poudre, et de la température de broyage [41]. Mais, il faut être conscient que le niveau de contamination augmente, si la poudre est broyée pour des temps plus long que nécessaire. Par conséquent, il est souhaitable que la poudre est broyée, seulement pour la durée requise et non plus.

#### **I.2.5.5. Broyage continu ou séquentiel**

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [43].

### I.2.5.6. L'atmosphère de broyage

Elle peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. [37]. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [43]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage, la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

### I.2.5.7. La température de broyage

Elle a une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes, et la solubilité dans l'état solide [37]. La température varie pendant le processus de broyage, une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi, et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [44].

### I.2.5.8. La contamination

C'est le grand défi de la mécanosynthèse. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres, nous citons :

- **les billes et les jarres** : contamination en fer qui est dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [37].
- **l'atmosphère de broyage** : réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés.

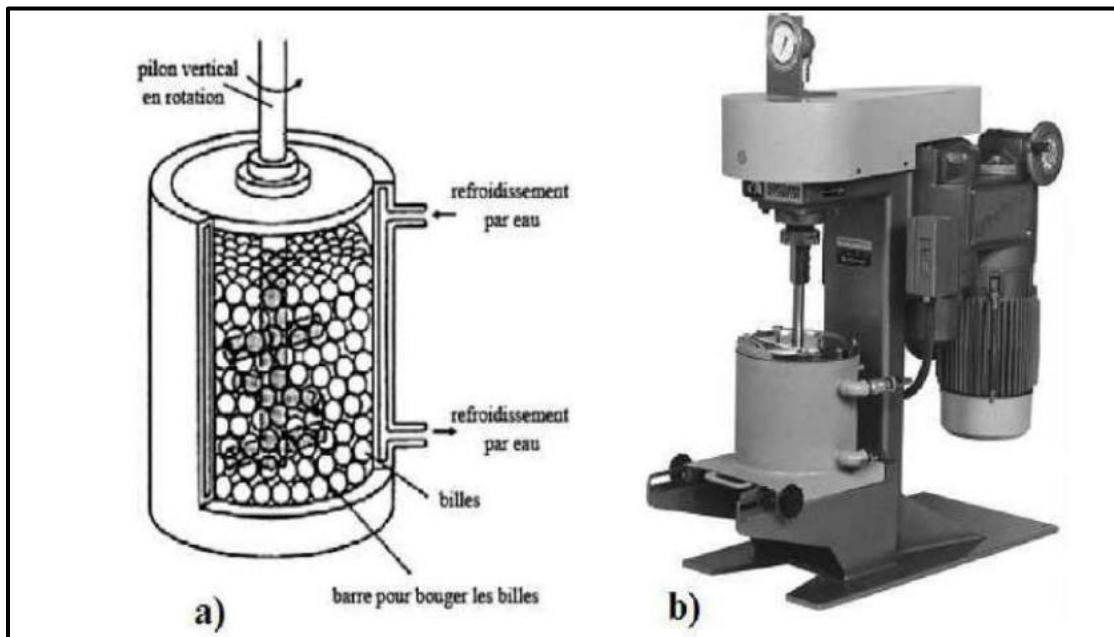
## I.2.6. Différents types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse

Les différents types de broyeurs utilisés dans les laboratoires de recherche sont les broyeurs attriteur, vibratoire (Spex 8000) et planétaires (différente Pulverisette). Chaque broyeur se caractérise par son mode d'emploi, son énergie et sa capacité.

### I.2.6.1. Broyeur attriteur

Dans ce type de broyeur (figure I.11), les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant [45]. La capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie de  $3,8 \cdot 10^{-3}$  à  $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$ , la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 1000 tr/min. La Figure I.9 représente une vue détaillée des différentes parties actives d'un attriteur.

La zone d'opération est cylindrique avec un diamètre  $D$  et une hauteur  $H$ , les surfaces latérales sont refroidies avec de l'eau froide circulant dans une enveloppe. Les billes sont activées par des barreaux (ou palettes) cylindriques liées à un arbre vertical central. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tr/min. L'attriteur a la plus grande capacité mais il est aussi le moins énergétique. La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre [37, 46-47].



### I.2.6.2. Broyeur vibratoire

Le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20Hz), d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 4 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10g (Figure I.12). Le broyage se fait uniquement par chocs [45].

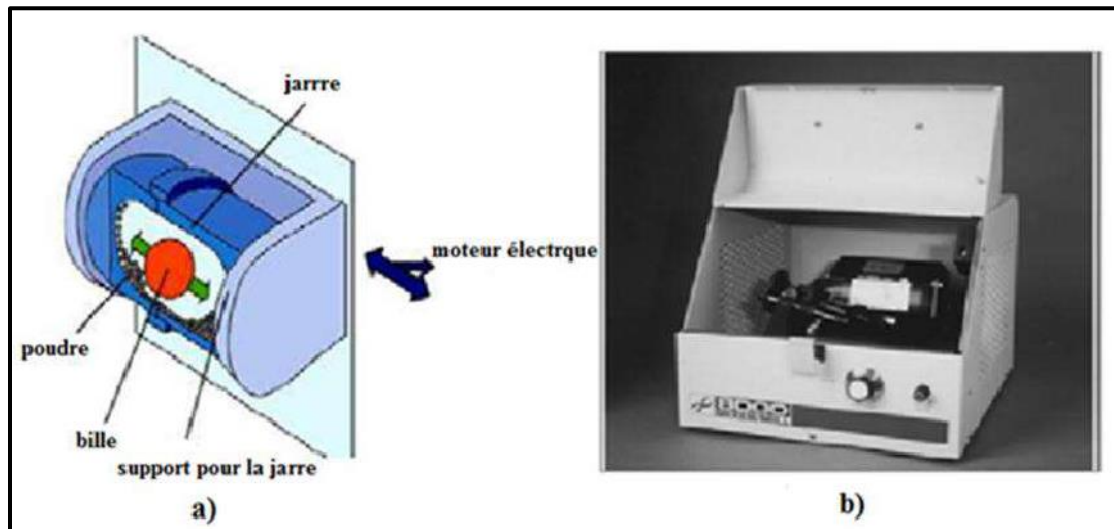
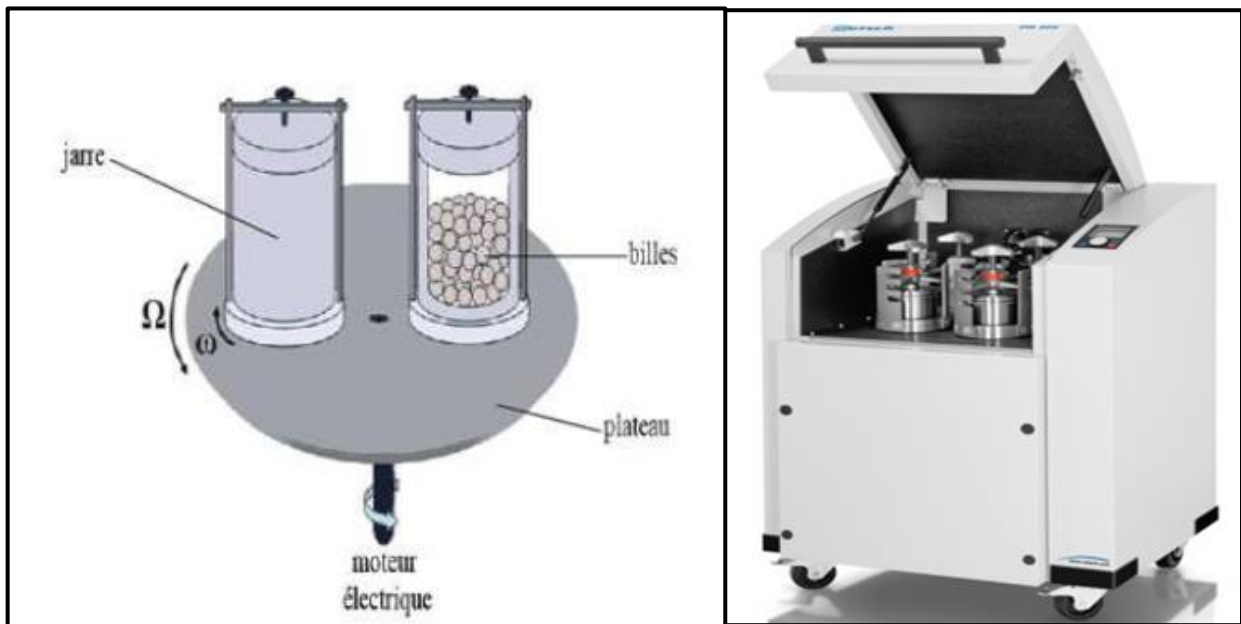


Figure I.12 : Schéma d'un broyeur vibratoire type SPEX 8000 [20].

### I.2.6.3. Broyeur planétaire

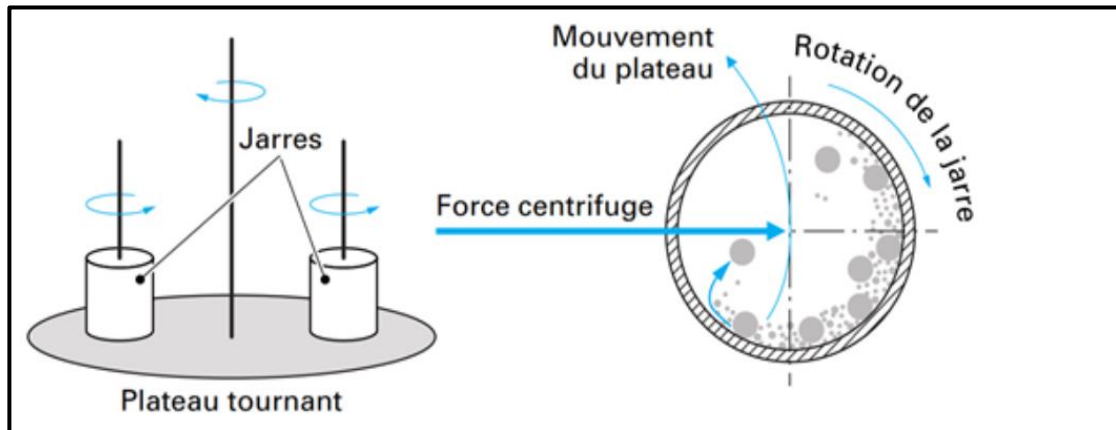
Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose des jarres tournants elles-mêmes dans le sens opposé (Figure I.13). La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc. Selon les cas, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut être observée. Pour éviter cela, il est préférable d'utiliser des jarres et les billes de même nature que les matériaux à broyer. Divers matériaux sont disponibles tels que l'acier, le carbure de tungstène, l'agate ou la zirconne [49].



**Figure I. 13** : Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages.

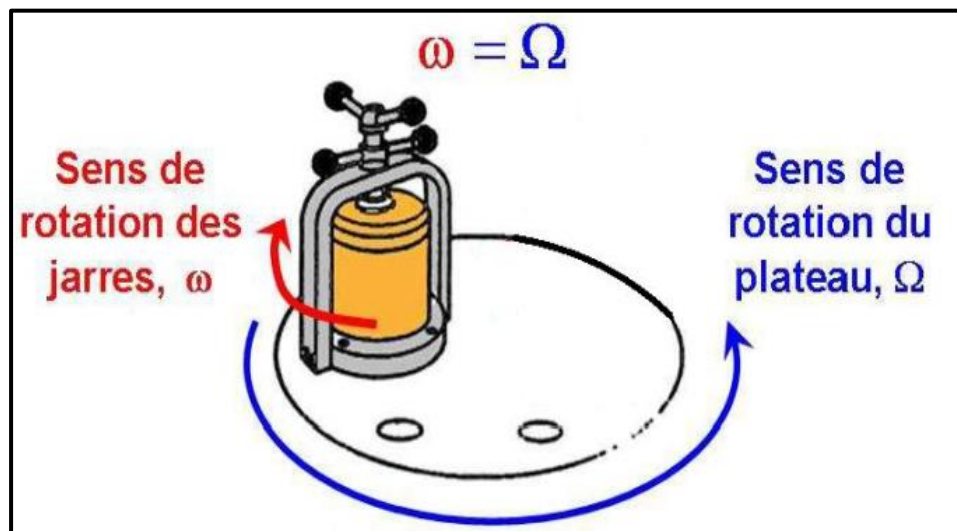
### **I.2.7. Principe de fonctionnement du broyeur planétaire PM 400**

Dans les broyeurs planétaires à billes, la pulvérisation de l'échantillon se fait essentiellement par effets d'impact de billes à haute énergie cinétique. Le bol (ou jarre) de broyage contenant la poudre à traiter et les billes sont disposés sur un disque en rotation rapide, le bol tourne sur eux-mêmes en sens inverse. Dans cette configuration les effets de la force centrifuge provoquent à partir d'une certaine vitesse le détachement de l'échantillon et des billes de la paroi interne du bol. Les billes de broyage circulent à haute vitesse à l'intérieur du bol, dés agglomèrent, concassent et pulvérisent la poudre par des chocs multiples et incessants dans toutes les directions (Figure II.14).



**Figure I.14** : Illustration du mouvement relatif de jarre et des billes au cours du broyage

La caractéristique d'un broyeur planétaire est de présenter deux rotations combinées effectuées selon des axes verticaux du plateau et celle des bols de broyages excentrés par rapport au centre du plateau (Figure II. 15). Les bols de broyage sont placés en opposition sur leur post respectif pour ne pas déséquilibrer l'appareil. La vitesse de rotation est identique pour le plateau et la jarre, pouvant varier de 100tr/min à 800 tr/min, par pas de 10 tr/min. En revanche, les sens de rotation sont opposés de façon à générer des forces centrifuges.



**Figure II.15** : Représentation des rotations relatives de la jarre de broyage et du plateau solaire.

### I.2.7.1. Influence du mode de broyage

Le mode de broyage mis en jeu lors d'un essai dans un broyeur planétaire dépend du rapport de deux vitesses de rotation ( $\omega/\Omega$ ), sachant que  $\omega$  est la vitesse de rotation de la jarre et  $\Omega$  est la vitesse de rotation du plateau contenant les jarres. Les vitesses  $\omega$  et  $\Omega$  ont des sens



$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{f}}{m_p} \quad (\text{I.5})$$

$$\text{Avec } \mathbf{E} = \frac{1}{2} \mathbf{M}_b \times V_{\max}^2 \quad (\text{I.6})$$

Ou :  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{f}$ : sont respectivement l'énergie d'impact et la fréquence

$m_p$  et  $\mathbf{M}_b$ : les masse de la poudre et de la bille.

$V_{\max}$ : la vitesse d'impact de la bille.

$V_{\max}$  et  $\mathbf{f}$  dépendent des vitesses de rotation de l'enceinte  $\Omega$  et du disque  $\omega$ , ainsi que leurs rayons respective.

### I.3. Les nanomatériaux magnétiques

Les nanostructures magnétiques font l'objet d'une intense activité de recherche en raison de leurs applications potentielles dans l'industrie. L'échelle nanométrique permet l'émergence de nouvelles morphologies des constituants (assemblage d'atomes ou de molécules) formant les matériaux et il en découle de nouvelles fonctionnalités potentielles et surtout l'apparition de nouvelles propriétés physiques ou chimiques. Dans cette contribution, quelques exemples importants et prometteurs dans le domaine des nanostructures magnétiques sont discutés.

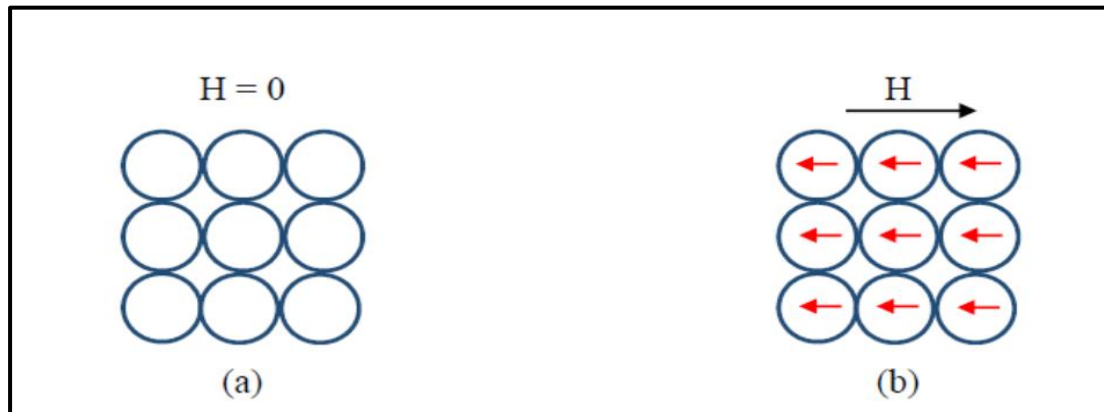
#### I.3.1. Classification des matériaux magnétiques

En général, les matériaux sont classés en cinq classes distinctes en fonction de leurs propriétés magnétiques : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques[53-54]. Ces classes sont déterminées à partir des propriétés de l'atome et la séparation dans les catégories est définie par la réponse d'un matériau au champ magnétique externe.

##### I.3.1.1. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques ne sont pas magnétiques. Le diamagnétisme est non permanent et ne se produit qu'en présence d'un champ magnétique externe (Morrish, 1965). Même avec des champs magnétiques externes forts, le diamagnétisme est une forme faible de magnétisme. Les matériaux diamagnétiques possèdent une susceptibilité négative et faible. Lorsqu'un matériau diamagnétique est placé dans un champ magnétique externe, l'aimantation

induite sera dans la direction opposée au champ appliqué, comme le montre la figure I.17. Le diamagnétique est le plus commun pour les atomes avec des orbitales totalement remplies.



**Figure I.17** : Matériau diamagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. (b) en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.

### I.3.1.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme se produit si les orbitales des atomes ne sont pas complètement remplies, conduisant à l'existence d'un petit moment magnétique total. En l'absence du champ magnétique externe, les moments sont orientés au hasard [55]. L'interaction entre les moments atomiques ou moléculaires individuels est minimale dans les matériaux paramagnétiques, par rapport à d'autres matériaux magnétiques. Dans un champ externe, les moments s'alignent avec le champ, comme la montre la figure I.18. L'aimantation diminue habituellement avec la température croissante, car l'augmentation de la température provoque une agitation moléculaire et des collisions qui tendent à désaligner les moments magnétiques atomiques ou moléculaires avec le champ.

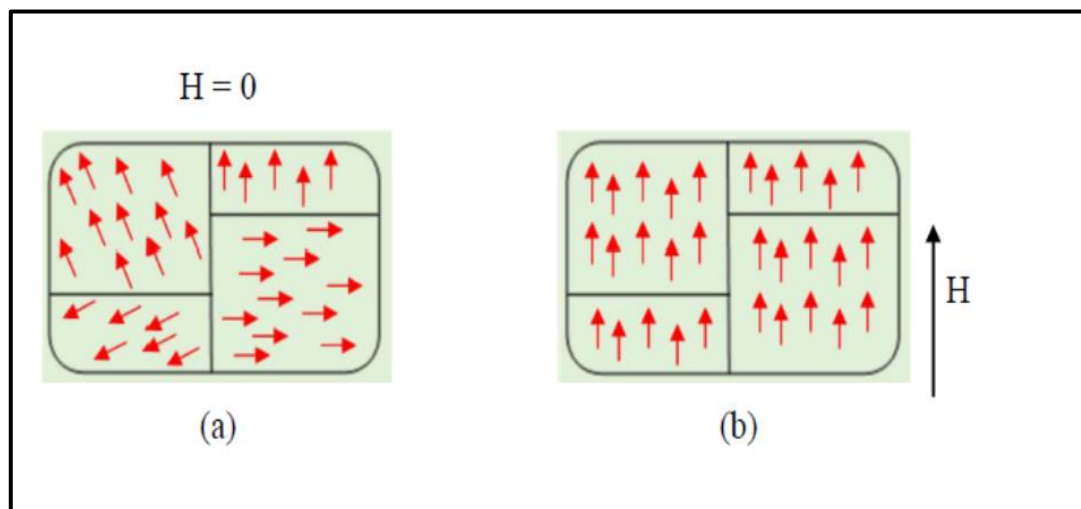


**Figure I.18** : Matériau paramagnétique : (a) en l'absence du champ (b) en présence du champ H externe.

### I.3.1.3. Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques peuvent constituer de grands aimants permanents, même en l'absence d'un champ magnétique externe [56]. La relation entre l'aimantation et le champ magnétique est non linéaire et, par suite, la susceptibilité dépend du champ appliqué. Tout comme les matériaux paramagnétiques, les matériaux ferromagnétiques sont saturés dans des champs magnétiques élevés. L'aimantation maximale possible pour ces matériaux est l'aimantation de saturation. Un matériau ferromagnétique se compose de nombreuses régions, appelées domaines magnétiques, dans lesquelles tous les moments magnétiques atomiques sont alignés, comme le montre la figure I.19. Ainsi, chaque région a un vecteur d'aimantation, en raison de l'alignement de tous les atomes du matériau ferromagnétique dans cette région. En l'absence du champ magnétique externe, différents domaines ont des orientations aléatoires, et donc un matériau ferromagnétique possède une aimantation négligeable.

En présence du champ magnétique extérieur, l'aimantation de chaque domaine prend le sens du champ externe.



**Figure I.19** : Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe (b) en présence de champ magnétique externe.

L'augmentation de la température dans les matériaux ferromagnétiques diminue l'aimantation de saturation. L'élévation de la température augmente les vibrations du réseau, qui entraînent une perturbation de l'alignement des spins. Le comportement ferromagnétique disparaît à une

température critique, appelée température de Curie ( $T_C$ ). Au-delà de cette température, le cristal se comporte comme paramagnétique.

#### I.3.1.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques possèdent de petites valeurs de la susceptibilité. Ils ne présentent pas d'aimantation en l'absence d'un champ magnétique externe, contrairement aux matériaux ferromagnétiques. Dans ces matériaux, le couplage du moment magnétique pour chaque atome individuel ne s'aligne pas de manière constructive comme pour le ferromagnétisme. L'alignement des moments de rotation des atomes adjacents est dans des directions opposées en raison de l'intégrale d'échange négatif. La figure I.20 montre un cas d'exemple de MnO où  $O^{2-}$  n'a pas de moment et  $Mn^{+2}$  a un moment magnétique linéaire. L'antiferromagnétisme se produit à des températures inférieures à la température de Néel ( $T_N$ ) [57]. Au-dessus de cette température, ils deviennent paramagnétiques.

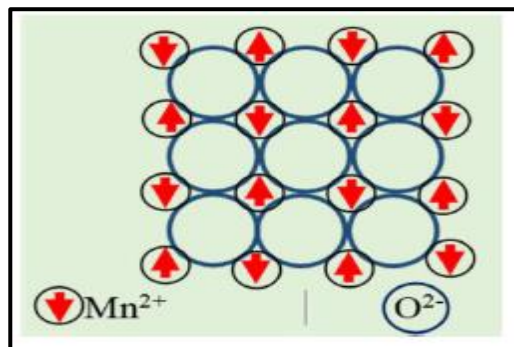


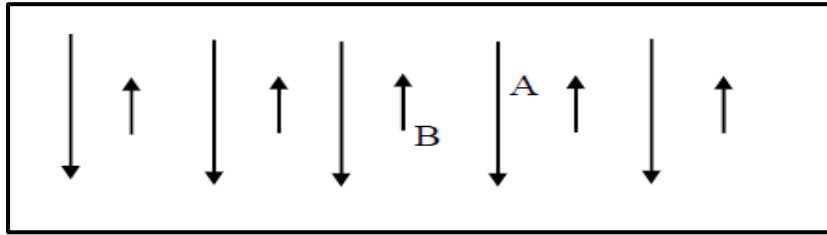
Figure I.20 : Structure anti-ferromagnétique.

#### I.3.1.5. Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques, tels que les ferrites, présentent un comportement magnétique tout comme les matériaux ferromagnétiques [58]. Ils ont également une dépendance à la température caractérisée par la température de Curie ( $T_C$ ). Typiquement, les matériaux ferrimagnétiques possèdent une aimantation importante à température ambiante. Les ferrimagnétiques, se composent de domaines magnétiquement saturés et présentent une saturation magnétique. En outre, ils deviennent paramagnétiques au-dessus de  $T_C$ . Ils sont donc des matériaux magnétiques d'importance industrielle. La classe la plus importante de matériaux ferrimagnétiques est les ferrites, qui sont des doubles oxydes de fer et un autre métal.

L'origine du ferrimagnétisme repose sur la structure magnétique spécifique.

La magnétite est schématiquement illustrée à la figure I.21. Cette figure suggère que tous les atomes A, ont leurs spins alignés dans une direction et tous les atomes B ont leurs moments dans la direction opposée. L'échange entre un atome A et un atome B est négatif tandis que l'échange entre deux atomes A, ainsi qu'entre deux atomes B, Puisque le moment magnétique d'un atome A est plus grand que celui d'un atome B, les moments ne s'annulent pas complètement, et l'échantillon ferrimagnétique pourrait éventuellement avoir une aimantation.



**Figure I.21** : Distribution des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique.

Les matériaux ferrimagnétiques ont un comportement semblable aux matériaux ferromagnétiques. Par conséquent, tous les principes de base abordés jusqu'ici pour les ferromagnétiques, comme l'interaction d'échange, l'anisotropie magnétique, les domaines magnétiques, et les murs de domaine, s'appliquent qualitativement aussi aux matériaux ferrimagnétiques. La variation de l'aimantation de saturation avec la température a une tendance, un peu différente dans les matériaux ferrimagnétiques par rapport aux ferromagnétiques.

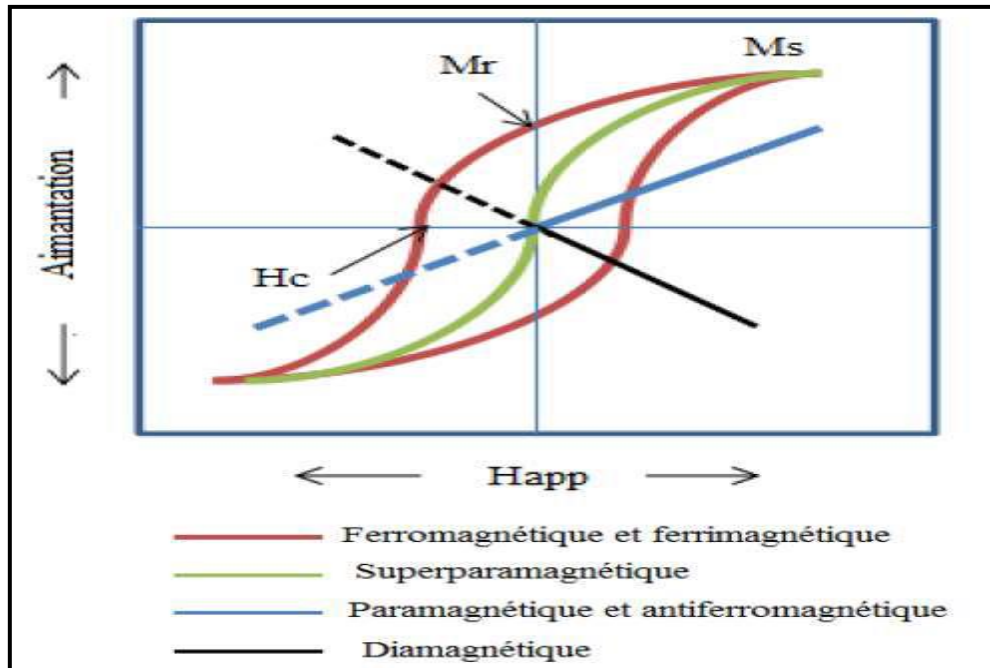
### I. 3. 2. Cycles d'hystérésis des matériaux

La caractérisation magnétique d'un matériau consiste idéalement à mesurer l'aimantation,  $M$ , en fonction du champ magnétique appliqué  $H$ . La courbe  $M(H)$  est appelée courbe d'aimantation ou cycle d'hystérésis. D'une manière générale, un matériau magnétique est caractérisé par le cycle d'hystérésis représenté sur la figure I.22. On y distingue les grandeurs suivantes :

- **l'aimantation de saturation  $M_s$**  : c'est l'aimantation maximale obtenue dans le matériau lorsque tous les moments sont orientés parallèlement au champ appliqué.
- **le champ de saturation  $H_s$**  : c'est le champ nécessaire pour orienter tous les moments parallèlement au champ.
- **aimantation rémanente  $M_r$**  : c'est l'aimantation qui subsiste dans le matériau lorsqu'on supprime le champ extérieur.

- **le champ coercitif  $H_c$** : c'est le champ à appliquer pour annuler l'aimantation dans le matériau aimanté.

La figure I.22 représente des cycles d'hystérésis possibles, associés à différents matériaux magnétiques. Les grandeurs remarquables, susceptibles d'être extraites de ce graphe, sont également mentionnées.



**Figure I. 22** : Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques [59].

### I.3.3. Classification des matériaux ferromagnétique (cycle d'hystérésis)

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

#### I.3.3.1. Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs se caractérisent par un cycle d'hystérésis large (Figure I.23.a), et gardent une polarisation importante après l'élimination du champ appliqué. Ils possèdent un grand champ coercitif (supérieur à 125 Oe) [60]. On peut citer à titre d'exemple les ferrites durs et les aimants à base de terres rares.

#### I.3.3.2. Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et peuvent être aimantés ou désaimantés facilement (Figure I .23. b).Le champ coercitif ne

dépasse pas 12.5 Oe [61]. Ces matériaux, entre autres FeNi et FeSi, sont utilisés dans les circuits magnétiques comme transformateurs ou pièces de blindage magnétique.

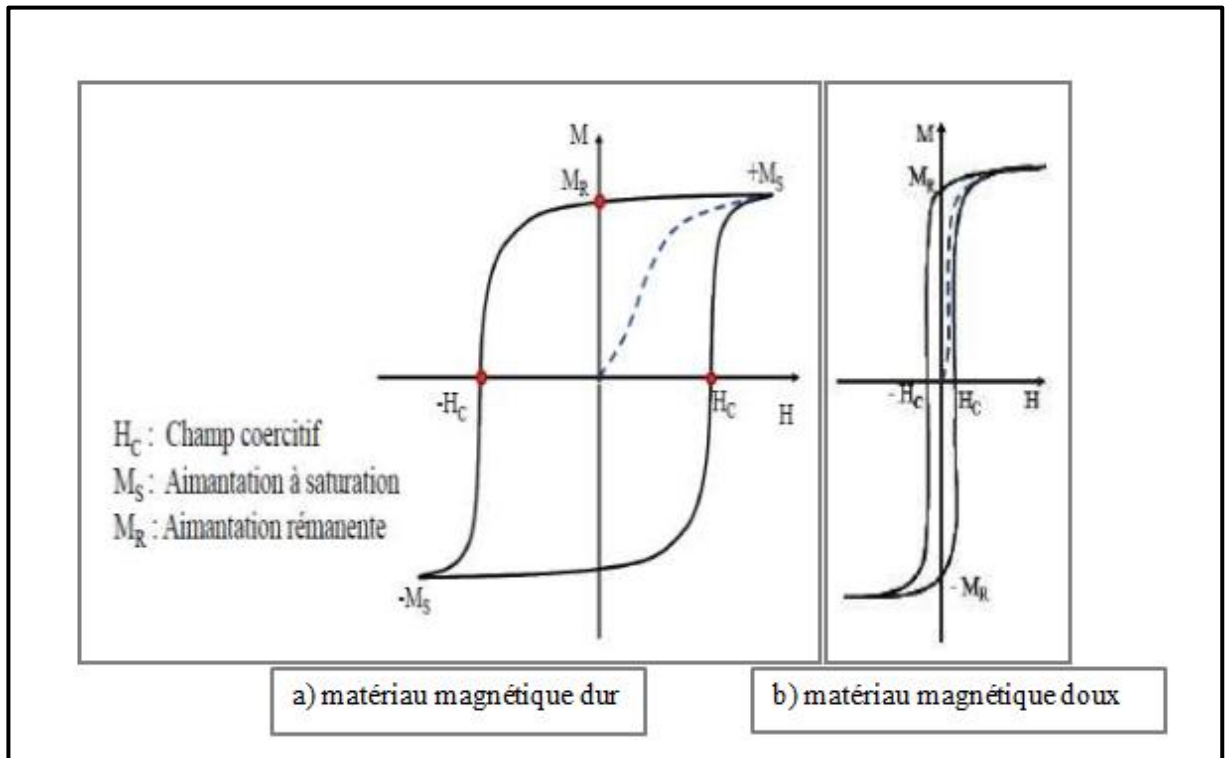


Figure I.23 : Cycles d'hystérésis [60].

### I.3.4. Relation entre les nanomatériaux et le magnétisme

L'étude des propriétés magnétiques des nanomatériaux a pris un essor particulier ces dernières années dans le domaine du nanomagnétisme et l'électronique de spin. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de révéler de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ de saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques.

C'est dans les vingt dernières années que la théorie du champ coercitif a été établie. On admet aujourd'hui que les origines du champ coercitif sont multiples ; Dans les années 40, Becker a montré la corrélation entre la taille moyenne des grains,  $\langle D \rangle$ , et le champ coercitif peut être usuellement donné par la relation suivante [62] :

$$H_C = \frac{C}{D} \quad (\text{I.7})$$

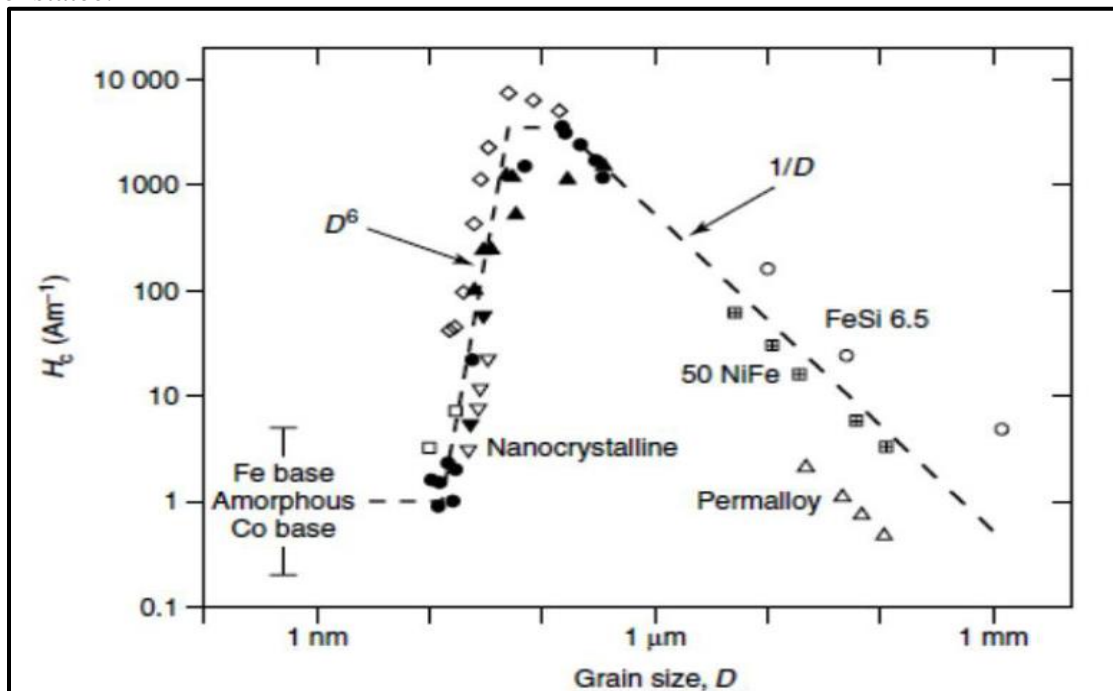
Où : C, représente une constante spécifique du matériau.

En 1973, Hoffman [63] a introduit l'anisotropie magnétique et établi que la réduction de la taille de grain influe sur la diminution de l'anisotropie locale. Mais, ceci est restait pas clair du point de vue quantitative. Dès 1989, Herzer [64] a prédit que lorsque la taille des grains est plus faible que celle de grains monodomaines (ordre d'échelle nanométrique), le champ coercitif diminue avec la taille des grains selon une corrélation en  $D^6$ , Herzer écrit alors :

$$H_C \approx C'D^6 \quad (\text{I.8})$$

Où :  $C'$  est une constante spécifique au matériau

La figure I.24 représente la dépendance entre le champ coercitif et la taille des grains pour un ensemble d'alliages à base de Fe [65] : une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique super paramagnétique peut ainsi être constatée.



**Figure I.24.** Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins [65].

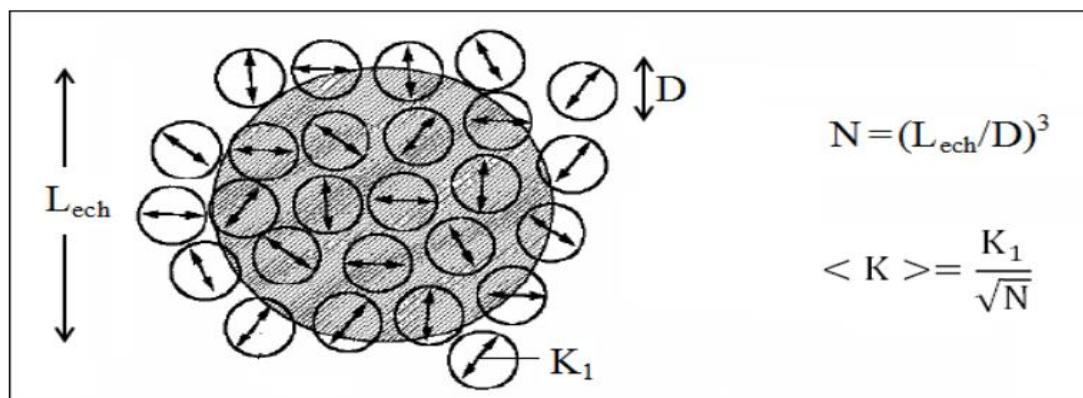
Pour les nanomatériaux, il été bien connu que lorsqu'on réduit la taille d'une particule magnétique en dessous d'une certaine taille critique ( $D_c$ ), où la paroi ne peut plus se former : la particule est monodomaine. Herzer a rendu compte en même temps qu'il y a une taille critique des grains ( $D_c$ ), pour les alliages à base de fer, dont la coercivité ne dépend pas de la

taille des grains, il a donné une explication à ce phénomène collectif basé sur la théorie de l'anisotropie aléatoire [65].

### I.3.4.1. Modèle d'anisotropie aléatoire

Les nanomatériaux présentent simultanément une anisotropie magnétique et un coefficient de magnétostriction faibles, ce qui leur donne des caractéristiques magnétiques extrêmement douces (faible champ coercitif, pertes faibles, perméabilité élevée). L'aimantation locale dans les nanomatériaux est définie par l'anisotropie de chaque grain et par l'interaction magnétique entre les grains voisins.

L'interaction magnétique entre les grains voisins essaie d'aligner l'aimantation de tous les grains dans une même direction. Le fait que les différents grains soient orientés aléatoirement, fait que le matériau n'a son aimantation dans une direction que pour quelques grains et que l'anisotropie magnéto-cristalline n'a pas une direction précise. En conséquence, l'anisotropie magnéto-cristalline est moyennée sur plusieurs amas des grains [66]. Une image de la représentation de ce comportement est montrée dans la figure I.25 [65].



**Figure I.25.** Représentation schématique du modèle d'anisotropie aléatoire [65].

Pour la représentation mathématique de ce modèle, un amas de particules,  $N$ , avec une taille  $D$ , est considéré à l'intérieur du volume d'échange ( $V = L_{ech}^3$ ) couplés par interaction d'échange qui possèdent une anisotropie apparente égale à l'anisotropie moyenne [67] :

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \left( \frac{D}{L_{ech}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.9})$$

$L_{ech}$  représente la dimension transversale de la paroi (longueur d'échange).

$$L_{ech} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (\text{I.10})$$

Où A est la constante d'échange, qui est un paramètre fondamental dans la théorie de la paroi de domaine représentant une échelle minimale caractéristique sur laquelle l'aimantation peut varier de façon appréciable. Remplaçant  $L_{ech}$  dans (I. 10), nous obtenons pour la constante d'anisotropie moyennée [67] :

$$\langle K \rangle = \frac{D^6 K_1^4}{A^3} \quad (\text{I.11})$$

Le modèle montre une variation de la constante d'anisotropie, moyennée avec la puissance six de la taille des grains, on arrive donc à la relation qui donne  $H_c$  dans le cas des alliages nanocristallins [65] :

$$H_C = \frac{\langle K \rangle}{4\pi M_S} = \frac{K_1^4}{4\pi M_S A^3} D^6 \quad (\text{I.12})$$

En conséquence, le caractère doux dans le cas des alliages nanocristallins résulte de la réduction de la taille des grains. La dépendance en  $D^6$  de  $H_c$  est bien retrouvée expérimentalement, pour les tailles de grains inférieures à la longueur d'échange. Si la taille des grains est supérieure à la longueur d'échange (gros grains), la coercivité est inversement proportionnelle à la taille des grains par la relation [68] :

$$H_C = 3 \sqrt{\frac{KT_C K_1}{a M_S}} \times \frac{1}{D} \quad (\text{I.13})$$

## I.4. Le Systèmes étudiés de l'alliage Fe-Pb

### I.4 .1. Étude des différentes propriétés des systèmes étudiés

#### I.4.1.1. Fer métallique

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe, de numéro atomique 26. Le fer se trouve sous différentes formes de minerais dans la nature. Son abondance et ses propriétés, remarquables font du fer l'un des éléments les plus utilisés dans l'industrie.

Il existe trois phases pour le fer selon la température : la phase  $\alpha$  (cubique centrée) en dessous de 906°C, la phase  $\gamma$  (cubique face centrée) en dessous de 1401°C, et la phase  $\delta$  (cubique

centrée) en dessous de 1535°C. Le paramètre de maille est égale à 2.86 Å, 3.64 Å et 2.93 Å pour les phases  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  respectivement [69].

#### I.4.1.2. Plomb

Le plomb est un élément chimique de numéro atomique 82, de symbole Pb. Il appartient au groupe 14 du tableau périodique. Le mot et le symbole viennent du latin plumbum (même sens). Dans les conditions standards, le plomb est un métal malléable et gris bleuâtre, qui blanchit lentement en s'oxydant. Sa structure cristalline est cubique à face centrée. Le (Tableau I.3) résume les principales caractéristiques du fer et du plomb.

**Tableau I.3 :** Quelques caractéristiques Fe et Pb.

	Fe	Pb
Structure électronique	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Numéro atomique	26	82
Température de fusion (°C)	1535	327,502
Résistivité à 300 K ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	10	39
Rayon atomique (nm)	0,126	0,154
Structure cristallographique	Cubique centrée	Cubique faces centrées
Propriétés magnétiques	Ferromagnétique	Diamagnétique

#### I.4 .2. Diagramme de phase du système binaire Fe-Pb

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Fe-Pb (Vaajamo et Taskinen, 2011) est représenté sur la (figure I.26). Du côté gauche du diagramme on peut voir que pour des faibles pourcentages en Plomb (Pb), on observe la présence des phases de solution solide Ferrite  $\delta$  (1536°C), austénite  $\gamma$ (1394°C) et Ferrite  $\alpha$ (911°C), jusqu'à la température de fusion de plomb qui atteint 327,502°C on obtient l'association des atomes de Pb par des atomes de Fe qui donne une phase  $\alpha$ -Fe(Pb) de structure cubique centrée(CC). En outre, pour les alliages avec une teneur en Pb élevé, la structure est  $\alpha$ -Pb de structure cubique face centrée (fcc).

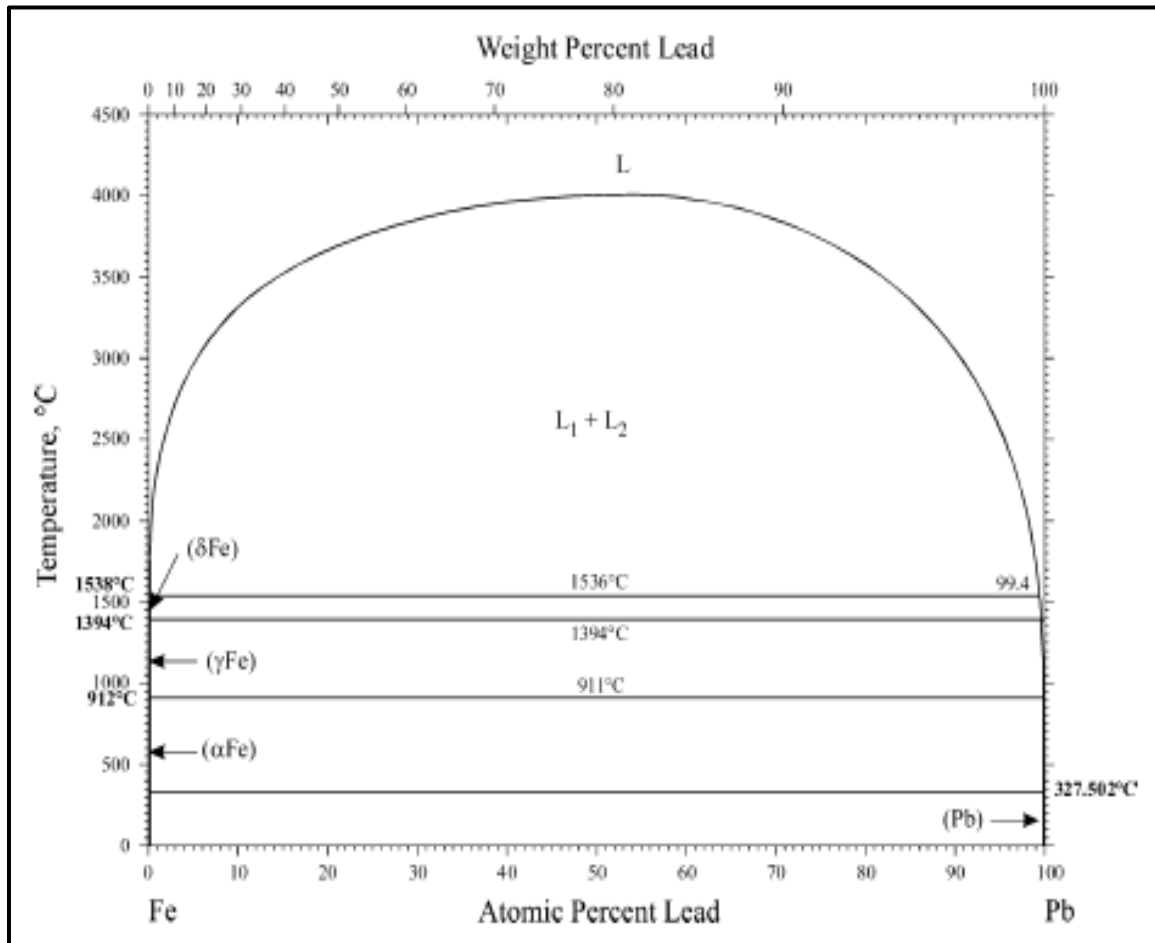


Figure I .26 : Diagramme de phases du système Fe-Pb (Vaajamo et Taskinen, 2011).

## I.5. Conclusion du chapitre

Il est clair que cette nouvelle famille de matériaux "les matériaux nanostructurés" est en train d'émerger et que de nombreux progrès, doivent encore être faits pour optimiser leurs propriétés dans diverses, atmosphères et pour prévoir leur comportement. Des études sont en cours dans différents laboratoires pour caractériser ces matériaux et améliorer les procédés d'élaboration,...

Ce premier chapitre est consacré :

- A l'intérêt des matériaux nanostructurés "nanomatériaux" réside dans leurs propriétés singulières vis à vis des matériaux massifs correspondants, ce qui les rendent très attractifs pour différentes applications en optique, électronique, catalyse, magnétisme etc.

- Aux nombreux procédés utilisés pour produire ces nanomatériaux. Ils se divisent en deux grandes familles, selon l'approche sur laquelle ils s'appuient : soit par croissance à partir d'atomes ou de molécules, soit par réduction de taille de particules micrométriques. Parmi les procédés qui se basent sur la deuxième approche, le broyage mécanique à haute énergie (ou mécanosynthèse) est un des plus efficaces, un des plus facilement extrapolables à l'échelle industrielle et un des moins coûteux. Le processus de synthèse par broyage a été décrit comme étant une succession d'évènements, au cours desquels les particules de poudres sont soudées, fracturées et ressoudées. Cela conduit à un mélange intime à une échelle extrêmement fine, avec la possibilité de former une variété de phases à l'équilibre et hors équilibre entre autres les solutions solides sursaturées, les phases intermédiaires cristallisées et métastables et des phases amorphes.

Ce premier chapitre est essentiel puisqu'il pose le contexte scientifique de cette étude tout en définissant les informations nécessaires à la bonne compréhension de ce manuscrit notamment sur les propriétés intrinsèques des matériaux préparés pendant ce travail de mémoire.

**Références bibliographiques du chapitre I**

- [1] H.J. Fecht, Nanophase materials, Synthesis- Properties- Applications, ed G.C. Hadjipanayis and R.W Siegel, Kluwer Academic Publishers, Netherland, (1994), 145.
- [2] Grafoute M, « Étude des propriétés structurales et modélisation de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique », Thèse de Doctorat, Université de Maine, Octobre 2004.
- [3] Gaffet E- NanoTechnologies & NanoMatériaux, Applications Actuelles (& Futures)- Enjeux, Paris (2008).
- [4] Goser K, Glosekotter P, Dienstuhl J. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg. (2004)293.
- [5] Mazaleyrat F. Contribution à l'étude des propriétés des matériaux magnétiques nanostructurés .mémoire d'habilitation, Université Paris Sud Paris XI, février (2005).
- [6] Thomas G.J., Siegel R W. and J. A. Eastman, Scr. Metall. Mater. 24 201 (1990).
- [7] Gleiter H, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, ActMaterialia V 48, Issue 1, pages 1-29, January 2000.
- [8] Gusev A.I, Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies (in Russian) Fizmatlit, Moscow (2007) pp 416.
- [9] Ch. Lanren et al, Journal of Nanostructured Materials, Vol.6, (1995) PP.317 - 320.
- [10] Cheng-Cheng Huang et al, Journal of Materials Science and Engineering A 190 (1995) 199-205.
- [11] Paolo Matteazzi et al, Journal of Materials science and Engineering A230 (1997) 161 - 170.
- [12] J.L. Dormann et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 185 (1998) 1 - 17.
- [13] C. Lemoine et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 203 (1999) 184 -186.
- [14] B.F.O. Costa et al, Journal of Materials Processing Technology 92-93 (1999) 395- 400.
- [15] J.M.D. Coey, Magnetic materials, Journal alloys and Compounds, 326 (2001) 2-6.
- [16] G. Korznikova et al, Ann. Chim. Sci. Mal. (2002) 35.
- [17] De Los Santos H.J. Principles and applications of nanomems Physics (Microsystems) Application. 2005.
- [18] Marc Depuis, serie augo, "nanomatériaux" paris 2001.
- [19] Begin Colin S., Wolf F., and Legoer G. Physique VI, France (1997), 473-482.
- [20] Suryanarayana C, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science 46 (2001)1-184.

- [21] Bienvenu Y., Bouvard D. « métallurgie des poudres », germe sciences publication. Lavoisier. 2002.
- [22] Ermakov A.E., Yurchikov E.E., Barinov V.A., Phys. Met Metallogr. 1981, 52(6), (508).
- [23] Lardé R, « Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure, comportement magnétiques, propriétés magnétorésistives » Thèse de Doctorat, université de Rouen, Chapitre 2, (2005), pp68-80.
- [24] J.R. Ares, F. Cuevas, and A. Percheron-Guégan. Acta Materialia, vol53, pp 2157, 2005.
- [25] E. Gaffet, G. Le Caër, Broyage Mécanique, Les nanosciences : 2.nanomatériaux et nanochimie, Paris 2006.
- [26] Campbell, S. J., and Kaczmarek, W. A., Mössbauer Spectroscopy Applied to Materials and Magnetism (G. J. Long and F. Grandjean, eds.) Plenum Press, New York, 2:273 (2000)
- [27] D. François, Propriétés mécaniques des matériaux nanostructurés, techniques de l'ingénieur, Aout 2010
- [28] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol. 40 (1995) 41-64
- [29] Gaffet E., Yousfi L., "Crystal to Non-Equilibrium Phase Transition Induced by Ball Milling", Materials Sciences, V. 88-90, (1992), pp 51-58
- [30] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, Intermetallics 4 (1996) 339-355
- [31] R. Watanabe, H. Hashimoto, G. G. Lee, Computer simulation of milling ball motion on mechanical alloying (Overview), Materials transactions, JIM, Vol. 36, No.2 (1995) 102-109
- [32] D. L. Zhang, Processing of advanced materials using high – energy mechanical milling, Progress Mater. Sci. 49 (2004) 537-560
- [33] L.Reyes russi « Master of science in mechanical engineering» University of Puerto Rico, 2007.
- [34] W. Laslouni, Contribution à l'étude du comportement de nanomatériaux Fe-Cu, CuCo et Co-Fe-Cu. Elaboration et Caractérisation, thèse de doctorat, USTHB, 2013.
- [35] A. Haddad, Caractérisation non destructive des matériaux nanostructures élaborés par mécanosynthèse, thèse de doctorat, USTHB 2011
- [36] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, Magnetic properties of Ni<sub>3</sub>Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242–245(2002) 885-887.

- [37] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Editeur Marcel Dekker, USA, 2004
- [38] Chen Y., M. bibole, R. Le Hazif et G. Martin, *Phy. Rev. B*48, p14 (1993).
- [39] Z. Spârchez, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, Mechanical alloying of Ni<sub>3</sub>Fe in presence of Ni<sub>3</sub>Fe nanocrystalline germs, *Journal of Alloys and Compounds*, 434 (2007) 485-488
- [40] Z. Spârchez, I. Chicinaş, Analysis of the parameters that influence the mechanical alloying/milling processes in a planetary ball Mill *Proceedings EuroPM 2008*, 2 (2008) 15-20
- [41] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci. Eng. R* 45 (2004) 1-88
- [42] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, Magnetic properties of Ni<sub>3</sub>Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242–245 (2002) 885-887
- [43] Sparchez Z. and I. Chicinas, *Proceeding of World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004*, 17-21, Vienna, Austria. 1 (2004) 213-218.
- [44] Kwon Y.S., Gerasimov K.B., ToonS.K, *J. All. Comp.* 346 (2002) 276.
- [45] Akkouche K. Mémoire de magistère, université de Boumerdes, 2010.
- [46] P.R. Soni *Mechanical alloying – Fundamentals and applications* Editeur, Cambridge International Science Publishing, 2001, ISBN-13: 978-1-898326-56-4
- [47] C. C. Koch, *Nanostructured materials – Processing, Properties and Applications* second edition, Editeur, Williams Andrew Publishing, 2007.
- [48] E. Gaffet, Andieu Kohter, "activation mécanique et mécanosynthèse développement d'un broyeur planétaire", *matériaux*, 2002.
- [49] Lamrani S, maddache N, mémoire d'ingénieur, Université de Tizi ouzou, 2008.
- [50] H. Guérault, Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées Mf<sub>3</sub> (M = Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique, thèse de doctorat, Université du Maine – Le Mans, janvier (2000).
- [51] J.P.Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Paris, éditions Dunod, 1997.
- [52] M. Abdellaoui, Transitions de phases sous chocs mécaniques : mécanosynthèse du système magnétique Fe – Si, thèse de doctorat Paris VI 1994.
- [53] Pecharsky V. K., Gschneidner Jr K. A. Giant magnetocaloric effect in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>). *Physical review letters*, **78**(23) (1997) 4494.

- [54] Dunlop D. J., Özdemir Ö. Rock magnetism: fundamentals and frontiers (Vol. 3). Cambridge University press (2001).
- [55] Lahti P. M. (Ed.). Magnetic properties of organic materials. CRC Press (1999).
- [56] Bozorth R. M. Ferromagnetism, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN0- 7803-1032-2. Wiley-VCH, August, (1993) 992.
- [57] Meiklejohn W. H., Bean C. P. New magnetic anisotropy. Physical review, **102**(5) (1956)1413.
- [58] Bobak A., Jaščur M. Ferromagnetism in diluted mixed Ising spin systems. Physical Review B, 51(17) (1995) 11533.
- [59] Villars P., Calvert L. D., & Pearson W. B. (1985). Pearson's hand book of crystallographic data for intermetallic phases. Volumes 1, 2, 3. American Society for Metals, 1985, 3258.
- [60] Venturini G. (2005). Propriétés cristallographiques et magnétiques de HfFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> type REFe<sub>6</sub>Sn<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> composés (RE = Y, Gd-Er). Journal d'Alliages et de Composés, 400 (1), 37-42.
- [61] Guittoum A., Layadi A., Bourzami A., Tafat H., Souami N., Boutarfaia S., & Lacour D. (2008). Diffraction des rayons X, microstructure, Mössbauer et magnétisation études de nanostructuré Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alliage préparé par mécanosynthèse. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320 (7), 1385-1392.
- [62] M. Kezrane, thèse doctorat, université de Blida, (2013).
- [63] H. Hoffmann, Static wall coercive force in ferromagnetic thin films IEEE, Trans. Magn.9 (1973) 17-21.
- [64] G. Herzer, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets, IEEE Trans.Magn. 25 (1989) 3327.
- [65] G. Herzer, Soft Magnetic Materials – Nanocrystalline Alloys, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, 4 (2007) 1822-1848.
- [66] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Progress Mater. Sci, 33 (1989) 223-315.
- [67] G. Herzer, Grain size dependence of coercivity and permeability In nanocrystalline ferromagnets, IEEE Transactions on Magnetics, 26(5) (1990) 1397-1381.
- [68] M. Khajepour, S. Sharafi, Structural and magnetic properties of nanostructured Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>)–6.5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling, J. Alloys. Comp. 509 (2011) 7729– 7737.

[69] Richard J.D .Tolley, “Understanding solids: the science of material”, John Wiley & Sons LTD, 2004.

[70] Vaajamo I. and Taskinen P, A Thermodynamic Assessment of the Iron-Lead Binary System, Thermochem. Acta, 2011, 524, p 56-61.

## **Chapitre II**

### **Procédure expérimentale**

#### **Introduction**

Ce chapitre est consacré, dans une première partie, à la présentation de la méthode d'élaboration de nos échantillons, la mécanosynthèse en l'occurrence.

Dans une seconde étape, nous parlerons d'abord des différentes techniques de caractérisation et d'analyse que nous avons utilisées pour une détermination structurale et morphologique des poudres obtenues, principalement la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'EDX. Nous présenterons ensuite une autre famille de méthode de caractérisation non destructive, que nous avons mises à contribution à savoir, le Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM), qui permet une meilleure compréhension du comportement magnétique de nos nanomatériaux.

#### **II. 1. L'élaboration**

##### **II.1.1. Préparation des échantillons**

Les échantillons d'un alliage Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> (wt.%) étudiés dans cette thèse ont été pesés à l'aide d'une balance analytique OHAUS de grande précision à partir de poudres élémentaires de fer (Fe) et de plomb (Pb) de puretés respectives égales à 99.98% et 99.95%. La granulométrie des poudres de départ est de l'ordre de 7 μm pour le fer et 25 μm pour le plomb. Ce mélange de poudre a été mis dans la jarre, qui contient cinq billes en acier inoxydable de 12 mm de diamètre. La jarre est alors scellée par un couvercle muni d'un joint circulaire d'étanchéité en téflon. Ce joint permet de maintenir l'étanchéité de la jarre pendant le broyage et évite le contact entre l'atmosphère extérieure et la poudre lors du traitement mécanique.

Il est important de relever que cette opération s'est produite dans une boîte à gants de type Plas-Lab Inc 850 NB EXP (Figure II.1) et a nécessité un pompage primaire initial et une injection de gaz neutre, l'azote en l'occurrence, dont le flux est maintenu constant et continu jusqu'à ce qu'on soit sûr que l'atmosphère régnant dans les jarres est inerte et ce n'est qu'à la fin de ce processus que ces dernières sont soigneusement fermées à l'aide des serres joints et par la suite, transférées de la boîte à gants vers le broyeur pour être fixées sur le support de rotation.

### II. 1. 2. Atmosphère de broyage (boîte à gants)

Toutes les opérations de préparation de la poudre avant le broyage, telles que la pesée, le chargement et sa récupération à partir des jarres doivent être faites sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants (Figure II .1)



**Figure II.1** : boîte à gants

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

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

### II.1.3 Elaboration des échantillons par broyage

L'élaboration de nos alliages a été réalisée au laboratoire de Physicochimie des Matériaux de l'Université Chadli Bendjedid, El-Tarf par un broyeur planétaire de type RETSCH PM 400 modèle Pulvérisette (Figure II.2). Pour chaque échantillon, 5 g d'un mélange de poudres élémentaires (Fer, Plomb) sont placées dans la jarre ainsi que 5 billes en acier chromé d'un diamètre de 12 mm. Le rapport de la masse des billes sur la masse de la poudre est alors de 15/1.

#### II.1.3.1. Nature des équipements de broyage

La mécanosynthèse est réalisée dans un broyeur planétaire de marque RETSCH PM 400 (figure II.2), équipé de quatre jarres en acier inoxydable d'une capacité de 250 ml chacune. La vitesse de rotation élevée de 30 à 400 tr/min ainsi que le très grand diamètre de 300 mm de la roue solaire garantissent des finesses extrêmement grandes en un minimum de temps. Grâce à son entraînement puissant et sans entretien, le broyeur PM 400 convient particulièrement bien aux essais de longue durée.



**Figure II.2 :** Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages

### II.1.3.2. Conditions expérimentales

Le mélange de poudre de composition nominale  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  (% massique) a été broyé pendant 2h, 4h, 8h, 16h, 25h et 36h en considérant une vitesse de rotation de jarre de 350 trs/min. Le broyage a été réalisé en plusieurs cycles d'une heure interrompus toutes les 30 min, afin d'éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres.

Enfin, nous avons pu optimiser les paramètres de broyage tels qu'ils sont récapitulés dans le tableau II.1. Notons qu'avec ces conditions que nous avons élaborées nos échantillons.

**Tableau. II.1** : Paramètres de broyage d'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$ .

Paramètres	Choix effectué
Nature de la jarre	Acier inoxydable
Nature des billes de broyage	Acier inoxydable
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	5
Vitesse de rotation de jarre (Tr/m)	350
Durée de broyage en heures (h)	2h, 4h, 8h, 16h, 25h et 36h
Nombre de billes	5
Cycle de broyage	1h de broyage et 30 min de pause
Rapport masse bille/ masse poudre	15:1
Atmosphère du broyage	Azote

### I.2. Caractérisation des poudres par diffraction de rayons X

Pour avoir des informations à la fois structurales (déformations, gradient de déformations, etc.) et microstructurales (taille, forme des cristaux ainsi que leur distribution associée) de  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$ , nous avons utilisé la diffraction des Rayons X (DRX). Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker D8 Advance Eco (Figure. II.3), utilisant l'anode de cuivre  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406$  nm) dans a  $(\theta-\theta)$  Bragg–Brentano geometry disponible à l'Université Chadli Bendjedid- El Tarf.

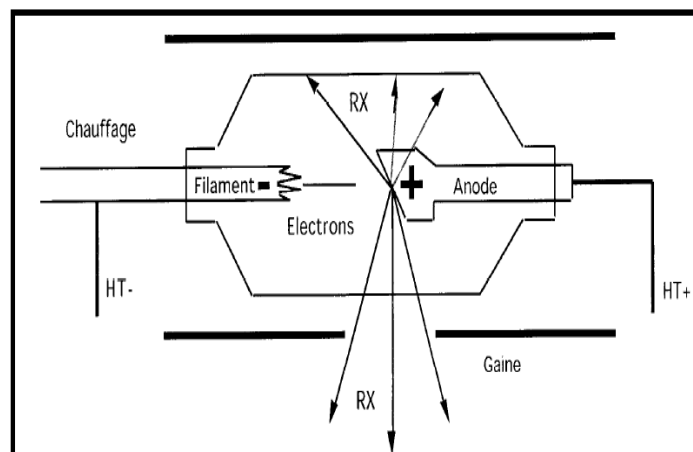


**Figure II.3 :** Diffractomètre Bruker D8 Advance.

## II. 2. 1. Principe de diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayons électromagnétiques ayant des propriétés très proches de celles de la lumière (ils peuvent être réfléchis, réfractés et polarisés), ils sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible, bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre).

La source de rayons X est un tube sous vide, ou «tube de Coolidge» (figure II.4), muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) ; on travaille en monochromatique.



**Figure II.5 :** Schéma d'un tube à rayons X. HT = Haute Tension et RX = Rayons X émis par l'anode. [1]

Dans le cas d'une rencontre avec un atome, ce sont tous les électrons entourant cet atome qui entrent en oscillation. Chaque atome d'un cristal est donc le centre d'une onde sphérique dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons. Ces ondes sphériques interfèrent les unes avec les autres, c'est-à-dire que leur intensité se renforce suivant certaines directions de l'espace, et s'annule dans d'autres directions. Ce sont ces interférences constructives et destructives entre ces ondes sphériques, qui sont à l'origine du phénomène de diffraction des rayons X par le cristal.

En effet, pour que les ondes réfléchies soient en phase au moment où elles atteignent le détecteur (Figure II.5), il faut que les divers trajets parcourus par radiation, soient égaux à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde  $\lambda$ . Considérons les trajets parcourus par les rayons, frappent les atomes O et B. la différence de parcours (A, B, C) entre les rayons frappant les deux atomes est égale à  $2d \sin \theta$ . L'intensité lumineuse sera donc maximum pour un angle d'incidence  $\theta$ , satisfaisant à l'équation suivante (loi de Bragg) : [2]

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Dans cette équation :

$n$  : est un entier positif ( $n=1, 2, 3, \dots$ ).

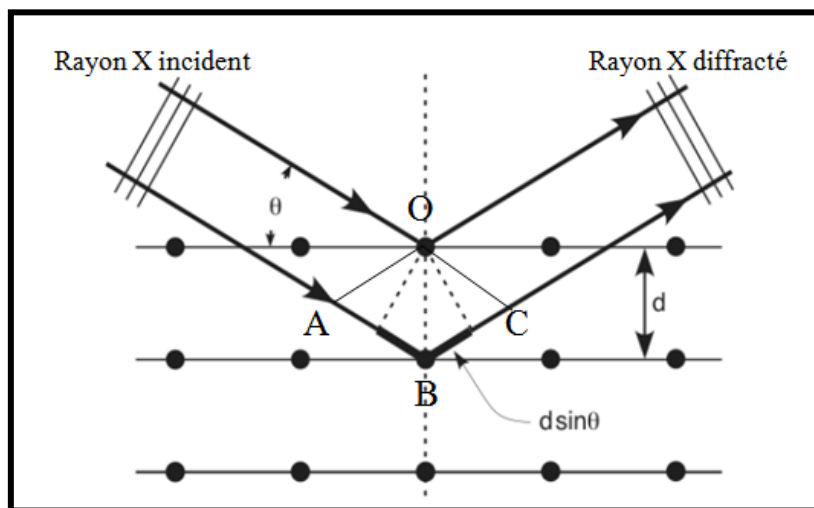
$\theta$  : représente l'angle formé entre la radiation incidente et la famille des plans diffractant.

$d$  : la distance réticulaire

$\lambda$  (nm) : longueur d'onde monochromatique

Les paramètres de maille sont reliés aux indices de Miller ( $hkl$ ) et à la distance réticulaire  $d$  par la relation qui dépend de la structure cristalline. Par exemple, pour une structure cubique de paramètre de maille

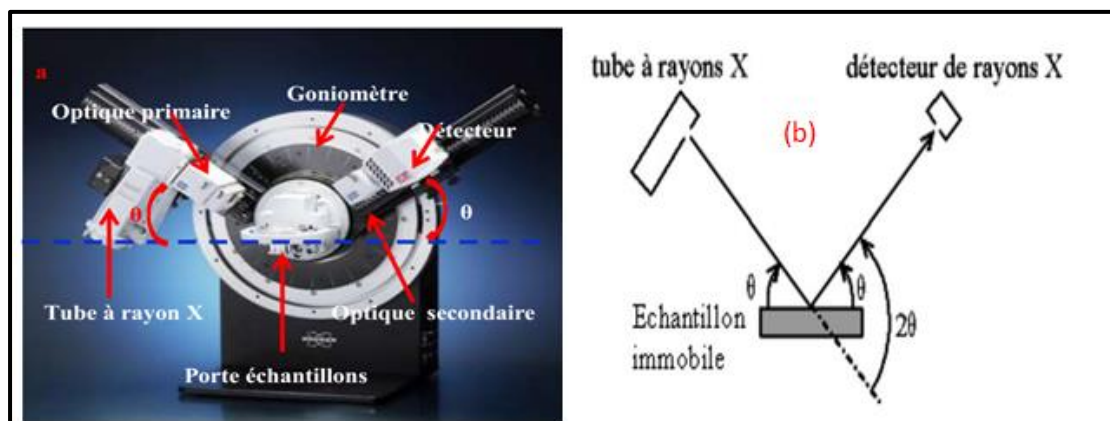
$$a : d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$



**Figure II.6 :** Représentation schématique du processus de diffraction des rayons X

### II.2.2. Description de diffractomètre équipé d'une anticathode de Cuivre

Pour les échantillons d'alliage nanocristallin est du type  $Fe_{90}Pb_{10}$ , nous avons effectué les expériences de diffraction des rayons X avec un diffractomètre de type Bruker D8 Advance Eco en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ) (figure II. 8(a)). Dans une telle configuration, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement (figure II. 8(b)).



**Figure II.7 :** Configuration du goniomètre en mode  $\theta$ - $\theta$  : a) goniomètre utilisé b) principe

Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre et d'un filtre pour couper la raie  $K_{\beta}$ , et de sélectionner la raie  $K_{\alpha}$  de longueur d'onde  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ . Les enregistrements des spectres de diffraction des rayons X, ont été réalisés à température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ) dans la gamme angulaire de  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 110^{\circ}$  avec un pas de balayage  $\Delta(2\theta) = 0,02^{\circ}$  et un temps de comptage de 10 s par pas. Les diffractogrammes ont été ajustés par la méthode de Rietveld, en utilisant le programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) qui permet une caractérisation moyenne du matériau [3]. Tous les paramètres sont affinés en adoptant une méthode itérative des moindres carrés, à travers une minimisation des paramètres résiduels, méthode dite de Rietveld.

### II.2.3. 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 [4]. L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- les caractéristiques instrumentales telles 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 microdéformations.

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

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

où  $w_i = \frac{1}{y_i}$  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 :

$$\chi^2 = \frac{\mathbf{R}_{wp}}{\mathbf{R}_{exp}} \quad (\text{II.3})$$

où  $\mathbf{R}_{exp} = \left[ \frac{N-p}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$  ; 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.

#### II.2.4. 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,  $T_{hkl}$ , plus celle du bruit de fond :

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (\text{II.4})$$

où :

$s$  est le facteur d'échelle ;

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

$\Phi$  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  $i$ .

#### II.2.4.1. 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  $2\theta$ . 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 :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta)g(2\theta - 2\theta')d(2\theta) \quad (\text{II. 5})$$

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, la fonction Pseudo-Voigt. De ce fait, plusieurs fonctions de profil ont été proposées [5] afin de modéliser les profils instrumental et expérimental ; on cite,

#### II.2.4.2. 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  $\Gamma T$  et la forme  $\eta$  de tous les pics présents sur le diagramme.

#### II.2.4.3. Analyse microstructurale

Les particules de poudres, obtenues par broyage mécanique haute énergie, contiennent des imperfections structurales, conduisant à une distribution de l'intensité

autour de chaque point du réseau réciproque. Cet écart à la structure idéale (ou microstructure) est susceptible, de modifier la fonction de profil de l'échantillon. La méthode, la plus utilisée pour la détermination de cette fonction, est celle de Stokes qui ne fait aucune hypothèse particulière sur la forme des pics de diffraction. Elle consiste à développer les fonctions  $g(2\theta)$  et  $h(2\theta)$  en séries de Fourier, définies dans le même intervalle, et ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées, comme suit :

$$\mathbf{F}(\mathbf{n}) = \frac{\mathbf{H}(\mathbf{n})}{\mathbf{G}(\mathbf{n})} \quad (\text{II. 6})$$

où  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{H}$  sont les transformées de Fourier des fonctions  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{h}$ , respectivement. La fonction  $\mathbf{f}(2\theta)$  est obtenue ainsi par la transformée de Fourier inverse de  $\mathbf{F}$ . Afin de modéliser les profils instrumentaux et expérimentaux, plusieurs fonctions de profils ont été proposées. La fonction de Voigt qui est bien adaptée, est représentée par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Son inconvénient majeur réside cependant, dans son calcul difficile d'une part, et dans le temps requis pour le faire, qui est très important, d'autre part. Parmi les approximations de la fonction de Voigt proposées pour l'affinement des profils de pics de diffraction, la fonction pseudo-Voigt donnée par l'expression :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G) \quad (\text{II.7})$$

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

$$\beta = \eta \beta_L + (1 - \eta) \beta_G \quad (\text{II.8})$$

avec  $\beta_L$  et  $\beta_G$  les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement. Dans les procédures d'affinement des diagrammes expérimentaux, les paramètres ajustables, en dehors de la position et de l'intensité des pics, sont  $\mathbf{H}$  et  $\eta$ . Ces derniers peuvent être substitués par les deux largeurs  $H_G$  et  $H_L$  qui sont

directement liées aux paramètres microstructuraux moyens de l'échantillon, à savoir la taille des cristallites,  $\langle D \rangle$ , et le taux des microdéformations,  $\langle \varepsilon \rangle$ , par les relations :

$$\langle D \rangle = K \frac{\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (\text{II.9})$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G}{4 \tan \theta} \quad (\text{II.10})$$

où

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

K: constante de Scherrer dont la valeur est généralement proche de 1 (ici  $K = 0.9$ ).

$\beta_L$ : contribution de la Lorentzienne à la largeur vraie  $\beta$  et qui traduit l'effet de la taille des cristallite

$\beta_G$  : contribution de la Gaussienne à la largeur vraie  $\beta$  et qui traduit l'effet des microdistorsions.

### II.3. Etude microstructurale par microscope électronique à balayage

Les échantillons d'alliages élaborées, ont été caractérisés par un microscope électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy, SEM en anglais) de type Quanta 250– FEI (figure II. 8), équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie, (EDS) disponible au niveau du laboratoire de génie des matériaux de l'école nationale supérieure des mines et de la métallurgie Annaba. L'observation des poudres nous a permis d'avoir des informations sur la morphologie (forme, taille, fractures), et la distribution des particules. Ce microscope comme le montre la figure II. 8, est essentiellement constitué : d'un canon à électrons, un système de lentilles, un système de pompage, des détecteurs et un platine porte-objet.



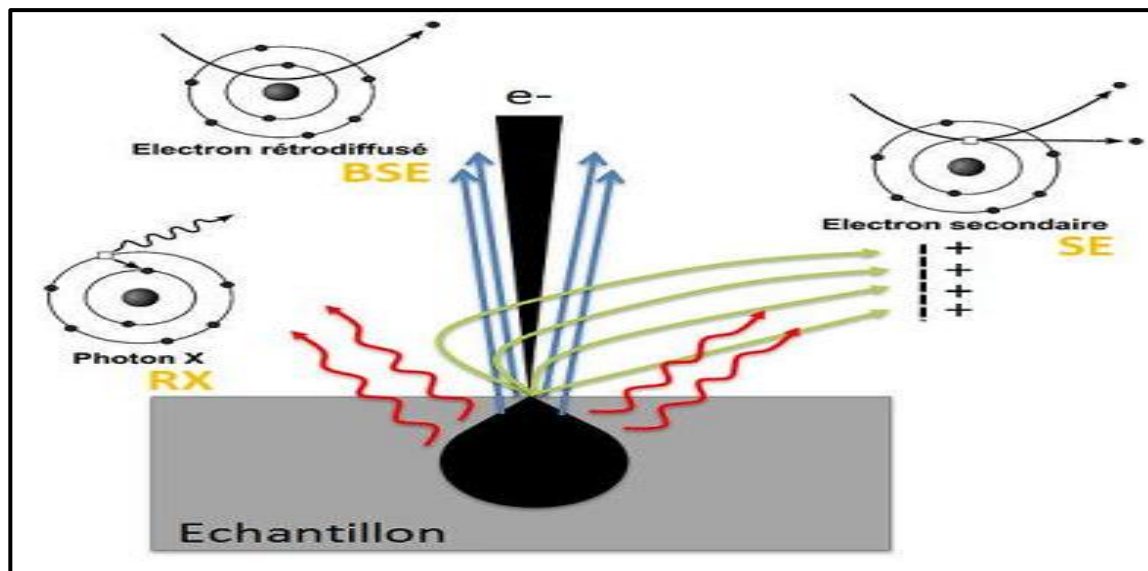
**Figure II. 8.** Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250– FEI équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

### II.3.1.Principe de fonctionnement

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives, et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [6]. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Voir la figure. II. 9).

Dans le MEB, l'échantillon est soumis à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV. Suivant le système de détection disponible, l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, au quel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé [7]. En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon d'énergie dispersive (EDX). Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une

émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon, et que l'on analyse cette émission on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes  $\lambda$  comprises entre 0.1 et 100 Å. [8].



**Figure II. 9.** Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon.

## II.3.1. Types d'interactions électron-matière

### II.3.1.1. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par des chocs inélastiques (avec perte d'énergie) entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon (Figure II. 10 a) [8]. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV, et proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Ces électrons fournissent une information sur la topographie de l'échantillon. La détection de ces électrons permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu de renseignements sur le contraste de phase [9].

### II.3.1.2. Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre les électrons incidents et les noyaux d'atomes de l'échantillon (figure II. 10 b). Il ressort sans perte d'énergie, c'est un processus d'interaction élastique. Leur énergie est beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires et allant jusqu'à 30 KeV. En outre, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes composant l'échantillon. Les

atomes les plus légers (ceux ayant un nombre faible de protons) réémettront moins d'électrons que les atomes plus lourds. Cette caractéristique permettra une analyse qualitative d'un échantillon en électrons rétrodiffusés [9].

### II.3.1.2. Les rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne proche de noyau, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune (figure II. 10. c). Ce remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'étude de ces rayons suivant leurs énergies (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) permet d'obtenir des informations quantitatives de la composition chimique de l'échantillon [9].

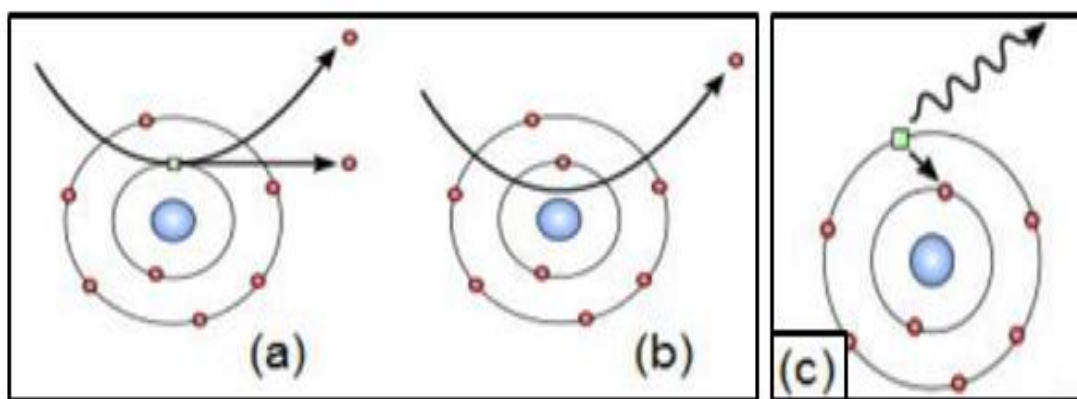


Figure II. 10. (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) rayon X.

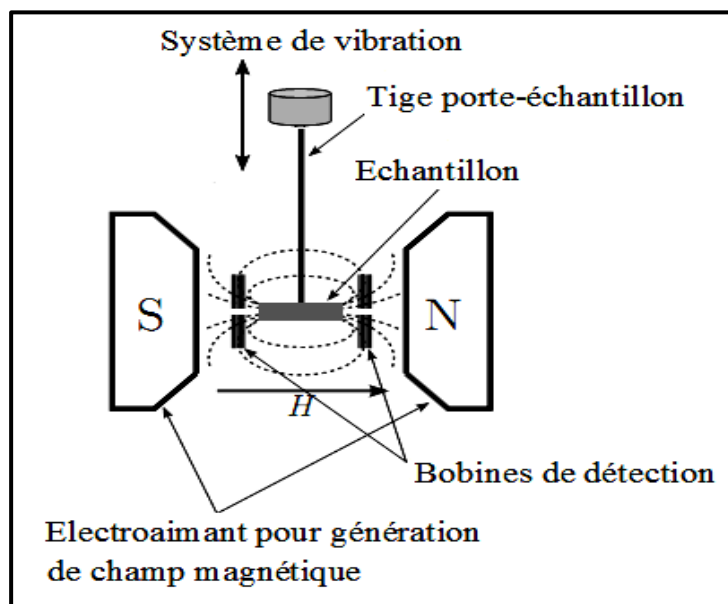
### II.4. Etude magnétiques par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

Le VSM est un appareil de mesures magnétiques qui permet de tracer le cycle d'hystérésis d'un matériau. Rappelons que le cycle d'hystérésis, représente l'aimantation du matériau magnétique en fonction du champ magnétique, extérieur appliqué. Dans le cas de matériaux ferromagnétiques, les grandeurs accessibles via le cycle d'hystérésis sont : l'aimantation de saturation ( $M_s$ ), l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ) [10].

### II. 4.1. Principe de cette technique

L'échantillon est placé au bout d'une tige en quartz et positionné au centre d'un bobinage produisant un champ magnétique (Figure II.11).

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



**Figure. II.11** : Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM [10]

### II. 4. 2. Caractéristiques de l'appareil

Les caractérisations magnétiques des poudres broyées ont été effectuées avec le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), de type EV7 (Figure. II.12) et appartenant au Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (LPCM), de la Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Chadli Bendjedid – El Tarf.

Cet équipement équipé d'un générateur de tension relié à un amplificateur, d'un électroaimant formé de 480 spires, d'un tesla-mètre relié à une sonde à effet de Hall, d'un oscilloscope numérique de marque Micro sense.

Une masse de poudre de l'ordre 300 mg est entassée dans une gélule diamagnétique, en plastique transparent. Cette gélule est suspendue à une canne à l'intérieur du magnétomètre. Les mesures ont été faites à température ambiante sous un champ magnétique, peut arriver jusqu'à 1,8 Tesla, avec une résolution au-dessous de 1  $\mu$ emu.



**Figure. II.12 :** Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENSE de modèle EV7.

## II.5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter la méthode et les conditions d'élaboration des échantillons  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$ , à l'aide du broyeur planétaire PM 400, pour différents temps de broyage (2h, 4h, 8h, 16h, 25h et 36h). Les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) pour déterminer les différentes études :

- Structurales,
- Microstructures,
- Magnétiques.

**Références bibliographiques du chapitre II**

- [1] <https://www.google.com> 2018
- [2] M. Kezrane, élaboration et caractérisation magnétique de matériaux nanostructures à base de fer, thèse de doctorat, Université Saad Dahleb de Blida, 2013.
- [3] Lutterotti L 2000 MAUD CSD Newsletter (IUCr) **No.24**
- [4] Rietveld H M 1967 Acta Cryst. **22** 151
- [5] Yong Y, Han-Ru S, De-Xin L, Guo-Dong L, Dong-Shen Li and Jin-shan Z 1986 Hyp. Int. **28** 635
- [6] Richardt C., Evans A, Encyclopedia of materials characterizations, Divison of read publishing USA
- [7] Bodea S., Thèse de doctorat. Université Josèphe Fourier de Grenoble I (2000)
- [8] Martin J.L. George A, caractérisation expérimentale des matériaux II, P.P UNIV Romandes .1998.
- [9] BASSEZ M.P, les microscopes électroniques, Université de Strasbourg, 2012.
- [10] Boukherroub N., thèse de doctorat de l'université M'Hamed Bougara-Boumerdes, (2015)

## Chapitre III

### Résultats et Discussion

#### Introduction

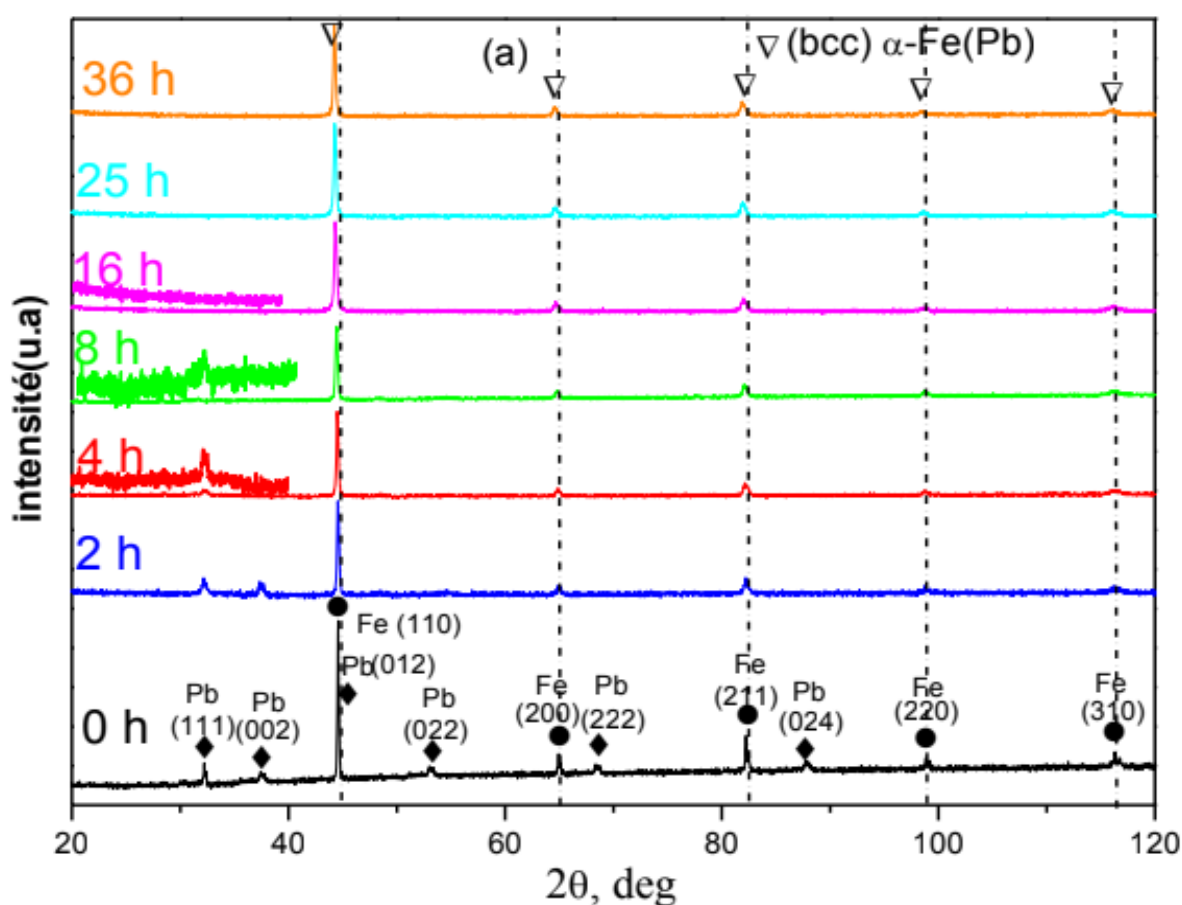
Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux, obtenus sur les poudres de  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  élaborées par broyage mécanique à haute énergie, en voie sèche dans un broyeur planétaire (RETSCH PM 400). Les poudres micrométriques élémentaires de fer et de plomb ont été broyées à différents temps de broyage, de manière à réduire la taille des grains. Les conditions générales de broyage sont décrites dans le chapitre II.

Les résultats structuraux et microstructuraux des nanopoudres ont été caractérisés en fonction du temps de broyage,  $t(0,36\text{h})$  par les diverses techniques expérimentales à savoir la diffraction des rayons X, en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX et le magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM).

#### III.1 Analyse par diffraction des rayons X

La principale méthode utilisée pour l'investigation de la formation des phases, leurs structures et microstructures est la diffraction des rayons X. Cette analyse est basée sur l'étude de l'intensité des pics de Bragg et leurs positions d'équilibre. En effet, dans le cas des poudres broyées, les pics de Bragg deviennent larges, ce qui indique que les phases sont mal cristallisées. Ceci est dû à l'affinement de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations. Généralement, les déformations plastiques, accélèrent la diffusion des éléments formant ainsi des solutions solides d'insertion ou de substitution, ce que traduit le décalage des pics de Bragg. Les nouvelles phases se manifestent, sur les diffractogrammes des rayons X, par l'apparition de nouveaux pics de diffraction. Les spectres de diffraction obtenus nous ont permis de suivre l'évolution de formation de l'alliage. La figure III. 1 montre les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange de poudres  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  pour différents temps de broyage, allant de 0 à 36 h. avant la progression du processus de broyage à 0 heure, il est observé l'apparition de tous les pics caractéristiques du fer (110), (200), (211), (220) et (310) correspondants à la structure cubique centré (cc) et du plomb (111), (002), (022), (012), (222) et (024) correspondant à la structure cubique à faces centrées (cfc). L'indexation des pics de diffractions ont été faite à

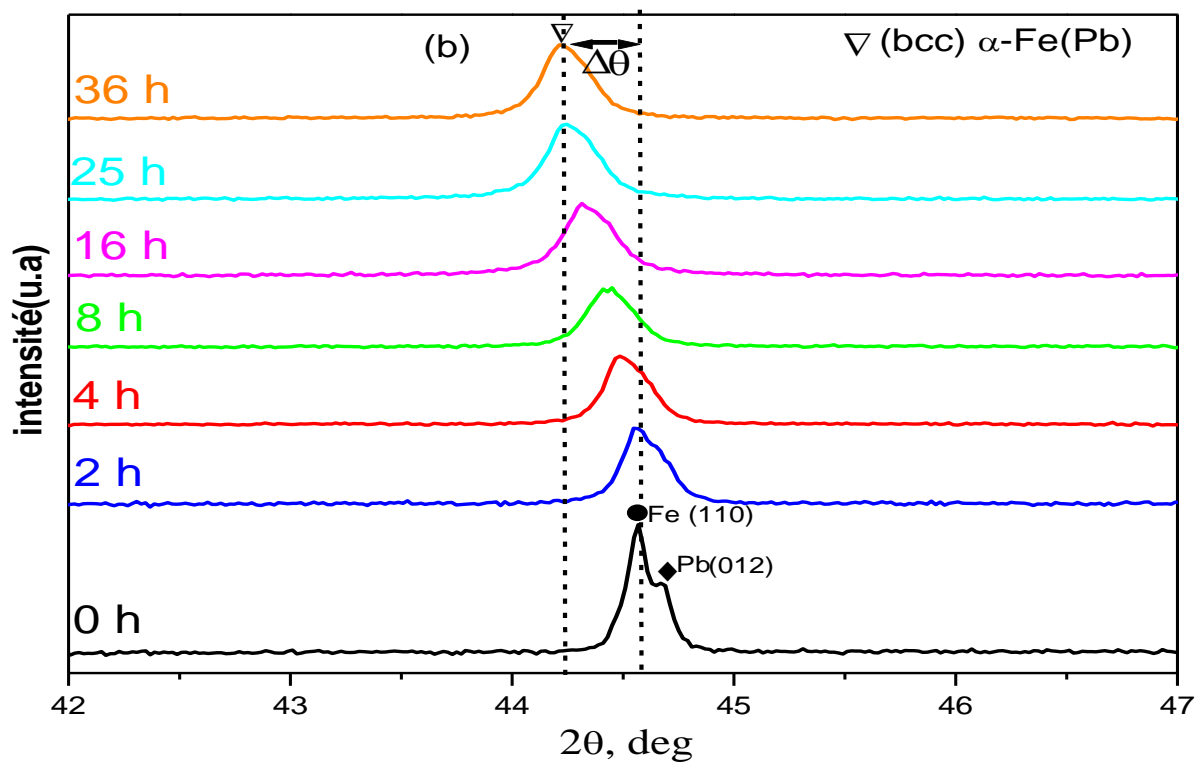
l'aide du logiciel X'Pert HighScore qui contient une base de données correspondante aux cartes JCPDS des différents matériaux existants. Nous constatons, sur les spectres obtenus sur les poudres broyées pendant 2 h, 4h, 8h, 16h, 25 et 36h, un décalage vers les petits angles est observé pour les pics du fer à partir deux heure de broyage, ceci est attribué au début de la formation de la solution solide de substitution du plomb dans la maille du fer, accompagné d'une augmentation du paramètre de maille qui est la conséquence de la distorsion du réseau cristallin, engendré par les déformations plastiques et les défauts d'empilement introduit par le broyage.



**Figure III. 1** Evolution des diffractogrammes des rayons X de la poudre du  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  en fonction du temps de broyage.

À partir d'une analyse minutieuse des raies de diffraction, on peut constater une diminution progressive de l'intensité des raies, due à l'impact du broyage sur les poudres broyées, suivi d'une augmentation graduelle de l'élargissement de celle-ci en fonction du temps de broyage.

Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic (110) du fer sur la figure (III.2), L'agrandissement de celles-ci montre un élargissement accompagné d'un léger décalage ( $\Delta\theta$ ) vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques et du paramètre de maille, lorsque le temps de broyage augmente. Ces deux effets sont attribués à la réduction de la taille des grains et l'augmentation du taux de microdéformations à l'intérieur des domaines cohérents.

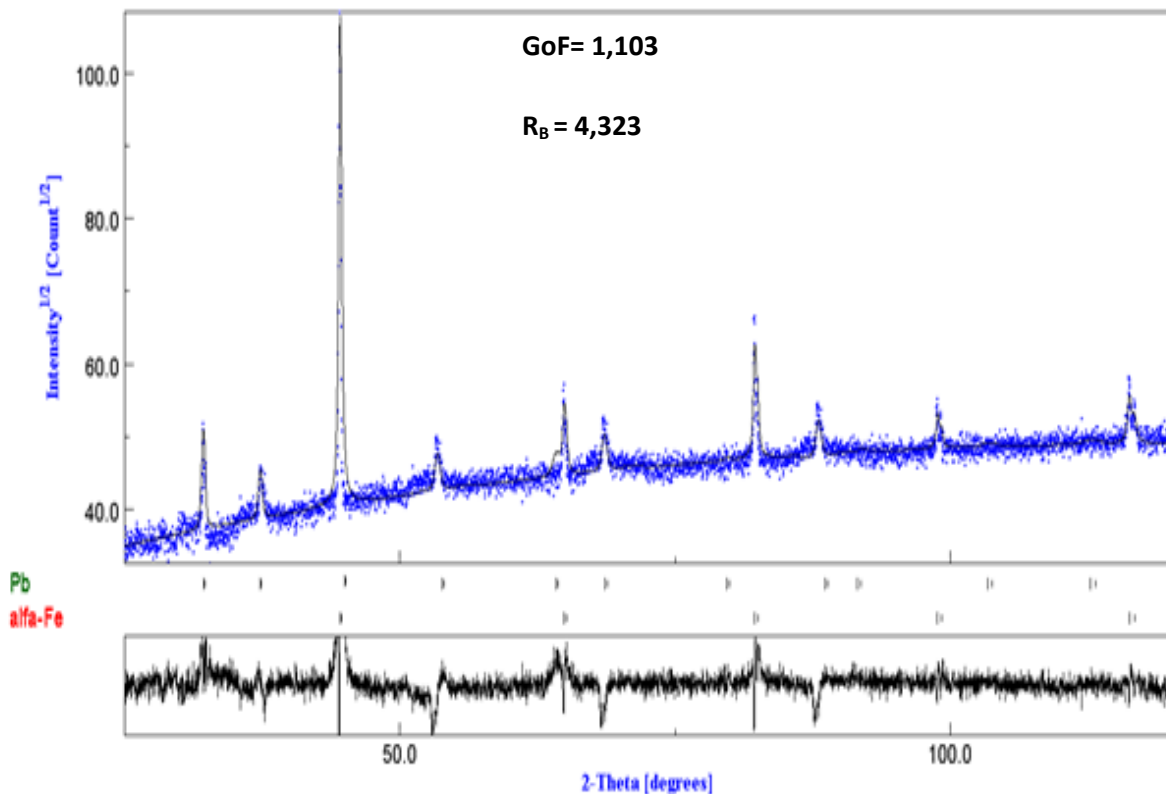


**Figure III.2.** Evolution du pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage.

La formation de la solution solide  $\alpha\text{Fe(Pb)}$  de substitution du plomb dans le réseau du fer est également observée à partir de 16 heures de broyage, ce qui est confirmé par la disparition du pic du Plomb. Cela démontre que les atomes de Pb, se sont dissous complètement dans la matrice de Fe, C'est cohérent avec la formation de solution solide due que le rayon atomique de Pb (0,175 nm) est grand comparé à Fe (0,126 nm). Celle-ci a été identifiée comme étant la

phase  $\alpha\text{Fe(Pb)}$  de structure cubique centré (c.c) (figure III. 2). Nous tenons à préciser que, dans notre cas, la complète formation de la solution solide  $\text{Fe(Pb)}$  (c.c) a été obtenue pour un temps de broyage relativement court.

L'analyse des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections, structurales et microstructurales induites par le processus de broyage. En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effet susceptibles de modifier de façon significative le profil du pic de diffraction : l'effet de taille et l'effet de distorsion. L'élargissement des raies est dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente, (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. L'effet de distorsion a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement, etc.), dilatations ou contractions thermiques, etc. Ainsi, leur présence se traduit, quelle que soit son origine, par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne  $\langle d \rangle$ , entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique. Etant donné la complexité des diffractogrammes X du mélange étudié, afin de tenir compte des effets des microcontraintes et de l'anisotropie de forme, nous avons utilisé un programme d'affinement basé sur la méthode de Rietveld (programme Maud)

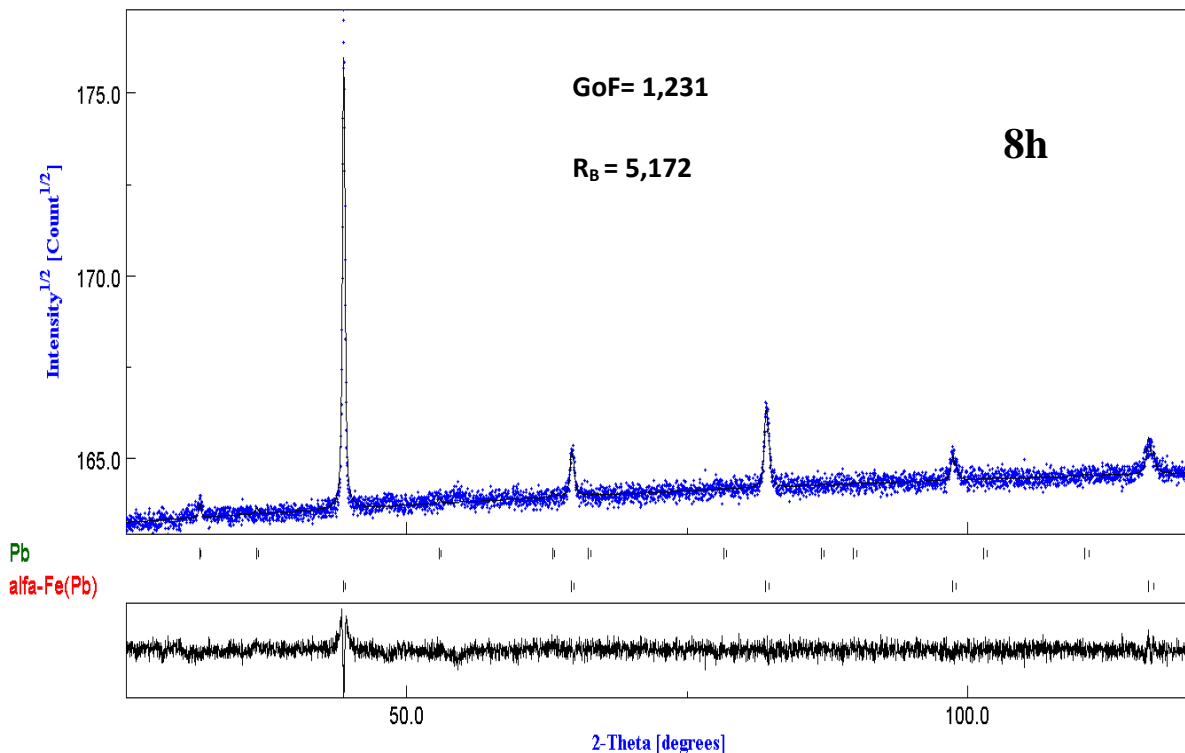


**Figure III.3 :** Diffractogramme X du mélange de poudres  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  avant broyage.

Le diagramme de diffraction de rayons X de la poudre initiale (figure III.3) montre les pics de diffraction de Bragg, correspondant aux éléments purs : la phase  $\alpha$  Fe de structure cc, de paramètre cristallin  $a = 0,28664$  nm et de groupe d'espace Im-3m et la phase Pb de structure cc, de paramètre cristallin  $a = 0,4930$  nm et de groupe d'espace Fm-3m.

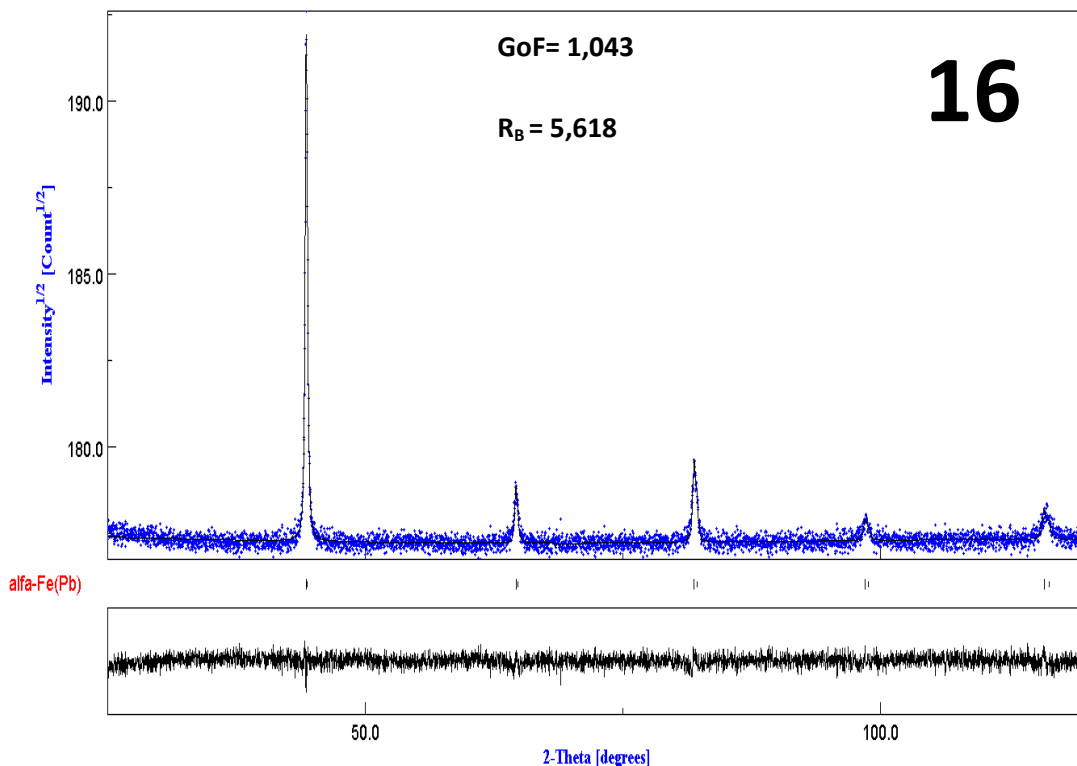
Dans le système binaire Fe-Pb, une interface peut être créée lors du broyage mécanique à savoir : Fe/Pb, La réaction de formation de la solution solide peut se produire à l'interface Fe/Pb, qui exhibe une énergie de formation, fortement négative son Enthalpie de formation, de couple de diffusion est égale -13 kJ/mol.

Après 2h de broyage, les pics de diffraction de cc Fe devienne plus larges tandis que les pics liés à la phase cfc Pb diminuent en intensité. Cette observation indique, le commencement des réactions à l'état solide entre les éléments purs. En effet, le meilleur affinement Rietveld des diffractogrammes X des poudres broyées, pendant 2,4 et 8 h (Figure III.4) a été obtenu par l'introduction de la phase cfc Pb et la solution solide cc Fe(Pb).

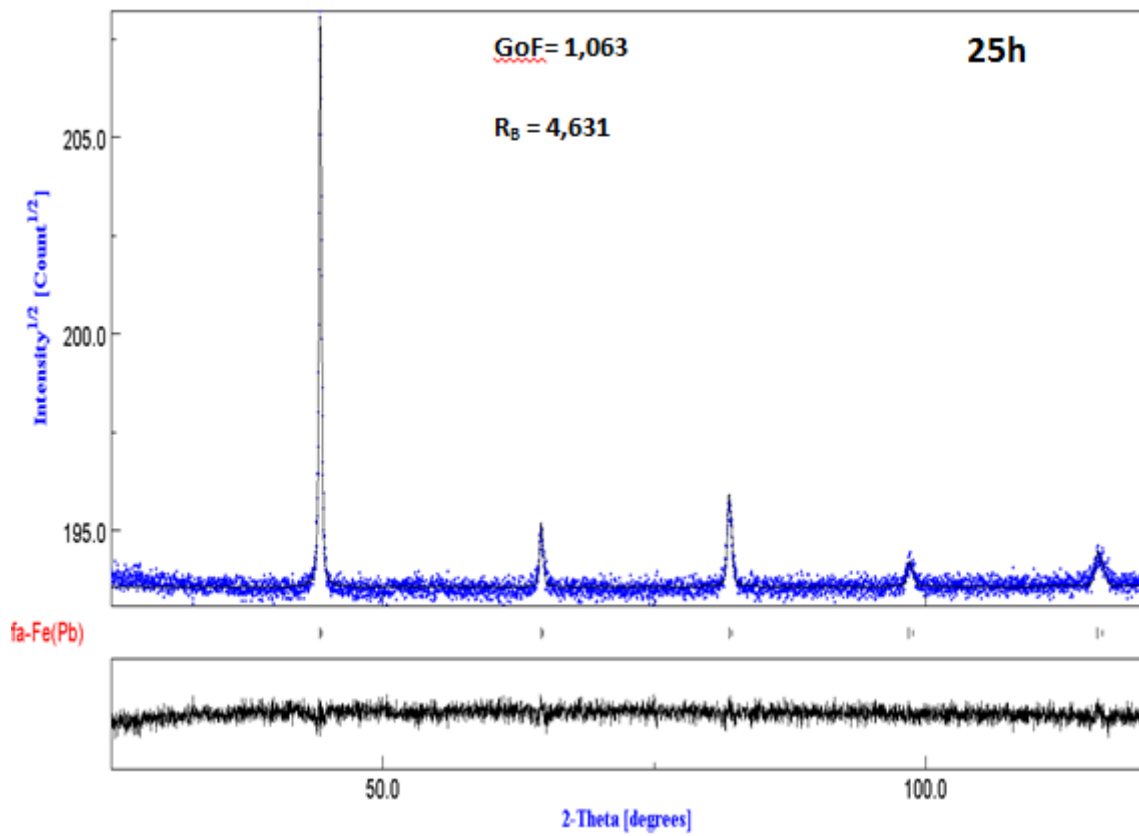


**Figure III.4** : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> après 2,4 et 8 h de broyage.

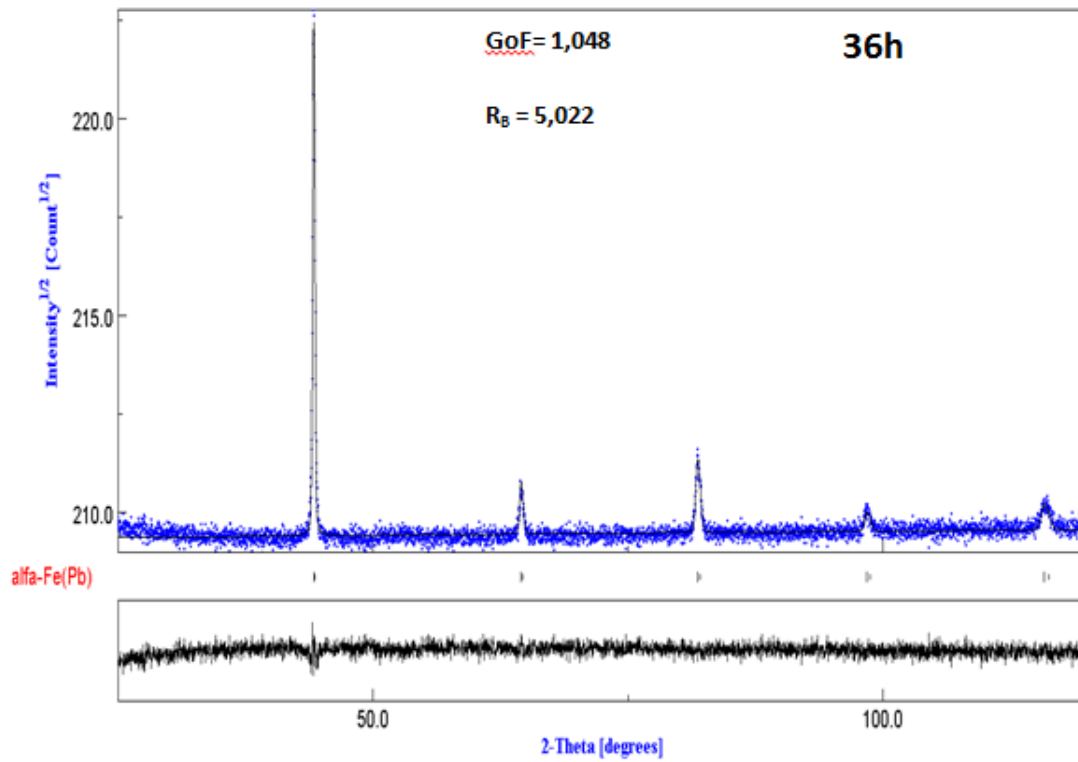
Les figures (III.5), (III.6) et (III.7) montrent l'affinement Rietveld des spectres des diffractions de rayons X, du mélange de poudre  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  pendant 16, 25 et 36h respectivement. Au-delà de 16 h de broyage, les spectres de diffraction X présentent les mêmes pics, que la phase bcc  $\alpha$  Fe(Pb). Cependant, ces pics sont symétriques et décalés vers les petits angles, par rapport à ceux de la phase bcc  $\alpha$  Fe. Cette symétrie est due à la disparition totale des pics de cfc Pb, ainsi que le petit décalage vers les basses valeurs de  $2\theta$ , peut être liée à la distorsion du réseau et / ou la substitution de Pb dans le réseau du Fe. Tandis que la disparition totale, des pics de diffraction du plomb de structure cfc, après 16 h de broyage, est attribuable à la diminution de la taille des grains jusqu'à des valeurs inférieures à la limite de résolution, du diffractomètre et/ou à la dissolution totale, du plomb dans la matrice du fer. En effet, le meilleur ajustement est obtenu après l'introduction d'une solution solide, bcc  $\alpha$  Fe(Pb) due à la diffusion des atomes de Pb dans la matrice du  $\alpha$  Fe.



**Figure III.5:** Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 16 h.



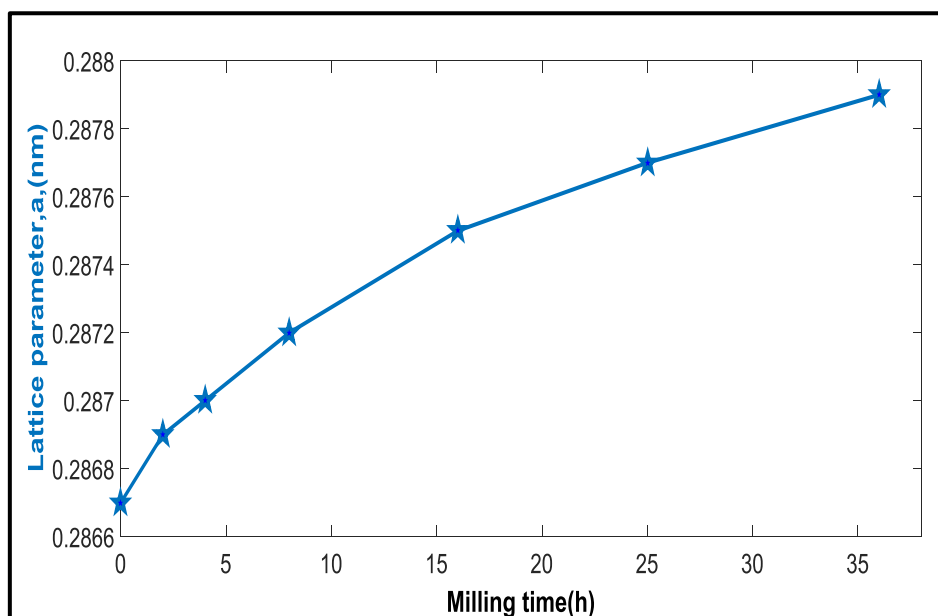
**Figure III.6:** Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 25 h.



**Figure III.7:** Les affinements de Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de la poudre broyée durant 36 h.

### III.1.1. Détermination du paramètre cristallin

La figure III 8, représente l'évolution du paramètre cristallin,  $a$  (nm), en fonction de la durée de broyage. Nous avons remarqué que le paramètre cristallin croît de façon monotone lorsque la durée de broyage augmente. Sa valeur augmente de 0,2867nm pour Fe-Pb de 0 heure de broyage jusqu'à 0,2879 nm pour 36 heures de broyage.



**Figure III. 8 :** Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage

Cette augmentation de  $a$  (nm) est attribuable à la distorsion du réseau cristallin, sous l'effet de la déformation plastique, sévères et l'augmentation de la densité de lacunes et la relaxation consécutive du réseau. Cette augmentation du paramètre du Fe est liée aussi à la diffusion des atomes de Pb dans le réseau du Fe alors que un léger décalage des pics vers les angles inférieurs (figure III. 2) sachant que son rayon atomique ( $r_{Pb} = 0,1429$  nm) est supérieur à celui du Fe ( $r_{Fe} = 0,1241$  nm). Le même type de variation du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage, a également été observée par d'autres auteurs comme rapporté dans la littérature [1, 3], ce qui confirme les résultats obtenus dans cette étude.

Le tableau III.1 présente les valeurs du paramètre cristallin de la solution solide Fe-Pb pendant les différents temps de broyage.

Tableau III. 1 : Paramètres cristallins des poudres Fe-Pb broyées à des différentes durées

Temps de Broyage (h)	Phases Bcc $\alpha$ -Fe		
	a (nm) ( $\pm 10^{-4}$ )	$\langle D \rangle$ (nm) ( $\pm 2$ )	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)( $\pm 10^{-3}$ )
2	0,2869	30,76	0,13
4	0,2870	26,46	0,15
8	0,2872	23,58	0,16
16	0,2875	21,80	0,17
25	0,2877	19,62	0,18
36	0,2879	18,53	0,19

### III.1.2 Etude microstructurales

La figure III. 9, montre l'évolution de la taille moyenne des grains,  $\langle D \rangle$ (nm), et le taux de microdéformations,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , du Fe dans le mélange Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> en fonction du temps de broyage, déduits de l'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X.

La diminution de la taille des grains  $\langle D \rangle$ (nm) (diminue de 55,2 nm de 0h jusqu'à 18,53 nm après 36 heures de broyage) en fonction du temps de broyage, est due à un choc de haut énergie ou l'impact broyage à grande énergie est intensifié suite à un choc billes - billes et billes- parois à l'intérieur des jarres.

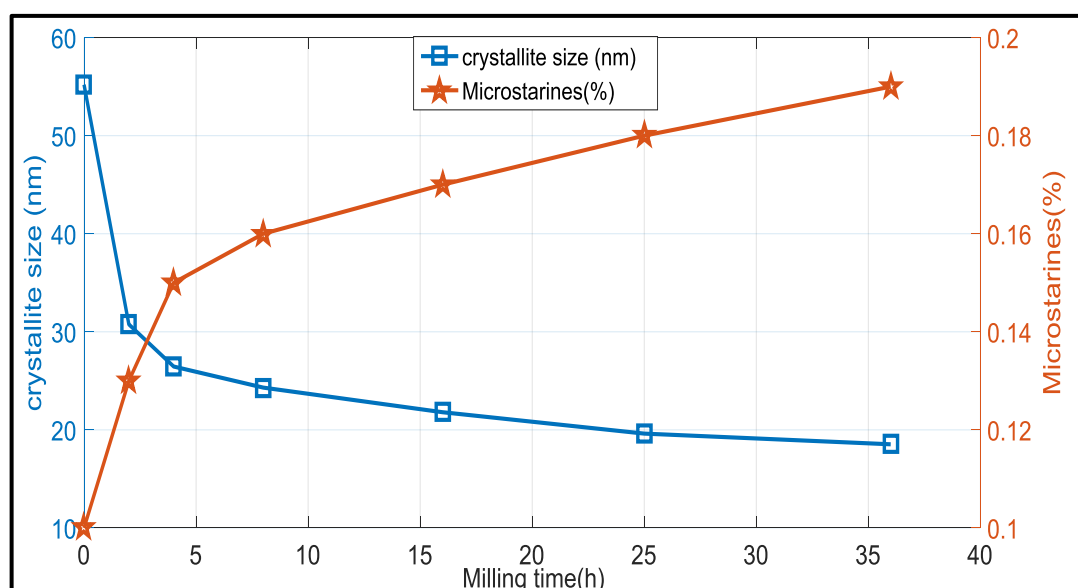


Figure III. 9 : Evolution de la taille moyenne des grains ,  $\langle D \rangle$  (nm), et le taux moyen de microdistorsions,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  (%), fonction du temps de broyage

Concernant, le taux moyen de microdistorsions,  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  (%), les résultats montrent que sa valeur augmentede 0,13% pour la poudre non broyée jusqu'à 0,19% pour un temps de broyage de 36h. L'augmentation des microdéformations, peut être due à l'augmentation de la densité des dislocations induite par de sévères déformations plastiques [4-7].

## III.2. Morphologie et cartographie par EDX des poudres Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub>

### III.2. 1. Morphologie des poudres

La figure III.10 montre l'image MEB de la poudre de Fe primaire et de la poudre de Pb de l'alliage Fe-10Pb (wt%) avant broyage. On voit que les particules de Fe ont une forme plus ou moins sphérique, ou arrondie avec des tailles fines de l'ordre moyenne d'environ 6 µm. Les particules formant la poudre de plomb ont irrégulièrement, en forme de faciès et sont de taille moyenne de 15 à 20 µm [8-11].

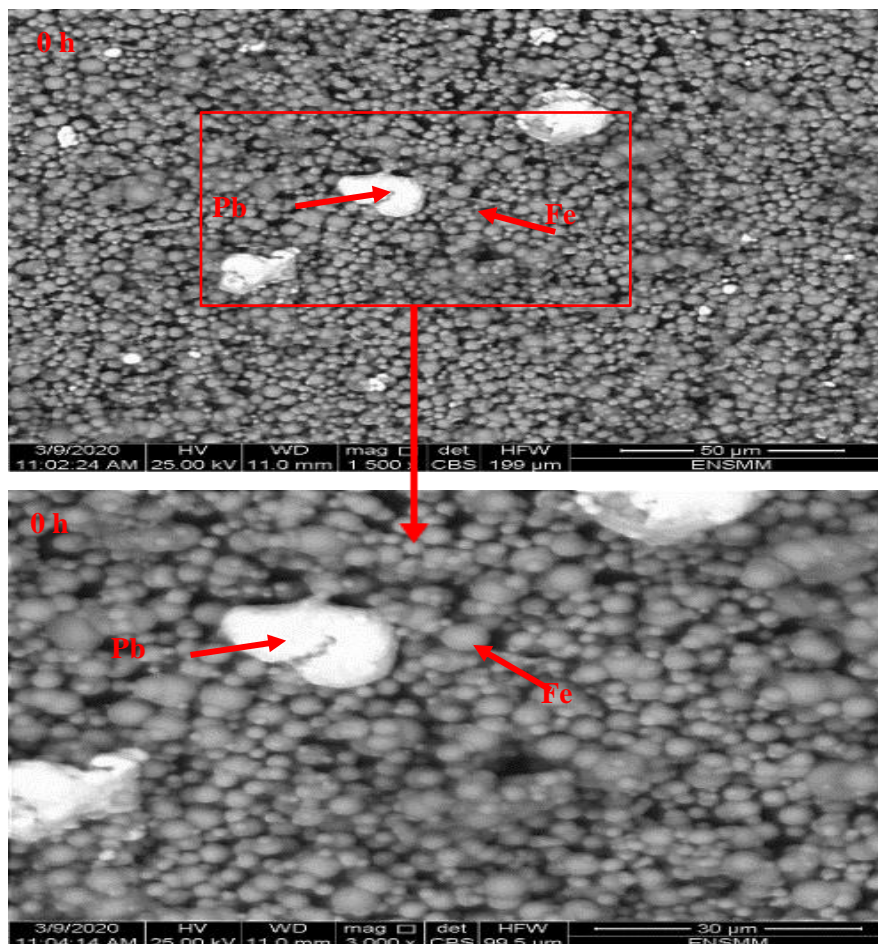
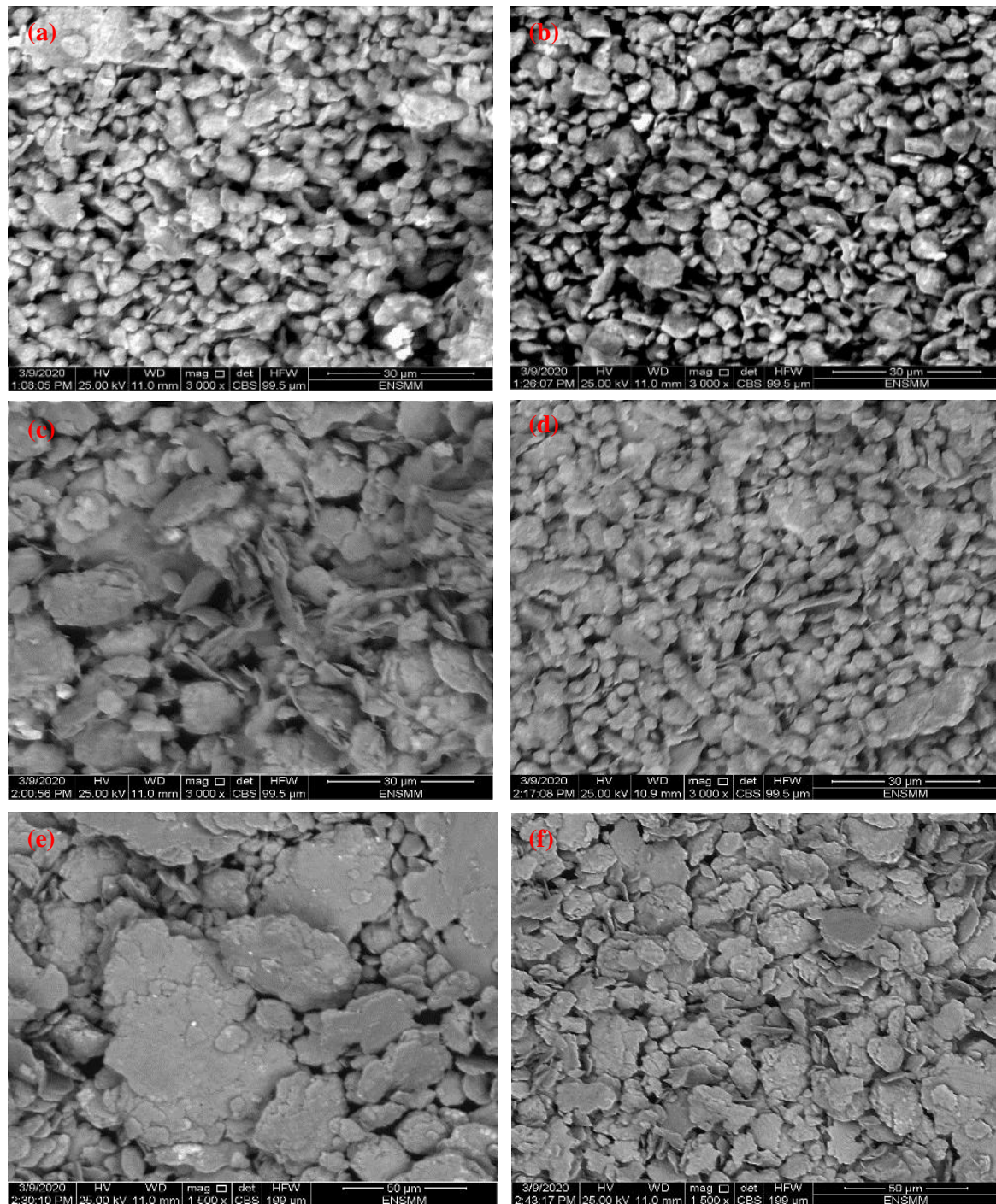


Figure III.10 : Image MEB montrant la morphologie de l'alliage Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> avant broyage

L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange de  $Fe_{90}Pb_{10}$  en fonction du temps de broyage, est montrée sur la figure III.11.



**Figure III.11:** Evolution morphologique des particules de poudres du mélange  $Fe_{90}Pb_{10}$  broyé pendant (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 16 h, (e) 25 h et (f) 36 h, respectivement.

Dès les premières heures du broyage, voir figure III.11 (a) et (b), on remarque que le phénomène d'agglomération de petites particules aplaties commencé, composé de particules de fer et de plomb avec changement sur morphologie, généralement sur la taille et la forme. Ce type de comportement est en bon accord avec certaines références précédentes, qui ont montré cela dans les premiers stades de la mécano-synthèse ; les particules sont aplaties en raison du grand nombre de chocs de billes-particules-billes, ou billes-particules-parois du jar, qui se produisent pendant le processus de broyage [12,13]. La figure III.11 (c) montre comment les petites particules sont soudées à la surface des plus grands lors du broyage ultérieur jusqu'à la formation d'un agrégat, le volume de ce mélange augmente de plus en plus, le plus gros volume de cet agrégat est obtenu sous forme de bloc, après 8h de broyage [37]. Après 16h de broyage la forme des particules est devenue plus régulière et presque sphérique, et on observe un changement considérable de la taille des particules (figure III.11 (d)) [37]. Sur la figure III.11 (e), on observe une structure multicouche, constituée de couches alternées de fer et de plomb, cette structure typique des matériaux produit par mécanosynthèse d'un alliage formé par ductile ou éléments fragiles. La structure stratifiée est le résultat d'une déformation plastique à haute énergie, causée par l'impact intensif et répétitif des billes sur les poudres. Le mécanisme de formation de ce type de structure lamellaire (multicouche de forme allongée) est l'entraîner une condensation répétitive des poudres par soudage à froid puis fracture, comme le montre la figure III.11 (d), ce mécanisme de formation se poursuit, jusqu'à ce que cette structure soit affinée au maximum. De plus, comme le temps de broyage augmente, le raffinement des particules se poursuit et la forme des particules devient lamellaire, et se compose de fines couches soudées (Fig III.11 (f)) [14].

### III.2. 2. Analyse de la composition des poudres

Les images MEB et les analyses par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été faites sur tous les échantillons, sont présentés dans la figure III.12 et les valeurs de composition chimique des mélanges, de poudres  $Fe_{90}Pb_{10}$  obtenus à partir de les EDX sont données dans le tableau III.2.

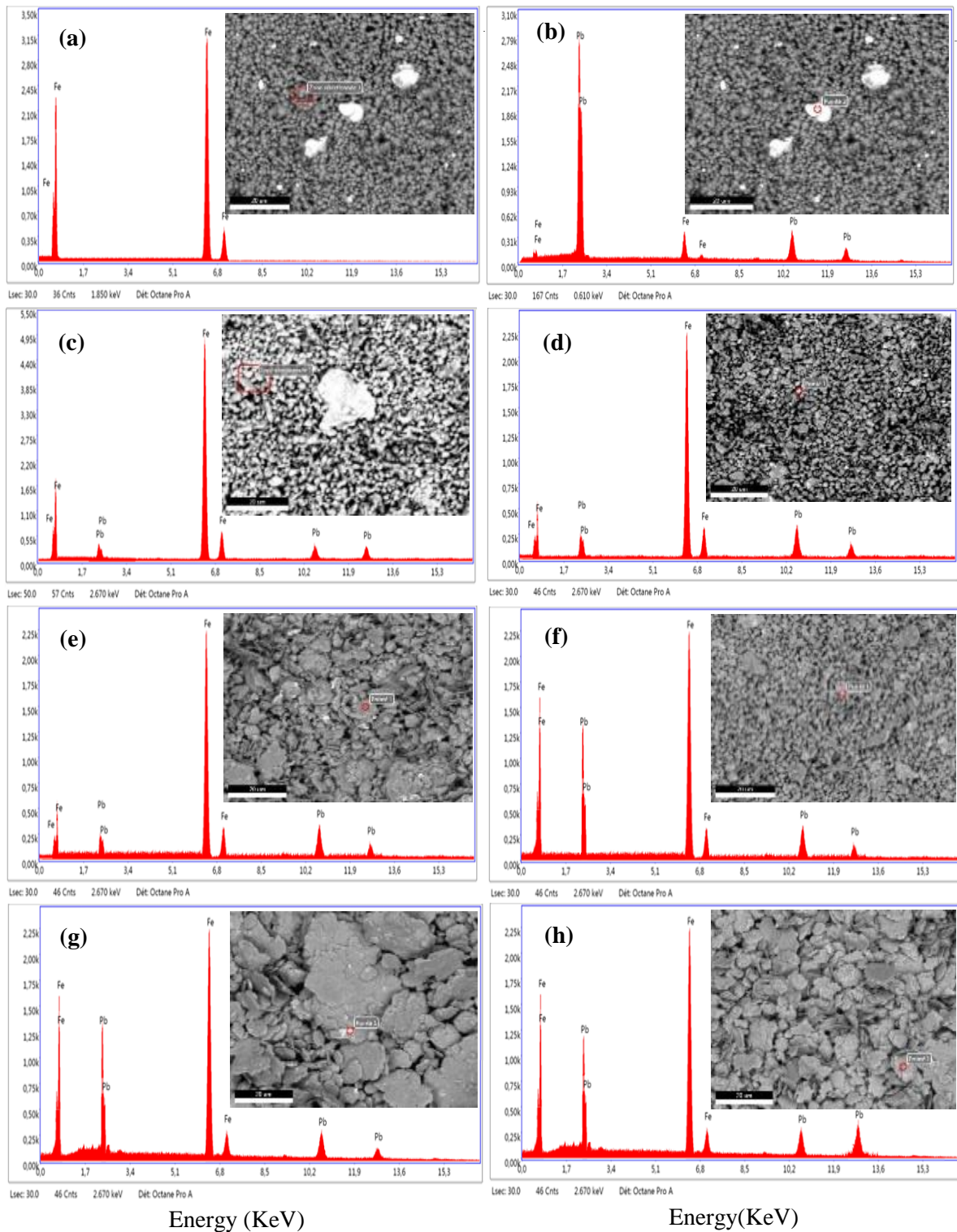
**Tableau III. 2** : Évolution de la composition chimique des poudres Fe-Pb broyées à des différentes durées

Temps de Broyage (h)	Éléments	Théorique [wt%]	Expérimental analyses [wt%]	Erreur [%]
2	Fe	90	91,53	2,54
	Pb	10	8,48	3,17
4	Fe	90	90,56	2,76
	Pb	10	9,34	3,46
8	Fe	90	90,58	3,63
	Pb	10	9,41	3,44
16	Fe	90	89,63	2,37
	Pb	10	10,36	3,36
25	Fe	90	89,80	2,54
	Pb	10	10,19	2,56
36	Fe	90	88,91	2,97
	Pb	10	11,08	2,70

Analyse MEB et EDX du mélange avant broyage (Figure III.12 (a) et (b)) montre clairement et confirme la présence d'éléments Fe et Pb, ayant des luminosités et des morphologies. La zone sélectionnée 1 (Figure III.12 (a)) correspondant à Fe montre un pourcentage massique de fer très élevé (100%). En revanche, la zone sélectionnée 2 (Figure III.12 (b)) correspondant à Pb montre un très fort pourcentage massique de plomb (97,04%). Ceci confirme le résultat de la DRX concernant la présence d'éléments Fe et Pb avant le processus de broyage.

Avec l'augmentation du temps de broyage, la composition chimique varie légèrement, elle est proche de la composition nominale  $Fe_{90}Pb_{10}$ , comme indiqué sur la figure III.12 (c)–(h).

Cela indique qu'une solution solide (Fe,Pb) s'est formée après 2 h de broyage, et qu'une augmentation du broyage entraîne des raffinements de composition chimique et de taille de particules plus homogènes, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X [14]. Il est très important de noter qu'aucun pic supplémentaire n'a été observé dans tous les spectres EDX, ceci indique l'absence d'impuretés et exclut toute contamination par  $O_2$ , dans les conditions expérimentales de broyage [15].



**Figure III.12:**Micrographies SEM et tracés EDX des mélanges de poudres  $Fe_{90}Pb_{10}$  pour différents temps de broyage (a) et (b) 0 h (non broyé), (c) broyé pendant 2 h, (d) broyé pendant 4 h, (e) broyé pendant 8h, (f) broyé pendant 16 h, (g) broyé pendant 25 h et (h) broyé pendant 36 h.

### III.3. Propriétés magnétiques

#### III.3.1 Cycles d'hystérésis

En l'absence de champs, les moments magnétiques associés aux domaines ferromagnétiques du matériau, sont orientés au hasard et leur somme vectorielle est nulle, macroscopiquement le matériau ne présente aucune aimantation magnétique ( $H=0$ ). Lorsque la valeur de champs magnétique  $H$  commence à croître, les domaines ferromagnétiques se réorientent progressivement et il y a apparition d'une aimantation  $M$  dans le matériau. Quand le champ  $H$  augmente, cette aimantation atteint une valeur maximale.

Quand les domaines ferromagnétiques sont tous orientés dans la direction du champ magnétique exciteur, cette valeur maximale  $M_s$  est appelée aimantation de saturation. Toute augmentation ultérieure de la valeur de  $H$  n'entraîne aucune modification de l'état de l'aimantation maximale, la courbe ainsi obtenue est appelée courbe première aimantation. Quand le champ exciteur  $H$  décroît et atteint une valeur nulle, la réorganisation des domaines ferromagnétiques n'est pas instantanée. Pour une valeur ( $H=0$ ), le matériau possède une aimantation  $M_r$  non nulle appelée aimantation rémanente, lorsque le sens du champs  $H$  est inversé et que sa valeur absolue augmente, il faut atteindre une valeur critique ( $H=-H_C$ ) pour que macroscopiquement le matériau ne présente aucune aimantation, cette valeur  $H_C$  est appelée le champ coercitif.

Lorsque la valeur de  $H$  continue à croître ou atteindre de nouveau l'aimantation de saturation du matériau au cours de la demi alternance suivante du champ magnétique exciteur, les mêmes étapes se produisent pour l'état instantané de l'aimantation du matériau, on décrit ainsi une boucle complète fermée sur elle-même est appelée boucle d'hystérésis. Remarquons que la surface de cette boucle représente physiquement l'énergie dépensée, pour déplacer les parois des domaines ferromagnétiques, et réorienter les moments magnétiques du matériau au cours d'un cycle complet du champ exciteur.

La connaissance d'un tel cycle est important, puisqu'il indique les caractéristiques essentielles d'un matériau ferromagnétique :

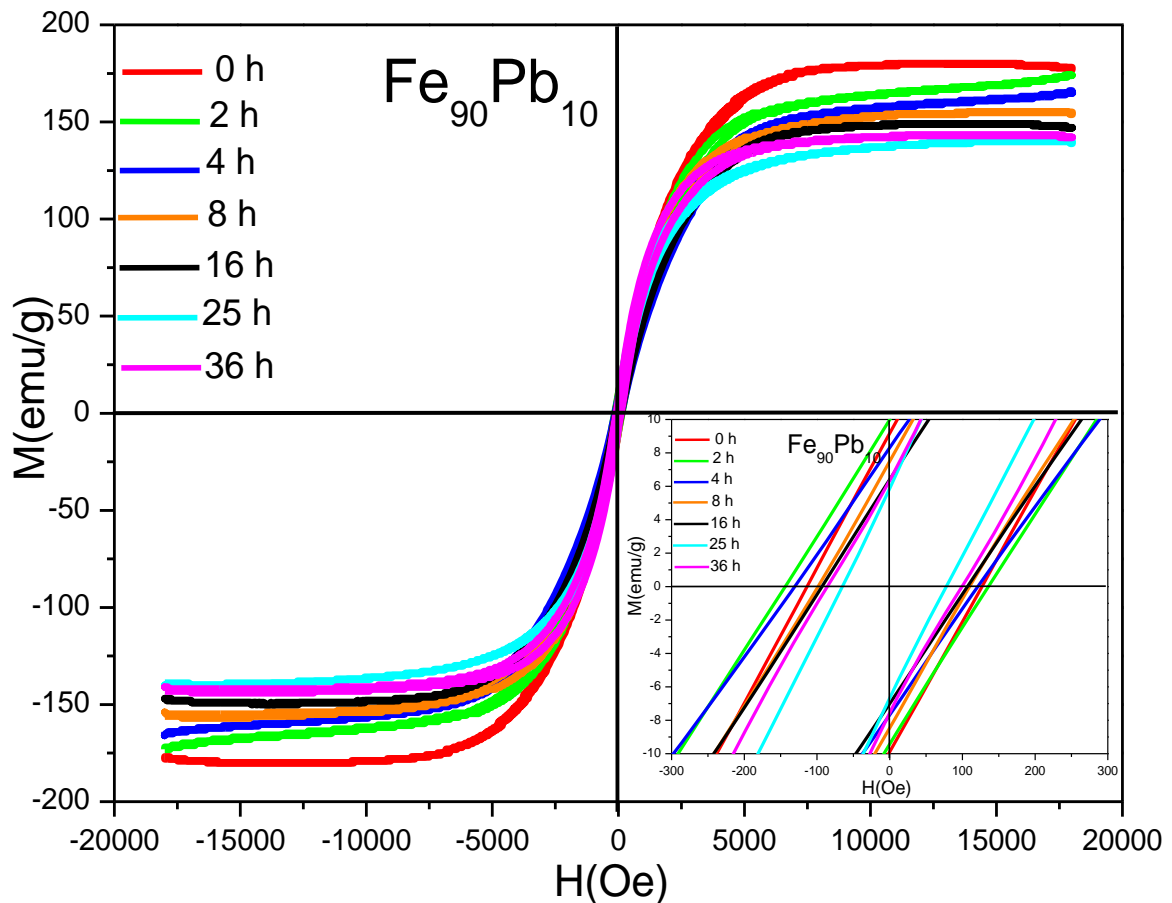
-L'aimantation de saturation  $M_s$ .

-L'aimantation rémanente  $M_r$ .

- Le champ coercitif  $H_c$  (c'est la valeur du champ nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente).

Les changements des propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins, proviennent souvent de la microstructure et sont attribués à la fraction importante des atomes, situés dans les grains et les joints de grains.

L'évolution de l'aimantation des échantillons en fonction du champ magnétique appliqué ( $H$ ), prises à 300 K, des poudres après différents temps de broyage sont montrées sur la **figure III.13**.



**Figure III. 13 :** Courbes d'aimantation en champ parallèle ( $H$ ) mesurée au VSM (Cycles d'hystérésis) des poudres Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> à différents temps de broyage (0, 2, 4, 8, 16, 25 et 36 heures).

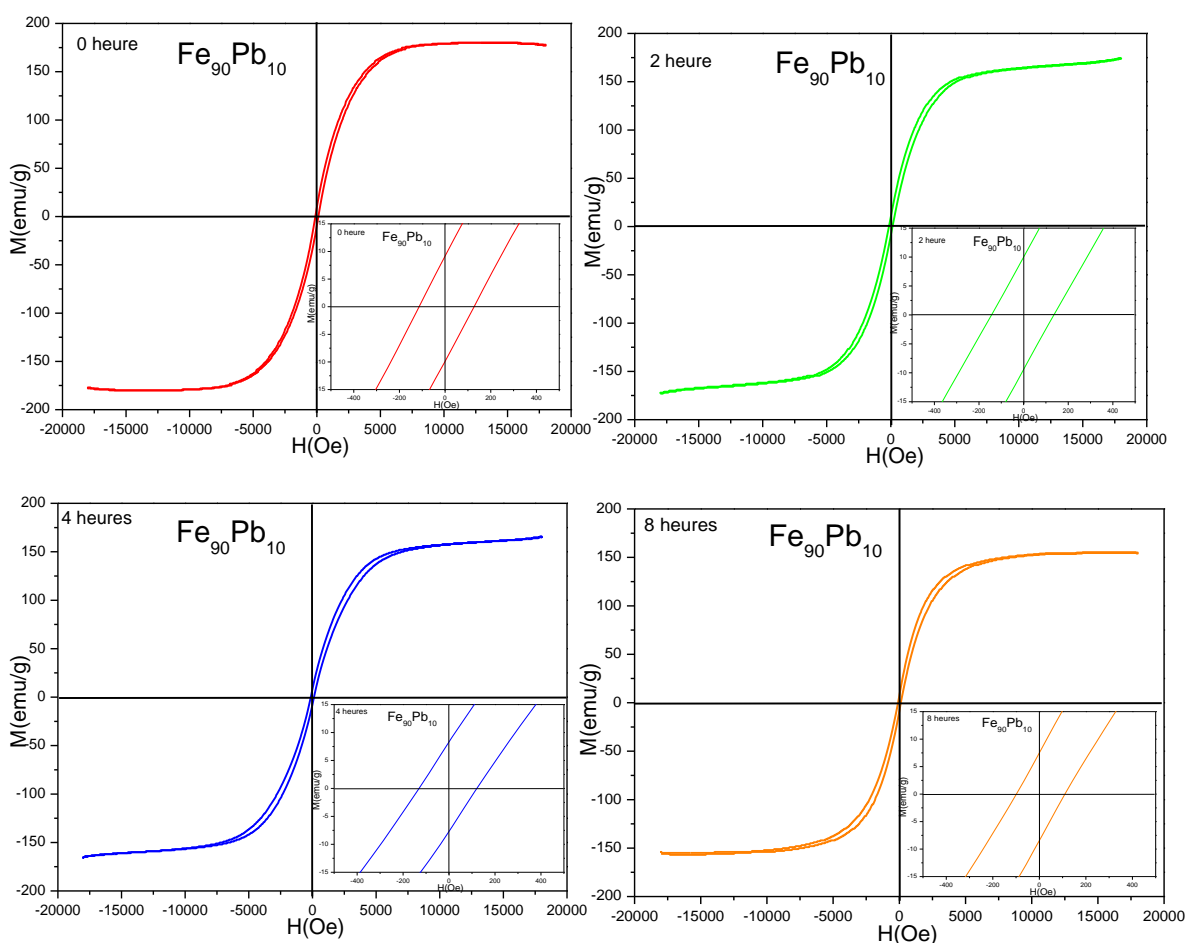
Les valeurs des aimantations de rémanence  $M_r$ , des champs coercitifs  $H_C$ , et des aimantations de saturation  $M_s$  déduites à partir des cycles d'hystérésis tracés au VSM sont présentées dans le tableau III.3.

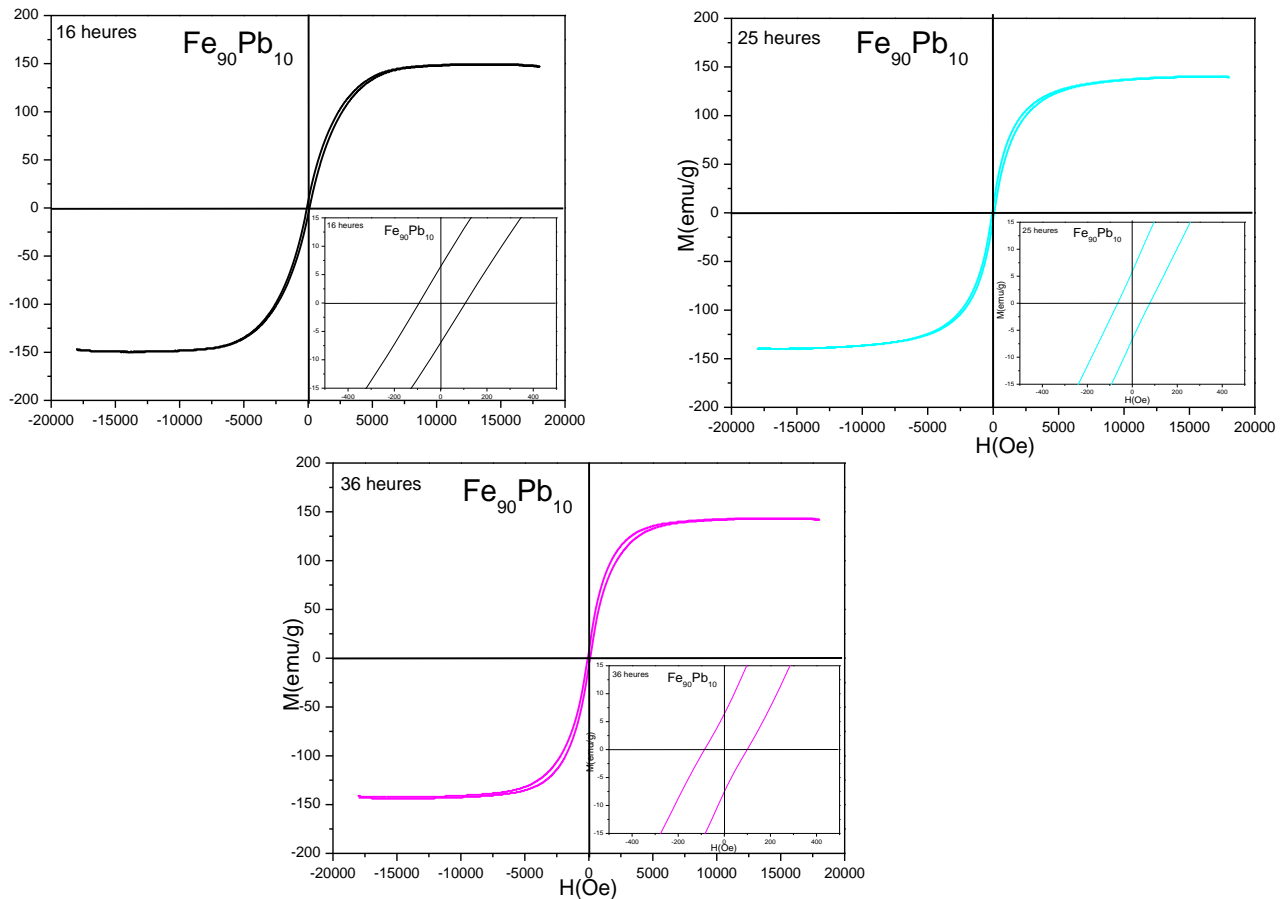
Tableau III. 3 : Propriétés magnétiques pour Fe<sub>90</sub>Pb<sub>10</sub> broyés à des différentes durées

Temps de Broyage (h)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	Mr/Ms	K (erg/cm <sup>3</sup> )
0	126,7	9,15	179,79	0,05	23728,53
2	132,72	9,96	173,71	0,057	24015,4
4	121,44	8,25	164,72	0,05	20837,08
8	110,03	7,52	155,63	0,048	17837,46
16	107,64	6,4	149	0,042	16706,62
25	77,42	5,75	139,67	0,041	11263,8
36	98,74	6,3	143,16	0,044	14724,6

### III.3.2 Champ coercitif

Pour être un bon matériau magnétique doux un alliage doit avoir un champ coercitif aussi petit que possible. Pour obtenir les valeurs du champ coercitif, les cycles d'hystérésis, montrés dans la **figure III.14** ont été enregistrés pour les échantillons sélectionnés.





**Figure III. 14 :** Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés 0 ,2 ,4,8,16,25 et 36 heures, respectivement.

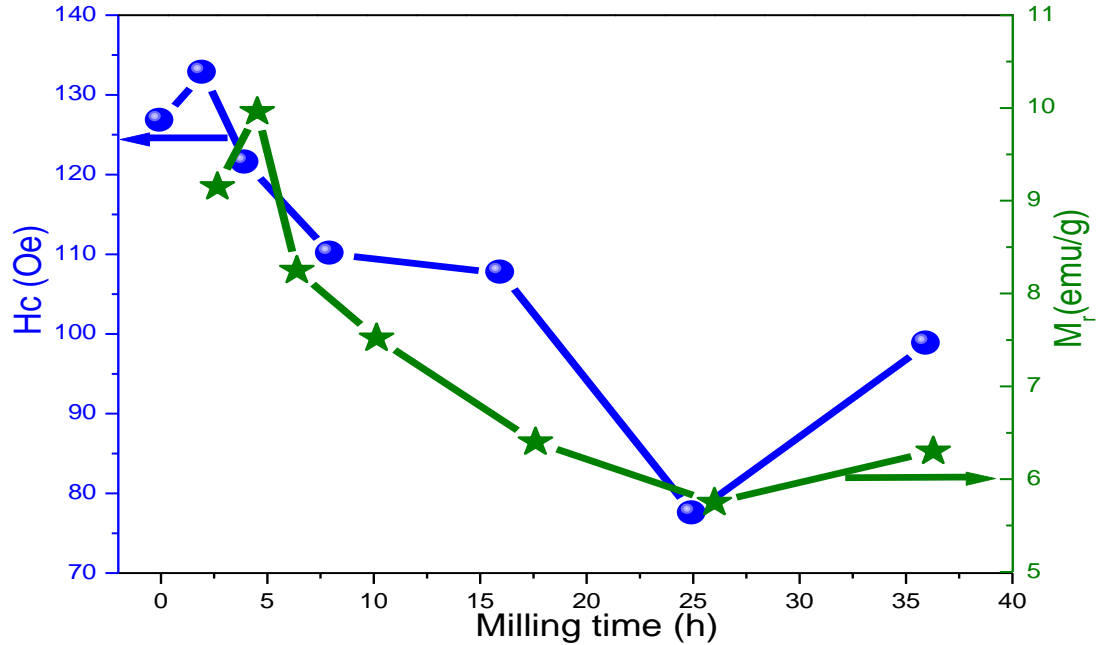
Dans le détail est montrée la zone à bas champ, utilisé pour la détermination du champ coercitif. Une étude sur chaque courbe indique que tous les échantillons sont ferromagnétiques, et possèdent de très faibles champs coercitifs. Par conséquent, ces alliages sont des matériaux magnétiques doux, comme il est montré dans la **figure III.14**.

### III.3.3 Evolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage.

La variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage est représentée sur la figure III.05. On observe une augmentation jusqu'à 2 heures de broyage, suivie d'une diminution avec 25 heures de broyage, et enfin une augmentation jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 98,74 emu/g après 36 heures de broyage.

La diminution, peut-être une conséquence de raffinement de la taille des grains qui réduit l'anisotropie magnétocristalline [16]. En effet, pour les matériaux magnétiques nanocristallins doux, il a été constaté que quand la taille des grains est réduite, l'anisotropie magnétique effective est moyennée au niveau des amas, des grains et le champ coercitif  $H_c$  diminue avec la puissance six de la taille des grains ( $H_c \propto D^6$ ) [34].

Par ailleurs, l'augmentation de  $H_c$  peut être liée à l'effet de la déformation plastique, et par conséquent, à l'introduction de contraintes internes dues aux différents types de défauts cristallins (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.) qui altèrent le mouvement des parois des domaines magnétiques.



**Figure III. 15 :** champ coercitif aimantation rémanente en fonction du temps de broyage

### III.3.4. Evolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage

Le matériau ferromagnétique lorsqu'il est magnétisé dans un sens, il garde cette aimantation quand le champ magnétique est nul ( $H=0$ ). Quand le champ excitateur  $H$  appliqué sur le matériau décroît est atteinte une valeur nulle, la réorganisation des domaines ferromagnétiques n'est pas instantanée et pour la valeur de  $H=0$ , le matériau possède une aimantation appelée rémanente, c'est-à-dire une aimantation rémanente, qui représente la résistance du matériau à la désaimantation. La variation de  $M_r$  en fonction du temps de broyage de notre matériau est présentée sur la figure III.15.

On constate que l'aimantation rémanente a le même comportement que la coercitive. trois stades sont observés : une augmentation pendant les 02 premières heures de broyage (stade i), suivie d'une diminution pour des temps plus longs (stade ii) et une augmentation pour 36 heures, de broyage (stade iii). L'augmentation de  $M_r$  est liée au déplacement irréversible des parois, de domaines magnétiques suite à l'introduction de différents types de défauts, (dislocations, joints de grains et précipités) et la formation des borures. Aussi, l'augmentation de  $M_r$  reflète la valeur élevée de l'anisotropie magnétique, au début de broyage (magnéto cristalline, de forme et magnéto élastique). La diminution de  $M_r$

durant le second stade est tributaire de l'affinement de la taille des grains. Une dépendance similaire a été observée pour le fer pur et le  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  obtenus par broyage mécanique [17]. Cette diminution peut être aussi corrélée à l'évolution de la fraction amorphe d'où l'absence de direction privilégiée pour l'aimantation.

### III.3.5 Evolution de l'aimantation de saturation en fonction du temps de broyage

Dans un matériau ferromagnétique, l'orientation des moments magnétiques atomiques peut se produire spontanément, même en l'absence d'un champ magnétique extérieur, à condition que la température du matériau, soit inférieure à la température critique appelée température ferromagnétique de Curie, la région du matériau où les moments magnétiques ont la même orientation, est appelée domaines magnétiques ou domaines de Weiss, lorsque on passe du domaine magnétique au domaine voisin, les moments magnétiques changent progressivement d'orientation sur une courte distance, cette interface où se produit cette transition est appelée une paroi de Bloch.

Dans un matériau qui n'est soumis à aucun champ magnétique exciteur, la somme vectorielle des moments magnétiques associés aux domaines de Weiss est nulle, c'est-à-dire que le matériau ne manifeste macroscopiquement aucune aimantation.

Si le matériau est soumis à un champ magnétique exciteur  $H$ , les domaines dont l'orientation magnétique est voisine de celle du champ exciteur  $H$ , s'agrandissent au détriment des domaines moins bien orientés, qui disparaissent progressivement quand l'intensité du champ exciteur augmente.

Il existe une valeur supérieure du champ exciteur appelée champ de saturation pour laquelle le monocristal ou le grain sera alors constitué d'un seul domaine de Weiss, dont l'aimantation  $M$  aura la même orientation que celle du champ exciteur  $H$ , l'aimantation correspondante est l'aimantation de saturation  $M_s$ .

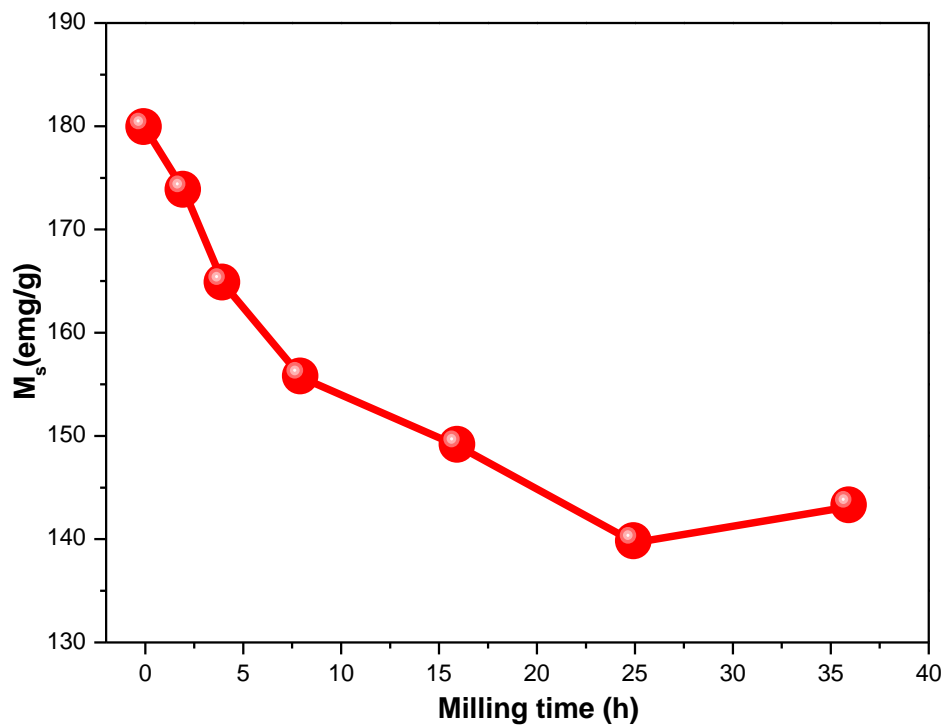
L'évolution de l'aimantation de saturation au cours du broyage est représentée sur la Figure III.16. Nous pouvons voir qu'il y a une diminution globale de  $M_s$  de 179,79 à 139,16 emu / g, quand le temps de broyage augmente de 0 à 25 h.

Cette diminution qui peut être due à l'augmentation de la densité des joints de grains, à la dissolution importante du Pb dans le réseau cristallin du Fe.

Aussi, la diminution de l'aimantation de saturation peut être due à l'inhomogénéité. Il a été rapporté que le broyage de certains matériaux, peut introduire des déformations plastiques et des densités de dislocations élevées [18,19].

De plus, lorsque le Pb est broyé avec le Fe, la variation de la configuration atomique des plus proches voisins mène à la réduction du moment magnétique par atome et donc, à la réduction de l'aimantation de saturation. L'affinement microstructural entraîne une diminution de l'anisotropie magnéto cristalline, ce qui favorise une rotation facile du vecteur magnétique.

Par ailleurs, le fait que  $M_s$  augmente entre 25 et 36 heures de broyage pourrait être lié à une accumulation de défauts et à une contamination.



**Figure III. 16 :** Variations de l'aimantation de saturation,  $M_s$ , pour  $Fe_{90}Pb_{10}$  en fonction de la durée du broyage.

### III.4. Conclusion du chapitre

L'élaboration des poudres nanostructures  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  a été réalisée avec succès, à l'aide du vario-broyeur planétaire P4, pour différents temps de broyage allant de 2 à h jusqu'à 36 heures. Les poudres obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

L'étude des propriétés structurales a été effectuée en utilisant la diffraction des rayons X(DRX). A partir des spectres DRX, nous avons suivi la formation de l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$ , l'évolution de la taille des grains (diminue et atteint une valeur minimale de 18,53 nm), et du paramètre de cristallin (augmentation jusqu'à une valeur de 0, 2879 nm après 4 h de broyage) en fonction de la durée de broyage.

La caractérisation par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) a été utilisée pour étudier les propriétés magnétiques, de ces poudres ou il a été montré des cycles d'hystérésis, obtenus à température ambiante pour différents temps de broyage (2h, 4h, 8h, 16h, 25h, 36h), ainsi il a été montré que l'introduction des atomes de Plomb dans la matrice de Fer en fonction du temps de broyage, ont un effet significatif sur les propriétés magnétiques (champ coercitif  $H_c$ , aimantation rémanente  $M_r$  et l'aimantation de saturation  $M_s$ ).

**Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] E. Nunes, E.C. Passamani, C. Larica, J.C.C. Freitas, A.Y. Takeuchi, E. BaggioSaitovitch, A.C. Doriguetto, A.A.R. Fernandes, Extended solubility in non-equilibrium Pb/Fe system, *Mater. Sci. Eng. A* (2005), <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.032>
- [2] G.A. Dorofeev, E.P. Elsukov, Mechanical alloying of the Fe–Pb system immiscible in the equilibrium state, *Phys. Met. Metallogr.* (2007), <https://doi.org/10.1134/S0031918x07060087>
- [3] L. Lutterotti, Introduction to Diffraction and the Rietveld Method. Laboratorio Scienza e Tecnologia dei Materiali, Università di Torino, Corso, 2000.
- [4] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* (1969), <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- [5] P. Scherrer, Bestimmung der Grosse und der inneren struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, *nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen, Math. Phys. Kl.* (1918).
- [6] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson, The diffraction of x-rays by distorted crystal aggregates. I, *Proc. Phys. Soc. Lond.* (1944).
- [7] M. Mhadhbi, M. Khitouni, L. Escoda, J.J. Sunol, M. Dammak, Characterization of mechanically alloyed nanocrystalline Fe(Al): crystallite size and dislocation density, *J. Nanomater.* (2010), <https://doi.org/10.1155/2010/712407>
- [8] B. Avar, M. Gogebakan, S. Ozcan, S. Kerli, Structural, mechanical and magnetic properties of Fe – 40-at% Al powders during mechanical alloying, *J. Korean Phys. Soc.* (2014), <https://doi.org/10.3938/jkps.65.664>
- [9] M. Kezrane, A. Guittoum, N. Boukherroub, S. Lamrani, S.T. Sahraoui, Mössbauer and X-ray diffraction studies of nanostructured Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> powders elaborated by mechanical alloying, *J. Alloy. Compd.* (2012), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.043>
- [10] J.S. Benjamin, T.E. Volin, The mechanism of mechanical alloying, *Metall. Mater. Trans.* (1974), <https://doi.org/10.1007/BF02644161>
- [11] J.S. Benjamin, T.E. Volin, The mechanism of mechanical alloying, *Metall. Mater. Trans.* (1974), <https://doi.org/10.1007/BF02644161>
- [12] L. Takacs, Self-sustaining reaction induced by ball milling, *Prog. Mater. Sci.* (2002), [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0)
- [13] T.D. Shen, R.B. Schwarz, J.D. Thompson, Soft magnetism in mechanically alloyed

- nanocrystalline materials, *Phys. Rev.* (2005), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014431>
- [14] D.M. Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, Nanostructured Fe obtained by high-energy ball milling, *J. Magn. Mater.* (2006), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.115>
- [15] H. Shokrollahi, The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying, *Mater. Des.* (2009), <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.03.035>
- [16] T. Sourmail, Near FeCo equiatomic alloys: constitution, mechanical and magnetic properties, *Prog. Mater. Sci.* (2005), <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2005.04.001>
- [17] Avar, B.S. Ozcan, Characterization and amorphous phase formation of mechanically alloyed  $\text{Co}_{60}\text{Fe}_5\text{Ni}_5\text{Ti}_{25}\text{B}_5$  powders, *J. Alloy. Compd.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.268>
- [18] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Philos. Trans. R. Soc. A* (1948), <https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>
- [19] S.N. Piramanayagam, T.C. Chong, Developments in data storage: materials perspective, *Platin. Met. Rev.* (2012), <https://doi.org/10.1595/147106712x654916>

## Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude structurale, microstructurale et magnétique de nanomatériaux magnétiques à base de Fer plus particulièrement l'alliage Fe-Pb. En effet, nous avons élaboré l'alliage Fe-10Pb (wt%), sous forme de poudres nanostructurées à l'aide du broyeur planétaire « Pulverisette 7 » de marque Retsch PM 400 existant au Laboratoire de Physico chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Chadli Bendjedid – El Tarf. Les différentes propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des poudres élaborées ont été étudiées en fonction du temps de broyage en utilisant différentes techniques expérimentales de caractérisation, tel que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX et magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

A partir des spectres DRX, nous avons montré que la solution solide désordonnée de (bcc)  $\alpha$ -Fe(Pb) est obtenu à partir de 16 h de broyage. Selon l'augmentation du temps de broyage, il a été estimé une augmentation du paramètre cristallin,  $a$  (nm) pour atteindre la valeur de 0,2879 nm pour 36 h de broyage alors que la taille des grains diminue jusqu'à 18,53 nm, et le taux de microdéformation augmente jusqu'à 0,19 %.

L'étude microstructurale de nos échantillons a été faite à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Elle nous a permis de bien distinguer les processus propres à la mécan-synthèse à savoir, l'opération de fracture-soudure, la forme aplatie propre aux matériaux durs, la structure lamellaire et la diminution de la taille des particules. Une analyse par EDX nous a permis de vérifier la non contamination de nos poudres, provenant des outils de broyage et aussi de vérifier la stoechiométrie de notre composé à chaque stade de broyage. Les résultats trouvés à partir des expériences, de MEB et EDX confirment ceux de la DRX.

L'étude des propriétés magnétiques (déduites à partir des cycles d'hystérésis obtenus à température ambiante pour différents temps de broyage) fait apparaître que le champ coercitif  $H_c$  augmente de 132,72 emu/g après 2 h de broyage, suivie d'une diminution de 77,42 emu/g après 25 h de broyage, et enfin une augmentation jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 98,74 emu/g après 36 heures de broyage.

De plus, l'aimantation rémanente et l'évolution de la coercivité présentent le même comportement en fonction du temps de broyage des poudres.

Autre constatation, c'est l'évolution de l'aimantation saturation, cette aimantation de saturation ( $M_s$ ) se diminue avec l'augmentation du temps de broyage, Ce comportement peut être liée à la diminution de l'anisotropie de forme, à cause de la diminution de la distribution de forme des particules au cours de broyage. Toutefois, il est présumé que la diminution de l'anisotropie apparente suite à l'affinement de la taille des grains ne peut se produire effectivement avec l'existence de phases non magnétiques, le long des joints de grains (l'augmentation du nombre d'atomes de Pb non magnétique dans le réseau bcc Fe(Pb)). Cet affinement empêche le couplage d'échange entre les grains.

Dans la perspective de d'améliorer ce travail, il souhaitable de faire de cycles d'hystérésis à haute et à basse température, et aussi l'étude des propriétés hyperfine à l'aide de la spectroscopie Mössbauer.