



Année 2011

Faculté des Sciences

Département de physique

THÈSE

présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Élaboration et études structurales et microstructurales
des poudres nanostructurées à base de fer

Option
Physique des Matériaux

Par

Naouam BOUDINAR

Directeur de thèse

Abdelmalik DJEKOUN

Professeur

Université d'Annaba

Devant le jury

Président

Examineurs

Bouguerra BOUZABATA

Bouzid BOUDJEMAA

M^{ed} Salah MEDJREM

Abdelaziz BOUASLA

Professeur

Professeur

Professeur

Maitre de Conférences

Université d'Annaba

Université de Skikda

Université de Skikda

Université d'Annaba

Remerciements

L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureuse d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à ma thèse. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Mon introduction dans le monde de la recherche a été marquée par la rencontre de Monsieur **Abdelmalik DJEKOUN** qui m'a dirigé pendant les cinq années que j'ai passées au laboratoire. Si je devais énumérer toutes les raisons pour lesquelles je tiens à le remercier, ma thèse doublerait de volume. Je vais donc me contenter de dire que son intuition scientifique, ses compétences et sa gentillesse rassurante et ses conseils exprimés en toute simplicité et générosité m'auront été très précieux. Qu'il trouve, au delà de ces quelques mots, le témoignage de ma sincère reconnaissance et admiration.

Pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de magnétisme et de spectroscopie de solide et avoir accepté de présider le jury de ma thèse, j'adresse mes remerciements à Monsieur **Bouguera BOUZABATA** directeur du LMS.

Pour l'honneur qu'on m'a fait en participant à ce jury de thèse au point d'en être les rapporteurs, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Bouzid BOUDJEMAA**, Professeur à l'Université de Skikda, ainsi que ma gratitude à Monsieur **Mohamed Salah MEDJREM**, Professeur à l'Université de Skikda.

Pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté de le juger, je remercie vivement Monsieur **Abdelaziz BOUASLA**, Maître de conférences à l'Université d'Annaba.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont collaborés à la réalisation de ce travail: le professeur J. M. Greneche, le professeur A. Otmani, Docteur M. Benabdeslem, Docteur A. Bouasla, Docteur K. Taïbi, Docteur A. Benaldjia, Docteur M. Daoudi, Docteur A. Kihel.

J'adresse toute ma sympathie à l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé au laboratoire durant mes années de thèse. Je tiens à remercier tout particulièrement Abelhak, M^{em} Kihal, Zahra, Mebarka et à tous les nouveaux thésards du labo.

Je suis également reconnaissante à mes nombreux amis (es). Je ne saurais les citer tous, non qu'ils ne soient pas présents individuellement à mon esprit, mais l'accumulation de noms rend impersonnel le remerciement. Je sais, de toute façon, qu'ils se reconnaîtront.

Parfois l'abondance de mots affaiblit le sens de ce qu'on cherche à exprimer. Pour cette raison, je conclurai juste:

Parents, Frères et Sœurs, Grande Famille, je vous dois tout, Merci.

Enfin, merci à tous ceux dont il m'a été offert de croiser la route et à tous ceux qui ont aidé à la contribution de ce travail et que j'ai malencontreusement oubliés ici.

ملخص

ذات البنية النانومترية $Fe_{64}Ni_{36}$ و السبائك Fe ينص هذا العمل على إنتاج مساحيق معدنية من الحديد وتشخيصها المتحصل عليها عن طريق التبخر-التكثيف و السحق ذو الطاقة العليا. الهدف من هذه الدراسة هو فهم تأثير أسلوب الإنتاج, نوع المطحنة, زمن السحق على الخصائص التركيبية, المجهرية و المغناطيسية.

(تدل MET في ما يخص الجزيئات النانومترية المنتجة بطريقة التبخر- التكثيف, فالملاحظة عن طريق) على أن الجزيئات ذات شكل كروي عموما و موضوعة على شكل سلاسل أو على شكل مجاميع. الجزيئات "core-shell" تظهر بنية من نوع "

, أظهرت نوعية Rietveld تحليل المجهرية, التي تمت عن طريق حيود الأشعة السينية بواسطة أسلوب المساحيق النانومترية المتحصل عليها. تطور توزيع الحقول فائقة الدقة, المستنتجة من تعديل أطيف موسبور, تظهر تشكيل على المستوى و حركية تشكيل السبائك يعتمد على نوع المطحنة المستعملة و على مدى $Fe_{64}Ni_{36}$ الذري, تشكيل سبائك ثنائية (Spex) أسرع من Planétaire طاقتها)

, السبائك الميكانيكية, التبخر-التكثيف, الأشعة Fe, FeNi, الكلمات المفتاحية: مساحيق ذات البنية النانومترية من الحديد, السينية, مطيافية موسبور, المجهر الالكتروني للمسح.

Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration puis à la caractérisation des matériaux métalliques nanostructurés (nanoparticules de Fe et de $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$) obtenus par évaporation-condensation et par broyage haute-énergie. L'objectif est de comprendre l'influence du mode d'élaboration, le type de broyeur et le temps de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques.

Concernant les nanoparticules élaborées par évaporation-condensation, l'observation au (MET) montre que les particules sont généralement sphériques et disposées en chaînes ou sous forme d'agrégats. Les particules présentent une structure de type core-shell.

L'analyse microstructurale, réalisée par l'affinement des profils de raies de diffraction par la méthode Rietveld, montre le caractère nanocristallin des poudres obtenues.

L'évolution des distributions de champs hyperfins, déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer, montre la formation, à l'échelle atomique, de l'alliage binaire $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$. La cinétique de formation de l'alliage dépend du type de broyeur. Elle est plus rapide dans le planétaire que dans le Spex.

Mots clés : Poudre nanostructurées de fer, Fe-Ni, mécanosynthèse, évaporation-condensation, diffraction de rayons X, microscope électronique à balayage, Spectroscopie Mössbauer.

Abstract

This work is devoted to the preparation and characterization of nanostructured metallic materials (nanoparticles of Fe and Fe₆₄Ni₃₆ obtained by evaporation-condensation and by mechanical alloying (high-energy ball milling). The objective is to understand the influence of production method, type of mill and milling time on the structural, microstructural and magnetic properties.

The observations, performed by transmission electron microscopy, of iron nanoparticles synthesized by inert gas-condensation method have shown that most of Fe nanoparticles are generally spherical and arranged in chains or in aggregates form. The nanoparticles have a core-shell structure.

The microstructural analysis, performed by the refinement of the diffraction peak profiles by the Rietveld method, shows the nanocrystalline character of obtained powders.

The evolution of the hyperfine field distributions, deduced from the fitting of the Mössbauer spectra, shows the formation, at the atomic level, of the binary Fe₆₄Ni₃₆ alloy. The alloy kinetic formation depends on the type of mill. It is faster in the planetary ball mill (P₇) than in the vibratory ball mill (Spex).

Key words: Nanostructured iron powder, FeNi, mechanical alloying, evaporation-condensation, X-rays diffraction, scanning electron microscopy, Mössbauer spectrometry.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I. 1	<i>Exemples d'objets fabriqués ou présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres</i>	06
Figure I. 2	<i>Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques</i>	07
Figure I. 3	<i>Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet/ produit considéré</i>	10
Figure I. 4	<i>Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium</i>	12
Figure I. 5	<i>Spécificités des nanomatériaux (Fort rapport entre les dimensions de surface et de volume augmente les phénomènes de surface et d'interface)</i>	13
Figure I. 6	<i>Schéma d'un nanomatériau massif (Localisation des joints de grains et des joints triples).</i>	14
Figure I. 7	<i>Fraction atomique en fonction de la taille de grain (nm)</i>	15
Figure I. 8	<i>Evolution de la dureté en fonction de la taille des grains</i>	16
Figure I. 9	<i>Modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins.</i>	17
Figure I. 10	<i>Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux.</i>	21
Figure I. 11	<i>Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage. De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.</i>	24
Figure I. 12	<i>Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages.</i>	25
Figure I. 13	<i>Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des domaines diffractants (déterminée par diffraction de rayons X), assimilée à la taille moyenne des grains de poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium purs, broyés dans un agitateur SPEX à l'ambiante.</i>	26
Figure I. 14	<i>Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage.</i>	27
Figure I. 15	<i>Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.</i>	27

Figure I. 16	<i>Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.</i>	28
Figure I. 17	<i>Facteurs considérés pour une expérience de broyage mécanique.</i>	30
Figure I. 18	<i>Les trois types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse.</i>	32
Figure II. 1	<i>Evaporateur Balzers</i>	40
Figure II. 2	<i>Broyeur tridimensionnel à billes SPEX type MIXER MILL modèles 8000M (mono poste).</i>	42
Figure II. 3	<i>Mouvements du broyeur SPEX 8000</i>	43
Figure II. 4	<i>Broyeur planétaire - Pulverisette 7- de Fritsch</i>	44
Figure II. 5	<i>Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.</i>	45
Figure II. 6	<i>Diffraction des rayons X</i>	48
Figure II. 7	<i>Schéma de principe d'un diffractogramme D501.</i>	50
Figure II. 8	<i>Principe théorique de la résonance Mössbauer</i>	53
Figure II. 9	<i>Illustration simplifiée et dispositif expérimental de Spectrométrie Mössbauer en transmission.</i>	54
Figure II. 10	<i>Spectre Mössbauer d'un échantillon de fer pur, réalisé à température ambiante. ($\delta = 0,0$ mm/s, $2\varepsilon = 0,0$ mm/s, $B_{hf} = 33,0$ T).</i>	55
Figure III. 1	<i>Structure du fer α</i>	60
Figure III. 2	<i>Structure du nickel</i>	61
Figure III. 3	<i>Diagramme de phase Fe-Ni (les % sont en masse)</i>	62
Figure III. 4	<i>Diagramme de phase de Fe-Ni</i>	63
Figure III. 5	<i>Variation de la température de Curie en fonction de la concentration en Ni</i>	65
Figure III. 6	<i>Les paramètres de maille de la phase CFC et la phase CC en fonction de la teneur en fer.</i>	66
Figure III. 7	<i>Paramètre de maille des alliages Fe-Ni dans la région α (cubique volume centré) et γ (cubique face centré).</i>	67
Figure III. 8	<i>Densité des alliages Fe-Ni calculées à partir de données de diffraction de rayons X</i>	67
Figure III. 9	<i>Variation du coefficient de dilatation thermique des alliages Fe-Ni en fonction de la température</i>	68

Figure III. 10	<i>Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la teneur en nickel</i>	68
Figure III. 11	<i>Résistivité électrique des alliages Fe–Ni à diverses températures</i>	69
Figure III. 12	<i>Variation du moment magnétique (μ_B) par atome pour l'alliage Fe-Ni (●) bcc et (○) fcc</i>	70
Figure III. 13	<i>Distribution des atomes de Fe et de Ni sur les sites d'un réseau fcc pour parfaite superstructure substitutionnelle atomique.</i>	71
Figure III. 14	<i>Compositions des phases des alliages Fe-Ni: (a) broyé, (b) après 1 h de recuit à 650 °C, (c) selon le diagramme d'équilibre.</i>	71
Figure III. 15	<i>Proportions des phases BCC et FCC en fonction de la teneur Ni.</i>	72
Figure III. 16	<i>Variation du champ hyperfin dans les alliages du système fer-nickel à 300 K.</i>	73
Figure III. 17	<i>Comparaison entre les paramètres de maille pour les alliages Ni – Fe obtenus par fusion et par processus de mécanosynthèse (a) et l'évolution du paramètre de maille pour l'alliage Ni₅₀Fe₅₀ en fonction du temps de broyage (b).</i>	75
Figure III. 18	<i>Intensités relatives des phases en fonction du temps de broyage pour le composé intermétallique Ni₃Fe, obtenus par spectroscopie Mössbauer.</i>	76
Figure IV. 1	<i>Observation par MEB des nanoparticules d'aluminium obtenues par la méthode physique d'évaporation condensation en fluide cryogénique.</i>	82
Figure IV. 2	<i>Micrographie obtenue par M.E.T montrant l'état d'agglomération des nanoparticules de Fe.</i>	83
Figure IV. 3	<i>Observation par MET (image en champ clair) des nanoparticules d'aluminium obtenues par la méthode physique d'évaporation condensation en fluide cryogénique</i>	84
Figure IV. 4	<i>Illustration schématique d'une poudre agglomérée.</i>	85
Figure IV. 5	<i>Histogramme de la taille des nanoparticules fer; les points correspondent aux valeurs expérimentales obtenues par le comptage manuel locale de l'image par MET et le trait est une distribution log-normale calculée à partir des données expérimentales.</i>	86
Figure IV. 6	<i>Micrographie des nanoparticules de Fe obtenue par M.E.T (a). Insertion de l'image (HRTEM) montre l'interface oxyde-métal, son cliché de diffraction correspondant (b).</i>	87
Figure IV. 7	<i>Le diffractogramme de rayons X des nanoparticules de Fe</i> <i>Représentation des phénomènes de fracture et de soudage sur les</i>	88

Figure IV. 8	<i>particules de Fe au cours du broyage.</i>	89
Figure IV. 9	<i>Morphologie de la poudre de Fe broyé après 24 et 32 h de broyage.</i>	90
Figure IV. 10	<i>Diffractogrammes de rayons X des poudres de Fe pour différents temps de broyage, (a) : broyeur vibratoire Spex 8000 et (b) : broyeur planétaire P7.</i>	91
Figure IV. 11	<i>Agrandissement de la raie (110) des diffractogrammes de fer (Spex) à différents temps de broyage.</i>	92
Figure IV. 12	<i>Diffractogrammes de la poudre de fer pendant différent temps de broyage ajusté par Maud ; (a) : Spex, (b) : Planétaire P7. (Point : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode Rietveld).</i>	94
Figure IV. 13	<i>Ajustement par Maud avec les modèles isotropes (a) et anisotrope (b) du diffractogramme de rayon X de la poudre de fer après 1h de broyage par Spex (Point : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode Rietveld).</i>	95
Figure IV. 14	<i>Diffractogramme de la poudre de fer broyée pendant 1h ajusté avec Maud; grain pseudo cubique obtenu par le modèle anisotrope d'affinement.</i>	96
Figure IV. 15	<i>Diffractogrammes de diffractions de rayons X de Fe affiné par Maud après 30 mn, 12 et 32 h de broyage et leurs formes des grains.</i>	97
Figure IV. 16	<i>Paramètre de maille de la phase α-Fe préparé par broyage mécanique à haute énergie.</i>	98
Figure IV. 17	<i>Influence du temps de broyage et le type de broyeur sur la taille moyenne des cristallites de la poudre de Fe.</i>	100
Figure IV. 18	<i>Images des agglomérats de Fe pur prises par FE-SEM après 24 et 32 h de broyage.</i>	101
Figure IV. 19	<i>Influence du temps de broyage et le type de broyeur sur le taux de microdéformations obtenues de la poudre de fer.</i>	103
Figure IV. 20	<i>Evolution microstructurales de la poudre de fer en fonction de la durée de broyage.</i>	105
Figure V. 1	<i>Représentation des phénomènes de fracture et de soudage sur les particules de FeNi au cours du broyage</i>	111
Figure V. 2	<i>Evolution morphologique des particules de poudres du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ broyé pendant différent temps de broyage.</i>	112
Figure V. 3	<i>Spectres d'analyse quantitative par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ après différents temps de broyage dans un Spex 8000M</i>	114
	<i>Analyse ponctuelle quantitative par EDS des particules des poudres du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ broyés à température ambiante avec une intensité de</i>	

Figure V. 4	<i>1200 tr /mn après différents temps de broyage</i>	115
Figure V. 5	<i>Evolution et affinement par Maud des diagrammes de diffraction de rayons X du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage broyée par : (a) Spex, (b) planétaire.</i>	117
Figure V. 6	<i>Agrandissement de la raie (311) des diffractogrammes de $Fe_{64}Ni_{36}$ (Spex) à différents temps de broyage.</i>	119
Figure V. 7	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X du mélange de poudres $Fe_{64}Ni_{36}$ non broyé.</i>	120
Figure V. 8	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X du mélange de poudres $Fe_{64}Ni_{36}$ après 1h de broyage (a) : Spex et (b) P7.</i>	120
Figure V. 9	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X du mélange de poudres $Fe_{64}Ni_{36}$ après 3h de broyage : (a) Spex et (b) P7.</i>	121
Figure V. 10	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X du mélange de poudres $Fe_{64}Ni_{36}$ après 12 et 32h de broyage (a) : Spex et (b) P7.</i>	122
Figure V. 11	<i>Comparaison entre les régions biphasiques des alliages binaires Fe-Ni obtenus par fusion (condition d'équilibre) et par broyage mécanique de basse et haute énergie</i>	124
Figure V. 12	<i>Variation des pourcentages volumiques des phases formées en fonction du temps de broyage obtenus par diffraction de rayons X.</i>	125
Figure V. 13	<i>Evolution du paramètre de maille de la solution solide de structure cc dans le mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage par Spex.</i>	126
Figure V. 14	<i>Evolution du paramètre de maille de la solution solide γ-FeNi de structure cfc dans le mélange $Fe_{64}Ni_{36}$, en fonction du temps de broyage.</i>	127
Figure V. 15	<i>Comparaison entre les paramètres de maille pour les alliages Ni – Fe obtenus par fusion et par processus de mécanosynthèse (a) et l'évolution du paramètre de maille pour l'alliage Fe50Ni50 en fonction du temps de broyage (b)</i>	128
Figure V. 16	<i>Variation de la taille des cristallites de la solution solide FeNi de structure CFC en fonction du temps de broyage</i>	129
Figure V. 17	<i>Variation du taux de microdéformations de γ-FeNi de structure cfc en fonction du temps de broyage</i>	130
Figure V. 18	<i>Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage.</i>	133
Figure V. 19	<i>Spectre Mössbauer de la poudre de $Fe_{64}Ni_{36}$ non broyée.</i>	134
Figure V. 20	<i>Spectre Mössbauer de la poudre de $Fe_{64}Ni_{36}$ après 1 h de broyage.</i>	134
Figure V. 21	<i>Evolution des distributions de champs hyperfins du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage</i>	136
	<i>La distribution du champ hyperfin, $P(B_{hf})$, du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en</i>	

Figure V. 22	<i>fonction du temps de broyage</i>	137
	<i>Variation du champ hyperfin, B_{hf}, du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage.</i>	
Figure V. 23		138

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<i>Tableau I. 1</i>	<i>Domaines d'applications par type de nanomatériaux</i>	19
<i>Tableau III. 1</i>	<i>Les éléments pur de Fe, de Ni et leurs propriétés</i>	59
<i>Tableau IV. 1</i>	<i>Comparaison des paramètres microstructuraux de la poudre de Fe nanostructuré obtenus par voie mécanique et par voie physique</i>	104
<i>Tableau V. 1</i>	<i>Composition atomique ponctuelle des échantillons de $Fe_{64}Ni_{36}$ broyés à température ambiante avec une vitesse de 1200 tr /mn, après différents temps de broyage.</i>	116
<i>Tableau V. 2</i>	<i>Paramètres structuraux et microstructuraux du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ élaboré par Spex déduits de l'affinement Rietveld.</i>	125

Liste des symboles

a	<i>Paramètres cristallins</i>
B, B_{hyp}	<i>Champ hyperfin</i>
cc	<i>Cubique centré</i>
cfc	<i>Cubique à faces centrées</i>
D	<i>Taille des cristallites</i>
DI	<i>Déplacement isomérique</i>
e	<i>Microdéformations</i>
H	<i>Champ magnétique</i>
μ, m	<i>Moment magnétique atomique</i>
$P(B)$	<i>Distribution du champ hyperfin</i>
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	<i>Taux de microdéformations</i>
μ_e	<i>Perméabilité</i>
SQ	<i>Séparation quadrupolaire</i>
T_c	<i>Température de Curie</i>

Table des matières

Introduction générale	01
-----------------------	----

Chapitre I : Les nanomatériaux

I. 1 Introduction	04
I. 2 Les nanomatériaux	05
I. 3 Les matériaux nanostructurés	06
I. 4 Classification des nanomatériaux	07
I. 5 Propriétés spécifiques des nanomatériaux	11
I. 5. 1 De nouvelles propriétés	12
I. 5. 2 Propriétés mécaniques des nanomatériaux	16
I. 5. 3 Propriétés magnétiques des nanomatériaux	16
I. 5. 4 Propriétés optiques des nanomatériaux	17
I. 5. 5 Propriétés thermiques des nanomatériaux	18
I. 6 Domaine d'application des nanomatériaux	18
I. 7 Les approches d'élaboration des nanomatériaux	20
I. 8 Les procédés de fabrication des nanomatériaux	21
I. 9 Broyage mécanique à haute énergie	23
I. 9. 1 Introduction	23
I. 9. 2 La mécanosynthèse	23
I.9.2.1 Principe	24
I.9.2.2 Les mécanismes de broyage mécanique	26
I.9.2.3 Paramètres influençant la nature du produit	29
I.9.2.4 Transformation de phase	30
I. 10 Les différents broyeurs mécaniques	31
I. 11 Conclusion	33
Références bibliographiques	35

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II. 1 Introduction	39
II. 2 Synthèse des matériaux	39
II. 2. 1. 1 Technique d'Evaporation-Condensation dans un gaz inerte	39
II. 2. 1. 2. Broyage mécanique à haute énergie (Mécanosynthèse)	41
II. 2. 1. 2.1 Dispositifs expérimentaux	41
a. Broyeur vibratoire	42
b. Broyeur planétaire	43
II. 2. 1. 3 Elaboration des poudres par mécanosynthèse	45
II. 3 Méthode de caractérisation	46

II. 3. 1 Etude de la structure des poudres	46	II. 4
Microscopie électronique à transmission (MET)	46	
II. 5 Diagramme de diffraction des rayons X	47	
II. 6 Spectrométrie Mössbauer	51	
II. 6. 1 Principe	51	
II. 6. 2 Déplacement isomérique δ (mm.s^{-1})	52	
II. 6. 3 Séparation quadripolaire ΔE_Q (mms^{-1})	52	
II. 6. 4 Champ magnétique hyperfin : H (Tesla)	53	
II. 6. 5 Dispositif expérimental	53	
Références bibliographies	57	

Chapitre III : Généralités sur le fer et le nickel

III.1 Introduction	58
III. 2 Les éléments purs: le Fe et le Ni	58
III. 2.1 Structure Cristallographiques	59
III. 2. 2 Classification du Fer et du Nickel	60
III. 3 Système fer-nickel	61
III. 3. 1. Diagramme de phase	61
III.4 Les alliages Fe-Ni (La famille des fer nickel)	63
III. 4. 1 Alliages autour de 30 % Ni (L'Invar)	64
III. 4. 2 Alliages autour de 50 % Ni	64
III. 4. 3 Alliages autour de 80 % Ni (Permalloy)	64
III.5 Propriétés physiques des alliages FeNi	65
III. 5. 1 Température de Curie	65
III. 5. 2 Paramètre de maille	66
III. 5. 3 Coefficient de dilatation thermique	67
III. 5. 4 Résistivité	68
III. 6 Les propriétés magnétiques des alliages FeNi	69
III. 7 Propriétés structurales des alliages FeNi	70
III. 8 Spectroscopie Mössbauer	72
III. 8.1. Les paramètres hyperfins	73
III. 8.1.1 Le champ hyperfin	73
III. 9 Alliages Fe-Ni nanocristallins obtenus par mécanosynthèse	73
Références bibliographies	77

Chapitre IV : Analyses structurale et microstructurale des nanoparticules de Fe

IV. 1 Introduction	80
IV. 2 Technique d'évaporation-condensation	81
IV. 2. 1 Synthèse des poudres ultra-fine	82
IV. 2. 2 Résultats et interprétations	82
IV. 2. 2.1 Structure et morphologie des particules	82
IV. 2. 2. 2 Analyse par diffraction des rayons X	88
IV. 3 Broyage mécanique à haute énergie	89

IV. 3. 1 Etude morphologique	89
IV. 3. 2 Microstructure des poudres broyées	91
IV. 3. 3 Affinement des diffractogrammes	93
IV. 3. 3. 1 Principe de la méthode d'affinement	93
IV. 3. 4 Le paramètre de maille	98
IV. 3. 5 Les paramètres microstructuraux	100
IV. 3. 5. 1 La taille des cristallites	100
IV. 3. 5. 2 Les microdéformations	102
IV. 4 Conclusion	105
Références bibliographies	107

Chapitre V : Synthèse et caractérisation des nanopoudres de $Fe_{64}Ni_{36}$

V. 1 Introduction	110
V. 2 Etude morphologique	110
V. 2. 1 Analyse de la composition des poudres	113
V. 3 Diffraction des rayons X	116
V. 3. 1 Affinement des diffractogrammes	119
V. 3. 2 Pourcentages volumiques des phases	124
V. 3. 3 Analyse structurale	125
V. 3.3 a. Paramètre cristallin	125
V. 3.3 b. Evolution microstructurale	128
V. 4 Synthèse des résultats	131
V. 5 Analyse par spectroscopie Mössbauer	132
V. 5. 1 Distribution de champs hyperfins	135
V. 5. 2 Champs hyperfins moyens	137
V. 6 Conclusion	139
Références bibliographies	141
Conclusion générale	145

Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, le “*nano*” est sans doute le préfixe le plus en vogue dans les revues scientifiques. Des chercheurs prévoient que c'est au cours des 10 prochaines années que les nanomatériaux vont connaître le plus fort développement.

Les nanomatériaux sont des matériaux mono ou polyphasés à grains nanométriques (allant jusqu'à 100 nm). Grâce à leurs propriétés physiques, chimiques, mécaniques modifiées par rapport aux matériaux polycristallins obtenus par les méthodes conventionnelles, ces matériaux présentent un intérêt certain pour l'industrie et trouvent des applications dans des secteurs aussi variés que l'aérospatial, la production d'énergie...

Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique,...

De par l'effet de confinement, ces matériaux recèlent une proportion atomique importante comprise dans les surfaces (nanoparticules), les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées); ils possèdent des propriétés physiques par conséquent très différentes de celles des matériaux microcristallins ou « massifs » et revêtent un aspect fondamental important.

Ces matériaux peuvent ainsi se présenter sous diverses formes selon la dimensionnalité du caractère nanostructuré. On peut distinguer nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe), clusters dispersés dans une matrice,

Les propriétés spécifiques des matériaux nanostructurés sont multiples : physiques, magnétiques, mécaniques, optiques, électriques, chimiques, thermiques, tribologiques. Ces propriétés spécifiques découlent notamment de deux caractéristiques des matériaux nanostructurés, conséquences de leur très faible taille: la quasi-absence de défauts et le fort rapport entre les dimensions de surface et de volume.

L'élaboration de poudres nanostructurées et/ou de poudres dont la taille des particules est nanométrique (poudres ultrafines) repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées: chimie sol-gel, évaporation-condensation, jets atomiques, dépôt de plasma, processus de conventions, broyage haute énergie (Mécanosynthèse,...

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par voie physique (évaporation-condensation) et par voie mécanique (la mécanosynthèse), et la caractérisation par

diverses techniques des poudres nanométriques de fer pur et des alliages à base de fer de type binaire Fe-Ni (36 at.% Ni) à très forte vocation industrielle.

Les alliages Fe-Ni sont connus depuis longtemps, ils ont été intensivement étudiés et ils sont utilisés dans beaucoup d'applications. L'utilisation de ces alliages, notamment en microélectronique, est motivée par leurs propriétés physiques (dilatation contrôlée) et magnétique (forte perméabilité magnétique, magnétorésistance) mais également par leur bonne tenue à la corrosion aqueuse au-delà d'une teneur en nickel de l'ordre de 30-40at.% Ni.

Parmi les alliages binaires avec des propriétés très intéressantes, on peut citer : le composé intermétallique Ni₃Fe qui a une constante d'anisotropie pratiquement nulle, les alliages avec 48 % de nickel qui ont un coefficient de dilatation égal à celui du verre et l'alliage Invar (36 % de nickel), pour lequel le coefficient de dilatation est pratiquement constant entre 20 et 100 °C. Toutes ces propriétés utiles dans la pratique sont trouvées dans les alliages obtenus par fusion.

La technique d'élaboration (la mécanosynthèse) a été choisie parce qu'elle permet la formation des alliages avec une taille de grain dans le domaine nanométrique, même entre éléments non miscibles normalement. Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous forme de poudre, donc faciles à industrialiser par la métallurgie des poudres.

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

Le broyage haute énergie est un processus aléatoire qui met en jeu un grand nombre de variables, type de broyeur, intensité de broyage (fréquence d'impacts, efficacité du transfert d'énergie.....), rapport masse des billes/masse des poudres, atmosphère de broyage, pureté de la poudre, temps et température de broyage. De nombreux travaux ont permis de suivre les cinétiques et les mécanismes associés au phénomène de mécanosynthèse dans le cas de systèmes métalliques et oxydes. Toutefois, les relations entre les paramètres de broyage et les caractéristiques structurales du produit obtenu sont encore mal maîtrisées et de nombreuses questions restent actuellement ouvertes.

L'objectif de ce travail était de comprendre l'influence du mode d'élaboration, le type de broyeur, le temps de broyage et la concentration sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques.

Les caractérisations morphologique, microstructurale et structurale des poudres nanostructurées ont été faites par microscopie électronique en transmission (MET), par microscopie électronique à balayage (MEB), par diffraction de rayons X, en utilisant en premier lieu la relation Scherrer et par la suite le programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld pour affinement des profils de pics de diffraction et par spectrométrie Mössbauer. Les résultats obtenus ont permis de suivre les poudres à l'échelle de la particule et à l'échelle atomique, à travers l'évolution, en fonction du temps de broyage, des paramètres structuraux (paramètres cristallins), microstructuraux (taille des cristallites, taux des microdéformations).

Ce mémoire se compose de cinq chapitres. La première partie, est une présentation générale des nanomatériaux, énonçant leurs propriétés structurales, leurs classifications et une description des différents processus de fabrication notamment la voie mécanique (la mécanosynthèse ou broyage haute-énergie) et aussi une revue sur les différentes généralités sur la technique de mécanosynthèse. Le second chapitre décrit les conditions expérimentales d'élaboration des poudres et dans lequel nous présentons l'ensemble des techniques d'analyses utilisées. Il s'agit aussi bien des méthodes de synthèse et de caractérisation des poudres ultrafines de Fe que des alliages FeNi par voie physique, l'évaporation condensation et par voie mécanique, le broyage mécanique à haute énergie.

Dans le chapitre suivant, nous exposons les propriétés physiques et chimiques du fer et du nickel, ainsi que les propriétés structurales de l'alliage binaire (Fe-Ni) obtenu classiquement par fusion et par broyage haute-énergie. Le quatrième chapitre, sera consacré à l'étude des résultats expérimentaux obtenus sur les poudres de Fe élaborées par évaporation-condensation et par broyage mécanique à haute-énergie dans deux broyeurs : Vibratoire (Spex 8000M) et Planétaire (P7). Dans le chapitre cinq nous présentons les résultats obtenus lors broyage haute énergie réalisé, avec les broyeurs planétaire (P7) et vibratoire (Spex 8000M) du composé $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$. Nous montrons aussi l'effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres ultrafines obtenues. Ensuite les résultats de l'affinement des spectres de diffraction X et de la spectrométrie Mössbauer sont discutés. Et enfin, une conclusion générale, résume l'ensemble des résultats obtenus et termine cette thèse.

CHAPITRE I

Les nanomatériaux

Chapitre I

Les matériaux nanostructurés

I. 1 Introduction

Lors de la dernière décennie ont été étudiés les matériaux nanostructurés qui ont constitué une nouvelle classe de matériaux, présentant non seulement un intérêt sur le plan fondamental (compréhension de la physique qui gouverne la croissance, la structure et les propriétés de ces matériaux), mais offrant également la perspective de réaliser des matériaux aux propriétés contrôlables et très souvent attrayantes dans de nombreuses applications. Ce dernier aspect est très pertinent pour le développement de nouvelles structures, par exemple dans le cas de la magnétorésistance géante.

La caractéristique commune des matériaux nanostructurés est la variation à l'échelle nanométrique (de quelques nm jusqu'à des dizaines de nm) d'au moins un des paramètres microstructuraux (dimension, taille des grains, composition chimique, densité atomique, orientation cristallographique). Les dimensions recherchées dans les matériaux nanostructurés sont en général inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme de dimension que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement. Les matériaux nanostructurés sont synthétisés artificiellement par une large variété de méthodes physiques, chimiques et mécaniques et peuvent être classés en fonction de leur dimensionnalité. Par exemple, certaines de ces propriétés changent en fonction de la méthode utilisée. Darozci et al. [1-2] ont montré que l'aimantation à saturation obtenue sur des échantillons de n-Ni préparés par broyage mécanique ou par galvanisation (electroplating) est pratiquement indépendante de la taille des grains. Cependant par la technique de condensation de gaz inerte, on observe une forte diminution de l'aimantation d'environ 40 % [3], attribuée à la présence de joints de grains dans les échantillons

de n-Ni. En effet cette diminution est liée à la variation de densité du système ou à la nature des différents défauts (pores, . .).

De nombreux laboratoires mènent activement des recherches à caractère pluridisciplinaire dans ce domaine. Les applications potentielles de ces "nanomatériaux" sont extrêmement variées et intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, ... De ce fait, les termes nanomatériaux et nanochimie sont indissociables. Ainsi, les progrès enregistrés dans l'étude des nanostructures résultent à la fois de la maîtrise des méthodes de synthèse et de la performance des moyens d'observation à l'échelle atomique.

Dans ce chapitre à caractère bibliographique, nous présentons de façon générale, une synthèse concernant les matériaux nanostructurés [4,5], leur classification et leurs principales propriétés seront décrites. Puis, leurs nombreuses applications et les deux grandes approches d'élaboration des nanomatériaux. Ensuite les procédés de fabrication par différentes voies seront répertoriés notamment la voie mécanique (la mécanosynthèse). Enfin une description détaillée des phénomènes induits lors du broyage haute énergie de poudres est également illustrée.

I. 2 Les nanomatériaux

Le terme de « nanotechnologie » est un terme générique décrivant des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvrant d'une manière générale la recherche sur les principes existant à l'échelle nanométrique, c'est à dire au niveau des atomes et des molécules. Un nanomètre (nm) est la milliardième partie d'un mètre. Il existe des nanomatériaux élaborés ou fabriqués par l'homme et d'autres existants dans la nature. La figure I.1 montre divers objets présents dans la nature, placés par rapport à une échelle nanométrique. Ces nanomatériaux sont composés de nanostructure (*matériaux nanostructurés*) qui peuvent être des nanoparticules, des nanotubes (comme les nanotubes de carbone) ou encore des nanocristaux qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique. L'acquisition de ces nouvelles propriétés physico-chimique ouvre un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de « nanoscience ».

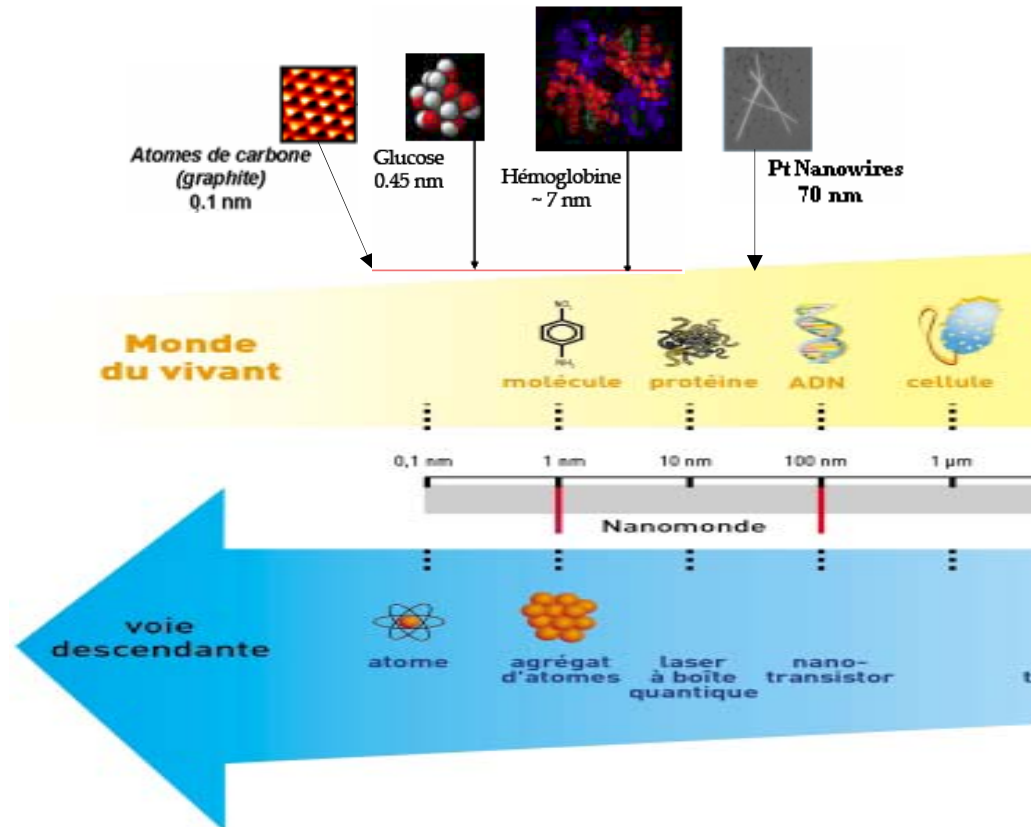


Figure I. 1: Exemples d'objets fabriqués ou présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres

I. 3 Les matériaux nanostructurés

En général, les matériaux nanostructurés sont définis comme des matériaux constitués de polycristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés, ayant la dimension de cristallites inférieure à 100 nm ou même dans une seule dimension [6, 7]. Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [8].

La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille, etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts, peut-être des impuretés) [1, 9].

Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures [6].

Leurs applications sont extrêmement diverses : ils serviront, par exemple, à créer des filtres anti-pollution plus sélectifs, des composants électroniques plus fiables, des plastiques plus résistants, etc.

I. 4 Classification des nanomatériaux

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins (figure I.2) faite dans les références suivantes [6 - 8]:

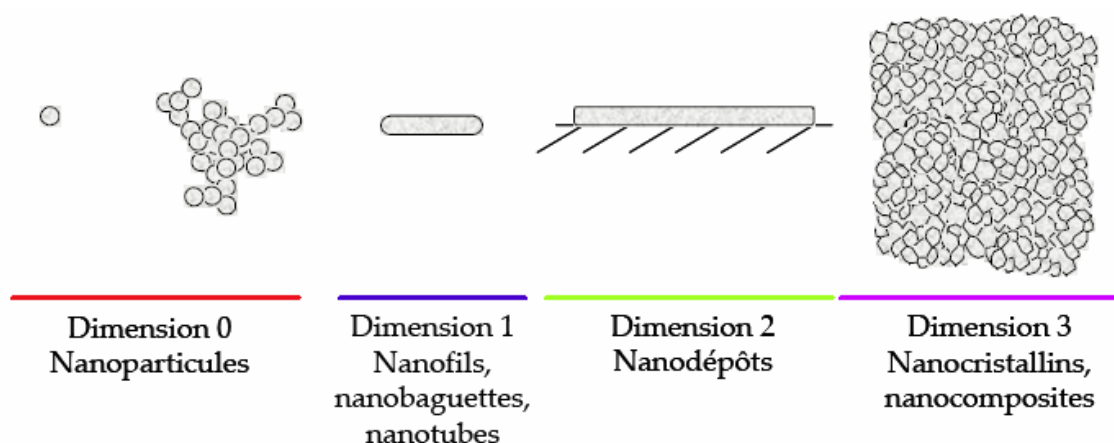


Figure I. 2: Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques

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

1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (ferrofluides). L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques mais également dans la réalisation de matériaux selon le concept de « Bottom-up ». Leur

étude permet ainsi d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée.

2. Les couches multiples et les couches simples nanostructurées d'une ou deux dimensions

Un matériau nanostructuré à 1 D est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à 2 D est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Pour des matériaux multicouches composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives, on parle de super-réseaux. Généralement les multicouches possèdent des interfaces dont la structure et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. De plus, la faible distance entre deux interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Ce type de matériaux présente une grande densité d'interface ($10^{25}/\text{m}^3$ pour des grains de 10 nm de diamètre).

Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières, telle que la magnétorésistance géante.

3. Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels

Les matériaux nanostructurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné communément appelée joint de grain [10-12]. A cause de la taille des grains une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique d'atome influençable est de l'ordre de $V_g = 3e/\langle d \rangle$, où e est l'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain et $\langle d \rangle$ est la taille moyenne des grains. Pour une épaisseur $e \sim 1$ nm et une taille de 10 nm, V_g est ainsi d'environ 30%. On distingue généralement une épaisseur de zone intergranulaire variable. Le matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif.

L'élaboration de ces matériaux à nanograins repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la mécanosynthèse utilisée sur des alliages intermétalliques. Par exemple Gleiter et al [13-15] ont synthétisé des poudres nanostructurées de fer par compaction de nanoparticules obtenues à l'aide de la méthode de condensation dans un gaz inerte. La densité mesurée sur des

disques est d'environ 75% de la densité du matériau polycristallin. L'étude par spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la présence des joints de grains présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins ayant pour structure la phase cubique centrée (CC).

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains. Elles dépendent également du mode d'élaboration [16-19]. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou irradiation à très haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains.

Ainsi, nous avons représenté sur la [figure I. 3](#) une classification des nanomatériaux

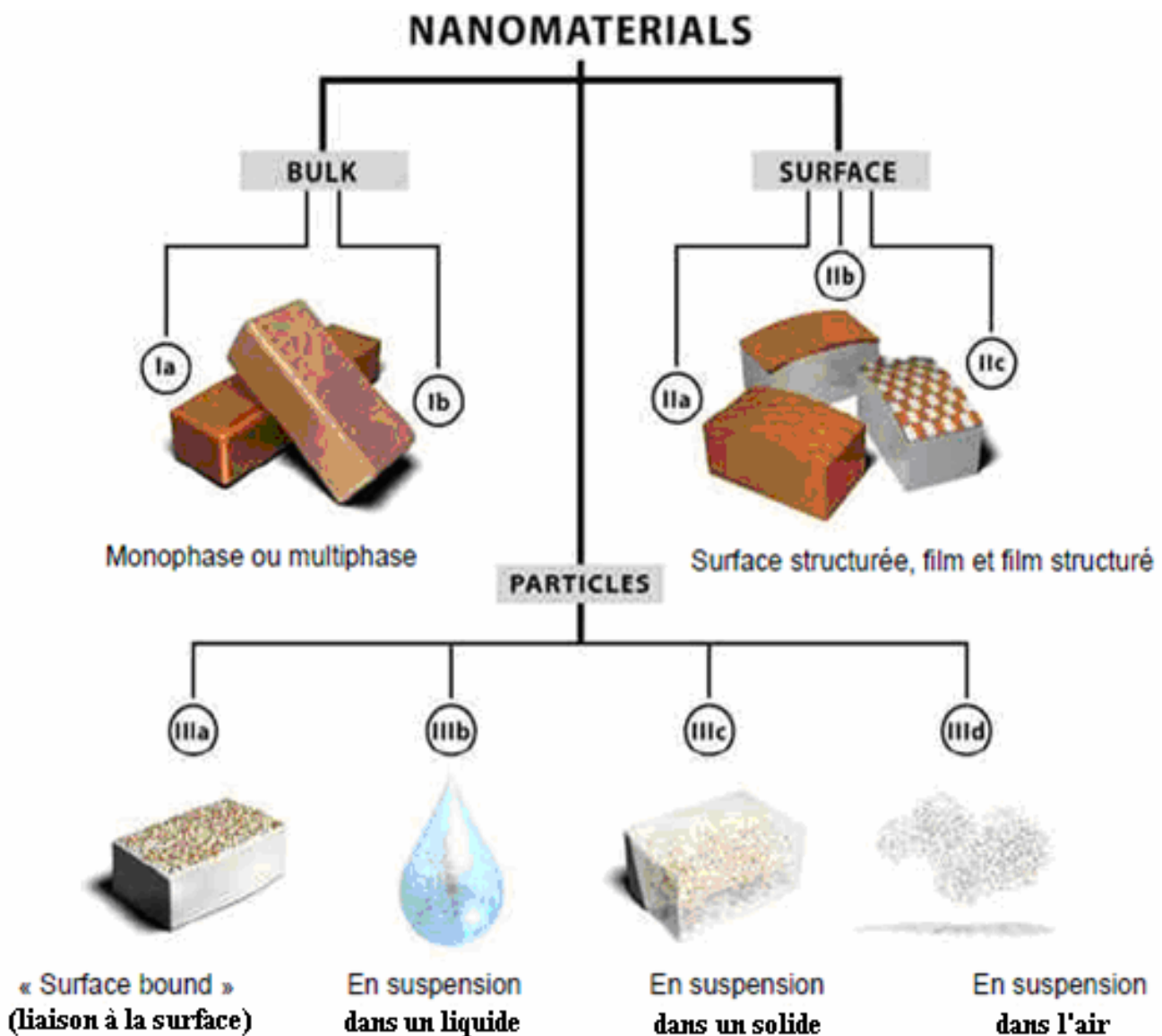


Figure I. 3 : Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet / produit considéré [20].

- *Les matériaux nanophasés ou nanocristallins tridimensionnels.*
- *Les couches simples et multiples modulées selon une ou deux dimensions.*
- *Des amas d'atomes (quelques milliers) jusqu'à la nanoparticule ($\sim 10^6$ atomes).*

↳ Les premiers sont sans doute les mieux connus, car avant même la mode "nano", ils exploitent des applications grandes publiques. Ainsi, les crèmes solaires arrêtent les rayonnements UV grâce à des nanoparticules de dioxyde de titane. De la même façon, l'alumine ultra-fine utilisée pour le polissage des wafers de la microélectronique et le noir de carbone incorporé dans les encres d'imprimante sont autant de nano-objets industrialisés. Plus globalement, les clusters sont introduits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.

↳ Pour les matériaux nanostructurés en surface, la réalisation d'un revêtement à partir de nanocouches élémentaires permet de doter la surface de propriétés particulières (résistance à l'érosion, à l'oxydation, à l'abrasion...) ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, de dureté, d'adhérence, de résistance à la corrosion, de propriétés optiques et/ou électroniques. Les procédés de fabrication s'appuient sur des principes de dépôt physique ou chimique.

↳ Enfin, les matériaux nanostructurés en volume sont des matériaux qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure...) bénéficient de propriétés physiques particulières et parfois d'une grande surface d'échange. Le raffinement de la microstructure (jusqu'à l'obtention d'une nanostructure), peut être obtenu par forte déformation du matériau. Les matériaux de type *biomimétiques* et les matériaux obtenus par auto-assemblage moléculaire font également partie de cette catégorie.

Les dimensions nanométriques confèrent aux nanomatériaux de nouvelles propriétés, différentes de celles de la même substance de taille macroscopique. Ces propriétés spécifiques sont précisées dans le paragraphe suivant.

I. 5 Propriétés spécifiques des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du

confinement spatial dû aux petites dimensions. Elles sont à l'origine des nombreuses applications des nanomatériaux, dans plusieurs secteurs : l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, la cosmétique, la santé, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, le verre et les articles en verre, les céramiques et matériaux de construction, le caoutchouc, les matières plastiques, la métallurgie, la défense, les peintures, les détergents, l'agroalimentaire, l'agronomie et la production de papier.

I. 5. 1 De nouvelles propriétés

- **Atomes et énergie de surface**

Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface – volume augmente. Ceci implique que la fraction d'atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, la [figure I.4](#) reporte le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique). On peut constater que la proportion d'atomes se trouvant sur la surface augmente d'une façon considérable en dessous de 10 nm. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue.

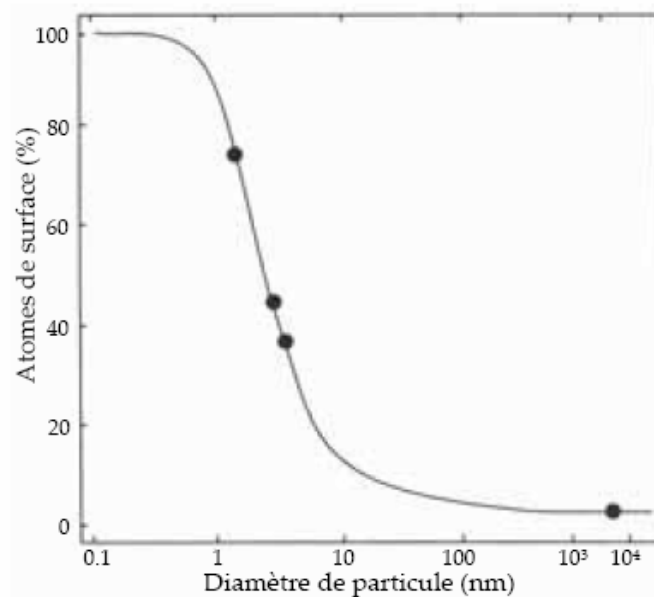


Figure I. 4: Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium [21].

Cette énergie de surface élevée mène à une relaxation de surface : les atomes en surface se replacent afin de réduire l'énergie globale du système. Cette relaxation conduit à une modification des paramètres cristallins, seulement mesurable pour des particules de petite taille. Il est même possible que la structure cristalline de la particule change ; par exemple, le titanate de baryum (BaTiO_3) passe d'une maille tétragonale à une maille orthorhombique lorsque la taille des particules devient inférieure à 5 nm [21].

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm^3), la surface particules/environnement est multipliée par un facteur 100. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (Figure I. 5).

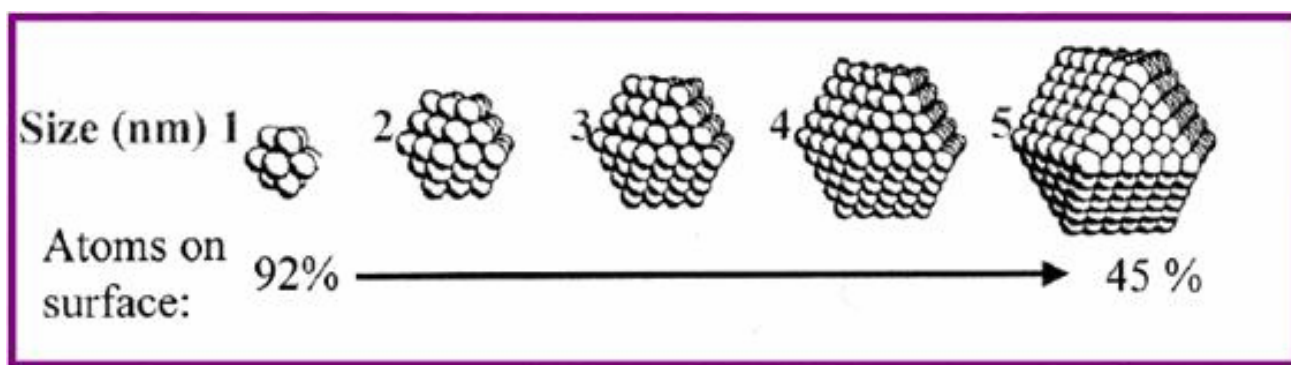


Figure I. 5: Spécificités des nanomatériaux (Fort rapport entre les dimensions de surface et de volume augmente les phénomènes de surface et d'interface) [22].

- **Confinement et effets quantiques**

Le confinement spatial dû aux faibles dimensions des nanoparticules, leur confère dans certains cas un comportement quantique. Ainsi, quand la taille des particules diminue suffisamment, celles-ci ont un comportement intermédiaire entre celui des molécules (où il y a un nombre discret de niveaux d'énergies correspondant aux orbitaux moléculaires [23] et celui des solides macroscopiques (où l'on rencontre une structure de bandes [23]). Plus la particule est petite, plus elle est proche du comportement moléculaire et moins de niveaux d'énergie sont disponibles. En conséquence, la distance entre la bande de valence et la bande de conduction va augmenter lorsque la taille de particule diminue.

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des

combinaisons de propriétés originales, différant parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente.

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

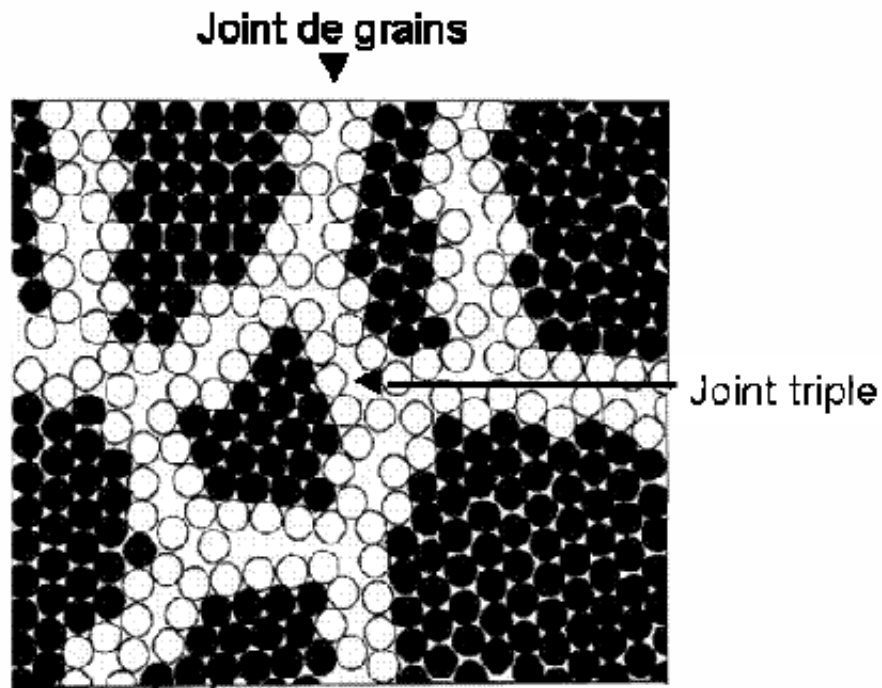


Figure I. 6 : Schéma d'un nanomatériau massif
(Localisation des joints de grains et des joints triples).

Dans la [figure I. 6](#), les points noirs représentent les atomes des grains et les points blancs les atomes des zones intergranulaires (zone de transition entre deux grains adjacents). Les atomes intergranulaires sont de deux types : les atomes situés entre deux grains (cette zone est appelée joint de grains) et les atomes situés entre au moins trois grains (cette zone est appelée joint multiples).

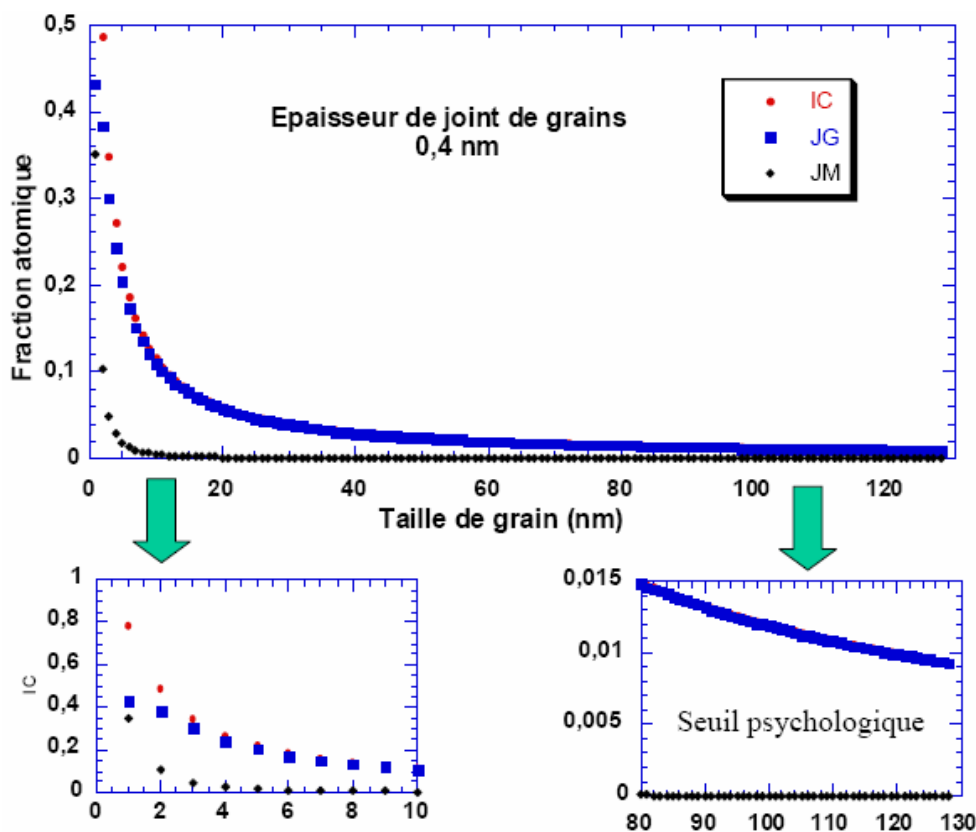


Figure I. 7 : Fraction atomique en fonction de la taille de grain (nm) [24].

La courbe rouge représente la fraction d’atomes situés dans les zones intergranulaires (rapport du nombre de points blanc sur le nombre de points blancs et noirs de la figure I. 6) en fonction de la taille des grains. La courbe bleue représente la fraction d’atomes dans les joints de grains et la courbe noire la fraction d’atomes dans les joints multiples. L’agrandissement (à droite) montre que pour des grains de l’ordre 100 nm, 1% environ des atomes sont dans les zones intergranulaires (surtout dans les joints de grains). 1% représente un « seuil psychologique » à partir duquel la fraction n’est plus considérée comme négligeable.

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

I. 5. 2 Propriétés mécaniques des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont déformés par l’intermédiaire de joint de grain que la génération de procédés de dislocation par l’intermédiaire de Frank-sources Reed est impossible. Par conséquent, dans le régime de fluage des joints de grains, la dureté diminue avec la diminution de taille des

grains (figure I. 8) [25]. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'effet de la nanostructure se traduit par un phénomène de superplasticité. Par exemple un allongement extrêmement important (de plus de 5.000 %) pour un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid.

Les nanomatériaux permettent d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes. Les nanotubes de carbones sont définis en termes généraux comme les nanomatériaux qui possèdent des excellentes propriétés mécaniques depuis leur découverte [26, 27].

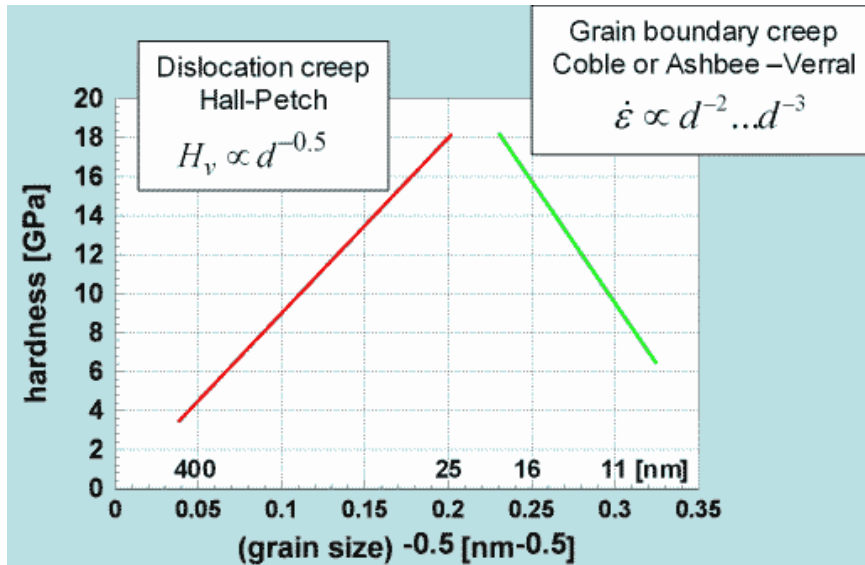


Figure I. 8: Evolution de la dureté en fonction de la taille des grains

I. 5 .3 Propriété magnétique des nanomatériaux

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. La figure I.9 présente la modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins : une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique superparamagnétique peut ainsi être observée. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques [28, 29].

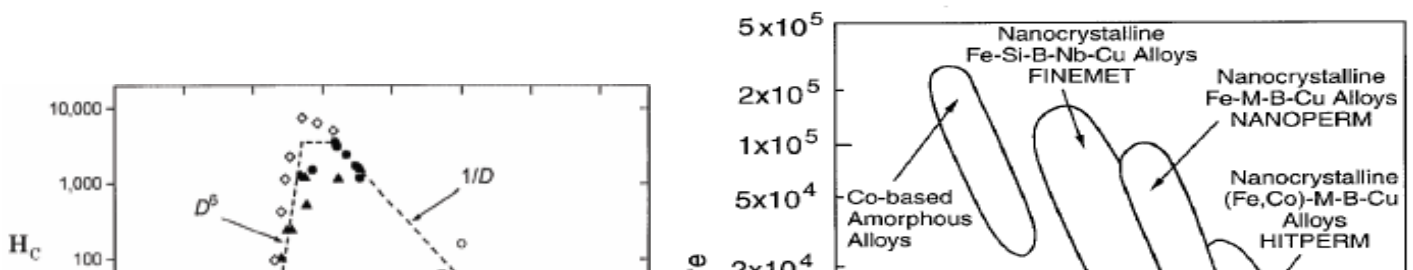


Figure I. 9: Modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins.

I. 5. 4 Propriétés optiques des nanomatériaux

Les propriétés optiques sont parmi les propriétés les plus fascinantes et utiles des nanomatériaux et ont été largement étudiées à l'aide de diverses techniques de spectroscopie optique. Une compréhension de base des propriétés optiques et les techniques de spectroscopie est essentielle pour quiconque s'intéresse à l'apprentissage sur les nanomatériaux des semi-conducteurs, isolants ou de métal. Cela s'explique en partie parce que les propriétés optiques sont intimement liées à d'autres propriétés et fonctionnalités (par exemple, électronique, magnétique et thermique) qui sont d'une importance fondamentale pour de nombreuses applications technologiques, telles que la conversion d'énergie, l'analyse chimique, la biomédecine, de l'optoélectronique, de communication et de détection des radiations.

I. 5. 5 Propriétés thermiques des nanomatériaux

De nombreuses propriétés des matériaux nanométriques ont été bien étudiées, notamment les systèmes électriques, optiques, magnetic and mechanical properties. magnétiques et mécaniques. However, the thermal properties of nanomaterials have only Cependant, les propriétés thermiques de nanomatériaux ont seulement seen slower progresses. vu progresse plus lentement. This is partially due to the difficulties of experimentally measuring and Ceci est en partie dû aux difficultés de mesurer expérimentalement et controlling the thermal transport in nano scale dimensions. contrôler le transport thermique dans les dimensions d'échelle nanométrique. Les progrès récents dans les expériences ont Atomic force microscope (AFM) has Moreover, the theoretical simulations and analysis and of thermal transport in nanostructures montré que certains nanomaterials have extraordinarily thermal properties compared to their macroscopic counterparts, nanomatériaux ont des propriétés thermiques extrêmement variées as will be explained in detail in this section. Dans les

Nanomatériaux	Domaines d'applications
---------------	-------------------------

nanomatériaux, plusieurs facteurs tels que la petite taille, la forme particulière, la grande interface modifient les propriétés thermiques dnanomaterials, rendering them the quite different behavior as compared to the macroscopic nanomatériaux, rendant le comportement tout à fait différent par rapport auxmaterials. matériaux macroscopique. Par exemple, les nanofilsfrom silicon have a much smaller thermal conductivities compared to bulk silicon [61]. à partir de silicium ont une conductivité thermique beaucoup plus faible par rapport au silicium massif [30].

I. 6 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.

Nanocéramiques	Matériaux composites structuraux - Composants anti-UV - Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique - Applications photocatalytiques
Nanométralliques	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse - Couches conductrices

	des écrans, les capteurs ou encore les matériaux énergétiques
Nanoporeux	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
Nanotubes	Nanocomposites conducteurs électriques - Matériaux structuraux - Les nanotubes monofeuillets pour des applications dans le domaine de l'électronique, les écrans
Nanomatériaux massifs	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
Dendrimères	Domaine médical (administration de médicaments, détection rapide) – Domaine cosmétique
Quanta Dots	Applications optoélectroniques (écrans) - Cellules photovoltaïques - Encres et peintures pour applications de type marquage anti-contrefaçon Fullerènes Secteurs du sport (nanocomposites) et des cosmétiques
Nanofils	Applications dans les couches conductrices des écrans ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques

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

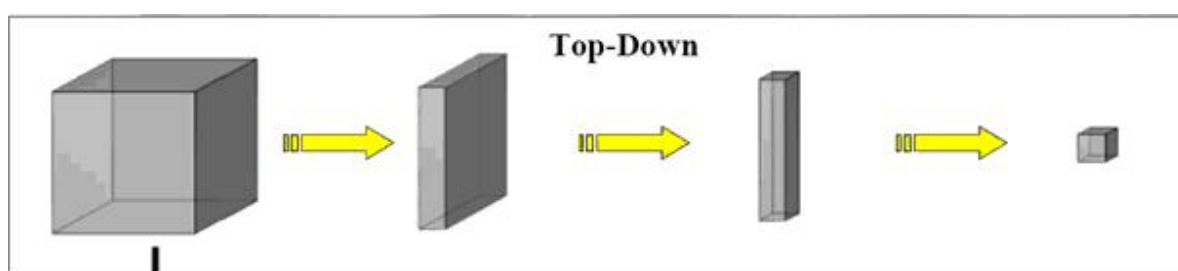
I. 7 les approches d'élaboration des nanomatériaux

Top-Down ou Bottom-up?

Comment fabriquer des structures de plus en plus petites? Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanotechnologies.

La première qualifiée de **Top down**, c'est-à-dire du haut en bas (figure I.10), consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. C'est par exemple, au coeur de la microélectronique, la lithographie qui consiste à définir sur un support matériel de grande taille (aujourd'hui des wafers silicium de 300 mm de diamètre) des structures par gravages et dépôts successifs. Cette approche entraîne des difficultés à produire en grande quantité des systèmes nanométriques, car elle implique une augmentation exponentielle des coûts de fabrication.

A l'opposé, le **Bottom-up** (du bas vers le haut) est une approche constructive qui assemble hiérarchiquement des structures en partant du niveau moléculaire ou atomique (figure I.10). Dans cette seconde approche, on distingue 2 procédés d'organisation, l'autoassemblage chimique et l'assemblage physique. L'auto-assemblage chimique qui recouvre en partie la nanochimie permet la conception de nanomatériaux aux propriétés physico-chimiques nouvelles ainsi que la fonctionnalisation de ces nanomatériaux pour varier leurs actions. Les domaines d'applications sont très étendus : catalyseurs, nanomagnétisme, électronique moléculaire, optique... L'assemblage physique concerne la manipulation atome par atome sous microscope électronique.



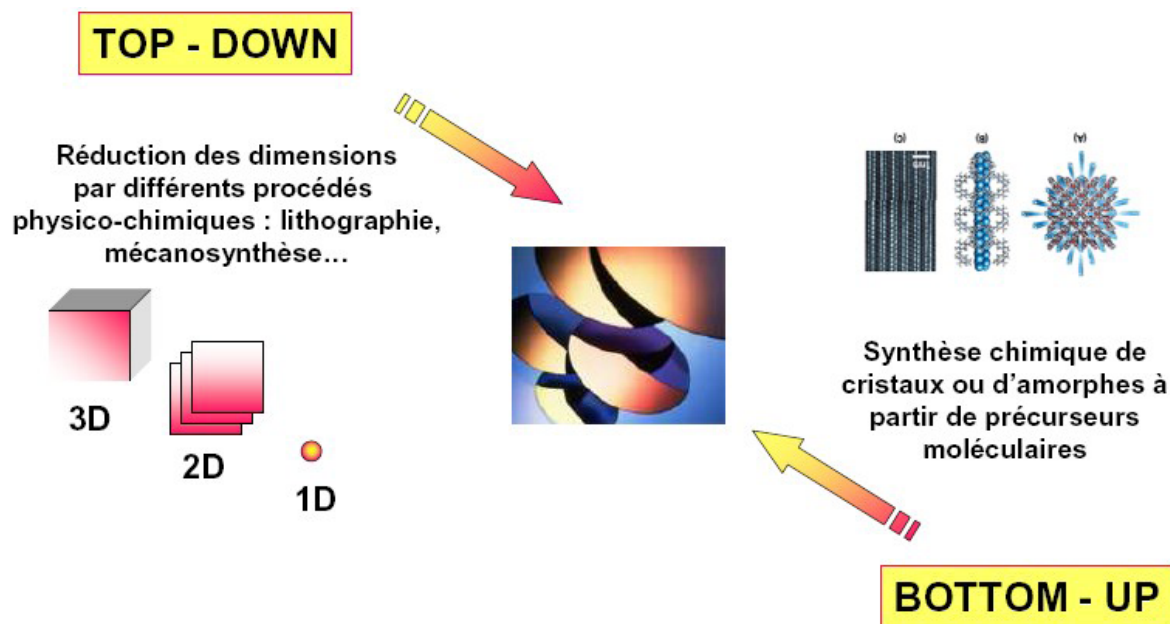
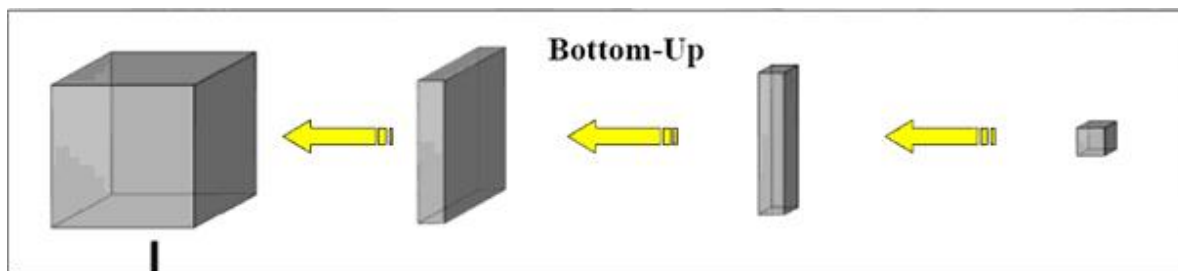


Figure I. 10: Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux.

I. 8 Les procédés de fabrication des nanomatériaux

Ces dernières décennies, plusieurs techniques de synthèse ont permis l'obtention de matériaux nanocristallins reproductibles avec contrôle des paramètres nanostructuraux. On peut classer les techniques en trois grandes catégories: voie physique, voie chimique et procédés mécaniques.

Par voie physique, l'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide. Une autre voie d'obtention de nanopoudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique

peuvent également être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique.

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisation inorganiques.

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprecipités ou nanoobjets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent 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. Un des avantages des méthodes mécaniques est de pouvoir s'appliquer aux poudres d'alliages métalliques contenant deux ou plusieurs constituants.

I. 9 Broyage mécanique à haute énergie

I. 9. 1 Introduction

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature anglo-saxonne pour désigner le processus de broyage réactif haute énergie. La mécanosynthèse proprement dite est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires (Mechanical alloying). Parallèlement à la mécanosynthèse « directe », le broyage mécanique (Mechanical grinding) consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène.

I. 9. 2 La mécanosynthèse

La mécanosynthèse (Mechanical Alloying, MA) est un procédé de synthèse par broyage à haute énergie à sec de poudres d'éléments purs qui permet d'obtenir toutes sortes de matériaux.

Elle connaît maintenant un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables. Parmi les nombreuses techniques qui permettent d'élaborer des nanomatériaux, la mécanosynthèse est un véritable moyen pour mélanger et combiner des solides jusqu'à l'échelle atomique et pourrait jouer un rôle important car elle est simple à mettre en œuvre et permet de produire des quantités appréciables de matériaux avec une bonne reproductibilité.

Cette technique a été développée accidentellement en 1968 pour la fabrication d'alliages métalliques. Les métaux ont été co-broyés dans un broyeur fortement énergétique, produisant une poudre fine selon un mécanisme alterné de fractures et de soudures froides. Gilman et Benjamin (1983) [31] se sont intéressés aux mécanismes de formation des alliages et ont appliqué la technique à un grand nombre d'éléments métalliques.

I.9.2.1 Principe

Dans les méthodes de l'approche descendante, on considère principalement les techniques de broyage. Le broyage pour l'obtention des nanoparticules [32-35] est généralement réalisé dans des broyeurs à billes. Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une jarre. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. Ces billes rentrent en collision entre elles, en piégeant des particules (figure I.11). Comme conséquence de cet impact, les particules emmagasinent de

l'énergie élastique. En effet, le broyage transmet par chocs de l'énergie au "système poudres", et c'est l'énergie d'origine mécanique qui est soit commuée en énergie de réaction au sens chimique et permet aux particules de réagir chimiquement entre elles, soit génératrice de défauts qui permettent des transformations de phase via un changement structural. Lorsqu'une fissure apparaît au sein d'une particule, cette fissure se propage dans la mesure où l'énergie cumulée excède l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface. Pour cette raison, les billes utilisées sont en général en acier ou en carbure de tungstène, (plus lourdes que les billes céramiques), et l'énergie cinétique qu'elles peuvent transférer aux particules lors des collisions est grande.

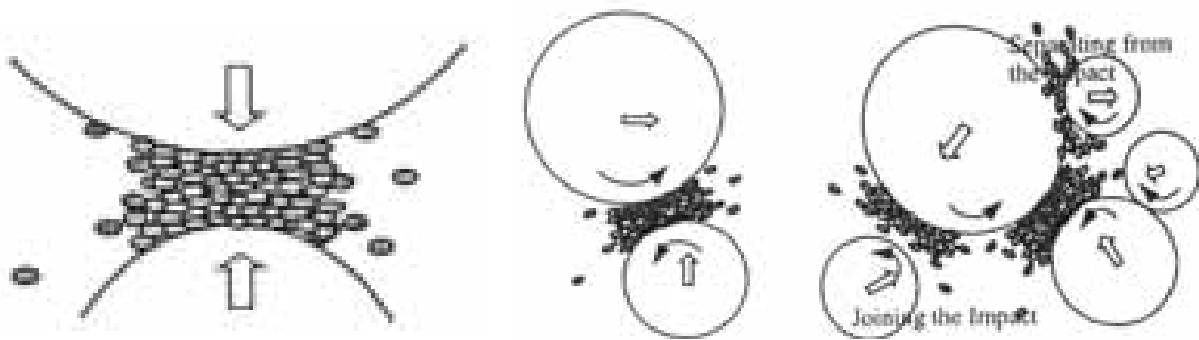


Figure I. 11: Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage [34]. De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.

C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure I. 12). La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des joints, et donc des sous-grains [36, 37]. On parle alors de polygonalisation des grains.

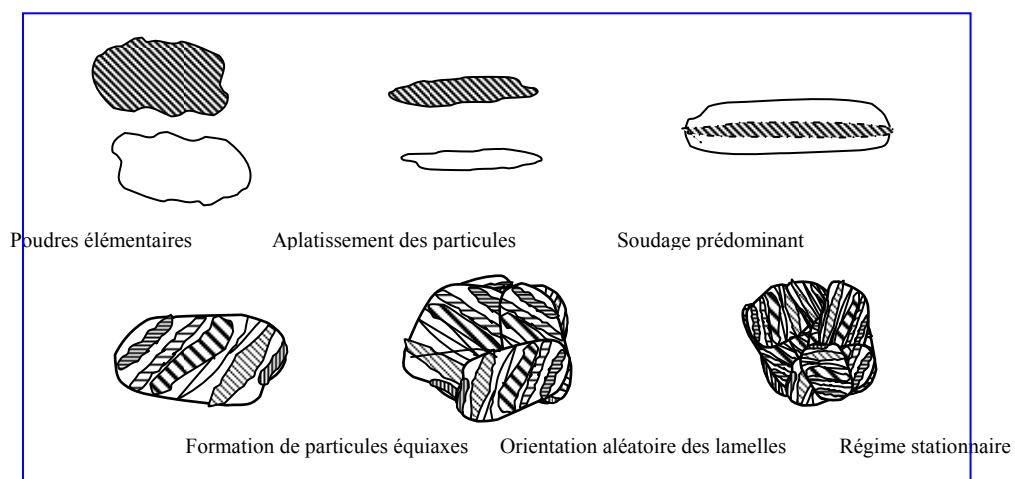


Figure I. 12 : Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages [38].

Comme le montre la [figure I. 13](#), la taille des cristallites diminue au cours du temps de broyage. Or, la contrainte minimale σ_p nécessaire pour déformer plastiquement un matériau peut s'écrire [39] :

$$\sigma_p = \sigma_0 + k/d^{1/2} \quad (\text{loi de Hall-Petch})$$

où σ_0 et k sont des constantes dépendant du matériau, et d la taille des cristallites. Lors du broyage, la contrainte de déformation plastique σ_p augmente au fur et à mesure de la diminution de d . Lorsque σ_p devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau : la taille des cristallites atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 et 30 nm ([figure 1. 13](#)). Cette valeur limite dépend de la nature du matériau broyé [40] ; en particulier, pour un métal pur, 'elle est une fonction monotone de la température de fusion [41]. Au cours du broyage, quand la taille limite de cristallites est atteinte, de nouvelles interfaces (joints) ne peuvent plus se former. Pour les temps plus longs, le broyage entraîne alors une désorientation des cristallites les uns par rapport aux autres par flux diffusionnel d'atomes le long des interfaces cristallines.

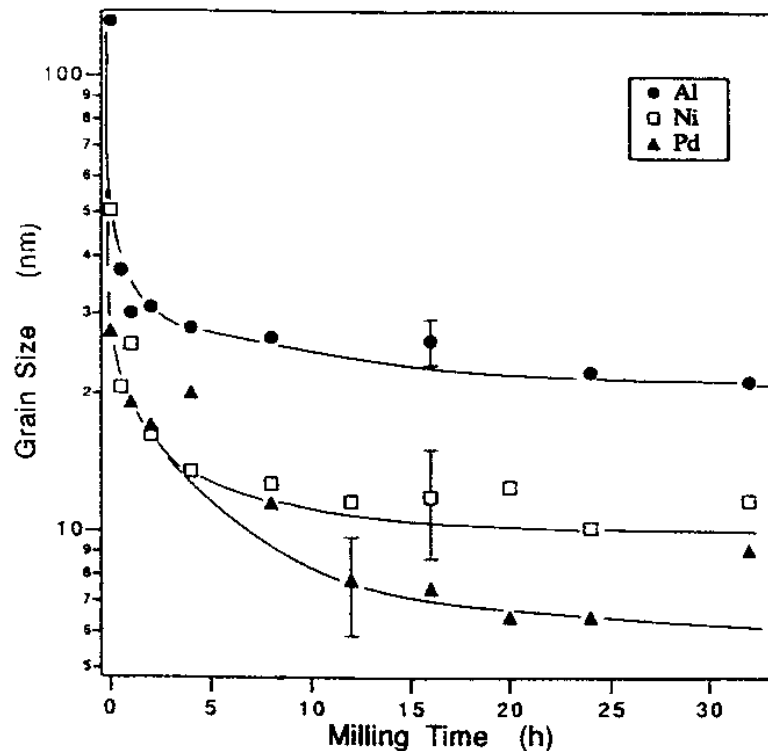


Figure I. 13 : Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des domaines diffractants (déterminée par diffraction de rayons X), assimilée à la taille moyenne des grains de poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium purs, broyés dans un agitateur SPEX à l'ambiante [41].

I.9.2.2 Les mécanismes de broyage mécanique à haute énergie

Comme cela a été mentionné dans le paragraphe précédent, le broyage à haute énergie est un procédé dans lequel la production de chocs conduit à une succession de fractures de soudures des grains de poudres à des températures relativement modérées.

Cette technique consiste à broyer deux matériaux A et B ensemble. Dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation des particules des différents constituants (figure I. 14) jusqu'à une taille limite. Un des deux constituants se fragmente beaucoup plus rapidement, ici le constituant B. Ainsi B atteint sa taille de fragmentation limite avant A.

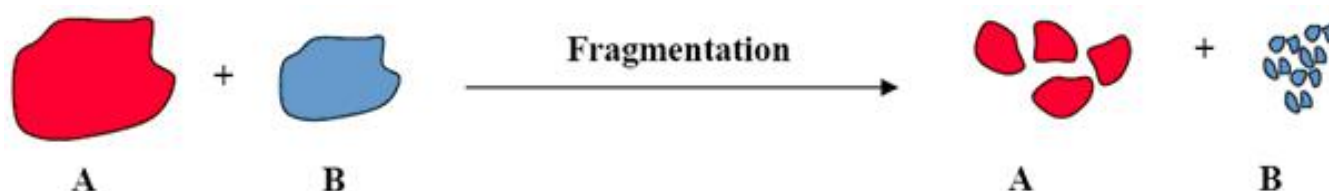


Figure I. 14: Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage.

Au cours d'un broyage d'un mélange de poudre A et B ductiles, les particules prises par petits paquets entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont fracturées et les divers fragments sont ressoudés entre eux. Ces événements successifs de fracture/soudure conduisent à un échange permanent de matière entre les particules au cours du traitement mécanique (figure I.15)

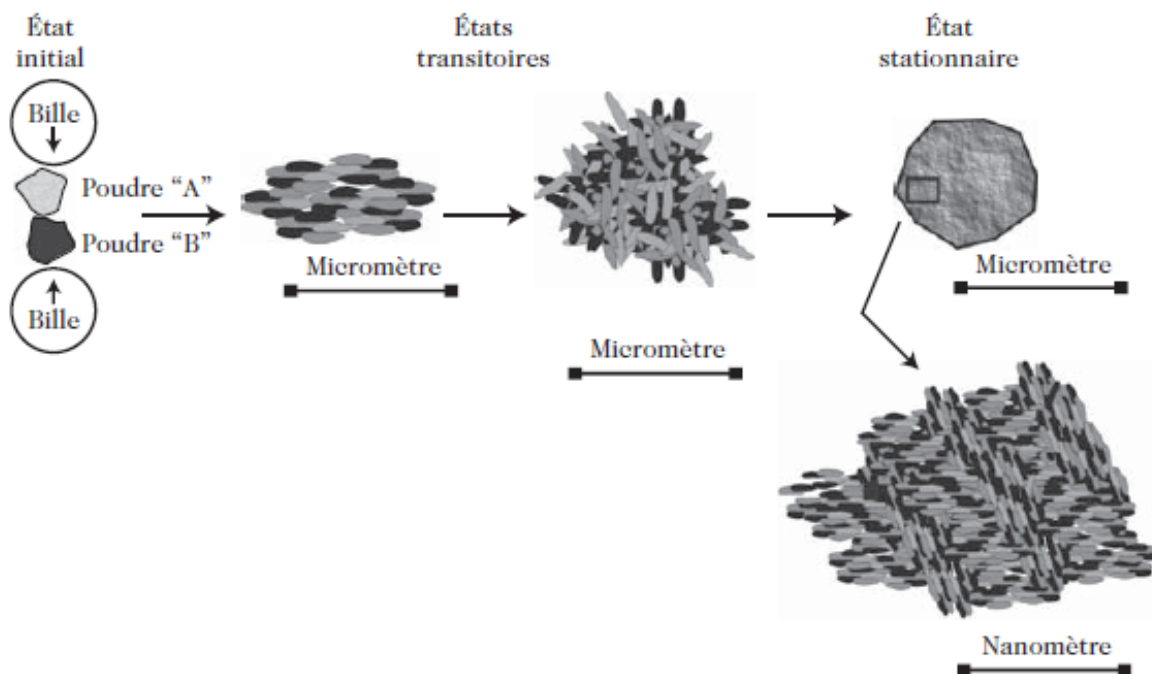


Figure I. 15 : Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage [42].

Les fines particules du constituant B vont avoir tendance, en raison de forces interparticulaires, à se coller sur les particules plus grosses. Plus le broyage continu, plus le phénomène s'amplifie. Différents stades d'agglomération vont être rencontrés : la simple soudure entre deux particules ou plus, puis le stade d'enrobage des particules et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra entre autre de la durée de l'opération et de l'affinité des produits. La figure I. 16 présente l'évolution des différents stades d'agglomération au cours du co-broyage.

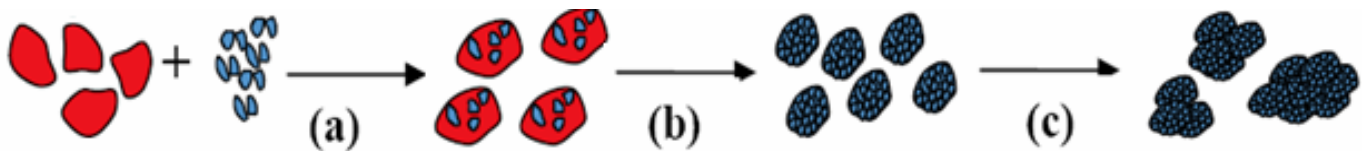


Figure I. 16 : Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

➤ Fragmentation

La réduction de la matière en petits fragments ou en poudre est obtenue par l'opération de broyage. Généralement, on distingue trois types de fragmentation :

- la fragmentation grossière,
- la fragmentation fine,
- la fragmentation ultrafine.

A chaque type de fragmentation correspond un appareillage spécifique et des mécanismes de fragmentation particuliers.

➤ L'agglomération.

Lors du co-broyage, des phénomènes d'agglomération apparaissent et sont responsables de la formation des particules de composite. Lorsque les forces de surface interparticulaires deviennent importantes, il y a attraction des particules. Le contact devient permanent et deux particules n'en constituent alors plus qu'une seule. Ce processus conduit à une évolution des distributions

granulométriques puisque les classes de petites tailles se dépeuplent au profit des classes de tailles plus importantes.

I.9.2.3 Paramètres influençant la nature du produit obtenu par mécanosynthèse

Les paramètres qui influencent la nature des produits obtenus par mécanosynthèse sont la masse des billes (énergie des chocs), le rapport nombre de billes/masse de poudre (fréquence des chocs), la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du dispositif (taille finale des grains). La nature des gaz et la température influencent également de manière importante la composition du produit final (figure I. 17).

- **L'énergie du broyeur** : elle dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide.
- **Le rapport masse billes/masse poudre** : il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [43, 44]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes.
- **L'atmosphère de broyage** : elle peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N₂, ou l'hydrogène, H₂, pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être «emprisonnés» dans le composé final [45]. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits, par exemple, dans l'atmosphère de gaz inerte).
- **Temps de broyage** : c'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage.
- **Broyage continu ou séquentiel** : le broyage continu peut conduire à un produit différent de celui obtenu par un broyage séquentiel (avec des pauses).

- **La température de broyage** : elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [43, 44].
- **La contamination** : c'est le grand défi du broyage mécanique est difficile à éliminer. Elle dépend des plusieurs facteurs l'intensité de broyage, l'atmosphère de broyage et la nature des équipements de broyage [46].
- **Les taux de remplissage en billes et en poudre** ont été respectivement fixés à 75 % et à 25 % volumique par rapport au vide interstitiel laissé libre entre les corps broyant. En ce qui concerne la jarre en inox, le taux de remplissage en billes est fixé à 28 % et celui de la poudre fixé à 7,3% du volume interstitiel laissé libre entre les billes. Ces taux de remplissage sont des valeurs standard pour le broyage en voie sèche.

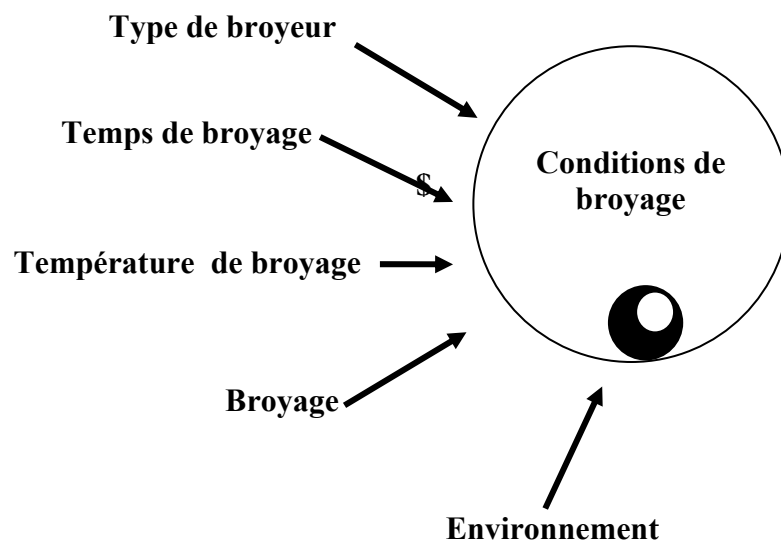


Figure I. 17 : Facteurs considérés pour une expérience de broyage mécanique.

I.9.3 Transformation de phase

Le broyage à haute énergie n'induit pas implicitement une transformation de phase. La structure du composé de départ peut être conservée. Dans ce cas, on obtient une poudre nanostructurée composée de grains cristallins avec des tailles moyennes de l'ordre de 10-20 nm et une forte présence de joints de grains.

Lors du broyage à haute énergie des transformations de phases peuvent se produire [47]. Cette transformation provient en général des chocs mécaniques intervenant lors du broyage [48]. Il est intéressant de rappeler que selon le choix des conditions expérimentales, une phase amorphe, quasi-cristalline ou cristalline peut se produire directement par une réaction de l'état solide.

I. 10 Les différents broyeurs mécaniques

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

✓ **Les broyeurs verticaux à billes (ou Attriteurs):** sont largement utilisés dans l'industrie pour réduire la taille des particules ou homogénéiser les poudres. Ces broyeurs permettent de traiter de grandes quantités de poudres. Dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe, qui tourne ([figure I.18 a](#)). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150°C [49]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures.

En laboratoire, il est préférable de recourir à d'autres types de broyeurs, certes moins productifs, mais permettant une étude plus quantitative. Ils sont de deux types : les broyeurs vibrants et les broyeurs planétaires.

✓ **Les broyeurs à vibrations:** le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20 Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes dans trois directions orthogonales ([figure I.18 b](#)). Ces degrés de liberté rendent ainsi tous les angles de collision accessibles. Le broyage agit uniquement par choc des billes sur la poudre. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 40 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10 g. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset

est de l'ordre de 60°C [50]. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C [51]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h.

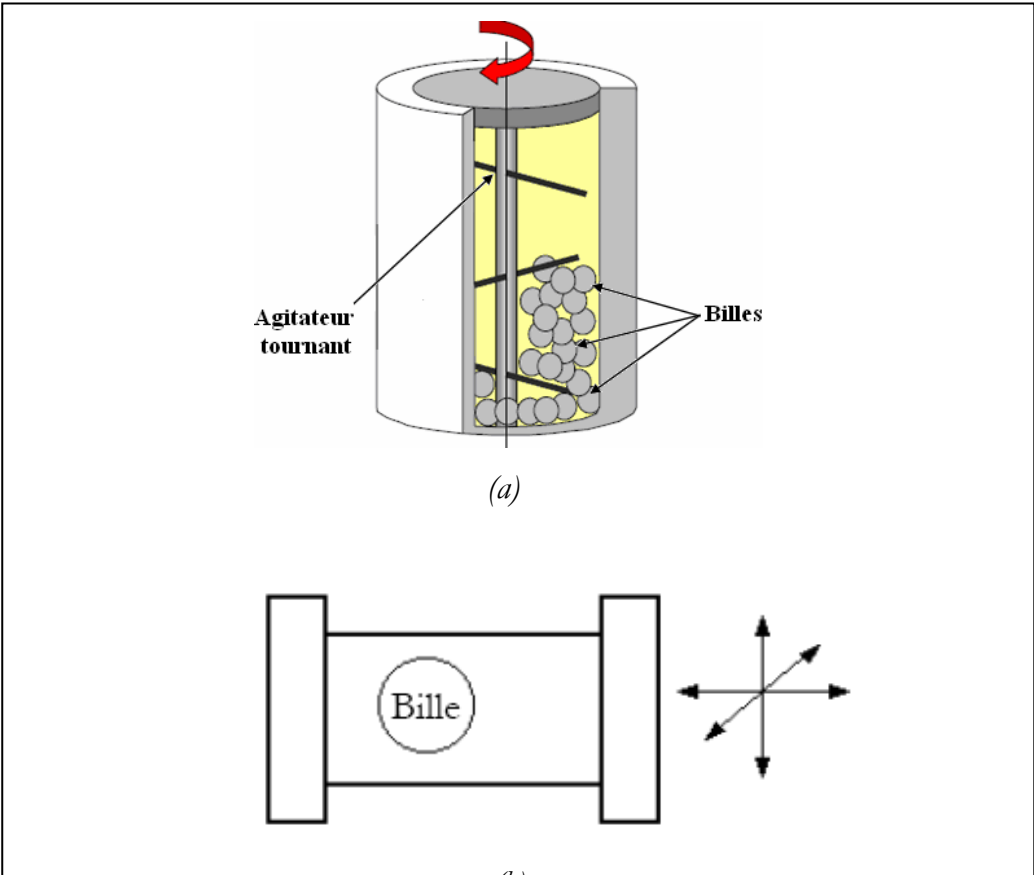


Figure I. 18: Les trois types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse (a) Attriteur, (b) Spex et (c) Planétaire.

✓ **Les broyeurs planétaires:** le principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose deux jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé (Figure 1.18 c). La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi diamétralement opposée. Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc.

Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes ; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300°C [52]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.

Une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peuvent être observée. Si cela est possible, il est préférable d'utiliser des jarres et des 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 zircone.

I. 11 Conclusion

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 chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à 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.

La seconde partie de ce chapitre est relative aux nombreux procédés utilisés pour produire ces nanomatériaux. Ils se divisent en deux grandes familles, selon l'approche sur laquelle ils s'appuient : soit par croissance à partir d'atomes ou de molécules, soit par réduction de taille de particules micrométriques. Parmi les procédés qui se basent sur la deuxième approche, le broyage mécanique à haute énergie (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'événements 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.

Toutes les méthodes, citées plus avant, possèdent la capacité de produire des poudres ayant une taille de cristallite nanométrique. Cependant, chaque méthode possède des inconvénients et des limites. En effet, la synthèse des poudres nanométriques, par broyage mécanique nécessite un contrôle précis des paramètres de l'élaboration (température, atmosphère, contamination, etc.) de façon à éviter l'oxydation, la croissance des cristallites formées et le degré de contamination. Il existe aussi une limite au dessous de laquelle la taille des cristallites ne peut pas être réduite par cette technique [53].

Références bibliographiques

- [1] L. Darozczi, D. L. Beke, G. Posgay, G. F. Zhou and H. Bakker, *Nanostructured Materials*, 2, 515 (1993).
- [2] L. Darozczi, D. L. Beke, G. Posgay and M. Kis-Varga, *Nanostructured Materials*. 6, 981 (1995)
- [3] M. J. Aus, B. Szpunar, A. M. el-Sherik, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust, *Scr. Metall. Mater.* 27, 1639 (1992)
- [4] R W Siegel, *Nanostructured. Materials*, 3, 1 (1993)
- [5] H. Gleiter, *Materials Science Forum* 67, 189-190 (1995)
- [6] C. Suryanarayana, *Nanocrystalline materials*, *International Mater. Reviews*, vol. 40, 41-64 (1995)
- [7] S. C. Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, *Mater. Sci. Eng. R* 45, 1-88 (2004)

- [8] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, *Mater. Sci. Eng. R* 16, 161-221 (1996)
- [9] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, *Progress Mater. Sci.* Vol. 33, 223-315 (1989)
- [10] G. Le Caër and P. Delcroix, *Nanostructured Materials*, 7, 127-135 (1996)
- [11] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 32, 223 (1989)
- [12] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.* 50, 472 (1987)
- [13] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 32, 223 (1989)
- [14] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.* 50, 472 (1987)
- [15] S. J. Campbell and H. Gleiter, *Mössbauer Spectrometry Applied to Magnetism and Materials Science*, Vol 1, 241-303. Ed G. Long Année
- [16] E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandres et D. Haskel, *Phys. Rev. Lett.*, 75 3874 (1995)
- [17] C. C Koch, D. G. Morris, K. Lu. Et A. Inoue, *MRS Bulletin*, 24, 54 (1999)
- [18] R. Z. Valiev, I.V. Alexandrov, W. A. Chiou, R. S. Mishra et A. K. Mukherjee, *Mater. Science Forum* 235-238, 497 (1997)
- [19] H. J. Flecht, *Nanostructured. Materials*, 6, 33 (1995)
- [20] S. Hansen, B. Larsen, S. Olsen, A. Baun. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology*; 1(3): 243-50 (2007).
- [21] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties & Applications*. Imperial College Press (2004)
- [22] G. Schmidt. In: K.J. Klabunde (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 23– 24 (2001)
- [23] I. Levine, *Fisicoquímica*. 4^a ed. Vol.2. Mc Graw-Hill (1994). [Traduction de *Physical Chemistry*. 4th Ed. McGraw-Hill (1995)
- [24] <http://www.afsset.fr>
- [25] <http://www.nanoconsulting.de/englisch/properties.html>
- [26] S. Iijima and T. Ichihashi *Nature* 363, 603 (1993)
- [27] DS. Bethune, CH. Kiang, MS. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature* 363, 605 (1993)
- [28] G. Herzer, Nanocrystalline soft magnetic alloys, dans: *Handbook of magnetic materials*, vol. 10, edited by K. H. J. Buschow, 415-462 (1997)

- [29] A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 32 (1991) 551
- [30] L. Deyu, W. Yiying, K. Philip, S. Li, Y. Peidong and M. Arun, *Applied Physics Letters* 83, 2934 (2003).
- [31] P.S. Gilman, J.S. Benjamin, *Mechanical alloying. A. Rev. Mater. Sci.* 13, 279–300 (1983)
- [32] P. Costa, *Nanomatériaux. Structure et élaboration. [M 4 026]. Dans Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques* (2001)
- [33] A.A. Date, V.B. Patravale, *Current strategies for engineering drug nanoparticles. Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9, 222-235 (2004)
- [34] D.L. Zhang, *Processing of advanced material using high-energy mechanical milling. Progress in Materials Science* 49, 537-560 (2004)
- [35] W. Luther, (éditeur). *Industrial application of nanomaterials - chances and risks. Technological analysis. Futures Technologies*, 54 (2004)
- [36] H.J. Fecht, "Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition", *Nanostruct. Mat.* 1, 125-130 (1992)
- [37] G. Valdrè, G.A. Botton and L.M. Brown, "High spatial resolution peels characterization of FeAl nanograins prepared by mechanical alloying", *Acta Mater.* 47 (7), 2303-2311 (1999)
- [38] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.- L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis", *J. Mater. Chem.* 9, 305-314 (1999).
- [39] E. Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu and W.L. Johnson, "*Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu*", *J. Appl. Phys.* 65 (1), 305-310 (1989).
- [40] E. Bonetti, E.G. Campari, L. Pasquini, E. Sampaolesi and G. Valdre, "Structural and elastic properties of nanocrystalline iron and nickel prepared by ball milling in controlled thermodynamic environment", *Mat. Sci. For.* 269-272, 1005-1010 (1998)
- [41] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, and W.L. Johnson, "Structural and thermodynamical properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition", *J. Mater. Res.* 7 (7), 1751-1761 (1992)
- [42] E. Gaffet, G. Le Caër: *Mechanical processing for nanomaterials*, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers (2003)
- [43] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46, 1-184 (2001)
- [44] C. Suryanarayana, *Marcel Dekker, USA* (2004).
- [45] Z. Sparchez, I. Chicinas, *Proc. World Congress on Powder Metallurgy*, PM 2004, vol. 1, 213-218 (2004).
- [46] C. Suryanarayana, *Intermetallics*, 3, 153-160 (1995).

- [47] N. T. Rochman, K. Kawamoto, H. Sueyoshi, Y. Nakamura and T. Nishida, *J. Mater. Proc. Tech.* 89 – 90 367-372 (1999).
- [48] D. Michel, F. Faudot, E. Gaffet, L. Mazerolles *La Revue de Metallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux*, Février, 219 (1993).
- [49] C.C. Koch, "Materials synthesis by mechanical alloying", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19, 121-143 (1989)
- [50] H. Kimura, "Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling", *Sol. State Phen.* 8-9, 47-60 (1989)
- [51] Y. Chen, "Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse", Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620 (1992)
- [52] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, "Formation of quasicrystals by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 55, 117-119, (1988)
- [53] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, *Catalysis Today*, 113, 135-139, (2006).

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

Chapitre II

Méthodes expérimentales

II. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions expérimentales d'élaboration des poudres et présentons l'ensemble des techniques d'analyses utilisées. Il s'agit aussi bien des méthodes de synthèse et de caractérisation des poudres ultrafines de Fe que des alliages FeNi obtenues par voie physique, *l'évaporation condensation* et par voie mécanique, *le broyage mécanique à haute énergie*.

II. 2 Synthèse des matériaux

II. 2.1 Conditions expérimentales

Les échantillons de poudres étudiés dans ce travail ont été toutes élaborés à partir des poudres élémentaires (classiques) chimiquement purs de Fer (99,9%) et de Nickel (99,8%) mélangées dans les proportions visées, au Laboratoire de magnétisme et de spectroscopie des solides (LM2S). Deux voies ont été utilisées pour leur élaboration :

- ✚ Voie physique: *Evaporation-Condensation*
- ✚ Voie mécanique: *Broyage mécanique à haute énergie ou mécanosynthèse.*

II. 2. 1. 1 Technique d'Evaporation-Condensation dans un gaz inerte

- Principe

Ce procédé vise à établir une vapeur sursaturée dans un volume relativement confiné et en présence d'un gaz inerte. La vapeur sursaturée est ainsi refroidie grâce aux collisions avec les atomes du gaz inerte. Ceci conduit à une augmentation de la sursaturation locale qui entraîne la germination et la croissance d'agrégats par l'addition d'atomes à une particule individuelle d'une part et l'agrégation due à la collision entre agrégats d'autre part.

La taille des poudres ultra fines peut être contrôlée en faisant varier la température d'évaporation et la pression partielle du gaz inerte dans la chambre d'évaporation, plus la pression du gaz est basse plus les nanopoudres obtenues sont fines. Par ce procédé, une dimension moyenne de l'ordre de 3 à 4 nm est atteinte de façon classique.

- **Elaboration des nanoparticules de fer**

L'évaporation-condensation a été réalisée dans un évaporateur de type BALZERS ([figure II. 1](#)). La poudre de Fe pur est introduite dans le système d'évaporation puis déposée dans une nacelle en tungstène (W) fixée à deux électrodes. Le système est dégazé préalablement.



Figure II. 1 Evaporateur Balzers

L'ensemble est couvert par une cloche en verre, et est soumis à un vide secondaire. L'application d'un courant de 20 A à travers les deux électrodes permet dans les conditions d'une atmosphère d'Hélium de 1 KPa de pression permet d'effectuer la procédure l'évaporation-condensation du matériau. La condensation des couches des poudres ultra-fines de Fe qui se déposent sur les parois de la cloche en verre est ensuite adéquatement collectée.

II.2.1.2 Broyage mécanique à haute énergie (Mécanosynthèse)

Pour la réalisation de certaines nanostructures, le broyage mécanique à haute énergie s'avère plus adéquat et moins onéreux que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Depuis quelques années déjà, le broyage mécanique à haute énergie est en voie d'expansion pour la réalisation des poudres de taille nanométrique.

Ainsi, pour réaliser nos poudres nanométriques, nous avons retenu cette voie qui présente en effet plusieurs avantages conséquents vis à vis d'autres techniques d'élaboration.

Deux types de broyeurs ont été mis en œuvre:

- ✓ ***Un broyeur vibratoire***, Spex 8000 modèle M.
- ✓ ***Un broyeur planétaire***, Pulverisette 7.

Ces deux broyeurs possèdent le même principe de raffinement de la microstructure (jusqu'à l'obtention d'une nanostructure) mais l'énergie transmise à la poudre pour effectuer la fragmentation est différente.

II.2.1.2.1 Dispositifs expérimentaux

Introduction

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par chocs.

Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de "l'intensité de broyage". Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

Les billes et les creusets utilisés sont le plus souvent en acier, plus rarement en carbure de tungstène. Pendant le broyage, il est inévitable que des petits morceaux de bille se détachent, provoquant une contamination, qui est plus ou moins importante selon le type de broyeur utilisé [1-3].

L'enceinte des broyeurs est généralement sous argon ou sous vide secondaire, entre autres pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire. De cette façon, le taux d'oxygène après broyage est très faible. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse non neutre (O_2 , N_2 , H_2 , etc...).

II.2.1.2.1.a. Broyeur vibratoire

Les broyeurs à vibrations verticales (Spex 8000) de capacité plus faible (10 cm^3) présentent l'avantage d'être relativement simple et limités par les performances en termes d'énergie de chocs. Pouvant contenir environ 10-20 grammes de poudre, le Spex 8000 possède une seule jarre en acier de 65 cm^3 qui contient les billes avec une vitesse de rotation de 1200 tr/mn (Figure II. 2).



Figure II. 2: Broyeur tridimensionnel à billes SPEX type MIXER MILL modèles 8000M
(mono poste).

Les MIXER MILL 8000 sont largement utilisés au laboratoire dans les applications notamment de mécanosynthèse pour produire des alliages, poudres nanostructurées, ...

▪ **Mode de fonctionnement**

L'échantillon est introduit dans un récipient de broyage (jarre) avec des auxiliaires de broyage (billes). L'ensemble est fixé sur le support de broyage. Un mouvement vigoureux tridimensionnel (en forme de "8") à haute fréquence permet d'atteindre des finesses de broyage particulièrement poussées (Figure II. 3).

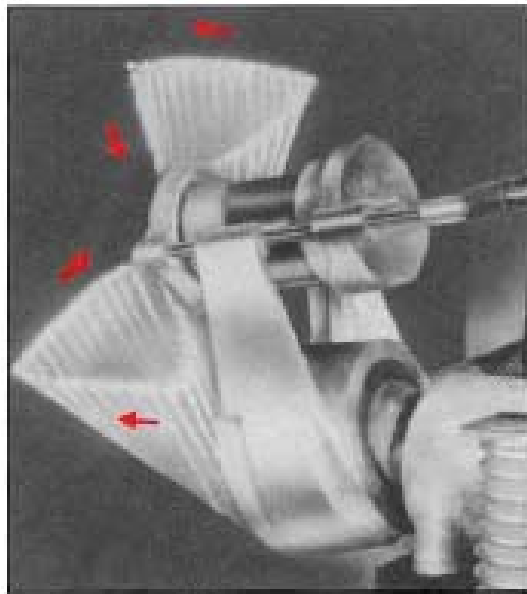


Figure II. 3: Mouvements du broyeur SPEX 8000

II.2.1.2.1.b. Broyeur planétaire

Dans le broyeur planétaire de laboratoire "pulverisette 7", l'échantillon est principalement broyé grâce au choc à haute énergie des billes de broyage, et également par friction entre les billes de broyage et les parois du jarre. Les jarres de broyage, contenant la matière à broyer et

les billes de broyage, tournent autour de leur propre axe, sur un disque porteur rotatif dans le sens opposé (figure II. 4).



Figure II. 4: Broyeur planétaire - Pulverisette 7- de Fritsch

▪ **Mode de fonctionnement**

Les forces centrifuges issues des rotations de la jarre et du disque porteur agissent sur le contenu de la jarre. Au démarrage du broyeur planétaire, la force centrifuge issue de la rotation de la jarre provoque le broyage de l'échantillon par effet de friction des billes, qui se déplacent sur la paroi interne de la jarre. A un moment déterminé, la force centrifuge, plus importante, du disque porteur entraîne le détachement de la poudre et des billes, de la paroi interne de la jarre. A

une vitesse élevée, les billes traversent la jarre et écrasent la poudre qui se trouve sur la paroi interne opposée – il s'agit en l'occurrence, du broyage par effet de choc [4, 5].



Figure II. 5 Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.

II.2.1.3 Elaboration des poudres par mécanosynthèse

L'expérience consiste, premièrement, en un broyage dans un broyeur vibratoire de type Spex 8000 modèle M de poudres élémentaires de fer pur, de fer et de nickel dans des proportions variables. Pour chaque expérience, 3g de Fe pur ou d'un mélange de Fe et de Ni à une composition donnée sont introduit dans une jarre en acier au chrome (figure II. 2.) de 65 ml de volume. Aux poudres, nous rajoutons 3 billes d'acier (1006 C6), le rapport masse de poudre/masse des billes de 1/6.

Deuxièmement, dans un broyeur planétaire type P7, pour chaque échantillon 2g de poudres élémentaires de fer pur ou d'un mélange de Fe et de Ni sont placées dans deux jarres en acier chromé de 45 ml. Six billes en acier chromé d'un diamètre de 12 mm sont également placées dans les jarres. Le rapport masse de billes sur masse de poudre est alors de 20 :1. Les jarres sont ensuite scellées hermétiquement dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, pour éviter l'oxydation.

Les échantillons ont été broyés avec une vitesse de rotation de la jarre à 1200 tr/mn (le vibratoire Spex 8000) et à 800 tr/mn (le planétaire P7) par cycles de 30 minutes de broyage suivies de 10 minutes de mise au repos afin d'éviter un échauffement trop important de la jarre et de redonner un mouvement libre aux poudres (se fait au redémarrage pour le planétaire).

II. 3 Méthodes de caractérisation

Pour une meilleure caractérisation globale des échantillons nous avons utilisées les techniques permettant d'étudier la structure des poudres et leur composition chimique, des techniques permettant d'étudier les propriétés magnétiques.

II. 3. 1 Étude de la structure des poudres

II. 3.1.a Particules des poudres

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'étudier la taille des particules de poudre et l'aspect morphologique en fonction du temps de broyage et de la composition. Les observations sont faites à l'aide d'un microscope JEOL 2010 équipé d'un FE-SEM. Les échantillons sont préalablement recouverts d'une fine couche de carbone pour éviter les accumulations de charges.

II.3.1.b Tailles des cristallites

La détermination de la taille des grains (cristallites) dans les matériaux nanocristallins se fait généralement soit par microscopie électronique en transmission soit par diffraction des rayons X.

Dans notre travail, la taille des grains (cristallites) constitutifs de poudre a été estimée par microscopie électronique en transmission (MET) pour les poudres ultra-fines de Fe obtenues par

évaporation-condensation et par diffractions des rayons-X pour les poudres obtenues par broyage à haute énergie (Mécanosynthèse).

II. 4 Microscopie électronique à transmission

Les observations de microscopie en transmission ont été faites à l'aide d'un microscope JEOL 2010 à très haute résolution sous une tension d'accélération de 200kV. Les poudres à étudier sont mises dans un solvant et dispersées à l'aide d'ultrasons ensuite, elles sont récupérées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

II. 5 Diagramme de diffraction des rayons X

La diffraction de rayons x est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive ; elle est largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par broyage haute énergie. L'application classique de la diffraction de rayons X ne requiert que la mesure des distances inter-réticulaires et des intensités relatives. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller.

La diffraction des rayons X est un outil puissant dans l'étude des poudres nanométriques ou nanostructurées, puisqu'elle permet de caractériser, outre la structure cristalline, la taille de grains et le taux de distorsion de la maille cristalline. Nous avons utilisé cette technique pour:

- Identifier les phases cristallines des échantillons.
- Suivre l'évolution microstructurale des cristallites durant le processus de broyage.

II.5.1. Principe

Un faisceau de rayons X parallèles est projeté sur le réseau constitué par les plans atomiques d'un cristal. Les différents faisceaux réfléchis par les atomes de chaque plan créent des interférences à l'infini si certaines conditions sur les angles incidents et réfléchis sont réalisées (figure II. 6):

$$\theta_{\text{incident}} = \theta_{\text{réflecti}} = \theta \quad (\text{Dans le plan orthogonal à l'échantillon})$$

$$n \lambda_x = 2 d_{\text{hkl}} \sin \theta \quad (\text{Condition de Bragg})$$

avec :

n : ordre de diffraction (nombre entier)

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté

θ : angle de diffraction

d_{hkl} : distance inter réticulaire séparant deux plans de même famille désignés par les indices de Miller.

De plus, on considère que les cristallites sont orientées aléatoirement dans l'échantillon, donc pour tout θ pour lequel on doit avoir des interférences constructives (un pic), il y aura forcément un certain nombre de cristallites bien orientées, à condition que celles-ci soient suffisamment petites. La diffraction des rayons X est donc un outil particulièrement utile pour les matériaux constitués de grains nanométriques.

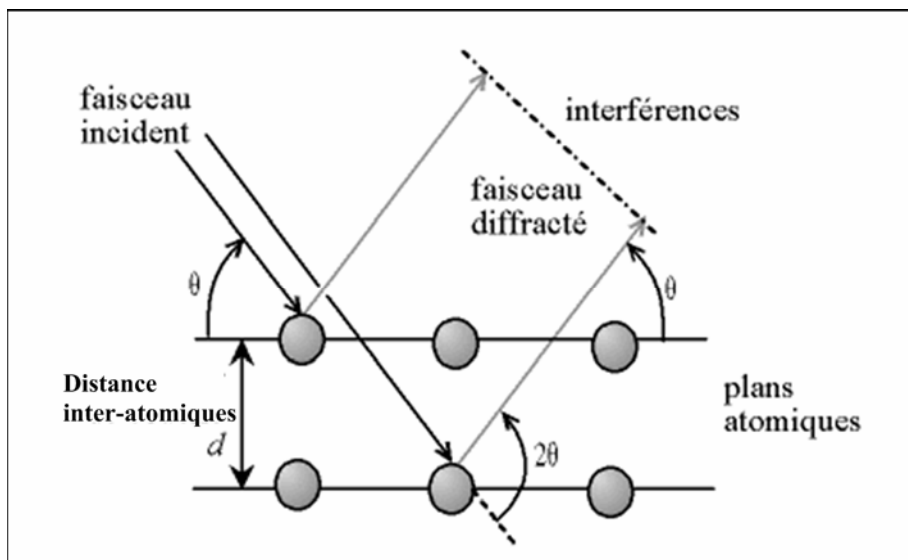


Figure II. 6 : Diffraction des rayons X

La variation de l'angle θ permet d'obtenir un diagramme constitué de raies dont les positions et les hauteurs dépendent de la structure cristallographique et de la nature du composé étudié. Le diagramme est en fait issu de la transformée de Fourier du réseau cristallographique (c'est la raison pour laquelle on parle souvent de spectre de rayons X).

Si les raies sont très fines pour un réseau uniforme et infini, elles peuvent être élargies par un réseau fini (cas d'un petit grain) ou par une variation de la distance inter-plan à l'intérieur de la cristallite (cas d'une distorsion de la maille). L'étude de la largeur des raies d'un diagramme permet

donc de mesurer la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux de distorsion d'un matériau, alors que la position de ces raies permet de remonter à la distance inter-plan, c'est à dire le paramètre de maille du composé.

a. Calcul du paramètre de maille

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plans d dans l'espace réciproque. Ces plans parallèles sont indexés par trois coordonnées (h, k, l) dans l'espace défini par les axes cristallographiques.

Pour les symétries cubiques, on peut ainsi calculer le paramètre de maille par:

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

b. Méthodes de calcul de la taille de grain et du taux de distorsion

Nous avons vu que la largeur des pics peut être attribuée à deux contributions: la taille des grains et le taux de distorsion de la maille cristalline. On posera :

D : taille du domaine cohérent et η : taux de distorsion, variation relative de la distance inter-plans ($\eta = \delta d / d$).

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda_x} \quad \text{et} \quad d^* = \frac{1}{d}$$

Formule de Scherrer

La taille de grain peut être calculée simplement à partir de β

$$D = \frac{0.9 \lambda_x}{\beta \cos \theta} = \frac{0.9}{\beta^*}$$

Cette formule est aisée à appliquer, mais on ne tient pas compte des contraintes internes du matériau, et donc de l'évolution de la largeur intégrale en fonction de l'angle de diffraction. Cette formule suffit donc pour un matériau complètement relaxé.

Affinement des diffractogrammes X

Par broyage mécanique on obtient généralement des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres qui résulte en un élargissement important des pics de diffraction. Pour contourner ces problèmes expérimentaux, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld [6].

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld.

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètre à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe. Le logiciel utilisé pour la simulation est le programme M.A.U.D (Material Analysis Using Diffraction) [7]. MAUD représente l'analyse matérielle en utilisant la diffraction. C'est un programme général de diffraction/analyse de réflectivité principalement basé sur la méthode de Rietveld.

Cette méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) utilise une technique de minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental.

II. 5. 1 Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les analyses radiocristallographiques est un montage de type Debye-scherrer en transmission. Le montage utilisé est un diffractomètre D501 Siemens équipé d'un tube à anticathode de cuivre et l'autre de cobalt qui produit les rayons X. un monochromateur en quartz permet de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) et $K_{\alpha 1}$ du cobalt ($\lambda = 1.7878 \text{ \AA}$) et de focaliser le faisceau.

Le logiciel Diffract relié au diffractomètre trace alors la courbe donnant l'intensité en fonction de 2θ . En raison de la taille des particules broyées nous avons utilisé des pas de 0.02° pour la valeur de 2θ fixé initialement à 35° et 2θ final a été fixé en 135° .

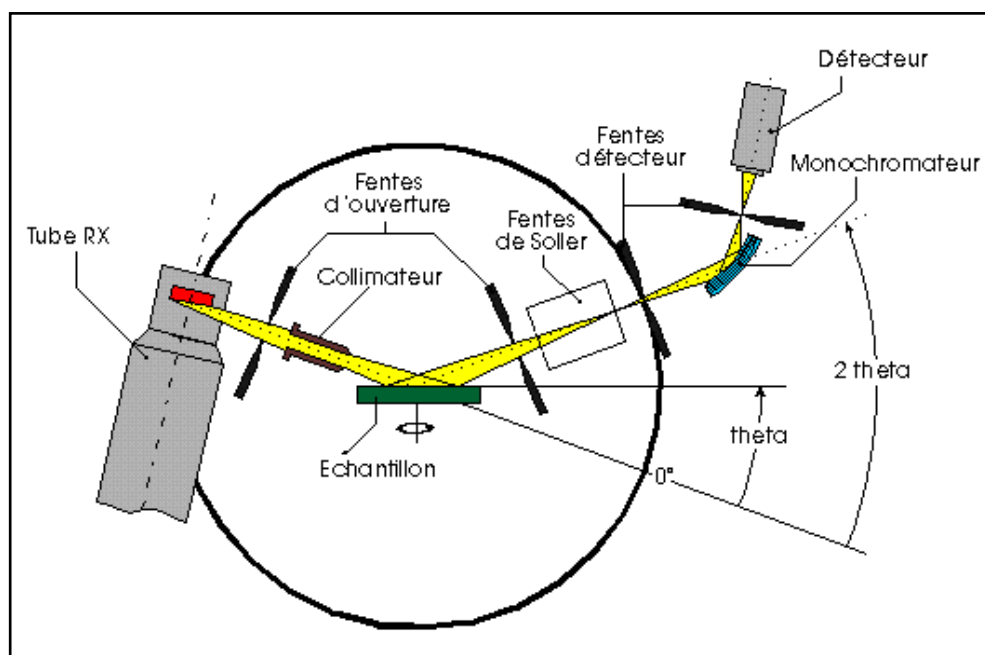


Figure II. 7 : Schéma de principe d'un diffractogramme D501.

L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé à l'aide du programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [7] dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier.

II. 6 Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique fondée sur le phénomène de résonance γ nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbeur. Cet effet de résonance nucléaire n'est possible que lorsque l'émission ou l'absorption des photons γ par les noyaux a lieu sans effet de recul et sans élargissement thermique. La spectrométrie Mössbauer est une technique d'observation locale, non destructive, qui permet d'étudier l'environnement local de l'élément sélectionné. C'est une technique de caractérisation structurale et magnétique. C'est une technique particulièrement adaptée à la caractérisation des produits élaborés par mécanosynthèse et par évaporation-condensation, du fait qu'elle permet une analyse à la fois statistique et locale d'échantillons nanocristallins dont les grains ont une taille de l'ordre de quelques nanomètres et dans lesquels une fraction importante de l'ensemble des atomes est influencée par les joints de grains. L'effet Mössbauer permet d'étudier les phases et les changements de phases dans les alliages de fer, et de mieux connaître ainsi les phénomènes métallurgiques fondamentaux que sont la précipitation et les transitions ordre-désordre atomique.

Nous avons utilisé cette technique pour étudier la cinétique du mélange entre le Fer et le Nickel.

II.6.1. Principe

Considérons deux noyaux atomiques d'un même isotope, l'un à l'état excité (atome source), l'autre à l'état fondamental (atome cible). La désexcitation du noyau source génère un photon γ , qui sera absorbé par le noyau cible. Pour certains isotopes particuliers (le plus utilisé est le ^{57}Fe), le noyau cible passe alors dans un état excité en gagnant autant d'énergie que le noyau source en a perdu. C'est ce que l'on appelle la résonance gamma nucléaire [8].

On peut appliquer ce phénomène à l'échelle macroscopique en fabriquant une source constituée de suffisamment d'atomes excités pour caractériser le matériau contenant les atomes cibles. Il y a dans le fer naturel 0.2 % de ^{57}Fe , ce qui permet de caractériser par la présente méthode le fer contenu dans tout alliage ou composite, en utilisant une source radioactive de ^{57}Fe .

Les énergies correspondant aux résonances dépendent de la structure des atomes cible. Il faut donc faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser les différentes résonances,

ce que l'on obtient par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à la cible [9, 10]. Les spectres Mössbauer sont ainsi indexés en vitesse (de l'ordre du mm.s^{-1}).

En balayant le spectre d'émission de la source, la cible se comporte comme un filtre absorbant. La sélectivité de ce filtre, associée à la résolution de la mesure permet de caractériser la structure hyperfine, c'est-à-dire l'influence de l'environnement d'un noyau sur ses propriétés.

Les interactions entre le noyau et les électrons atomiques dépendent de l'état électronique, chimique et magnétique de l'atome. Ces interactions hyperfines sont données principalement par trois paramètres, qui peuvent être déterminés expérimentalement d'après les positions des raies d'un spectre Mössbauer, comme l'indique la [figure II. 8](#).

II.6.2 Déplacement isomérique δ (mm.s^{-1})

Ce déplacement correspond à la différence d'énergie entre les noyaux émetteurs et absorbeurs résultant d'effets incluant des différences dans l'état de valence, l'état de spin et la coordination des atomes absorbeurs. Expérimentalement, une seule raie est observée décalée par rapport à l'origine par le déplacement isomérique et l'effet Doppler relativiste de second ordre. Cet effet se traduit par un déplacement global des raies Mössbauer dépendant de la température. Il est de l'ordre de $4 \times 10^{-4} \text{mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le fer.

II.6.3 Séparation quadripolaire ΔE_Q (mms^{-1})

La séparation des niveaux d'énergie est causée par l'interaction entre le moment quadripolaire et le gradient de champ électrique, elle dépend de la valence et de l'état de spin de l'atome absorbeur ainsi que de la coordination et du degré de distorsion du site cristallographique. Le spectre expérimental présente un doublet.

II.6.4 Champ magnétique hyperfin : H (Tesla)

L'interaction dipolaire magnétique est due à l'interaction du moment magnétique avec l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. Six raies sont observées. L'éclatement de ces raies spectrales est directement proportionnel à l'induction magnétique au noyau.

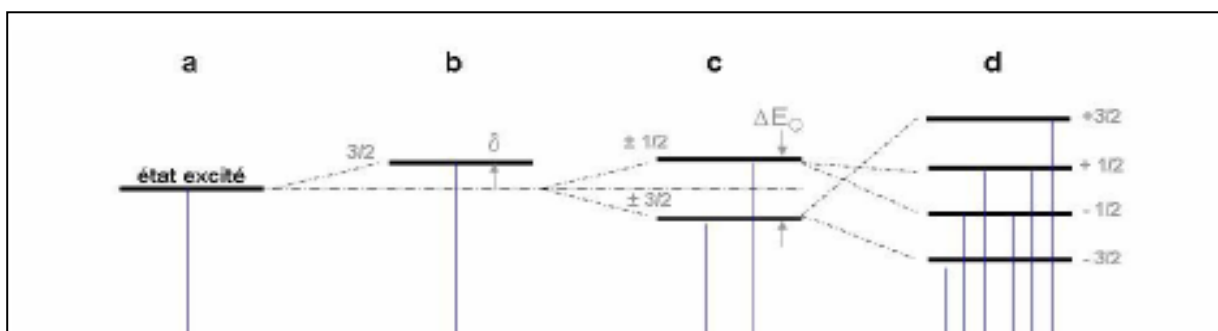


Figure II. 8 : Principe théorique de la résonance Mössbauer [10].

II.6.5 Dispositif expérimental

II. 6. 5. 1 ENREGISTREMENTS DES SPECTRES MÖSSBAUER

Afin de caractériser les matériaux qui font l'objet de notre étude, nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer dans une géométrie de transmission. La [figure II. 9](#) présente le principe du montage. Le dispositif comprend : la source, l'échantillon absorbeur et un détecteur qui permet le comptage des photons non absorbés par l'échantillon. La source utilisée est composée du parent radioactif ^{57}Co dans une matrice de rhodium, de durée de demi-vie $T^{1/2} = 270$ j. Le noyau de ^{57}Co se transforme en un noyau de ^{57}Fe par capture K. L'émission de photons Mössbauer s'effectue entre le premier niveau nucléaire excité ($I = 3/2$) et le niveau fondamental ($I = 1/2$) du ^{57}Fe avec une énergie de transition de 14.4 keV. Un balayage en énergie du rayonnement incident est réalisé par effet Doppler afin d'explorer les différentes transitions de l'absorbeur : la source se déplace avec une vitesse qui dépend linéairement du temps, décrivant une courbe triangulaire.

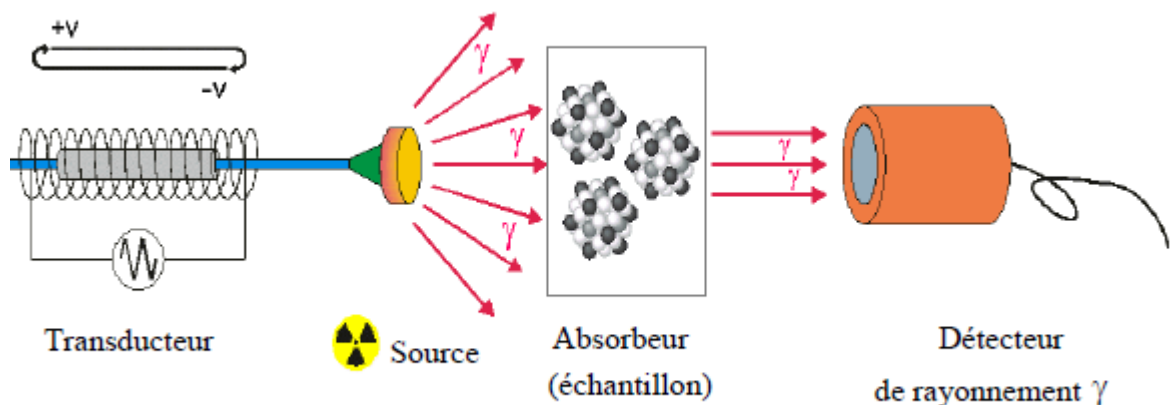


Figure II. 9 : Illustration simplifiée et dispositif expérimental de Spectrométrie Mössbauer en transmission.

II. 6. 5. 2 Spectres Mössbauer et ajustement

Un spectre Mössbauer expérimental résulte de l'absorption de photons γ . Il présente donc un certain nombre de raies d'absorption positionnées aux énergies de transitions résonnantes. En pratique, la position des raies est donnée, non pas en fonction de l'énergie du rayonnement γ , mais plutôt en fonction de la vitesse de la source qui lui correspond. A titre d'exemple, la [figure II. 10](#) présente un spectre Mössbauer d'un échantillon de fer pur.

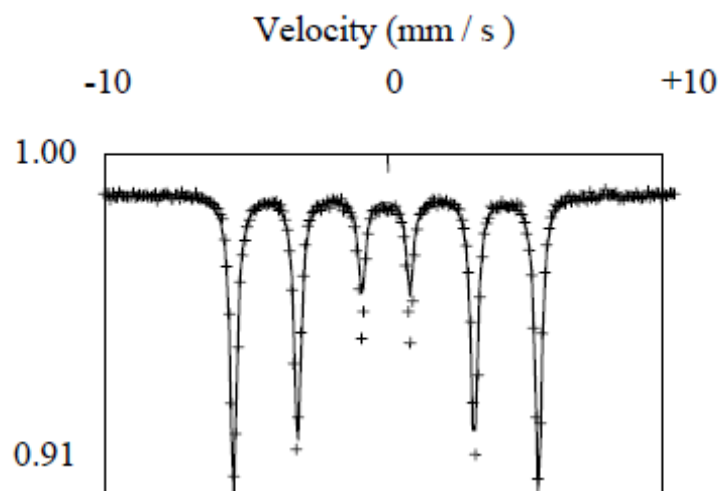


Figure II. 10 : Spectre Mössbauer d'un échantillon de fer pur, réalisé à température ambiante. ($\delta = 0,0$ mm/s, $2\varepsilon = 0,0$ mm/s, $B_{hf} = 33,0$ T).

Dans un matériau, les sites porteurs d'un atome de Fe possèdent un environnement particulier. Celui-ci est caractérisé par un jeu de paramètres hyperfins, qui se traduit par une contribution Mössbauer spécifique. Un spectre Mössbauer résulte donc de la superposition de l'ensemble des contributions des sites de Fe contenus dans l'échantillon.

L'ajustement du spectre expérimental est effectué à l'aide logiciel Mosfit [11]. Ce programme ajuste, à partir d'un ensemble de spectres théoriques, les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global, par minimisation de la différence d'aires des spectres théoriques avec le spectre expérimental, grâce à une méthode de moindres carrés.

Après ajustement, chaque contribution se caractérise par un jeu de paramètres expérimentaux qui sont :

- le champ hyperfin B_{hf} (T),
- le déplacement isomérique δ (mm.s^{-1}),
- la séparation quadripolaire Δ (mm.s^{-1}) ou l'écart quadripolaire ε (mm.s^{-1}),
- la demi-largeur de raie Γ (mm.s^{-1}),
- l'intensité relative (%).

En plus des paramètres hyperfins présentés ci-dessus, le programme d'ajustement fournit la proportion relative de chaque contribution au spectre expérimental. Cette proportion est proportionnelle au nombre de noyaux absorbeurs associés à cette contribution (les facteurs Lamb-Mössbauer associés à chaque contribution sont supposés égaux).

Références bibliographies

- [1] Y. Chen, "Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse", Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620 (1992)
- [2] Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif and G. Martin, "Ball-milling-induced amorphisation in NixZry compounds: a parametric study", *Phys. Rev. B* 48 (1), 14-21 (1993).
- [3] A.Y. Yermakov, M.A. Uimin, A.V. Shangurov, A.V. Zarubin, Y.V. Chechetkin, A.K. Shtolz, V.V. Kondratyev, G.N. Konygin, Y.P. Yelsukov, S. Enzo, P.P. Macri, R. Frattini and N. Cowlam, "Magnetoresistance and structural state of Cu-Co, Cu-Fe compounds obtained by mechanical alloying", *Mat. Sci. For.* 225-227, 147-156 (1996).
- [4] C. Suryanarayana, *Progress Mater. Sci.* 46 1-184 (2001).
- [5] Le Caër, *pour la science*, 6(3), p. 22-23 (1992).
- [6] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969).
- [7] L. Lutterotti. *MAUD CSD Newsletter (IUCR)* 24 (2000).
- [8] R. L. Mössbauer, *Naturwissenschaften* 45, 538 (1958).
- [9] A. Abragam, "L'Effet Mössbauer et ses Applications à l'Etude des Champs Internes". Gordon & Breach, London, (1964).
- [10] V. Schünemann and H. Winkler, *Rep. Prog. Phys* 63, 263 (2000)
- [11] F. Varret and J. Teillet, Unpublished Mosfit Program, Université du Maine, France (1986).

CHAPITRE III

Généralités sur le Fer et le Nickel

Chapitre III

Généralités sur le Fer et le Nickel

III. 1 Introduction

Les alliages Fe-Ni ont été utilisés depuis des siècles et leur efficacité technologique est grandissante. Ils font l'objet de nombreuses études tant fondamentales qu'appliquées en raison de leurs propriétés physiques singulières, selon leur composition, des propriétés magnétiques très diverses peuvent être observées comme le super paramagnétique de composé $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ [1]. Ainsi les alliages Fe-Ni de composition proches de $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ [2], ont une dilatation thermique nulle dans un large domaine de température autour de la température ambiante, cette propriété a été découverte par Ch.E Guillaume en 1887 est connue sous le nom de L'INVAR).

Les propriétés remarquables de l'alliage Fe-Ni offrent plusieurs domaines d'application dans l'industrie [3] (cuves méthaniers, grille de téléviseurs, les parois intérieures des bacs des réservoirs

de gaz, dans les matériaux pour le transport des hydrocarbures, des matériaux de blindages des chars, navires de guerre, pièces de machines pour les turbines et les réacteurs pour les avions, ...).

Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés physiques et chimiques du fer et du nickel, ainsi que les propriétés structurales de l'alliage binaire (Fe-Ni).

III. 2 Les éléments purs: le Fe et le Ni

Le fer et le nickel sont étroitement situés dans le tableau des éléments périodiques de Mendeleïev et ont une structure électronique identique. Cette situation fait que les propriétés physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments. Ces deux éléments sont ferromagnétiques, et leurs alliages présentent aussi un comportement ferromagnétique. Certaines propriétés du Fe et du Ni sont rassemblés dans le tableau III.1 [4, 5].

	Fe	Ni
Structure électronique	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Nombre atomique	26	28
Rayon atomique (Å)	1.27	1.25
Paramètre cristallin de la structure	α , β , δ -cc (A2) γ -cfc (A2)	γ -cfc (A1)
Paramètre de maille (Å) pour la phase γ -cfc	3.6468 (à 900 °C)	3.5243 (à 20 °C)
Coefficient de diffusion pour la phase γ -cfc (m ² /s)	2.19 10 ⁻¹⁵	1.749 10 ⁻²¹
Point de fusion (°C, K)	1535.1808	1453.1726
Coefficient de dilatation thermique à 20 °C (10 ⁻⁶ /°C) pour la phase γ -cfc	12	13
Etat magnétique	Ferromagnétique (α -Fe) ;	Ferromagnétique

	Antiferromagnétique (γ -Fe)	
Température du Curie ($^{\circ}\text{C}$, K)	(cc α -Fe) 770.1043	350.623
Température de Néel ($^{\circ}\text{C}$, K)	(cfc γ -Fe) -203.70	—
Moment atomique μ_{B} /atome	2.2	0.6

Tableau III. 1 : Les éléments pur de Fe, de Ni et leurs propriétés.

III. 2. 1 Structure Cristallographiques

a. Cristallographie de Fer

- Dimensions de Cellules : $a = 2.874 \text{ \AA}$, $Z = 2$; $V = 23.74 \text{ Den (Calc)} = 7.81 \text{ kg/m}^3$
- Système de Cristal : Isométrique – Hexoctahedral du symbole de H-M ($4/m \ 3 \ 2/m$), Groupe de l'espace: $I \ m\bar{3}m$
- Diffraction de rayon X: Par Intensité (I/I_0): 2.0268(1), 1.1702(0.3), 1.4332(0.2)

b. Cristallographie de Nickel

- Dimensions de Cellules : $a = 3.5238 \text{ \AA}$, $Z = 4$; $V = 43.76 \text{ Den (Calc)} = 8.91 \text{ kg/m}^3$
- Système de Cristal : Isométrique – Hexoctahedral du symbole de H-M ($4/m \ 3 \ 2/m$), Groupe de l'espace: $F \ m\bar{3}m$
- Diffraction de rayon X: Par Intensité (I/I_0): 2.034(1), 1.762(0.42), 1.246(0.21),

III. 2. 2 Classification du Fer et du Nickel

➤ Les phases du fer sont

- α (pour $T < 1223 \text{ K}$) : cc ($Im \ 3 \ m$), $a = 2,8665 \text{ \AA}$ à 293 K .
- γ (entre 1223 K et 1634 K) : cfc ($Fm\bar{3} \ m$), $a = 3,6660 \text{ \AA}$ à 1440 K .
- δ (pour $T > 1634 \text{ K}$) : cc ($Im \ 3 \ m$) $a = 2,9378 \text{ \AA}$ à 1753 K .

Très réactif : si le fer est en poudre. Le fer est pyrophorique (réduction de l'oxyde par H_2) brûle spontanément à l'air.

Moins réactif : à l'état massif.

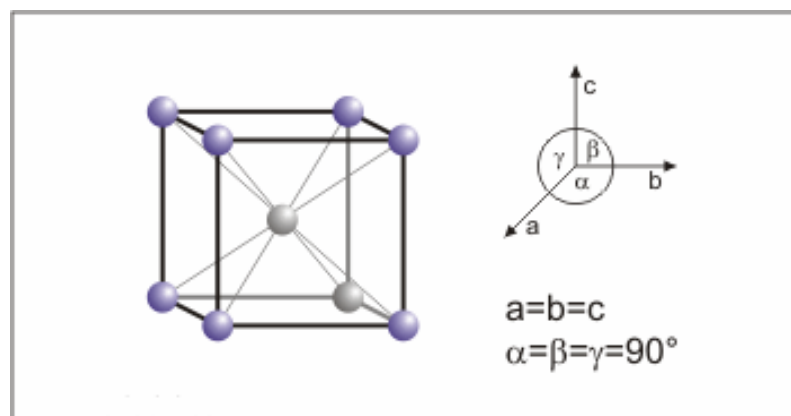
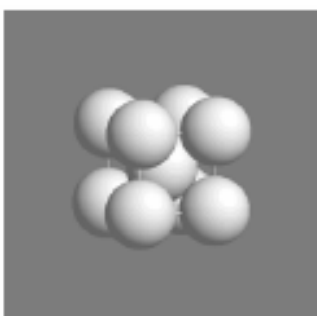
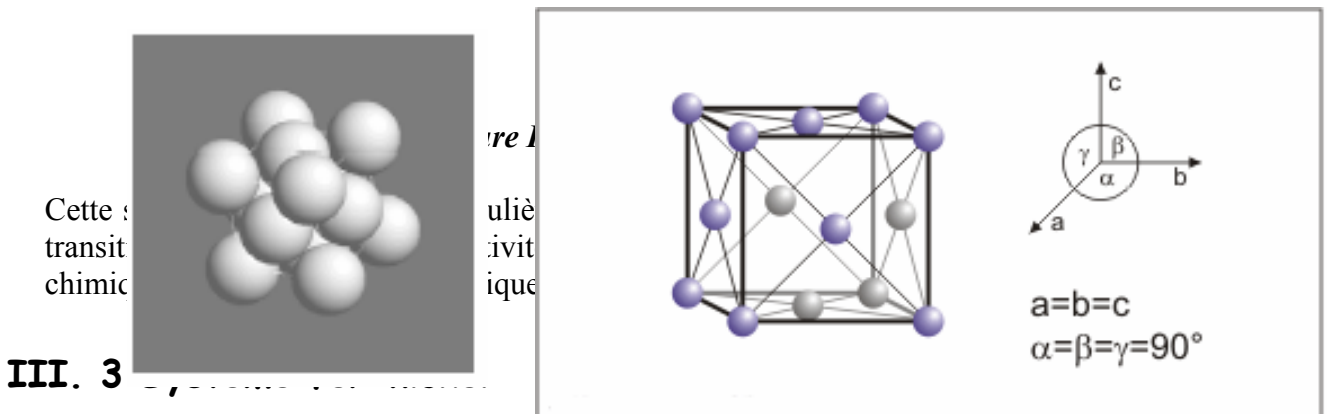


Figure III. 1 : Structure du fer α

➤ **Les phases du nickel sont :**

Le nickel, de structure cubique à faces centrées (CFC) (figure III. 2), favorise la formation d'une solution solide austénitique (cubique à faces centrées), le nickel est dit *gamma-gène*.

Le Fe et le Ni appartiennent au groupe des éléments de transition *3d*, par conséquent ces éléments purs et leurs alliages présentent également des propriétés de ce groupe, qui se caractérise par l'incomplète couche électronique *3d* et la complète couche électronique *4s*.



III. 3. 1 Diagramme de Phase

Le diagramme de phase de Fe-Ni à partir de 400°C à 900°C a été déterminé par Owen et Liu [6] et est montré sur la figure III. 3.

L'alliage Fer-Nickel forme dans les sidérites essentiellement deux minéraux: la Kamacite, cubique centré pauvre en Nickel et la Taenite, cubique à face centrée riche en Nickel. À haute température (> 910°C), seule la Taenite est stable. Un mélange homogène de Fe-Ni en fusion va cristalliser complètement en Taenite en refroidissant lentement.

Si la température descend en dessous de 910°C, la stabilité dépend de la concentration de l'alliage en Nickel et de la température (figure III.3). Si la teneur en Ni est inférieure aux environs 6% la Taenite se transformera entièrement en Kamacite à base température. Si la teneur en Ni est

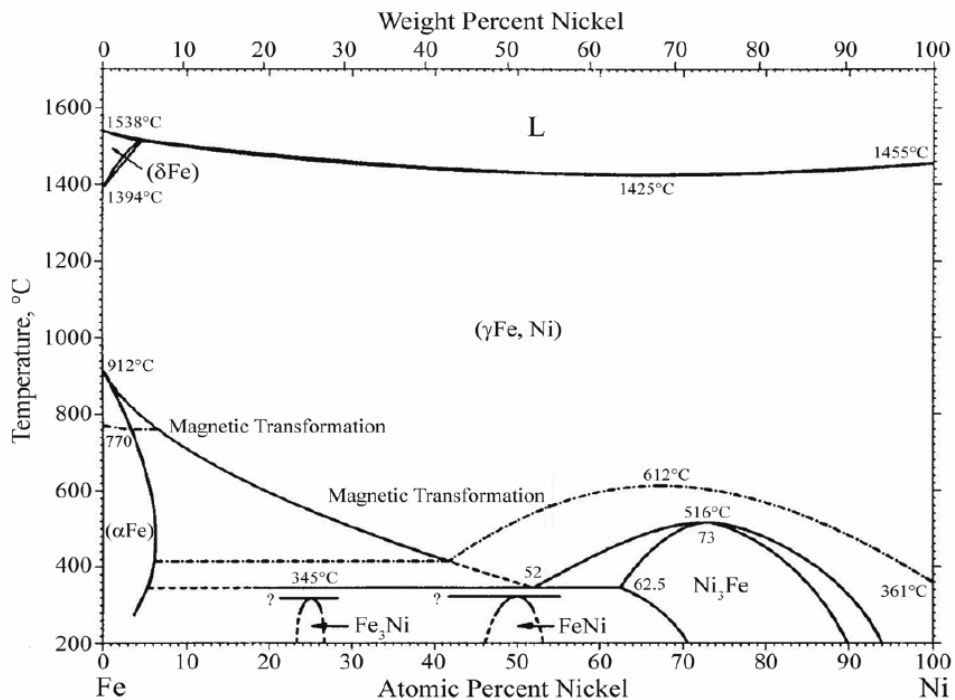


Figure III. 4 : Diagramme de phase de Fe-Ni [7].

III. 4 Les alliages Fe-Ni (La famille des fer nickel)

Les alliages de Fe: sont les aciers et les fontes, ils jouent un rôle capital sur le plan technologique (matériaux magnétiques doux) [8]. Ils constituent en masse près de 90 % de la production mondiale de matériaux métalliques. Ils ont un fort module d'élasticité, une forte limite élastique, des propriétés mécaniques et thermiques de haut niveau, etc.

Les alliages de Ni : sont également de grand intérêt du point de vue technologique et industriel. Ils présentent des propriétés anti-corrosives, mécaniques, magnétiques et électriques

intéressantes. Quand le Ni est allié avec du Fe, Cr, Cu, Mo, il forme une solution solide substitutionnelle avec le réseau FCC au-dessus d'une large gamme de concentration, qui leur donne la plasticité élevée. Le durcissement de ces alliages est originaire de la précipitation.

La métallurgie des alliages fer-nickel autorise toute une gamme de traitements métallurgiques intéressants: laminage à froid jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 10 μm , recuits à toutes les températures. Un traitement thermique fréquemment appliqué à ces matériaux est le recuit sous champ. L'aimantation étant orientée par un champ magnétique, la diffusion des atomes conduit à une répartition statistiquement anisotrope des liaisons atomiques dans l'alliage [9].

III. 4. 1 Alliages autour de 30 % Ni (L'Invar)

L'invar alliage fer-nickel contenant 36 % de nickel (FeNi36), découvert en 1887 par Ch. Guillaume quasiment non dilatable en-dessous de 200 $^{\circ}\text{C}$. Il y est utilisé en cryogénie (cuve des navires méthaniers), en physique des lasers (éléments de structure) ou dans les écrans de téléviseurs cathodiques ("shadow mask"). Les propriétés physiques des alliages fer-nickel mises à profit sont les propriétés magnétiques (alliages à forte perméabilité magnétique, alliages à bas point de Curie, alliages magnétostrictifs), élastiques (alliages à très faible coefficient thermoélastique), ainsi que leurs extraordinaires propriétés de dilatation (alliages non dilatables ou à dilatation contrôlée).

III. 4. 2 Alliages autour de 50 % Ni

Les alliages à 48% Ni du types Anhyster ont une polarisation à saturation élevée et des perméabilités intéressantes. On les emploie à l'état massif dans les relais et les dispositifs de sécurité. Ils interviennent sous forme des tôles minces dans des circuits enroulés et les moteurs de petites dimensions. Pour les écouteurs téléphoniques, on réalise des empilements de tôles travaillant sous champs faibles.

L'alliage à 56 % Ni a une magnétostriction isotrope. Après recuit sous champ, le même alliage développe une anisotropie induite qui peut compenser pratiquement l'anisotropie magnétocristalline. On obtient ainsi un matériau pseudo-isotrope à haute perméabilité comparable aux moins bons Permalloys [9].

III. 4. 3 Alliages autour de 80 % Ni (Permalloy)

Le permalloy est un alliage magnétique de fer et de nickel, découvert en 1914 par Gustav Elmen des Laboratoires Bell. Il contient généralement 20% de fer et 80% de nickel. Il a une perméabilité magnétique élevée, une coercitivité basse, une magnétostriction proche de zéro et une magnétorésistance anisotropique significative. Il existe d'autres types de permalloy :

- Le 45 permalloy, un alliage de 45 % de nickel avec 55 % de fer.
- Le molybdène permalloy, alliage de 81 % de nickel avec 17 % de fer et 2 % de molybdène. Cet alliage a été inventé par les laboratoires Bell en 1940 ; il a permis d'améliorer la compensation inductive de la réactance des lignes téléphoniques longues distances. Le permalloy est utilisé pour le blindage magnétique et les têtes de lecture magnétique.

III. 5 Propriétés physiques des alliages FeNi

III. 5. 1 Température de Curie

La température de Curie pour les compositions riches en fer (région α) présente une descente linéaire avec l'augmentation de la quantité de nickel, en restant dans des valeurs élevées (figure III. 5).

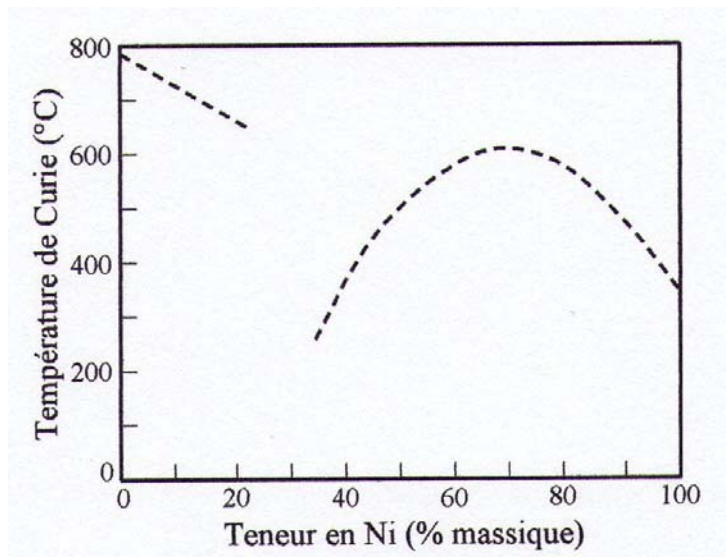


Figure. III. 5 : Variation de la température de Curie en fonction de la concentration en Ni [10, 11].

La variation de la température de Curie (T_c) de la phase désordonnée γ (structure cfc) en fonction de la concentration en Ni suit l'évolution de la température de mise en ordre structural : elle

présente un maximum au voisinage de 70 % at. Ni (figure. III. 5). De plus, la constante d'anisotropie varie brutalement à la concentration de 75% at. Ni ce qui correspond à l'apparition de la phase ordonnée Ni₃Fe de structure L1₂ (structure de type Cu₃Au) [10].

III. 5. 2 Paramètre de maille

L'évolution des paramètres de maille de la phase CFC et la phase CC des particules ultrafines des alliages Fe-Ni obtenus par la méthode de réaction de plasma d'hydrogène en fonction de la teneur en fer est illustrée dans la figure III. 6.

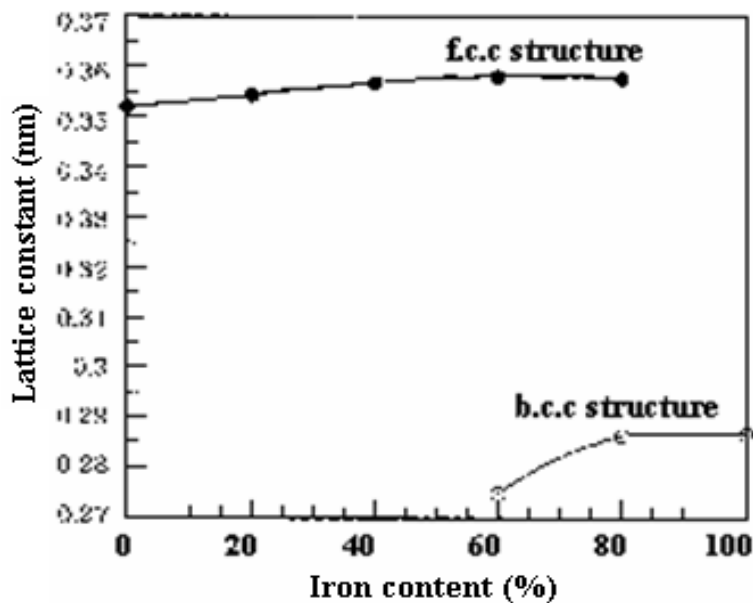


Figure III. 6 : Les paramètres de maille de la phase CFC et la phase CC en fonction de la teneur en fer [12].

Avec l'augmentation de la teneur de Fe, les paramètres de maille pour les deux phases CFC et CC ont une légère augmentation. Ces changements montrent que les atomes de Fe diffusent dans les atomes de Ni dans la phase CFC et les atomes de Ni diffusent dans les atomes de Fe pour la structure CC [12].

Le paramètre de maille des alliages Fe-Ni présente un maximum pour les compositions proches de 40 % nickel dans la région γ ; maximum qui est remplacé par un minimum pour la densité des alliages dans la même zone γ . Ces évolutions sont montrées dans les figures III.7 et

III.8. Le composé intermétallique Ni_3Fe a un paramètre de maille égal à 0.3545 nm pour la composition stoechiométrique.

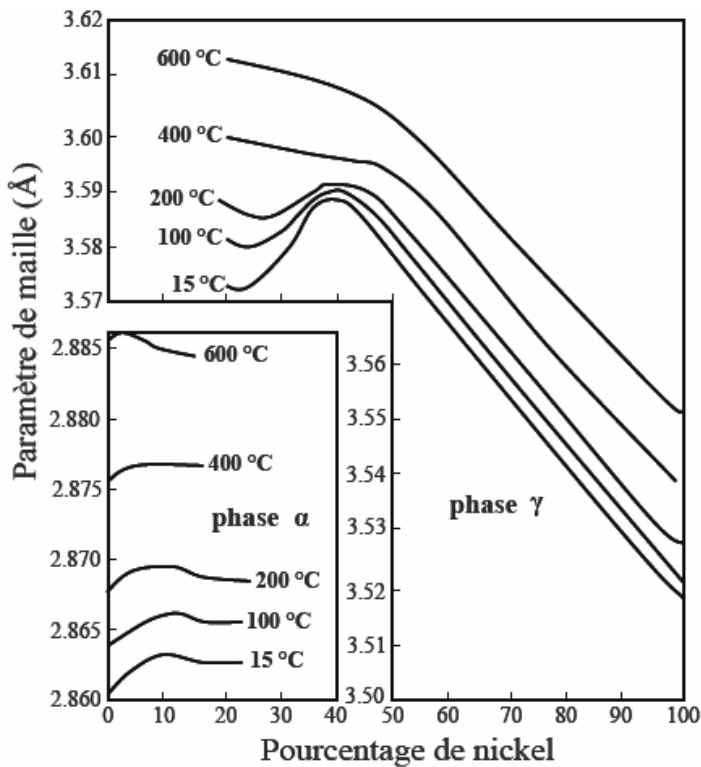


Figure III. 7 : Paramètre de maille des alliages Fe-Ni dans la région α (cubique volume centré) et γ (cubique face centré) [10].

III. 5. 3 Coefficient de dilation thermique

Le coefficient de dilatation thermique pour les alliages Fe-Ni, montré dans les figures III.9 et III.10, a une particularité très intéressante et utile en pratique : l'existence d'une composition pour laquelle ce coefficient est constant dans l'intervalle 0 – 100 °C (l'alliage Invar). En plus, ce

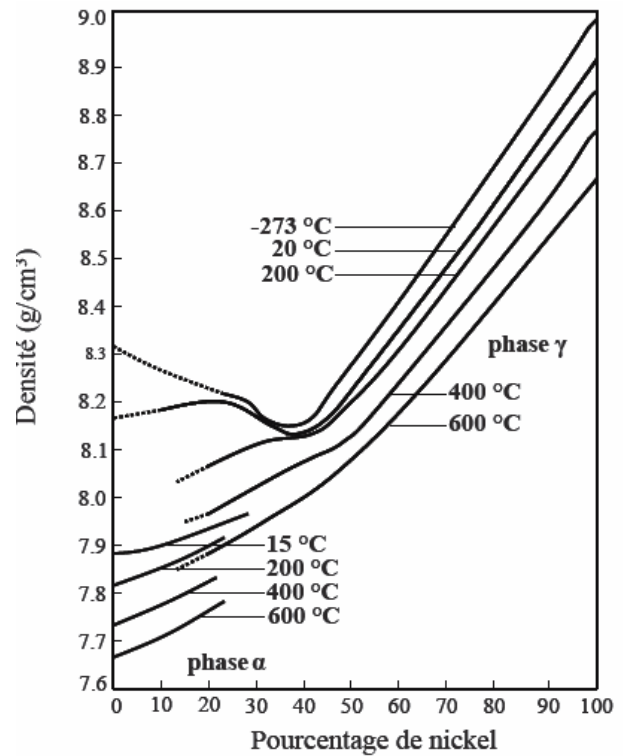


Figure III. 8: Densité des alliages Fe-Ni calculées à partir de données de diffraction de rayons X [10].

coefficient est dix fois plus petit que la valeur théorique à basses températures. En même temps, le coefficient de dilatation a un minimum vers 35 % nickel ; ce minimum se déplace vers des teneurs en nickel plus grandes quand la température est augmentée [11].

Concernant les valeurs du coefficient de dilatation thermique, pour l'alliage Invar, la valeur à basses températures est dix fois la valeur théorique [13], et, plus important pour les applications, les alliages ayant des compositions aux alentours de 52 % Ni ont le coefficient de dilatation proche de celui des verres [14].

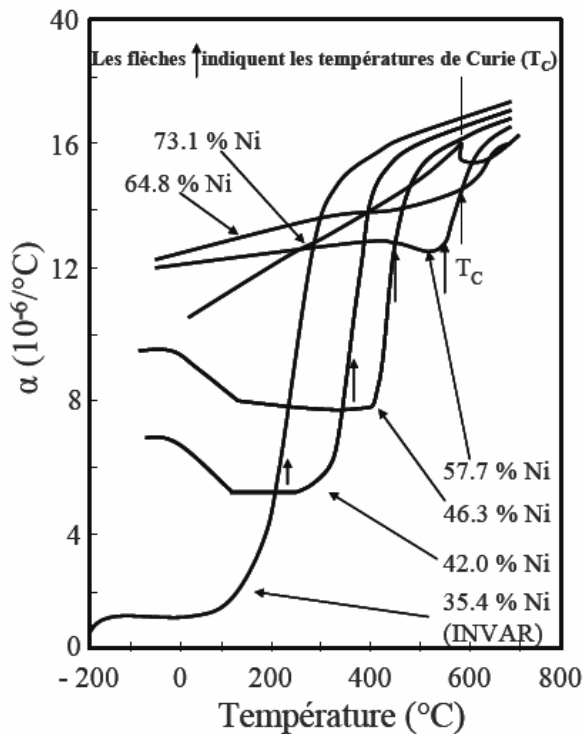


Figure III. 9 : Variation du coefficient de dilatation thermique des alliages Fe–Ni en fonction de la température [13].

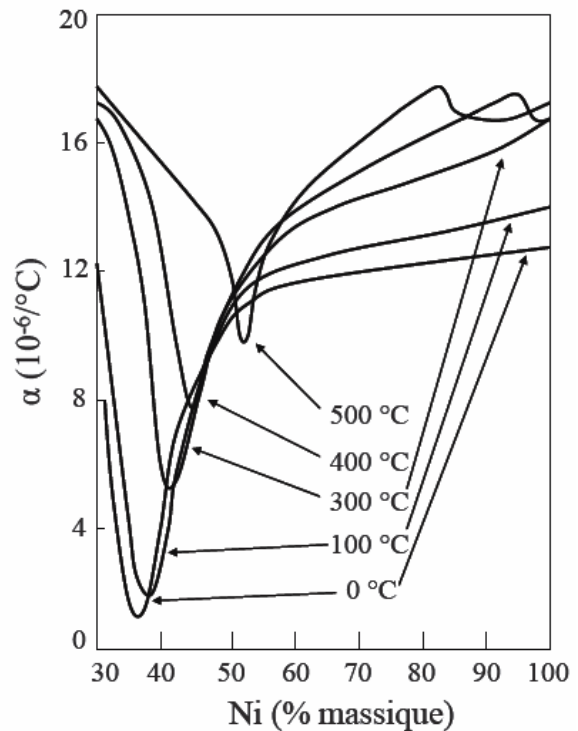


Figure III. 10 : Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la teneur en nickel [13].

III. 5. 4 Résistivité

La résistivité électrique varie elle aussi rapidement avec la teneur en nickel (figure III. 11). Les éventuelles impuretés présentes dans l'alliage peuvent significativement modifier ces valeurs

[10]. La résistivité électrique des alliages Fe-Ni augmente avec la température et avec la quantité des impuretés présentes dans l'alliage. La résistivité maximale est atteinte pour 36 % Ni, dans la région Invar.

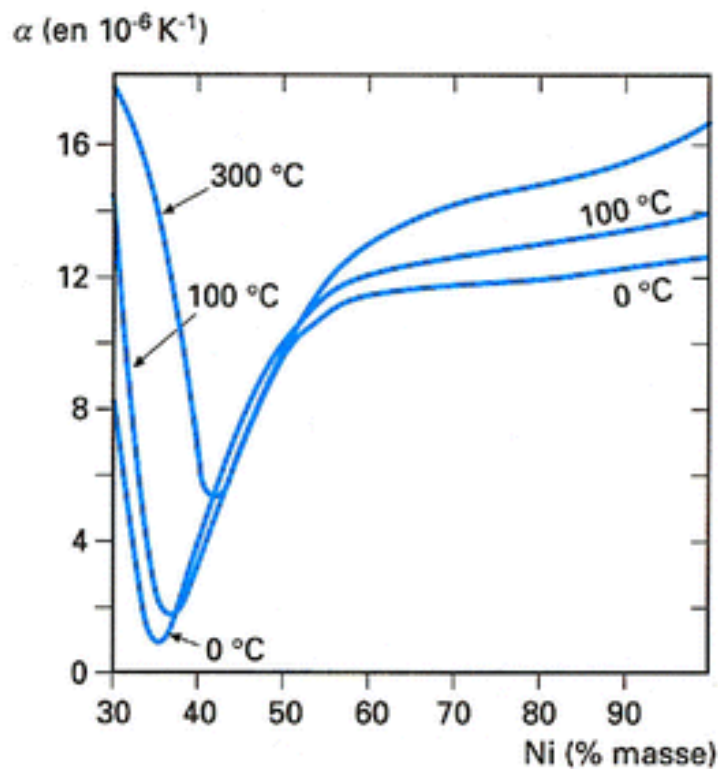


Figure III. 11 : Résistivité électrique des alliages Fe–Ni à diverses températures [15].

III. 6 Les propriétés magnétiques des alliages FeNi

Les alliages Fe-Ni sont des matériaux ferromagnétiques doux pour lesquels les propriétés magnétiques et structurales sont fortement corrélées.

La figure III.12 montre, dans l'intervalle de 50 à 100% at.Ni, que la valeur de μ varie presque linéairement avec la composition de Ni qui signifie que μ_{Fe} et μ_{Ni} ne dépendent pas de c_{Fe} .

Par conséquent, les moments magnétiques atomiques μ_{Fe} et μ_{Ni} peuvent être pris comme constant et être choisis des valeurs expérimentalement observées [16-19].

Dans la [figure III.12](#), Il est observé également qu'avec l'augmentation du contenu de Fe (tout en approchant de la région Invar) que le moment magnétique moyen commence d'abord à diminuer à partir de la linéarité et diminue ensuite (pour la phase γ -cfc). Ce phénomène a une signification fondamentale pour l'interprétation des propriétés physiques des alliages invar et est reliées à la dépendance du moment magnétique atomique de Fe, μ_{Fe} , sur l'environnement local qui change avec la concentration. Plusieurs approches ont été proposées pour expliquer le phénomène d'invar (2- γ approche d'état [20], itinérant modèle d'électron, etc.).

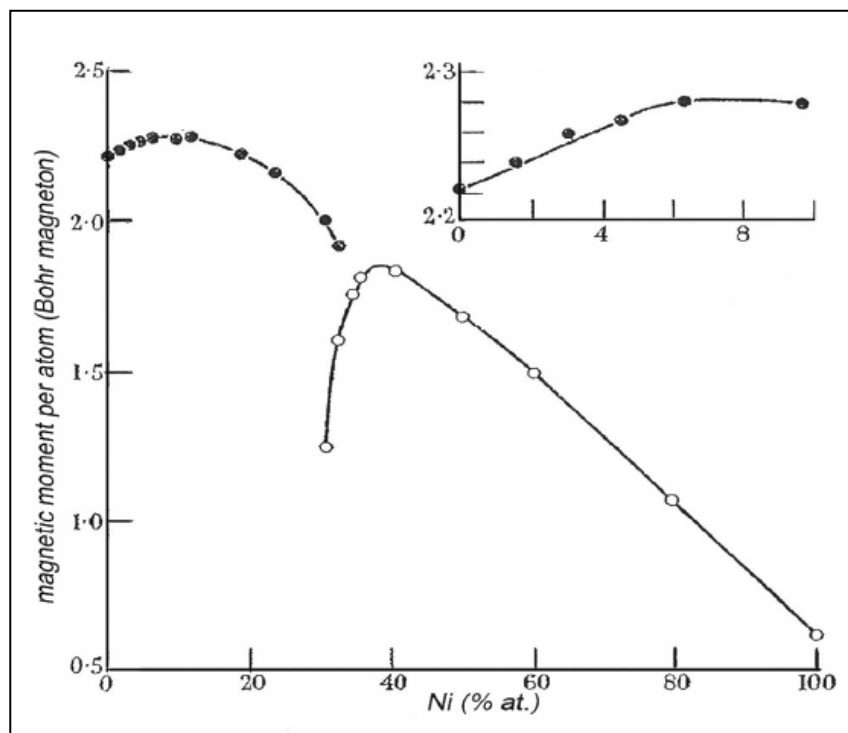


Figure III. 12 : Variation du moment magnétique (μ_B) par atome Pour l'alliage Fe-Ni (●) bcc et (○) fcc [19].

Une des explications d'un tel comportement est l'observation expérimentale des interactions antiferromagnétique du proche-voisin Fe-Fe [21-24], et avec l'augmentation du contenu de Fe l'interaction antiferromagnétique commence à devenir dominante.

III. 7 Propriétés structurales des alliages FeNi

✚ Structure de l'alliage Fe-Ni

Le système Fe-Ni présente deux types d'ordre structural (figure III.13):

FeNi₃ : avec un ordre de type (Cu₃Au) (structure fcc).les atomes de fer sont placés aux sommets du cube et les atomes de nickel centrent les faces.

Fe-Ni : avec un ordre de type Cu-Au (L1₀) qui présente des plans alternés de fer et de nickel. Si le premier a été découvert depuis très longtemps (première moitié du siècle), le second est connu que depuis les années soixante.



Figure III. 13 : Distribution des atomes de Fe et de Ni sur les sites d'un réseau fcc pour parfaite superstructure substitutionnelle atomique:

- (a) Ni₃Fe et Fe₃Ni (Cu₃Au- type-L12) (●,○ – atomes de Fe(Ni) et Ni(Fe))
 (b) FeNi (CuAuI- type-L10) (●,○ – atomes de Fe et Ni)

Les compositions des phases des alliages Fe-Ni selon la diffraction des rayons X sont présentées dans la figure III.14 ((a) broyé, (b) après recuit à 650 °C, (c) Diagramme d'équilibre [25]).

Les échantillons broyés avec des concentrations de nickel de 10 et 20 % contiennent une seule phase CC, les échantillons de 22, 24, 26, 28 at% Ni se composent de deux phases (CC et CFC) et les alliages avec plus de teneur en Ni contiennent une seule phase CFC.

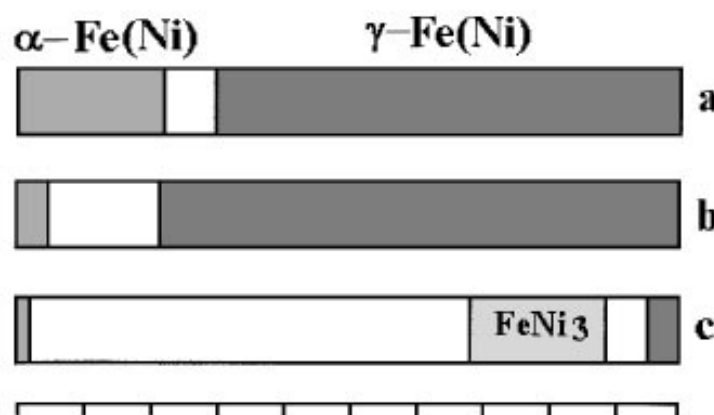


Figure III. 14: Compositions des phases des alliages Fe-Ni: (a) broyé, (b) après 1 h de recuit à 650 °C, (c) selon le diagramme d'équilibre [26].

Le recuit des alliages produits par mécanosynthèse à 350 °C n'a conduit à aucun changement de la structure cristalline. Par contre le recuit à 650 °C montre l'existence des deux phases (CFC et CC) pour les échantillons avec 10 et 20 at. % Ni, tous les autres alliages ont une structure monophasé (CFC) [26].

Quelque soit la composition de $Fe_{1-x}Ni_x$ Valderruten et al. [27] ont révélés la présence des deux phases cristallines CC et CFC. La figure III.15 montre la variation de la proportion des phases en fonction de la teneur en Ni, obtenue selon l'estimation du raffinement Rietveld de rayons X. Ce système est comparable au diagramme d'équilibre thermodynamique, ou la coexistence de la phase s'étend à une vaste gamme de composition.

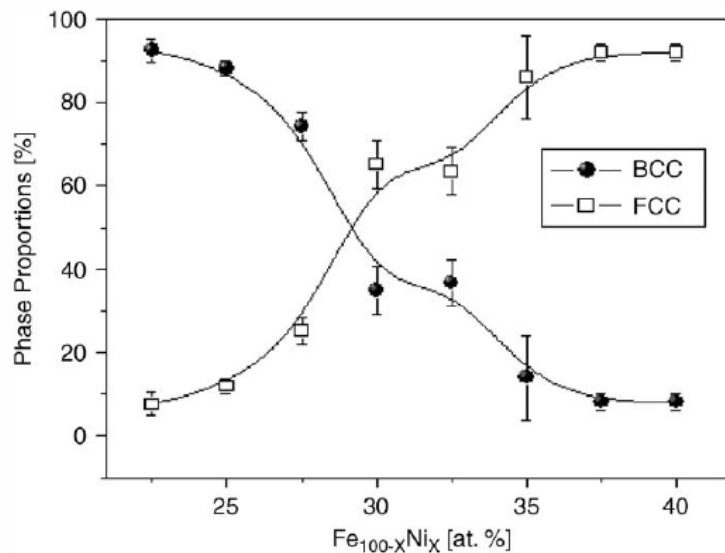


Figure III. 15 : Proportions des phases BCC et FCC en fonction de la teneur Ni [27].

III. 8 Spectrométrie Mössbauer

Le système fer-nickel se prête bien à la mise en évidence par spectrométrie Mössbauer des hétérogénéités de concentration qui prennent place dans l'ensemble des échantillons au cours du broyage et de l'évaporation-condensation. Cette technique est plus sensible à la composition de l'alliage que de la diffraction des rayons X et des neutrons. Elle est très largement utilisée pour étudier le système Fe-Ni [28-33], car les paramètres hyperfins (champ hyperfin et déplacement isomérique) dépendent de la composition de l'alliage.

III. 8. 1 Les paramètres hyperfins

III. 8. 1. 1 Le champ hyperfin

Les alliages FeNi se présentent le plus souvent sous forme de solutions solides aléatoires conduisant à un élargissement des raies du sextuplet, correspondant aux différents environnements possibles du fer. Ainsi, expérimentalement et théoriquement [34] on obtient une distribution de champ hyperfin correspondant aux probabilités d'existences des différents environnements, et donc des différents champs hyperfins.

Par ailleurs, la [figure III.16](#) montre le champ hyperfin moyen en fonction de la teneur en nickel à 300 K. Dans le domaine α , le champ hyperfin est supérieur à celui du fer α alors qu'il est nul ou faible pour une teneur de l'ordre de 30 % at. Ni et qu'il reste inférieur à environ 31,0 T dans le domaine γ .

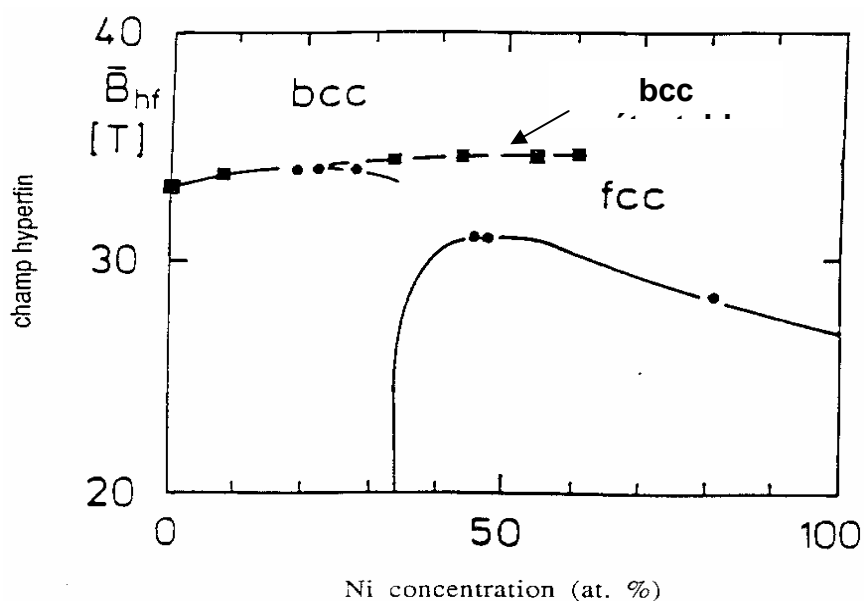


Figure III. 16: Variation du champ hyperfin dans les alliages du système fer-nickel à 300 K

III. 9 Alliages FeNi nanocristallins obtenus par mécanosynthèse

Les matériaux nanocristallins sont étudiés et développés aujourd'hui à grande échelle. Ceci est dû partiellement à l'amplification de certaines propriétés par la présence d'un grand nombre d'atomes dans l'interface [35]. Les matériaux nanocristallins sont produits par un grand nombre de méthodes.

Dans les dernières années, l'élaboration des matériaux avec une très petite taille de grains, dans le domaine du nanomètre, a connu un très grand développement. L'intérêt pour ces matériaux est lié aux propriétés spéciales que ces matériaux ont dans ce domaine de dimension. Une façon de produire ces alliages dans l'état nanocristallin est le broyage mécanique. Par la technique de broyage mécanique, les alliages Ni-Fe ont été produits.

III. 9. 1 La structure des alliages Ni - Fe obtenus par broyage mécanique

La structure cristallographique des alliages nickel – fer obtenus par mécanosynthèse en fonction du pourcentage de nickel présente (comme leur équivalent classique obtenu par fusion) un passage d'un réseau cubique centré pour des faibles teneurs en nickel à une structure cubique face centrée pour des teneurs plus importantes en nickel. Le passage entre les deux structures se fait par une région biphasique située entre 15 et 40 % massique de nickel [36-38]. Cette région est plus petite par rapport aux alliages obtenus par fusion et dépend de l'énergie du broyeur. La région biphasique est composée d'un mélange de phases avec une structure cubique face centrée et cubique volume centré, qui ne suit pas la règle du levier, les quantités relatives de ces deux phases dépendent de la composition de l'alliage [36] (voir figure III.14).

Dans le domaine avec une faible teneur en nickel, une transformation de type martensitique est observée dans certains cas pour les alliages obtenus par broyage mécanique. La transformation est influencée par la composition de l'alliage [39-41]. Dans certaines conditions, cette transformation est supprimée et une seule phase cubique face centrée est obtenue par broyage et cette phase est non ferromagnétique à température ambiante pour des teneurs en fer de 22 à 26 % atomiques [42]. Un autre facteur caractéristique de la structure d'un matériau solide et cristallin est le paramètre de maille. Pour ces alliages, obtenus par broyage mécanique, on observe que la valeur du paramètre de maille augmente avec le temps de broyage. L'augmentation est observée pour des alliages avec une faible teneur en nickel (10 – 20 % massique nickel [37]) ainsi que pour des teneurs plus riches en nickel (50 % atomique nickel [39]).

Dans la [figure III.17 b](#), l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage est montrée pour un alliage qui contient 50 % nickel [39].

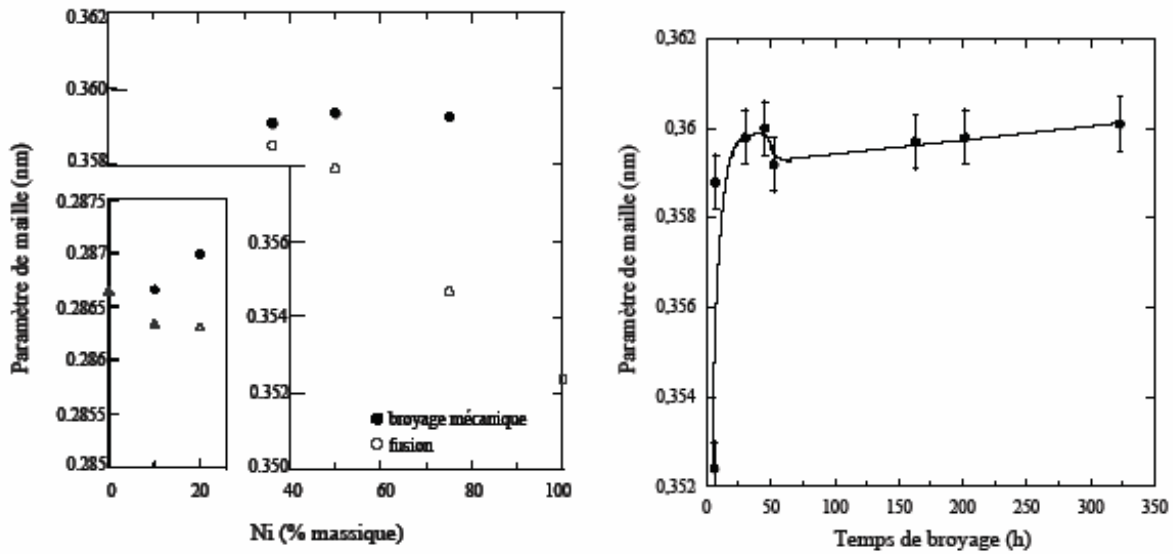


Figure III. 17 : Comparaison entre les paramètres de maille pour les alliages Ni – Fe obtenus par fusion et par processus de mécanosynthèse (a) et l'évolution du paramètre de maille pour l'alliage Ni₅₀Fe₅₀ en fonction du temps de broyage [39] (b).

Les conditions de broyage ont une influence majeure sur l'élaboration des alliages par broyage mécanique. Ainsi pour l'alliage Fe₅₀Ni₅₀, une solution solide est obtenue après 200 heures de broyage de basse énergie et seulement 22 heures de broyage de haute énergie. Pour l'alliage Fe₆₅Ni₃₅, le broyage de haute énergie produit une solution solide après 36 heures de broyage, mais les processus de broyage de basse énergie ne conduisent pas à l'obtention d'une solution solide dans tout le volume de l'échantillon [43].

Une autre méthode largement utilisée pour la vérification de la formation des alliages binaires Ni Fe par broyage mécanique est la spectrométrie Mössbauer qui sonde l'environnement des atomes de fer. Avec cette technique, il est possible d'établir le type d'alliage obtenu : ordonné ou désordonné, de déterminer si l'échantillon compte un mélange de phases avec plusieurs compositions ou une seule phase. La comparaison des intensités relatives de chaque phase présente dans le diagramme en fonction du temps de broyage, permet de déterminer la quantité de phases dans l'échantillon en fonction du temps de broyage. Dans la [figure III.18](#), pour le composé intermétallique Ni₃Fe. Ces données montrent, qu'après approximativement 12 heures de broyage dans les échantillons broyés, la phase majoritaire est Ni₃Fe [44]

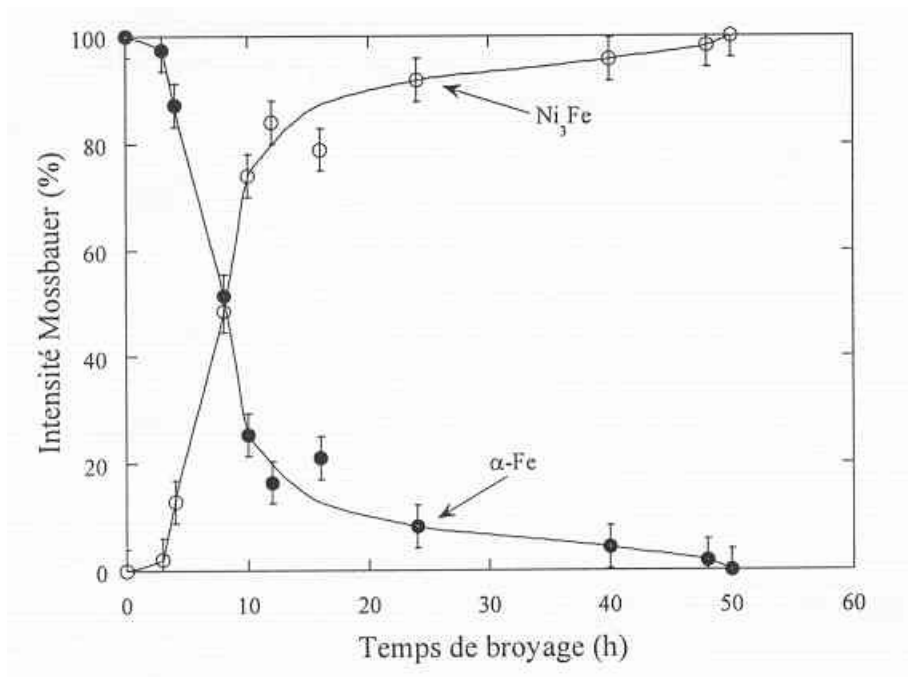


Figure III. 18 : Intensités relatives des phases en fonction du temps de broyage pour le composé intermétallique Ni_3Fe , obtenus par spectroscopie Mössbauer [44]

Références bibliographiques

- [1] J. Weisman, L. Levin, Phys. Stat. Solidi (a) 60, 101(1980).
- [2] D. B Yang, J. Williams, I. Goldstein, Acta. 61, 2943-2956 (1997).
- [3] P. L .Reydet, R. Cozar, J. P. Reyal, J. F. Tiers, Matériaux, rouen(2002).
- [4] G. Béranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers, “Les alliages de Fer et de Nickel. Cent ans après le découverte de l’Invar...”, Lavoisier: Tec&Doc, Paris, (1996)
- [5] Enciclopedic dictionary on solid state physics, in 2 parts, Naukova Dumka, Kiev, in 2 parts, (in Russian) (1998)
- [6] E. A. Owen and Y. H. Liu: **J. Iron and Steel Inst.**, vol. 163, p. 132(1949).
- [7] Binary alloys Phase Diagrams, Vol.1, American Society for Metals, Metals Park, CA, (1996)
- [8] J. P. Bailon, J. M. Dorlot, "Des matériaux", 3rd Ed., Ecole polytechnique de Montréal, (2000).
- [9] J. Bornarel, "Magnétisme. Tome 2. Matériaux et applications", Centre technique Grenoble Sciences, (2000).
- [10] M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, (1951).
- [11] Ferromagnetic materials – A handbook on the properties of magnetically ordered substances, vol. 2, Edited by E.P. Wohlfarth, North Holland publishing company, Amsterdam – New York –Oxford, (1980)
- [12] Yu.V. Baldokhin, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, G.A. Kochetov, Yu.A. Pustov, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 203, 313-315 (1999)
- [13] A hundred years after the discovery of invar. The iron – nickel alloys, Edited by G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers, Intercept Limited Andover, UK, (1996)
- [14] F. Pfeifer, C. Radeloff, Soft magnetic Ni – Fe and Co – Fe alloys – some physical and metallurgical aspects, J. Magn. Magn. Mater. 19, 190-207 (1980)
- [15] G. Couderchon, Magnetic alloys with vanishing anisotropies-Journal of magnetism and magnetic materials 96, p. 47-59 (1991).
- [16] J. W. Cable, E. O. Wollan, “Magnetic-moment distribution in NiFe and AuFe alloys”, Phys. Rev. B 7, 2005 (1973)
- [17] G. G. E. Low, M. F. Collins, “Magnetic moment distribution in dilute Nickel alloys”, J. Apply. Phys. 34, 1195 (1963)
- [18] R. A. Reck, “Local magnetic moment and g' in Fe-Ni alloys”, Phys. Rev. B 9, 2381 (1974)
- [19] J. Crangle, G. C. Hallam, “The magnetization of face-centered cubic and body-centered cubic iron+nickel alloys”, Proc. Phys. Soc. Lond. A272, 119 (1963)

- [20] A. P. Miodownik, "Physics and application of Invar alloys" (ed. H. Sato et al.), Honda Memorial Series on Material Science (Tokyo: Maruzen Company, Ltd), No. 3, chapt. 12, p. 288, (1978)
- [21] E. I. Kondorsky, V. L. Sedov, "Antiferromagnetism of Iron in face-centered crystalline lattice and the causes of anomalies in Invar physical properties", J. Appl. Phys. 31, 331S (1960)
- [22] S. C. Abrahams, L. Guttman, J. S. Kasper, "Neutron diffraction determination of antiferromagnetism in face-centered-cubic (γ) iron", Phys. Rev. 127, 2052 (1962)
- [23] C. S. Wang, B. M. Klein, H. Krakauer, "Theory of magnetic and structural ordering in iron", Phys. Rev. Lett. 54, 1852 (1985)
- [24] F. J. Pinski, J. Staunton, B. L. Gyorffy, D. D. Johnson, G. M. Stocks, "Ferromagnetism versus antiferromagnetism in face-centered-cubic iron", Phys. Rev. Lett. 56, 2096 (1986).
- [25] T.B. Massalski (Ed.), Binary Alloys Phase Diagrams, ASM, Metals Park, (1986).
- [26] X.G. Li, A. Chiba, S. Takahashi, "Preparation and magnetic properties of ultrafine particles of Fe-Ni alloys", Journal of magnetism and magnetic materials, 170, 339-345 (1997)
- [27] J. F. Valderruten, G. A. Pérez Alcazar, J. M. Greneche, Physica. B. 384, 318 (2006).
- [28] J. Y. Ping, D. G. Rancourt, J. Magn. Mater. 103, 285-313 (1992).
- [29] R. B. Scorzelli, E. Galvão da silva, C. Kaito, Y. Saito, M. McElfresh, M. Elmassalami, Hyper. Inter. 94, 2337-2342 (1994).
- [30] B. Fultz, H. Kuwano, H. Ouyang, J. Appl. Phys. 77, 3458-3466 (1995).
- [31] J. Restrepo, L. E. Zamora, G. A. Pérez Alcazar, A. Bohórquez, Hyper. Inter. 3, 213-216 (1998).
- [32] M. Pękala, D. Olsezak, E. Jaetych, J. K. Żurawicz, J. Non Cryst. Solids 250-252, 759-761 (1999).
- [33] K. Lagarec, D. G. Rancourt, Phys. Rev. B. 62, 978-985 (2000).
- [34] J. Restrepo, G. A. Pérez Alcazar, A. Bohórquez, J. Appl. Phys. , 81 (8), 4101-4103 (1997).
- [35] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46, 1-184 (2001)
- [36] P. J. Schilling, V. Palshin, R. C. Tittsworth, J. H. He, E. Ma, Overlapping solid solubility in mechanically alloyed Fe-Ni and Fe-Cu, Phys. Rev. B 68, 224204-1-5 (2003)
- [37] S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, A. Tamilin, Y. V. Baldokhin, E. V. Shelekhov, Phase transformations in Fe-Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures, Physica B 299, 236-241 (2001)
- [38] Y. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, Y. A. Pustov, Transformations and fine magnetic structure of mechanically alloyed Fe - Ni alloys, J. Magn. Mater. 203, 313-315 (1999)

- [39] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured Fe₅₀Ni₅₀, *Catalys. Today* 113, 235-239 (2006)
- [40] L. H. Zhu, Q. W. Huang, H. -F. Zhao, Effect of nickel content and milling parameters on martensitic transformation of Fe – Ni during mechanical alloying, *Scripta Mater.* 51, 527-531 (2004)
- [41] L. H. Zhu, X. M. Ma, L. Zhao, Study on phase transformation of Fe – Ni powders during mechanical alloying, *J. Mater. Sci.* 36, 5571-5574 (2001)
- [42] L. H. Zhu, Q. W. Huang, Study on martensitic transformation of mechanically alloyed nanocrystalline Fe – Ni, *Mater. Letter.* 57, 4070-4073 (2003)
- [43] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, X-ray diffraction, magnetization and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe - Ni alloys prepared by low- and high-energy ball milling, *J. Magn. Magn. Mater.* 208, 221-230 (2000)
- [44] B. H. Meeves, G. S. Collins, Formation of the Ni₃Fe by mechanical alloying, *Hyperfine Interactions*, 92, 955-958 (1994).

CHAPITRE IV

*Analyses structurale et microstructurale des
nanoparticules de Fe*

CHAPITRE IV

Analyse structurale et microstructurale des nanoparticules de Fe

IV. 1 Introduction

Au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de diffractions ont été développées de façon significative pour déterminer la structure et l'étude des propriétés microstructurales de matériaux cristallins de différentes symétries. On peut citer entre autres la diffraction de rayons X, la diffraction neutronique, . . . Dans les années 70, Rietveld a développé une méthode d'affinement de données de diffraction neutronique qui c'est par la suite étendue aux diagrammes de rayons X de poudres polycristallines. Cette méthode permet une analyse et une estimation de chaque phase en présence. Toutes ces techniques ont des particularités propres.

La caractérisation par diffraction de rayons X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. La connaissance des positions conduit en général à la détermination des distances entre plans réticulaires associés aux réflexions en appliquant la relation de Bragg. Pour des cristaux réels, la distribution d'intensité autour de la position de Bragg permet la description du profil de raie. Divers effets physiques peuvent entraîner l'élargissement des raies. En pratique, les profils de diffraction des rayons X sont fonction de deux termes principaux, le profil instrumental et le profil de diffraction de l'échantillon lui-même lié à son état microstructural. Le profil expérimental provient essentiellement de la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident et des caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (taille et divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, largeurs des fentes). La convolution de ces deux effets liés aux dispositifs expérimentaux définit le profil instrumental ou la fonction de résolution expérimentale.

La microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que la microscopie électronique à transmission à haute résolution est une autre technique intéressante permettant la caractérisation de matériaux. Elle permet l'étude microstructurale (morphologie, taille, distribution de taille, ...) de l'effet des déformations de matériau métallique en haute résolution offrant des images directes de la région déformée avec la possibilité d'identifier les défauts, lacunes, dislocations, ... Cependant la faisabilité est liée à la préparation de la section à observer, qui reste une étape très difficile. Ainsi les études microstructurales par Microscopie Electronique à transmission ne sont pas toujours représentatives de la structure globale du matériau.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur les poudres de Fe élaborées par évaporation-condensation et par broyage mécanique à haute énergie en voie sèche dans deux broyeurs : Vibratoire (Spex 8000 M) et Planétaire (P7).

En particulier, sont reportés les résultats structuraux et microstructuraux des nanopoudres réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et une analyse approfondie des profils de raies de diffraction de rayons X (RX) des poudres broyées, en utilisant le programme MAUD basé sur la méthode Rietveld. Ensuite, nous présenterons l'évolution des paramètres microstructurales en fonction du temps de broyage. Par ailleurs, les nanoparticules de fer obtenues par évaporation condensation, en plus de l'analyse par RX, seront suivies par microscopie électronique en transmission (MET).

IV. 2 Technique d'évaporation-condensation

Parmi les modes d'élaboration des poudres ultrafines métalliques nous distinguons le procédé de fusion en lévitation en milieu cryogénique [1] puis les méthodes physico-chimiques de réduction [2-3] et d'évaporation-condensation [4] que nous avons utilisées lors de notre travail.

Cette technique consiste à vaporiser un métal en le chauffant par induction ou par création d'un arc électrique puis à faire condenser cette vapeur dans un gaz ou un liquide. La granulométrie et la morphologie des particules dépendent alors de la température de fusion, de la pression partielle du gaz éventuellement utilisé et de la nature du métal. Les particules sont en général sphériques comme le montre la [figure IV.1](#) des nanoparticules d'aluminium obtenues par la méthode physique d'évaporation condensation en fluide cryogénique (argon) [5]. Il est possible d'élaborer grâce à cette méthode quelques grammes par heure de particules métalliques, d'un diamètre pouvant descendre jusqu'à 10 nm dans certains cas.

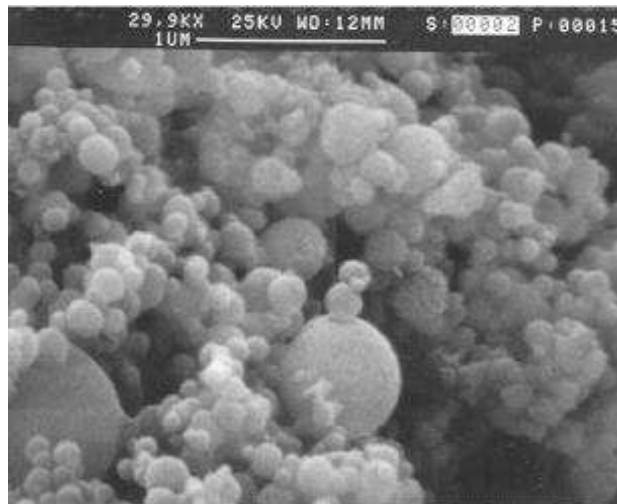


Figure IV. 1: Observation par MEB des nanoparticules d'aluminium obtenues par la méthode physique d'évaporation condensation en fluide cryogénique [5].

IV. 2.1 Synthèse des poudres ultrafines

L'évaporation condensation a été réalisée dans un évaporateur de type BALZERS, les nanoparticules sont élaborées à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite des matériaux sources (Fe) par chauffage dans un creuset en tungstène. La vapeur des solides est refroidie par collision avec le gaz inerte (hélium), injecté dans la chambre à vide avec une pression de 1 kPa, et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Les poudres sont collectées sur la paroi d'une cloche en verre. Ces nanopoudres sont également fortement pyrophoriques à l'air.

IV. 2.2 Résultats et interprétations

IV. 2. 2.1 Structure et morphologie des particules

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour l'étude de la structure cristalline et la morphologie des nanoparticules.

En effet, le développement des outils d'investigation à haute résolution spatiale et énergétique a joué un rôle important dans la caractérisation des structures à l'échelle nanométrique. L'utilisation d'un microscope électronique en transmission et haute résolution permet de visualiser directement la nanostructure (nanograins et joints de grains).

À cause de la petite dimension des particules individuelles des poudres ultra-fines élaborées, les observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont été faites directement sans aucune procédure d'amincissement. Les poudres élaborées ont été dispersées par ultrasons dans un

solvant, puis ont été déposées sur une grille en carbone. Les observations ont été faites à l'aide d'un microscope JEOL 2010 EX.

La *figure IV.2* montre que la plupart des particules sont généralement sphérique et sont disposées sous forme de chaînes. Des agrégats de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètres sont aussi observés.

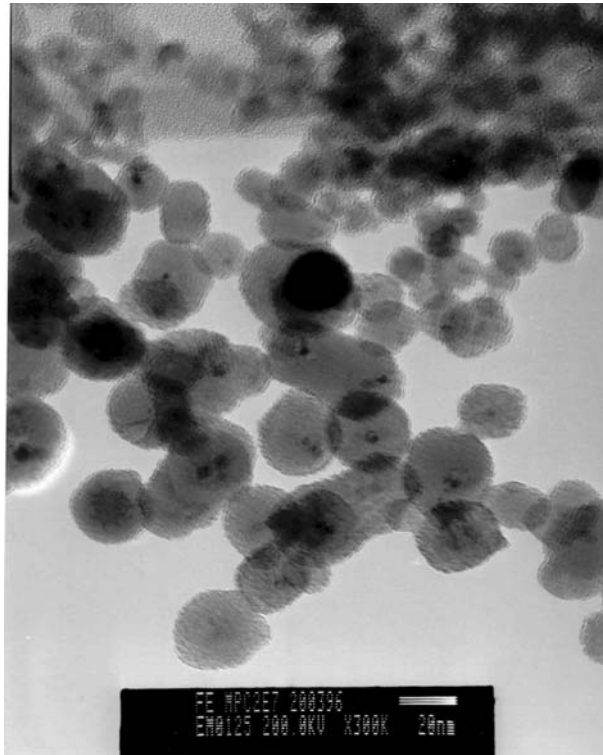


Figure IV. 2: Micrographie obtenue par M.E.T montrant l'état d'agglomération des nanoparticules de Fe

Cette morphologie typique a été observée dans les poudres de fer préparées par plasma d'arc d'hydrogène "hydrogen arc plasma" [6] et aussi dans les nanoparticules d'aluminium obtenues par la méthode physique d'évaporation condensation en fluide cryogénique (argon) (*figure IV.3*) [7].

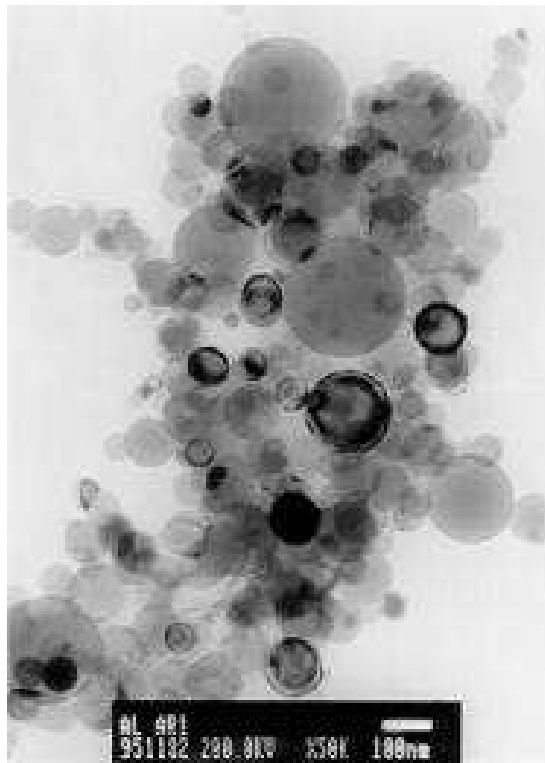


Figure IV. 3: Observation par MET (image en champ clair) des nanoparticules d'aluminium obtenues par la méthode physique d'évaporation condensation en fluide cryogénique [7]

La formation des agrégats dans les poudres nanocristallines de fer et fer-nickel préparées par évaporation-condensation, aussi bien dans le fer et dans d'autres poudres magnétiques préparées par fusion en lévitation cryogénique [8] ou par voie chimique [9], est attribuée à l'interaction magnétique entre les particules [10] et pas nécessairement au processus.

Par comparaison aux poudres de taille submicronique, les poudres de taille nanométrique possèdent un rapport surface/volume plus important. Afin de minimiser l'énergie totale d'interface du système, les particules sont susceptibles de former des liaisons de Van Der Waals entre elles. Les attractions de Van Der Waals provoquent alors la formation des agglomérats ou des agrégats. Pour cela, la plupart des poudres nanocristallines ne sont pas composés seulement par des particules nanométriques (cristallites) formées aussi par un cristal individuel. Mais les cristallites sont reliées ensemble pour former des unités larges connues sous le nom d'agglomérats et d'agrégats (Figure IV.2). Une représentation schématique est donnée en figure IV.4 [11].

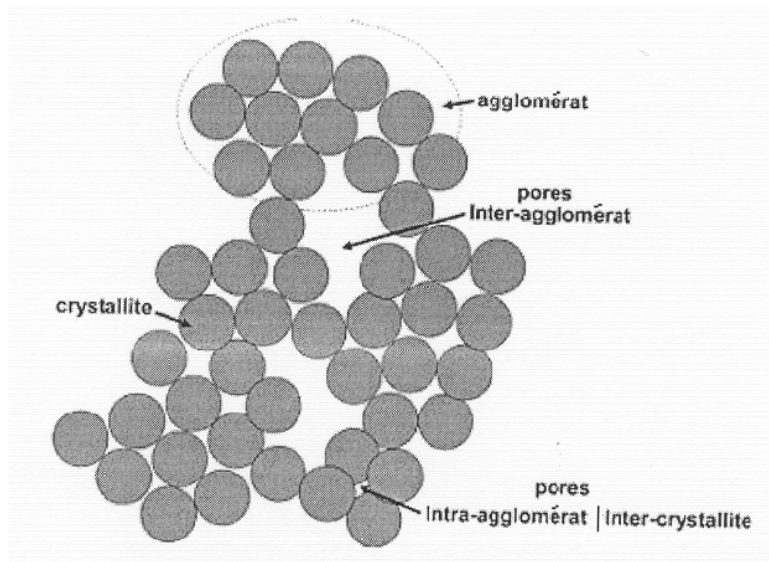


Figure IV. 4 : Illustration schématique d'une poudre agglomérée [11]

La différence entre un agglomérat et un agrégat est peu précise. Mais généralement, les cristallites dans un agrégat sont considérées comme étant fortement liées ensemble avec moins de porosité inter cristallite que les cristallites dans un agglomérat.

La distribution de la taille des nanoparticules, déterminée par observation local au MET et par comptage manuel d'environ 100 à 120 particules suivie de la mesure des diamètres, est presque une fonction log-normal comme le montre la [figure IV.5](#). Cette forme de distribution est semblable pour toutes les compositions et est généralement observée pour des particules préparées par la technique de fusion en lévitation en milieu cryogénique [8, 12]. A partir de l'histogramme, nous remarquons que la taille des nanoparticules est comprise entre 4-24 nm et une taille moyenne de l'ordre de 13 nm.

Les plus petites particules sont probablement des monodomains, parce qu'on considère qu'à partir d'une certaine taille, le grain (cristallite) n'est plus assez gros pour contenir deux domaines magnétiques. C. Kittel [13], Bertotti [14] et Van der Zaag et al. [15] ont déterminé un diamètre critique en-dessous duquel la minimisation de l'énergie devrait conduire la particule à être un monodomaine.

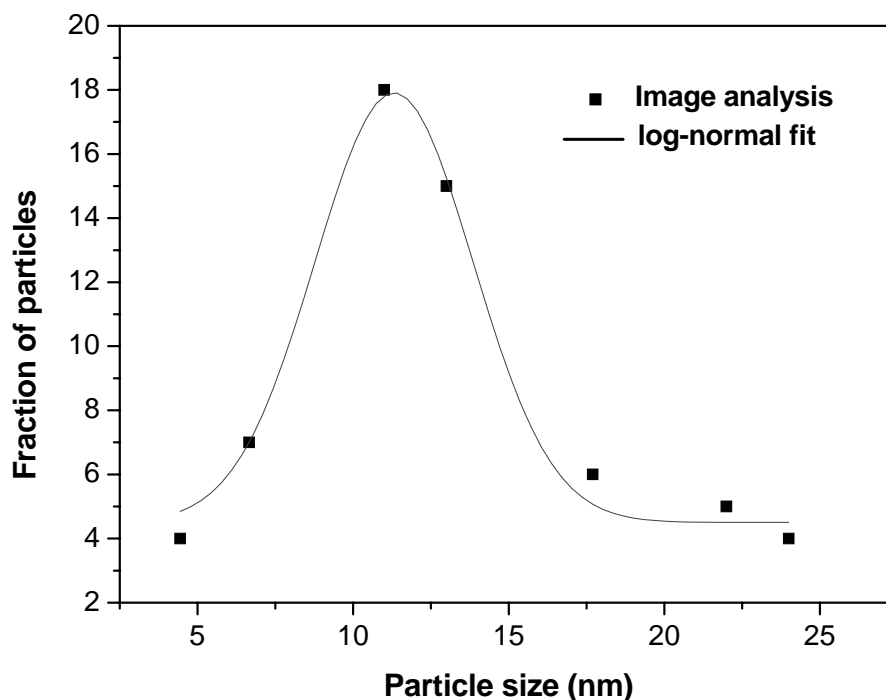


Fig. IV. 5 : Histogramme de la taille des nanoparticules fer; les points correspondent aux valeurs expérimentales obtenues par le comptage manuel locale de l'image par MET et le trait est une distribution log-normale calculée à partir des données expérimentales.

Cependant, les observations en microscopie électronique à transmission (M.E.T) (figure IV.6. a) montre que toutes les particules présentent une structure "cœur-écorce" (en anglais core-shell) clairement visible (contraste) avec une composition différente. La figure IV.6. b montre le cliché d'anneaux des nanoparticules de fer. Ces anneaux sont indexés comme provenant de la phase c.c α -Fe et de la présence des cristallites d'oxydes de fer.

La partie centrale sombre "core" ou "cœur" est attribuée au Fe métallique, alors que la couche claire (de ~ 3 nm d'épaisseur) "shell" ou bien "écorce" qui l'entoure correspond à une phase d'oxyde de fer, Fe_3O_4 (magnétite) ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) résultant de l'oxydation de la surface. Comme leurs paramètres de maille sont très similaires (Fe_3O_4 8,394 Å et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 8,3515 Å), il n'est alors pas possible de différencier entre ces deux phases par diffraction électronique (DE).

Les franges des couches d'oxyde sont clairement visibles comme le montre l'image à haute résolution insérée dans la figure IV. 6. Z. H. Wang et al. ont trouvé, dans le cas des nanoparticules de Fe-Co synthétisées par condensation chimique de vapeur "chemical vapor condensation" [16], indépendamment de la taille des nanoparticules, que l'épaisseur de la couche "shell" est d'environ 3-4 nm. Ceci a été également observé par L. Theil Kuhn et al. [17] sur les nanoparticules de fer élaborées par un système de pulvérisation cathodique "cathode sputtering system"

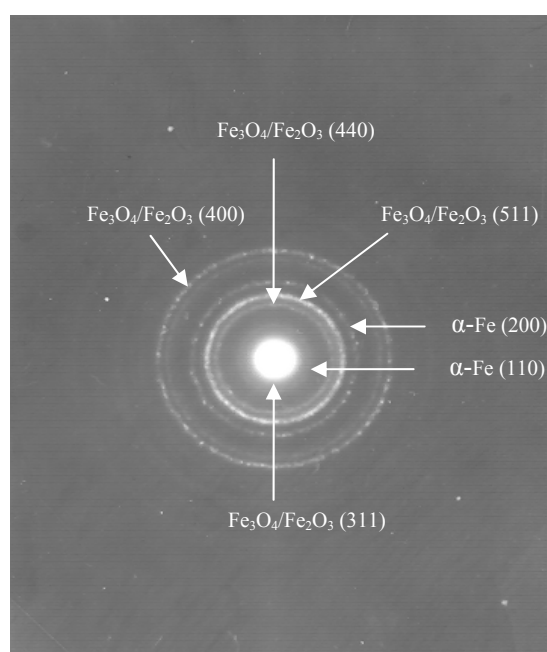
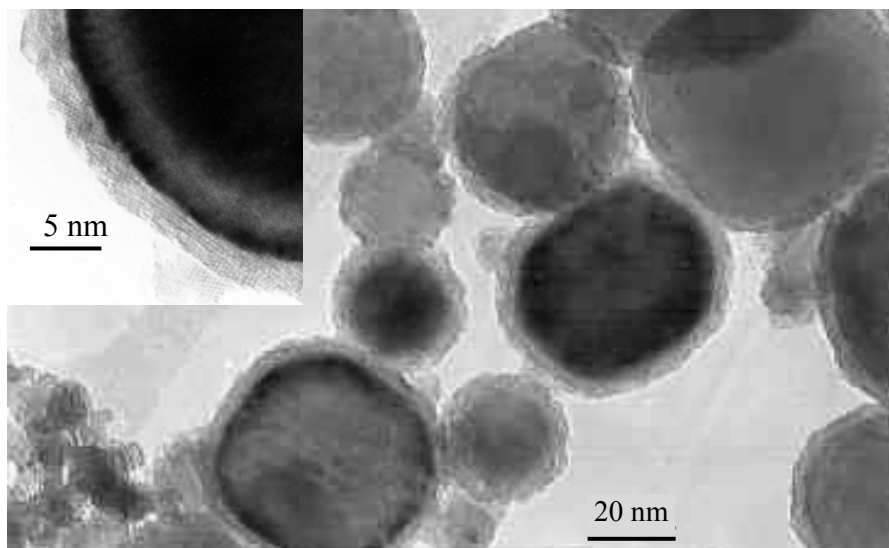


Figure IV. 6 : Micrographie des nanoparticules de Fe obtenue par M.E.T (a). Insertion de l'image (HRTEM) montre l'interface oxyde-métal, son cliché de diffraction correspondant (b).

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

L'analyse par diffraction de rayons X de la poudre ultra fine de Fe évaporée [figure IV. 7](#) révèle la présence de la phase α -Fe métallique (cc), avec un paramètre de maille $a = 2,8710 \text{ \AA}$ et aussi des pics assez larges et de faibles intensités caractéristiques des positions des phases

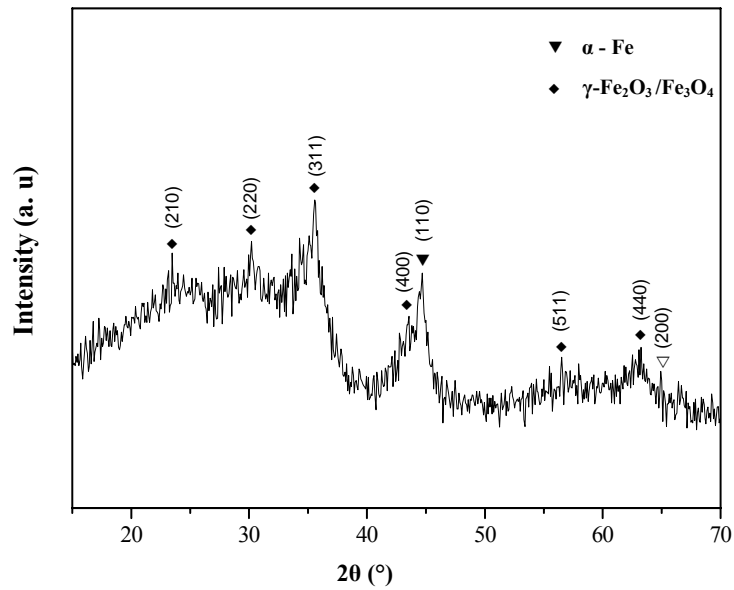


Figure IV. 7 : Le diffractogramme de rayons X des nanoparticules de Fe

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $_{311}$ et/ou de Fe_3O_4 $_{311}$. En effet, il est difficile de faire la différence entre ces deux phases par diffraction de rayons X du fait que les valeurs de leurs paramètres cristallins sont assez proches (fiches JCPDS-39-1346 et 19-0629, respectivement, voir annexe). Les raies dues aux oxydes sont fortement larges indiquant alors une présence d'ultras petites cristallites, qui sont probablement originaires de la surface des nanoparticules. Aucune trace de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou l'une des phases des hydroxydes de fer n'a été observée.

Le mélange métal-oxyde résulte du processus de "passivation" de la surface de la poudre nanocristalline [18, 19], probablement induite lors de l'admission de l'air atmosphérique dans la chambre à vide, aux manipulations des poudres à l'air libre, aux mauvaises conditions de vide pendant l'évaporation et de l'oxygène résiduel présent dans la chambre à vide durant. De plus, due à l'extension considérable de la poudre (plusieurs centaines de m^2/g) comme le confirment d'autres travaux [20]. En effet, la grande surface spécifique de poudres préparées par ce processus augmente le phénomène d'oxydation quand elles sont exposées à l'air, rendant alors leur manipulation extrêmement délicate. Une poudre nanométrique exposée à l'air libre a une tendance à adsorber des contaminants présents dans l'air. Le degré de contamination des poudres conventionnelles est donc plus petit dans les mêmes conditions. Par exemple, les tests d'oxydation à température ambiante sur une poudre SiC de 20 nm ont démontré une vitesse de formation des pics de SiO_2 élevée [21].

Ces poudres sont extrêmement pyrophoriques et "s'enflamment" (elles s'oxydent spontanément une fois exposées à l'air). Sethi et al. [22], ont conclu que les poudres ultrafines de

fer ont une grande affinité envers l'oxygène, et pourrait être "passivées" par l'admission lente de l'air atmosphérique dans la chambre à vide.

IV. 3 Broyage mécanique à haute énergie

Pour étudier l'influence de la nature du broyeur sur les paramètres structuraux et microstructuraux des poudres nanostructurées de fer, nous avons effectués tout d'abord une synthèse dans le broyeur vibratoire (Spex 8000 M), puis dans le broyeur planétaire (P7). La poudre micrométrique élémentaire de fer a été broyée à différents temps de broyage, de manière à réduire la taille des grains. Les conditions générales de broyage sont décrites dans le chapitre II.

IV. 3. 1 Etude morphologique

La morphologie des poudres de fer élaborées dans le Spex après 24 h et 32 h est donnée par les micrographies des figures IV.8 et IV. 9 obtenues par MEB.

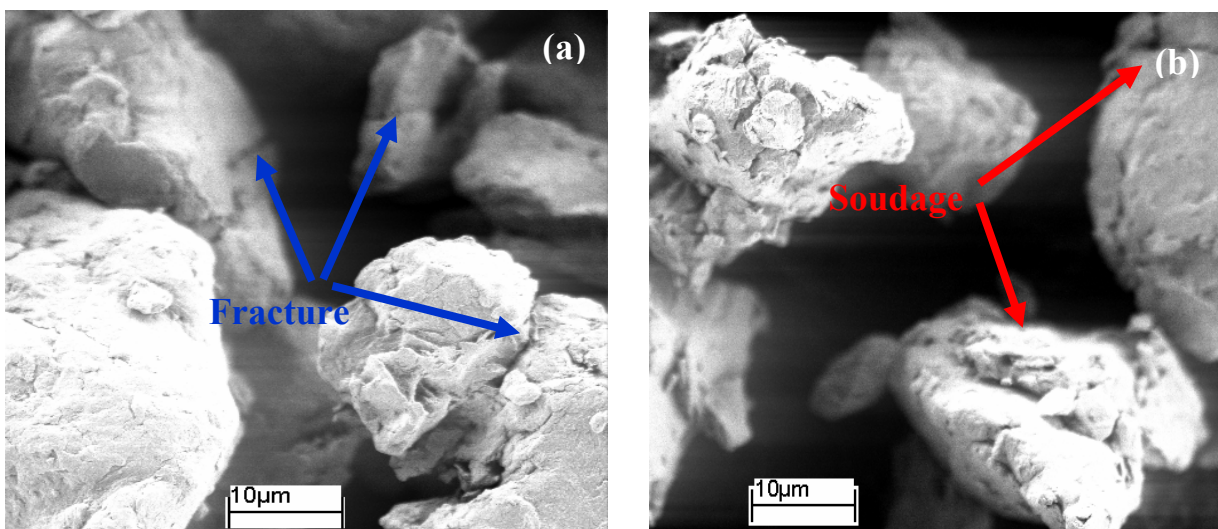


Figure IV. 8: Représentation des phénomènes de fracture et de soudage sur les particules de Fe au cours du broyage.

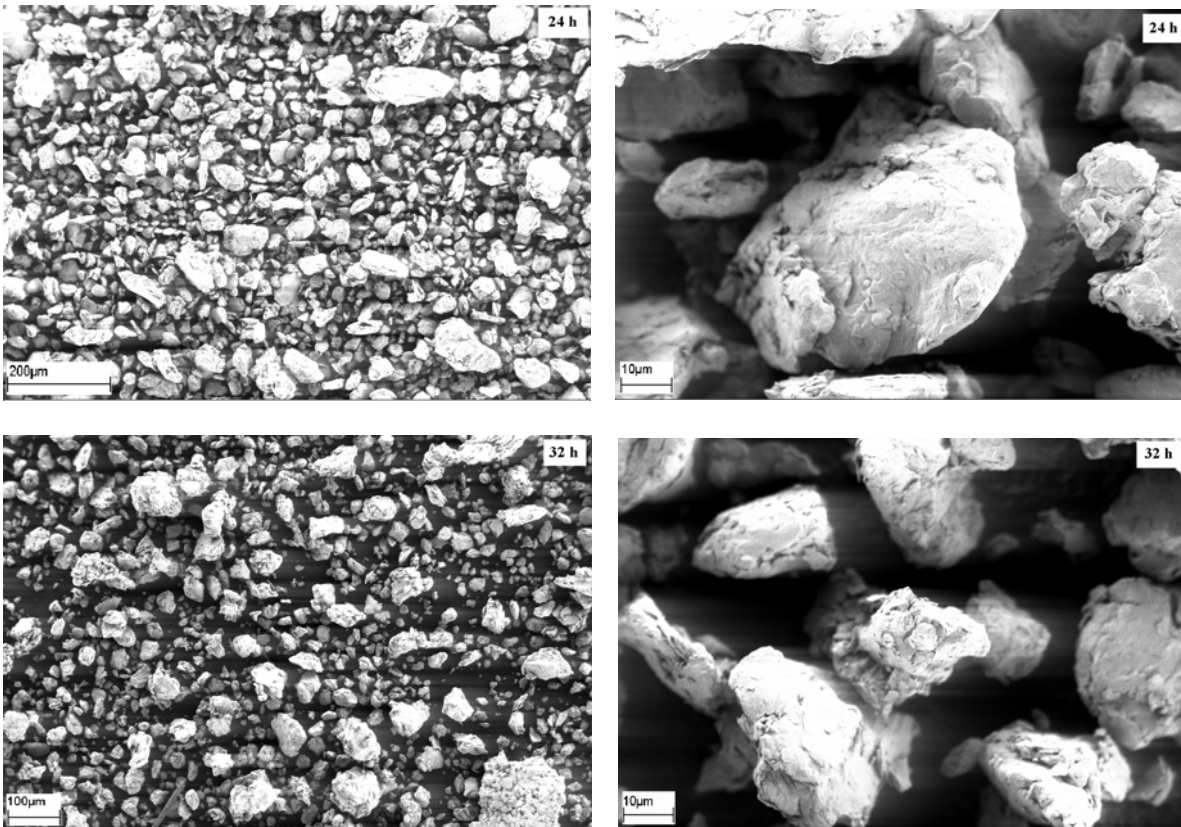


Figure IV. 9 : Morphologie de la poudre de Fe broyée après 24 et 32 h de broyage.

Au cours du processus de broyage, les particules de poudres, prises entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fractures et de soudages (figure IV.8). Ces événements successifs de fracture/soudure conduisent à un échange permanent de matière entre les particules. Ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille résulte de la compétition entre ces deux phénomènes.

Durant les premiers temps de broyage, les particules de poudres sont aplaties par la force de compression et les déformations plastiques. Le grossissement des particules durant ce stade initial du broyage montre que le phénomène de soudage à froid est dominant, car la poudre est relativement tendre au début du broyage. Les amas qui se forment ne sont pas encore homogènes et les différentes particules semblent seulement collées les unes vers les autres.

Après 24 h de broyage, une réduction de la taille des particules est observée (figure IV.9). La forme et la taille des particules de la poudre broyée qui sont plus au moins homogènes après 32 h de broyage correspondent à un état stationnaire du processus de broyage caractérisé par un équilibre entre la fracture et le soudage.

IV. 3. 2 Microstructure des poudres broyées

▪ Diffraction des rayons X

Pour caractériser la structure des poudres issues du processus de broyage mécanique, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés avec les diffractomètres Siemens D501 avec un tube à rayons X fixe, la longueur d'onde utilisée est celle des raies K_{α} du cobalt ($\lambda_{K\alpha} = 1.7886 \text{ \AA}$). Le domaine s'étend entre 15 et 150° avec un pas de 0.03° . Cet intervalle nous donne la possibilité d'enregistrer un nombre suffisant de réflexions pour caractériser les poudres broyées.

Les différents diffractogrammes des poudres de Fe broyées (0 h, 30 mn, 1h, 3h, 6h, 12h, 24h et 32h) sont représentés dans les figures IV. 10 et IV. 11. Chaque diffractogramme est arbitrairement décalé verticalement pour permettre une bonne observation.

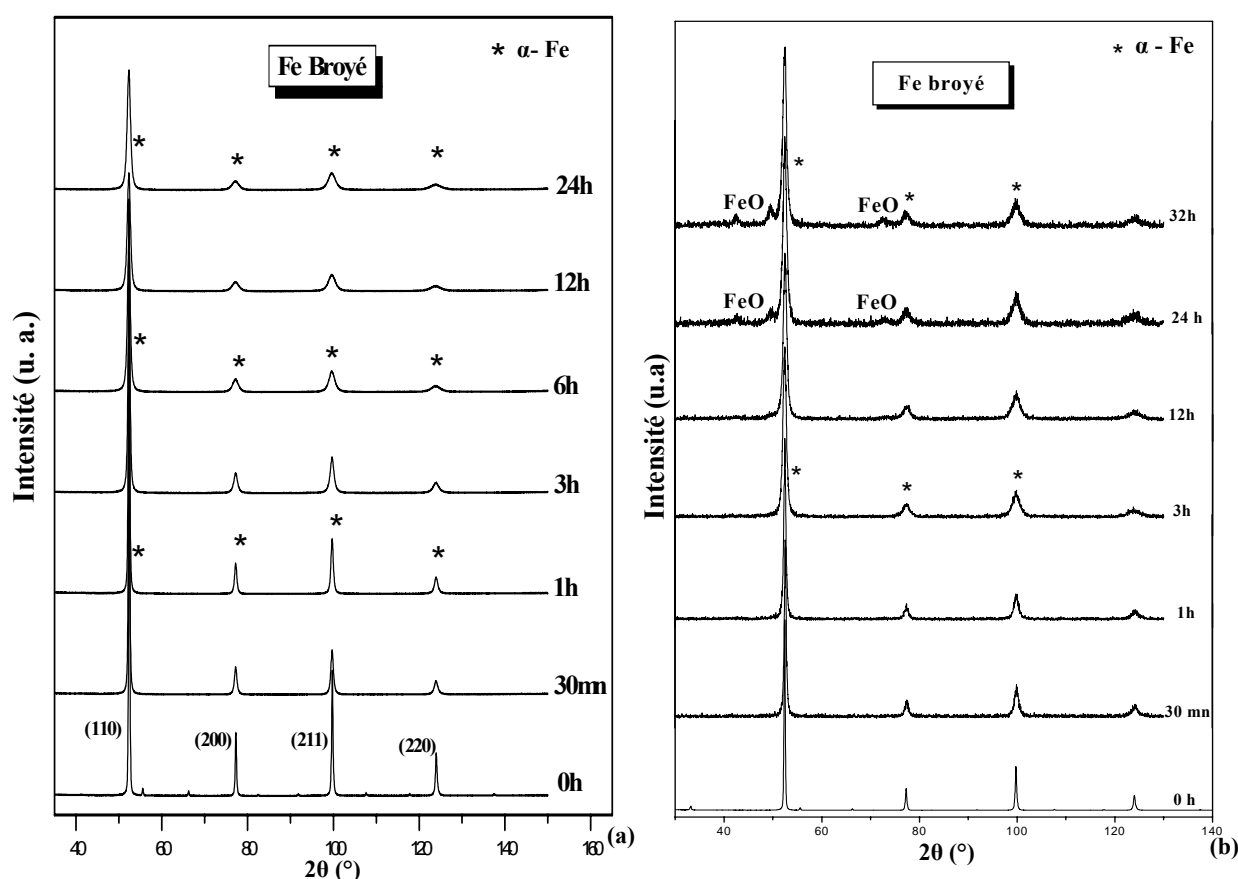


Figure IV. 10 : Diffractogrammes de rayons X des poudres de Fe pour différents temps de broyage, (a) : broyeur vibratoire Spex 8000 et (b) : broyeur planétaire P7

On constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage et une conservation de la plupart des pics avant et après le broyage de la phase cubique centré (les diffractogrammes présentent pratiquement les mêmes pics de diffraction). Une analyse

minutieuse des raies des deux diffractogrammes (Spex et P7) montre une diminution progressive de l'intensité des différentes raies illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées.

L'élargissement des différents pics et la diminution de leurs intensités, des poudres broyées, sont dus à l'affinement de la taille des cristallites et l'introduction des défauts cristallins (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.). Ce comportement est un caractère commun aux poudres préparées par broyage mécanique haute-énergie.

Dans le même temps, il est observé un déplacement des pics vers les petits angles.

Pour illustrer et apprécier le déplacement des pics pendant le broyage, l'évolution de la position du pic (110) du fer avec un agrandissement de l'intervalle angulaire qui lui correspond dans les diffractogrammes est montré dans la [figure IV.11](#). La superposition des raies montre un élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques (et du paramètre de maille) lorsque le temps de broyage augmente.

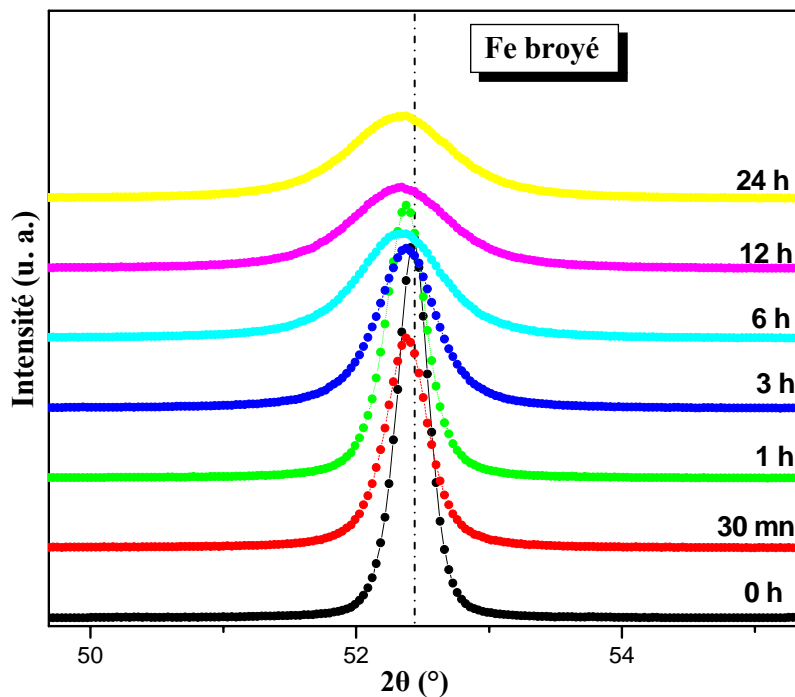


Figure IV. 11: Agrandissement de la raie (110) des diffractogrammes de fer (Spex) à différents temps de broyage.

Le déplacement vers les petits angles est dû à l'introduction par broyage des contraintes du premier ordre. Les nouvelles positions des pics après 12 heures de broyage se situent à des angles plus petits que les positions du Fe obtenues classiquement.

La nouvelle position des pics se situe à plus petit angle que celle caractéristique de Fe, cela résulte des contraintes de premier ordre introduites par broyage. Les contraintes de premier ordre

agissent au niveau macroscopique (quelques grains) et modifient le paramètre de maille (l'élargissement du paramètre de maille est envisagé par broyage). L'effet des contraintes de premier ordre sur le diffractogramme est le déplacement des pics vers les petits angles [23, 24]. L'influence des contraintes peut être éliminée par un recuit à basse température effectué après le broyage. Par ailleurs, nous remarquons dans les diffractogrammes des échantillons broyés, dans le planétaire (P7), pendant 24 et 32 heures la présence des pics de faibles intensités situés alentour de $2\theta = 42.6^\circ$ et 72.91° , caractéristiques de la wüstite FeO d'une faible présence.

IV. 3. 3 Affinement des diffractogrammes

IV. 3. 3. 1 Principe de la méthode d'affinement

La méthode utilisée pour l'affinement est la méthode de Rietveld, cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique du matériau, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental par une technique de minimisation de type moindre carré. Cet algorithme de Rietveld tient compte des caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre), des paramètres structuraux (paramètres de maille et positions atomiques) et microstructuraux (taille et déformation des cristallites) de l'échantillon.

Les données nécessaires pour cette analyse doivent comporter le groupe d'espace, le nombre des atomes, les positions d'atomes, les sites d'occupation et les paramètres de réseau cristallographique. L'exploitation s'effectue à l'aide du logiciel "MAUD" (Material Analysis Using Diffraction) [25]. C'est un programme général de diffraction/analyse de réflectivité principalement basé sur la méthode de Rietveld.

Nous présentons dans ce qui suit les diffractogrammes de la poudre de Fe broyée par Spex et par P7 pour différents temps de broyage en utilisant pour l'ajustement le programme Maud (figure IV. 12). L'affinement a été effectué avec les paramètres de la phase CC du fer, de groupe d'espace $Im\bar{3}m$ et de paramètre de maille fixé et pris égal à celui des fiches ASTM ($a = 0.2866$ nm).

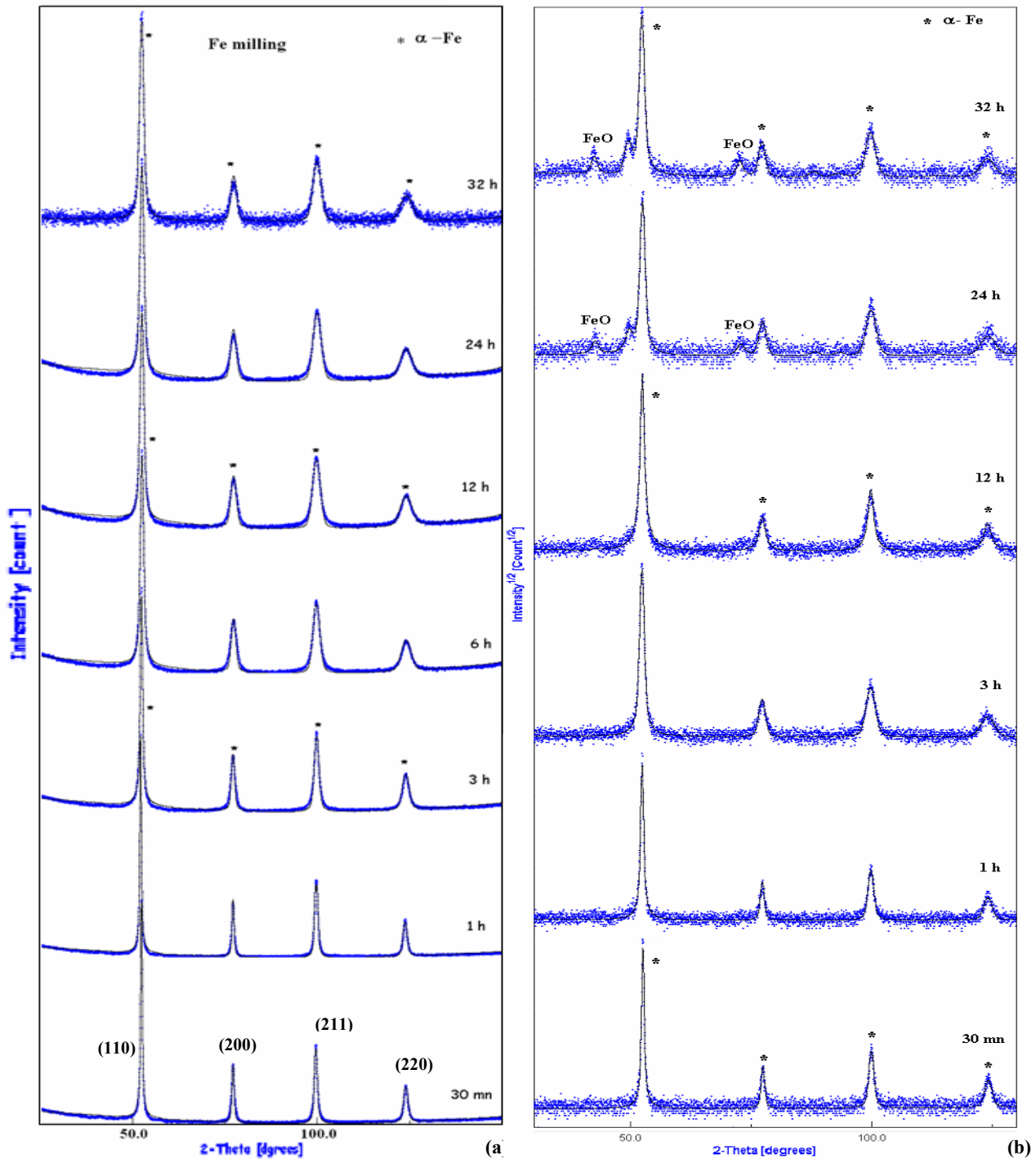


Figure IV. 12 : Diffractogrammes de la poudre de fer pendant différents temps de broyage ajusté par Maud ; (a) : Spex, (b) : Planétaire P7. (Point : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode Rietveld.

Pour tenir compte de l'effet d'anisotropie de forme et microcontrainte nous avons utilisé la version améliorée du programme appelé Maud. Après plusieurs essais d'affinement, nous constatons une amélioration de l'ajustement des profils de raies se traduisant par une augmentation de l'intensité du diffractogramme théorique avec des facteurs de qualité satisfaisant confirmant un meilleur ajustement du diffractogramme.

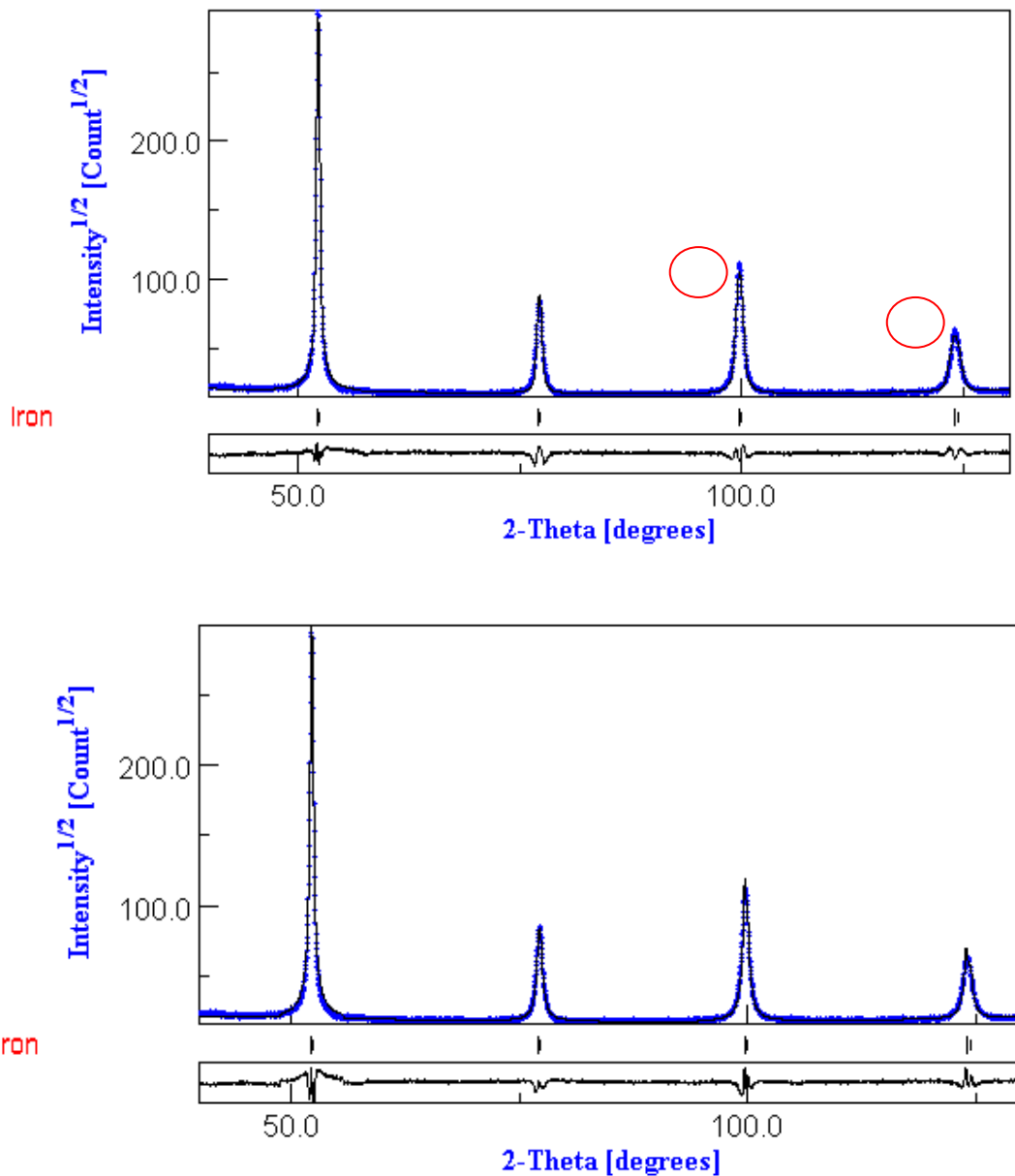


Figure IV. 13 : Ajustement par Maud avec les modèles isotropes (a) et anisotrope (b) du diffractogramme de rayon X de la poudre de fer après 1h de broyage par Spex (Point : diagramme expérimental ; trait : profil calculé par la méthode Rietveld).

Toute fois, le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle d'anisotropie de forme (figure IV. 13). L'application de ce modèle sur la poudre broyée 1 h par exemple a eu pour effet de modifier la forme des grains, de la forme sphérique à la forme pseudo cubique. La figure IV. 14 présente un grain pseudo cubique de 54 nm.

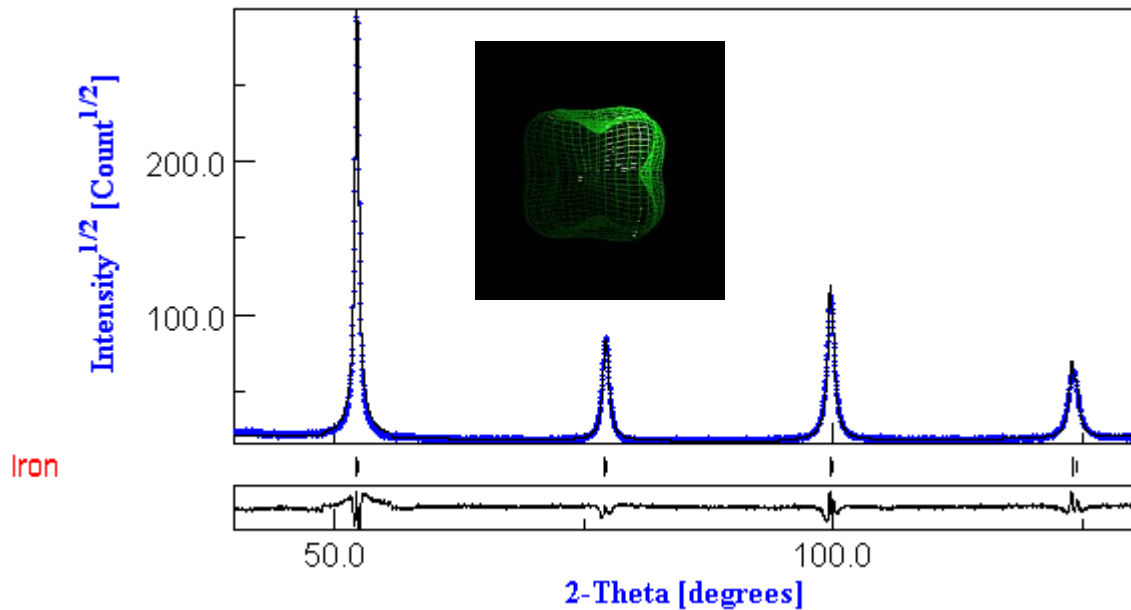


Figure IV. 14 : Diffractogramme de la poudre de fer broyée pendant 1h ajusté avec Maud; grain pseudo cubique obtenu par le modèle anisotrope d'affinement.

Sur la [figure IV.15](#), nous avons représenté les diffractogrammes des échantillons broyés pendant 30 mn, 12 et 32 h dans le planétaire P7, ajusté par Maud en utilisant le modèle d'anisotropie de forme pour 12 et 32h de broyage.

La représentation des diffractogrammes montre la présence d'un bruit de fond plus au moins grand par rapport aux diffractogrammes obtenus par le Spex.

En général le bruit de fond des diagrammes est la somme de deux contributions ; une contribution instrumentale et une contribution d'échantillon, qui dans certains cas peut contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. En effet, le fond instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement d'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites, .).

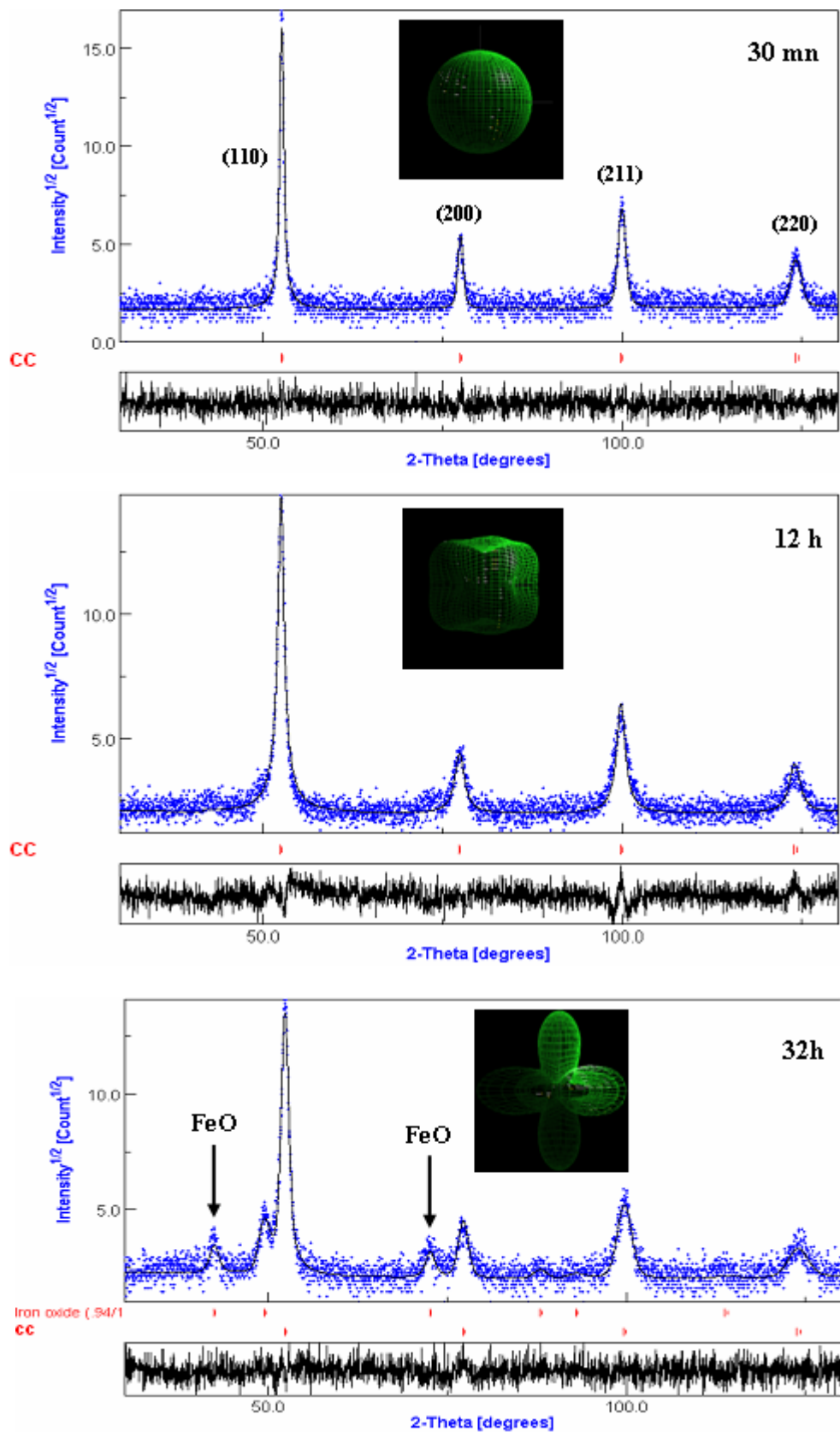


Figure IV. 15: Diffractogrammes de diffractions de rayons X de Fe affiné par Maud après 30 mn, 12 et 32 h de broyage et leurs formes des grains.

Un examen minutieux du fond, en particulier au cours d'un affinement de profil est donc essentiel : il pourra révéler la présence d'une phase désordonnée.

Pour l'échantillon broyé pendant 32h, on observe, en plus des pics de α -Fe, la présence des raies de la wüstite FeO. Cette même phase (FeO) a été observée par Grafoute et al. [26] par diffraction de rayons X du fer pur après 64 h de broyage dans un broyeur planétaire. La formation de la phase FeO pendant le broyage a été reportée dans la littérature [27-28]. Cependant aucune trace de Fe₂O₃ ou Fe₃O₄ n'a été détectée. Par contre, pour les premiers temps de broyage aucune trace d'oxyde n'a été signalée. De même, il faut noter que la présence de wustite FeO a été mise également en évidence dans l'alliage Fe-O obtenus par broyage haute énergie [28].

IV. 3. 4 Le paramètre de maille

La figure IV.16 montre l'évolution du paramètre de maille, en fonction du temps de broyage, de la poudre de fer pur obtenue par broyage haute énergie avec les broyeurs vibratoire Spex 8000 et planétaire P7. Le paramètre de maille présente des évolutions presque similaires au cours du broyage pour les 2 types de broyeurs.

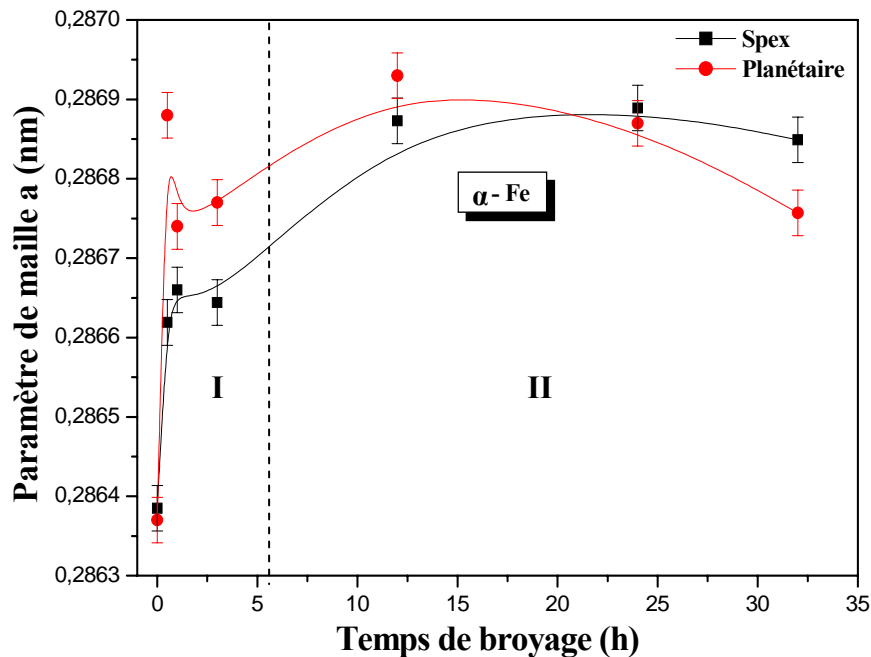


Figure IV. 16 : Paramètre de maille de la phase α -Fe préparé par broyage mécanique à haute énergie.

Comme illustré sur la figure IV. 16, le paramètre de maille augmente rapidement au cours des premières heures de broyage (stade I), puis semble se stabiliser quand on augmente les temps de broyage (stade II).

Cette augmentation se traduit sur la [figure IV.11](#) par un décalage du pic vers les bas angles. Une observation minutieuse permet d'affirmer que le broyage n'a pas eu pour effet d'opérer une transition de phase.

Nous constatons que la valeur du paramètre de maille obtenue par le planétaire augmente plus rapidement que celles du vibratoire (Spex) durant les 6 premières heures de broyage puis reste presque constante entre 12 et 24h de broyage. Pour un broyage plus longs, le paramètre de maille diminue peu, atteignant une valeur moyenne de 0.28675 nm après 32h de broyage. Un comportement analogue est observé avec le broyeur vibratoire, dont la valeur du paramètre de maille est égal à environ 0.28689 nm.

S'agissant de cette cinétique de variation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage, plusieurs auteurs [\[29-31\]](#) ont reporté le même comportement que celui décrit précédemment, une forte variation au cours des premières heures de broyage suivi d'une cinétique très lente et une stabilisation, dans des conditions de broyage différentes.

Des résultats similaires aux nôtres ont été obtenus dans les travaux de Tian et al. [\[32\]](#). Ils ont étudié l'évolution du paramètre de maille de la poudre de fer pur synthétisée dans un broyeur planétaire type P0, ces auteurs ont observé que le paramètre de maille atteint une valeur d'environ 0.2870 nm après 100 h de broyage. Par ailleurs, Ram et al. [\[33\]](#) ont trouvé que le paramètre de maille de la poudre nanocristalline du fer pur broyée avec un rapport massique billes/poudre de 10/1 et un temps de broyage allant jusqu'à 50h dans un broyeur vibratoire de type Spex 8000, est de l'ordre de 0.2874 nm.

L'étude de l'effet du type de broyeur sur le paramètre de maille montre que l'augmentation du paramètre de maille avec le temps de broyage peut être liée aux variations dans les distances interatomiques dues aux contraintes internes, aux dislocations et autres formes de défauts et au grand désordre créé dans le réseau cristallin par les microdéformations sévères induites au cours du processus de broyage haute énergie qui sont très accentuées dans le broyeur vibratoire Spex 8000 M, ce qui explique que ce dernier est très énergétique. Alors, nous en concluons que les valeurs finales obtenues par le broyeur vibratoire (Spex) pour les temps longs sont, toutefois, élevées que celles des échantillons broyés par le planétaire.

IV. 3. 5 Les paramètres microstructuraux :

L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leur intensité, en fonction du temps de broyage, sont dus à la réduction de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations.

IV. 3. 5. 1 La taille des cristallites

La [figure IV. 17](#) montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps au cours du broyage haute énergie dans les broyeurs vibratoire Spex 8000 et planétaire P7, issue des affinements des diffractogrammes.

On observe clairement que, dans les premiers stades de broyage, la taille des cristallites diminue rapidement jusqu'à une valeur de moins de 55 nm après 3 heures de broyage et tend vers une valeur limite de 14 nm après 32 h de broyage, ce qui correspond alors à un état quasi-stationnaire.

Un comportement analogue est observé avec le broyeur vibratoire. La [figure IV.17](#) montre que la taille moyenne des cristallites décroît de 58 à 26 nm pour des temps de broyage respectifs de 1 et 6h. Pour des temps de broyage plus longs, la taille des cristallites varie faiblement, diminuant de 23 à 20 nm pour 24 et 32 heures de broyage.

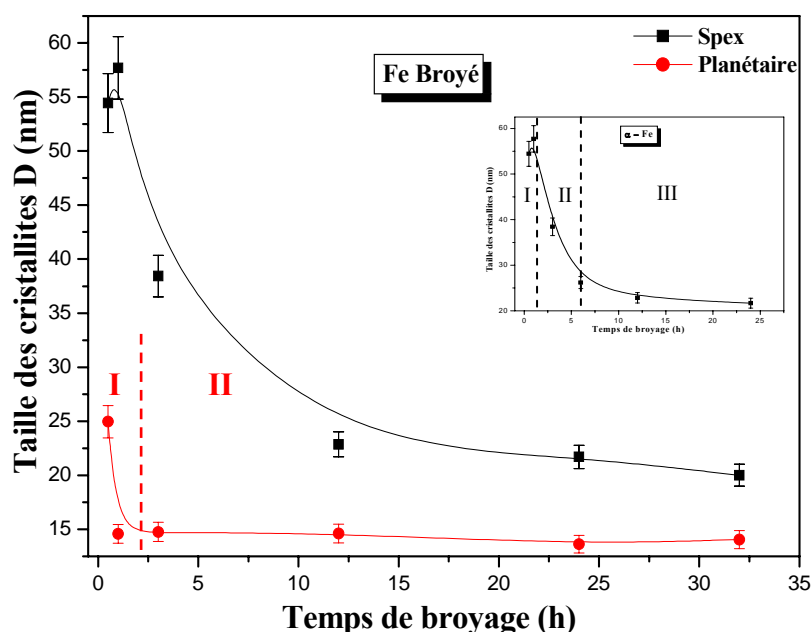


Figure IV. 17 : Influence du temps de broyage et le type de broyeur sur la taille moyenne des cristallites de la poudre de Fe.

Avec l'augmentation du temps de broyage, une forte densité de défauts est générée entraînant une augmentation de la microdureté des particules de poudre. A cause de la déformation plastique importante et les phénomènes répétés de fractures et de soudage, les tailles des cristallites sont réduites à l'échelle nanométrique comme le montre les micrographies de la [figure IV.18](#) obtenues par FE-SEM, ce qui confirme les résultats obtenus par diffraction de rayons X.

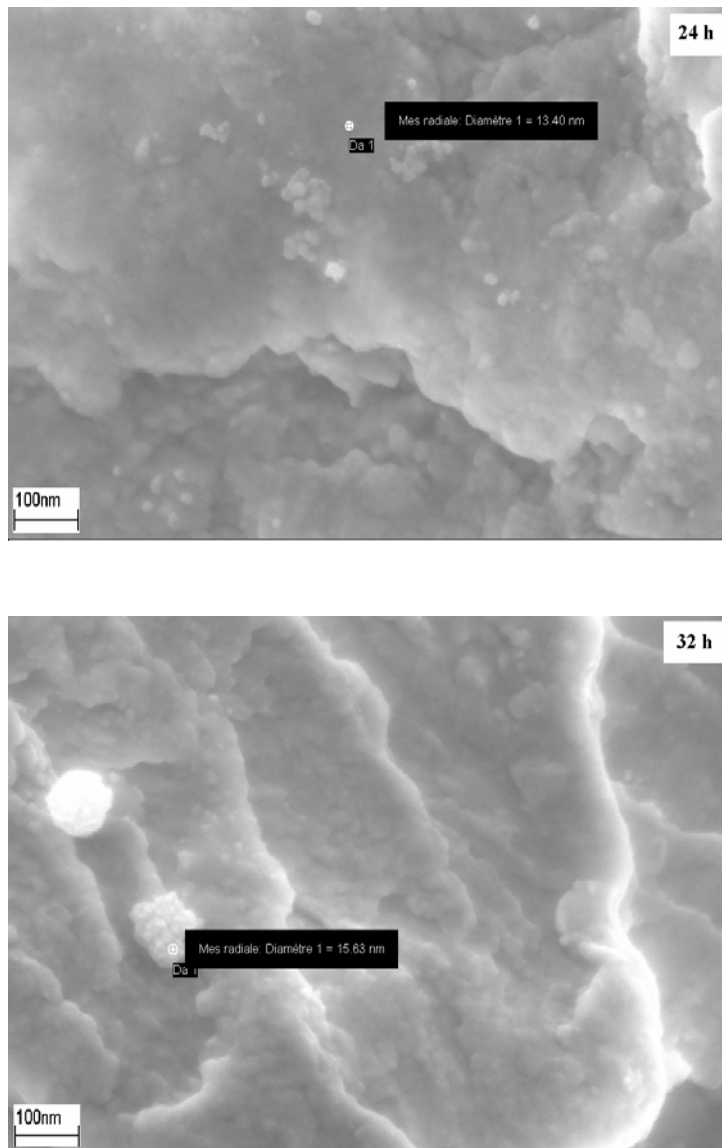


Figure IV. 18 : Images des agglomérats de Fe pur prises par FE-SEM après 24 et 32 h de broyage

Ces observations sont différentes de ceux obtenus par Borner et. al [34]. Ces auteurs constatent que l'évolution de la taille des cristallites est semblable quelque soit le broyeur utilisé. Dans le même temps, ils rapportent que la taille des cristallites décroît significativement et atteint une valeur minimale de l'ordre de 20 nm, analogue à la nôtre, avec l'utilisation du Spex qui est plus énergétique [35, 36] par comparaison aux autres broyeurs employés.

Zhao et al. [37] ont observé une évolution de la taille des cristallites identique à celle des autres auteurs, une diminution rapide suivie d'une stabilisation au voisinage de 8 nm au-delà de 60 h de broyage (voir figure IV. 20). Ils relient cette évolution à un changement des propriétés des joints de grains vis-à-vis des dislocations. Lors de la première étape, le broyage réduit la taille des

crystallites et accroît la concentration en dislocations au sein de l'échantillon. La même valeur de la taille des cristallites a été obtenue par Malow et al. [38] relative toujours à la poudre de fer pur broyé durant 24 h de broyage. Une valeur comparable de l'ordre de 8 nm [39] encore a été également trouvée.

Goodrich et al. [40] ont étudié, par diffraction de rayons X, le fer pur broyé dans le P0 à différentes températures de broyage avec une intensité d'environ 1000 m/s². Ils ont alors montré que, lorsque la température de broyage s'accroît de l'ambiante à 160°C, la taille des domaines diffractants de l'état stationnaire augmente (de 23 nm à 30 nm) en utilisant la méthode de Hall-Williamson.

Il existe donc une corrélation forte entre la restauration et la température T de broyage : plus T augmente, moins l'état stationnaire contient de défauts. Les mêmes constatations ont été confirmées par Tian et al. [32], ces auteurs ont montré que l'effet de la température sur les valeurs de la taille des cristallites est négligeable pour les premières heures de broyage et faible à l'état stationnaire.

Grafoute et al. [26] et Moumeni et al. [41] ont remarqué que la taille des cristallites subit une forte variation, décroît rapidement durant les premiers heures de broyage ensuite elle atteint un état stationnaire, à partir de 16 et 12h de broyage, respectivement, et tends vers une valeur constante de l'ordre de 12 nm pour 64 et 40 h de broyage, respectivement.

IV. 3. 5. 2 Les microdéformations

Il est observé sur la [figure IV. 19](#) que le taux des microdéformations varient de la même façon que la taille des cristallites mais inversement: elles augmentent rapidement au cours des premières heures de broyage et se stabilise autour d'une valeur stationnaire de l'ordre de 0.73 et 0.67 % pour le vibratoire Spex 8000 et le planétaire, respectivement.

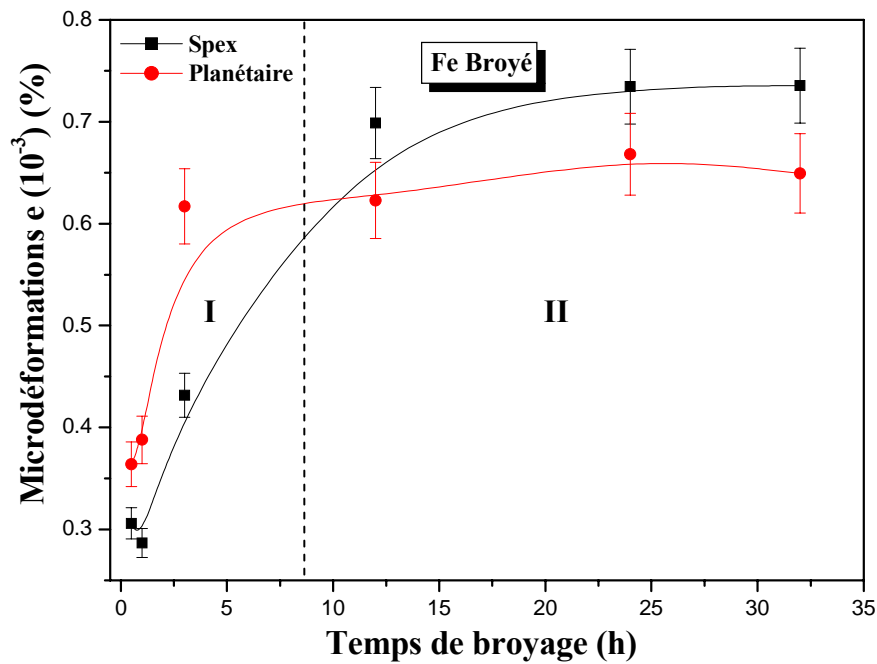


Figure IV. 19: Influence du temps de broyage et le type de broyeur sur le taux de microdéformations obtenues de la poudre de fer.

Comme le montre la figure ci-dessus, les microdéformations obtenues par le vibratoire Spex sont plus importantes que celle obtenues par le planétaire P7.

En résumé, nous pouvons confirmer maintenant que le broyeur vibratoire Spex 8000, dont le principe de fonctionnement est basé sur les chocs seulement est plus énergétique que le planétaire P7. Ces chocs vont créer de sévères déformations plastiques qui engendrent plusieurs défauts à l'intérieur des cristallites.

Au cours du broyage haute énergie, les particules de poudres sont assujetties à des déformations plastiques à froid produisant une grande densité de défauts tels que les défauts ponctuels, dislocations et joints de grains. Au début du broyage, ces déformations sont localisées dans les bandes de cisaillement qui sont constituées de trains de dislocations de forte densité : c'est le stade (i). Durant le stade (ii) qui correspond à une certaine valeur du taux de microdéformations, les dislocations s'annihilent et se recombinent pour former des joints de grains à faibles désorientations séparant les grains individuels. La déformation des déformations plastiques provoque une orientation aléatoire des nanograins par rapport à leurs nanograins voisins c'est le stade (iii).

Dans le [tableau IV.1](#), nous avons regroupé les paramètres structuraux et microstructuraux obtenus par voie mécanique (par broyeur vibratoire Spex et par broyeur planétaire P7) et par voie physique (évaporation-condensation). On constate une augmentation du paramètre de maille dans

les nanoparticules de fer obtenues par évaporation-condensation, probablement due à la présence de la couche d'oxyde qui entoure le fer.

Type de Broyeur	D (nm)	a (nm)	e (%)
Planétaire	~ 14 nm	0.2864	$6.68 \cdot 10^{-3}$
Spex	~ 20 nm	0.2869	$7.34 \cdot 10^{-3}$
Fe évaporé	~ 13 nm	0.2870	-

Tableau IV. 1: Comparaison des paramètres microstructuraux de la poudre de Fe nanostructuré obtenus par voie mécanique et par voie physique

Dans certains travaux [26, 41], les auteurs ont observés une évolution en deux temps, une diminution de la taille des cristallites parallèle à une augmentation des déformations suivie d'une stabilisation de l'amplitude des déformations. Selon eux, l'augmentation des déformations dans les cristallites de fer est due à des empilements des dislocations contre les joints de grains, ce qui augmente les contraintes et les déformations plastiques.

Borner et al. [34], ont constaté la même évolution avec une forte variation aux cours des premiers stades de broyage suivie d'une cinétique très lente et une stabilisation vers une valeur de l'ordre de 0.55 % et 0.3 % obtenue, respectivement, par le broyeur vibratoire Spex et par le planétaire P7.

Pour une poudre de fer pur broyé, la variation de la taille de grains (estimée par XRD et par MET) et des contraintes en fonction du temps de broyage est montrée dans la figure IV.20 [37].

La réduction de la taille de grains est accompagnée de l'augmentation des tensions internes (contraintes). Les contraintes augmentent jusqu'à une valeur de saturation en fonction du temps de broyage. Le temps de broyage pour lequel est observé la saturation des contraintes est presque le même que celui pour lequel la taille des grains reste à une valeur constante [42-44].

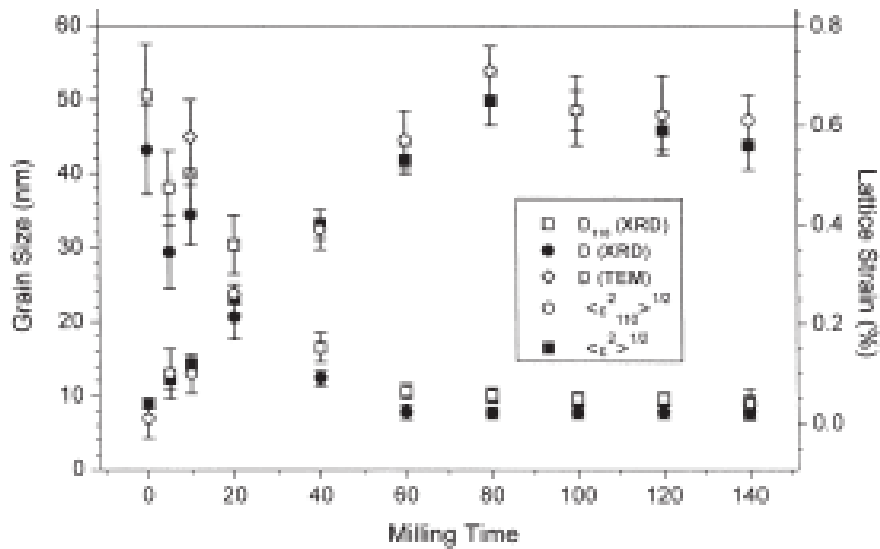


Figure IV. 20: Evolution microstructurale de la poudre de fer en fonction de la durée de broyage [37].

D (XRD): Taille moyenne des cristallites estimée par DRX

D (TEM): Taille moyenne des cristallites estimée par MET

$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$: Déformation moyennes des cristallites par DRX

D_{110} : Taille des cristallites dans la direction [110] par DRX

$\langle \varepsilon_{110}^2 \rangle^{1/2}$: Déformation des cristallites dans la direction [110] par DRX

IV. 4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet du mode d'élaboration et du type de broyeur sur les paramètres structuraux et microstructuraux de la poudre Fe.

L'observation au microscope électronique à transmission MET montre que les particules sont généralement sphériques et disposées en chaînes ou sous forme d'agrégats. Les nanoparticules, dont la taille moyenne qui de l'ordre de 13 nm, présentent une structure core-shell. La partie centrale sombre "core" est attribuée au α -Fe et la couche "shell" (~3 nm d'épaisseur) qui l'entoure correspond à une phase d'oxyde de fer, Fe_3O_4 (magnétite) ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) résultant de l'oxydation de la surface.

Suite aux chocs répétés, les particules sont soumises, de façon continue, aux effets répétés, de fracture et de soudage, puis une morphologie en lamelles est formée, qui s'affinent et se convoluent au cours du temps, qui conduit à la formation des agglomérats de fines particules dont la taille résulte de la compétition entre ces deux phénomènes.

L'évolution des paramètres issus des affinements des diffractogrammes de la poudre de Fe (taille des cristallites, paramètre de maille, microdéformations) élaborée par deux types de broyeurs à savoir le Spex 8000M et le P7, suivis par la diffraction de rayons X, sont calculés à partir de MAUD. Les paramètres microstructuraux évoluent très rapidement au cours des premières heures de broyage et tendent pour les temps de broyage les plus longs vers les valeurs stationnaires. Leurs évolutions vont dans le sens d'une augmentation des microcontraintes avec le temps de broyage parallèlement à la diminution de la taille des cristallites.

Références bibliographiques

- [1] J. Bigot, Preparation and properties of nanocrystalline powders obtained by cryogenic melting (A), *Annale de Chimie*, 18, 369-378, (1993).
- [2] T.R. Haasz, K.T. Aust, G. Palumbo, A. M. El Sherik, U.Erb, *Scripta Metallurgica et Materialia* 32, 423-426, (1995).
- [3] J. J. Kingsley, K.C. Patil, *Ceram. Trans. 12 (Ceramic Powder Science III)*, 189 (1990).
- [4] H. Gleiter, *Progress in Materials Science* 33, 223-315, (1989)
- [5] G. Baudin, A. Lefrançois, D. Bergues., J. Bigot, Y. Champion, (1998). *Proc. 11th Symp. Int. On Detonation, SnowmassVillage, Colorado*, (1998)
- [6] Z.L. Cui, L.F. Dong, C.C. Hao, *Mater. Sci. Eng. A* 286, 205 (2000).
- [7] Y. Champion, J. Bigot..*NanoStr. Mater.* 10 (7) 1097-1110, (1998)
- [8] Y.H. Zhou, M. Harmelin, J. Bigot, *Mater. Sci. Eng. A*124, 241(1990).
- [9] C.J. Choi, O. Tolochko, B.K. Kim, *Mater. Lett.* 56, 289 (2002).
- [10] B.D. Culity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison Wesley Publishing Company, p. 103, (1972).
- [11] L. Gao, W. Li, et al., Fabrication of nano Y-TZP materials by superhigh pression compaction, *J. of the European ceramic Society*, 21 (2) 5231-5234, (2001).
- [12] O. Dominguez, M. Phillippot, J. Bigot, *Scr. Metall. Mater.* 32, 13 (1995).
- [13] M. Tence, J.P. Chevalier, R. Julien, *J. Phys.* 47, 1989 (1986).
- [14] F. B. Swinkels, H.E. Ashby, *Acta Metall.* 29, 259 (1981).
- [15] Y. Sasaki, K. Shiozawa, H. Tanimoto, Y. Iwamoto, E. Kita, A. Tasaki, *Mater. Sci. Eng. A* 217-218, 344 (1996).
- [16] Z. H. Wang C.J. Choi, J. C. Kim, B. K. Kim, Z.D. Zhang, *Mater. Lett.*, 4381,1 (2003)
- [17] L. Theil Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, K. Fauth, E. Goering, E. Johnson, M. M. Nielsen, S.Morup, *J.Magn. Magn. Mater.* 272-276,1485 (2004)
- [18] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K.J. Klabunde, A. Kostikas, *Physical Review B* 45, 9778-9787 (1992).
- [19] C. Prados, M. Multigner, A. Hernando, J. C. Sánchez, A. Fernández, C. F. Conde, *Journal of Applied Physics* 84, 2189-2192 (1999).
- [20] R. Kalyanaraman, Sang Yoo, M. S. Krupashankara, T. S. Sudarshan, R. J. Dowding, *Nanostructured Materials*, 10,1379-1392 (1998).

- [21] R. VAßEN, J. of Mater. Process. Tech., 92-93, 30, 217-223 (1999).
- [22] S. A. Sethi, M. S. Pedersen, A. R. Tholen, S. Morup, "Nanophase Materials, Synthesis, properties and Applications", eds G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel, Series E, Applied Sciences, Vol.260 (1993).
- [23] M. M. L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprauel, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, publication scientifiques et techniques, vol. 22, (1982).
- [24] http://www.physiqueindustrie.com/residual_stress.php / consulté le 1.10. (2007)
- [25] L. Lutterotti and P. Scardi, J. Appl. Cryst, **23** 246-252 (1990).
- [26] M. Grafoute., thèse de doctorat, Université du Maine, France (2004).
- [27] J. Ding, W. F. Miao, E. Pirault, R. Street and P.G. McCormick, J. Magn. Magn. Mater 177-181, 933-934m (1998).
- [28] A. S. Lileev, Yu. D Yagodkin, M. Reissner and W. Steiner, J. Magn. Magn. Mater. 258-259, 504-506 (2003).
- [29] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, N. Ponpandian, Mater. Sci. Nanostr. Materials, 12, 951-954 (1999).
- [30] E. Jartych, J. K. Żurawicz, D. Oleszak , M. Pękala, J. Magn. Magn. Mater. 208, 221-230 (2000).
- [31] J. Eckert, J. C. Holzer, C.E. Krill, W. L. Johnson, J. Appl. Phys. 73, 2794-2802 (1993)
- [32] H. H. Tian, and M. Atzmon, Acta mater., 47, 1255 (1999).
- [33] S. Ram. H. J. Fecht., Mat. Trans, JIM. 41, (7) 754 (2000).
- [34] Borner, I., Eckert, J., , Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders, Mater. Sci. Eng. A. 228, 541-545 (1997).
- [35] D. R. Maurice and T. H. Courtney, Metall. Trans., 21 A, 289 (1990).
- [36] D. R. Maurice and T. H. Courtney, Metall. Mater. Trans., 25 A, 147 (1994).
- [37] Y. H. Zhao, H. W. Sheng, and K. Lu Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition Acta Materiala 49, 365 (2001).
- [38] T. R. Malow, and C. C. Koch, Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition, Acta. Mater. 45, 2177-2186 (1997)
- [39] L. Del Bianco, C. Ballesteros, , J. M., Rojo, and A., Hernando, Magnetically Ordered fcc Structure at the Relaxed Grain Boundaries of Pure Nanocrystalline Fe, Phys. Rev. Lett. 81, 4500-4503 (1998).
- [40] D.M. Goodrich and M. Atzmon, "Microstructural evolution in ball-milled iron powder", Mat. Sci. For. 225-227, 223-228 (1996)

- [41] H. Moumeni, S. Alleg, and J. M. Greneche, *J. Alloys Comp.* 19 383 (2005)
- [42] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Milling conditions effect on structure and magnetic powder mixtures, *Physica B* 299, 236-241(2001).
- [43] A. Djekoun, B. Bouzabata, A. Otmani, J. M. Greneche, X-ray diffraction and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying, *Catalysis today* 89, 319-323 (2004).
- [44] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe -/10% Ni and Fe -/20% Ni, *Mater. Sci. Eng. A360*, 299-305 (2003)

CHAPITRE V

Synthèse et caractérisation des nanopoudres de $Fe_{100-x}Ni_x$

CHAPITRE V

Synthèse et caractérisation des nanopoudres de $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$

V. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats du broyage haute énergie réalisé, avec les broyeurs planétaire (P7) et vibratoire (Spex 8000M) du mélange $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$. Pour suivre l'évolution morphologique des poudres obtenues, nous avons utilisés la microscopie électronique à balayage. Nous montrons dans ce chapitre l'effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres ultrafines obtenues. Ensuite les résultats de l'affinement des spectres de diffraction X, en utilisant l'analyse par le programme Maud dite « combinée » basé sur la méthode de Rietveld, seront présentés afin de caractériser quantitativement et simultanément les contraintes résiduelles, la structure, la microstructure de la poudre, le phénomène d'interdiffusion entre les éléments ainsi que la formation de l'alliage au cours du broyage. Enfin nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer pour suivre, à l'échelle atomique, le mécanisme de formation de l'alliage binaire $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$.

V. 2 Etude morphologique

Au cours du processus de broyage, les particules de poudres, prises entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fractures et de soudages (fig. V.1).

Ces événements successifs de fracture/soudure conduisent à un échange permanent de matière entre les particules. Ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille résulte de la compétition entre ces deux phénomènes.

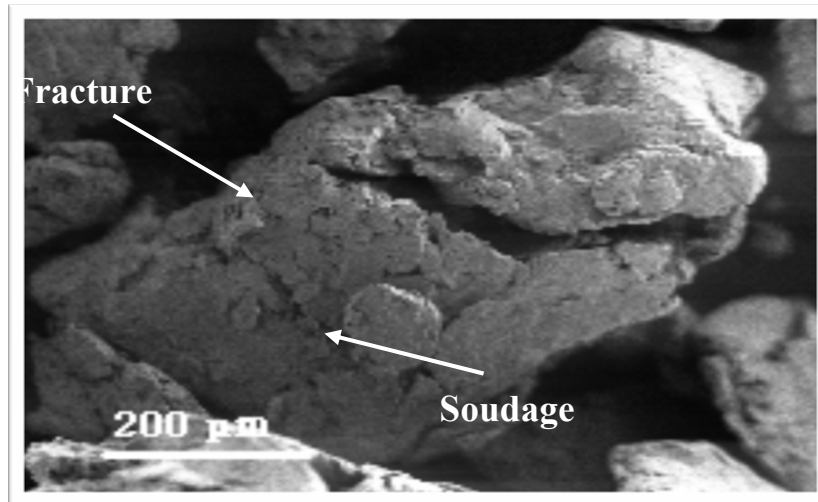


Figure V. 1 : Représentation des phénomènes de fracture et de soudage sur les particules de FeNi au cours du broyage

L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange de $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ en fonction du temps de broyage, d'un broyeur vibratoire de type Spex 8000 M est montrée sur la [figure V. 2](#).

Les images MEB montrent que les changements morphologiques plus importants ont lieu dans les 6 premières heures de broyage. Les images montrent, pour la poudre de départ, un mélange des poudres de nickel et de fer, comme il est illustré dans la [figure V.2](#), les particules de fer et de nickel sont alors sous forme sphérique.

Dès les premières heures de broyage, un mélange à une échelle plus petite est réalisé entre le Ni et le Fe. Les amas qui se forment ne sont pas encore homogènes et les différentes particules semblent seulement collées les unes vers les autres ([figure V.2b](#)). Les particules de poudre sont aplaties sous l'effet des forces de compression et des déformations plastiques induites suite aux collisions billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi de la jarre. Le grossissement des particules de poudre observé à partir des trois premières heures de broyage indique que le phénomène de soudage à froid est dominant. Pour la micrographie des particules de poudre broyées pendant 6 h, les particules sont déjà fusionnées dans des formations plus grandes ([figure V.2c](#)).

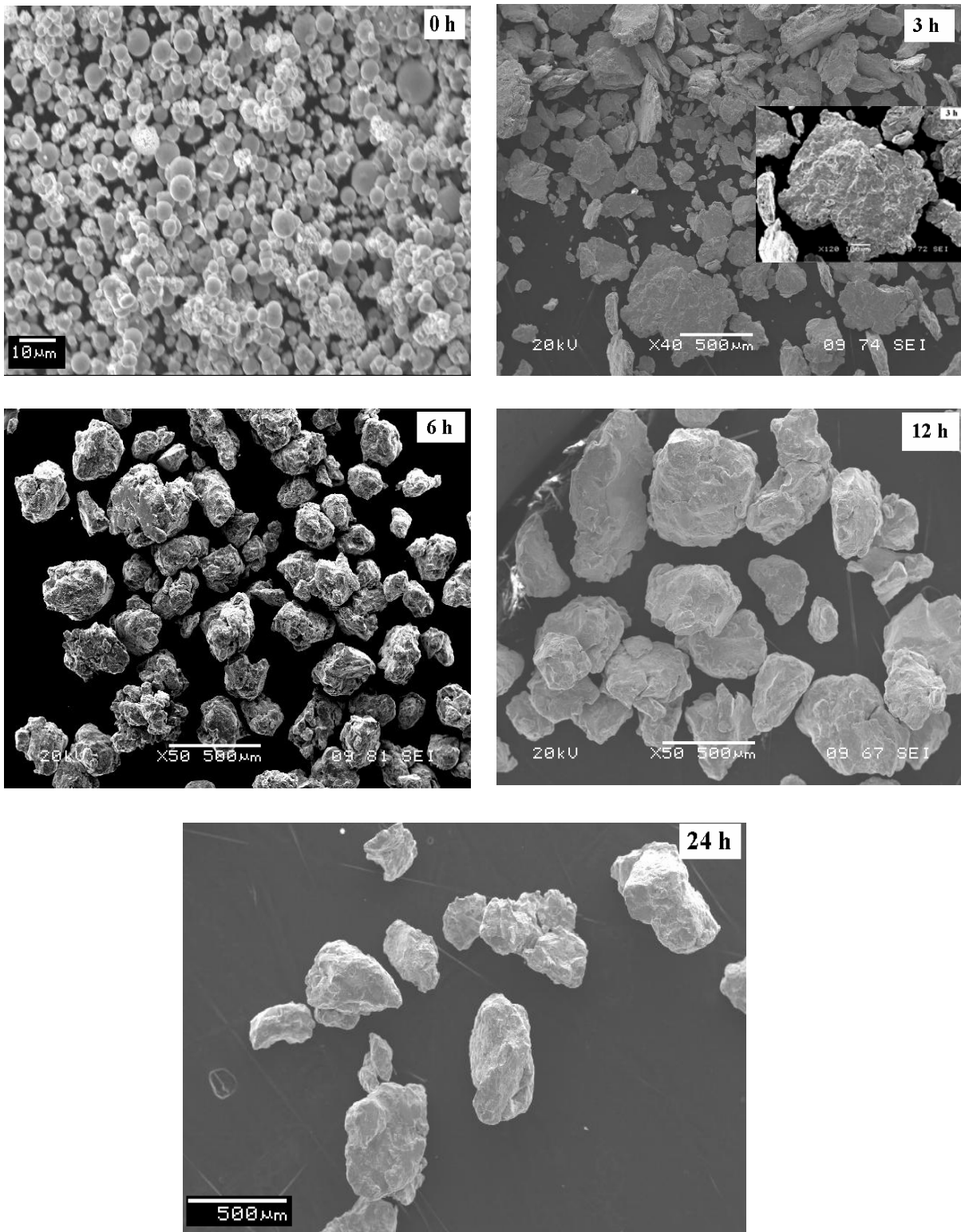


Figure V. 2 : Evolution morphologique des particules de poudres du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ broyé pendant différent temps de broyage.

Avec la poursuite du broyage, leur taille ne fait qu'augmenter (figure V.2d). Cette augmentation est liée probablement à la ductilité des poudres broyées. Après 24 h de broyage, un affinement de la taille des particules et une distribution plus ou moins homogène sont observé. Cette dernière est due à l'équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage et la formation d'un

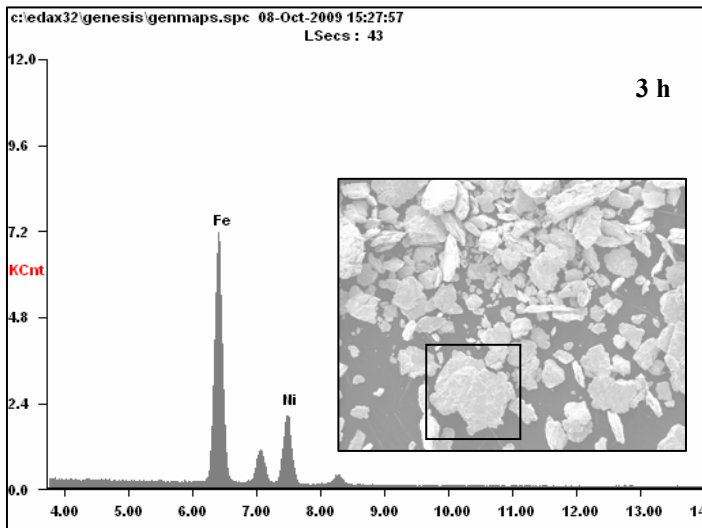
mélange de FeNi. L'homogénéité des poudres broyées longtemps est confirmée aussi par la référence [1].

V. 2. 1 Analyse de la composition des poudres

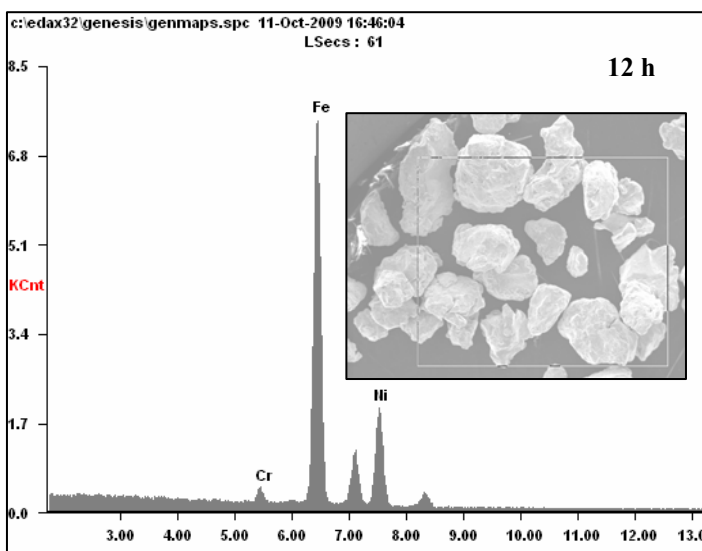
Les mesures de la composition des poudres pour les différents temps de broyage ont été déterminées par spectroscopie en énergie dispersive (EDS) à 20 kV, utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 6360 équipé d'un analyseur EDS. Les raies utilisées pour l'analyse quantitative sont Fe_K et Ni_K .

La [figure V. 3](#) montre les spectres EDS et la composition chimique globale correspondante des poudres nanocristallines de $Fe_{64}Ni_{36}$ après plusieurs temps de broyage.

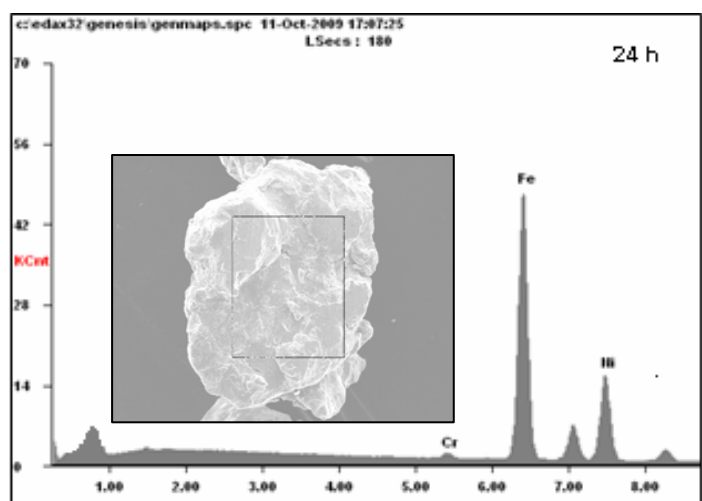
Par cette analyse, nous avons pu vérifier que la composition chimique des particules de poudre varie peu d'un échantillon à l'autre. Les tableaux de la [figure V. 3](#) donne la composition atomique moyenne des différents échantillons sondés. On constate que le rapport des concentrations atomiques de fer et de nickel contenus dans les échantillons broyés, qui est de l'ordre 0,47, est peu différent de celui de la concentration nominale (0,56). La composition finale après 24 h de broyage est donc représentative des quantités introduites au départ dans le broyeur.



<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>FeK</i>	68.06	69.14
<i>NiK</i>	31.94	30.86

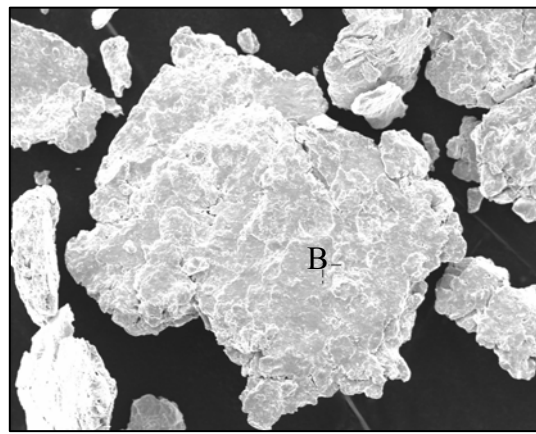
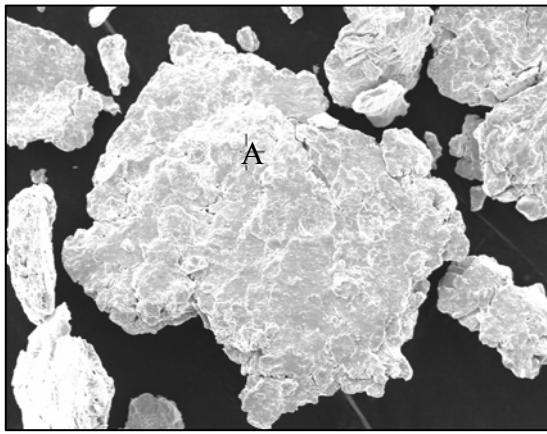


<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CrK</i>	01.54	01.68
<i>FeK</i>	69.27	70.19
<i>NiK</i>	29.18	28.13

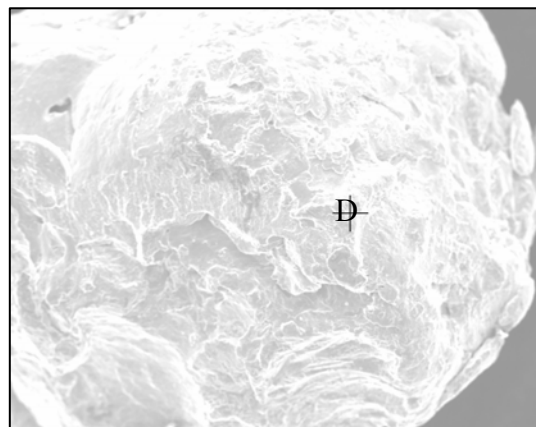
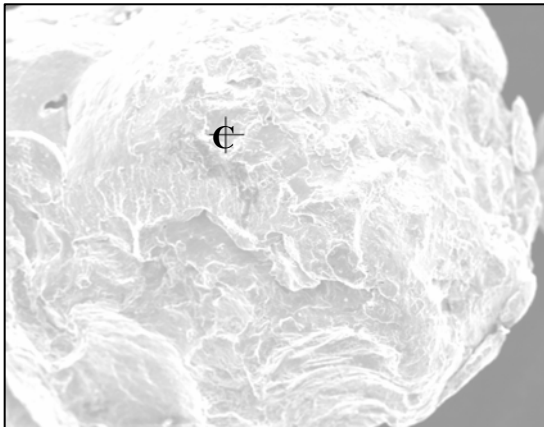


<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CrK</i>	01.35	01.47
<i>FeK</i>	66.33	67.32
<i>NiK</i>	32.33	31.21

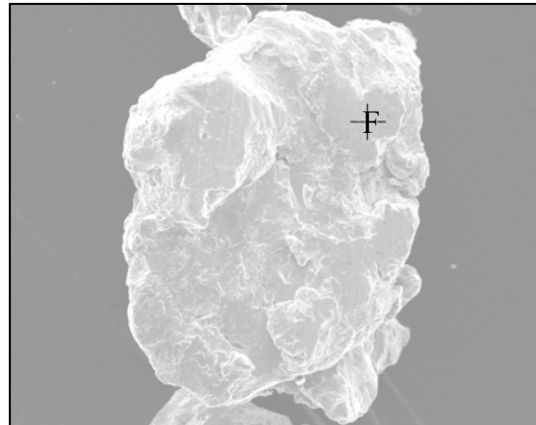
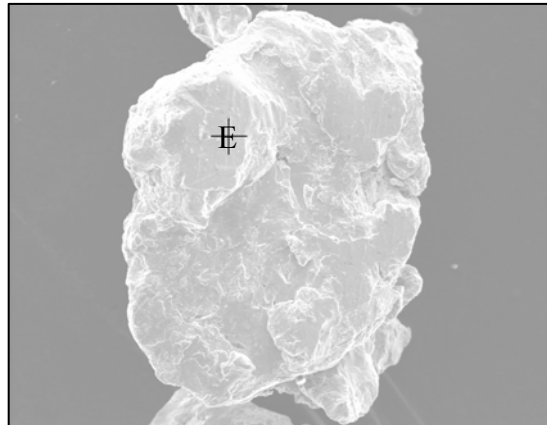
Figure V. 3 : Spectres d'analyse quantitative par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ après différents temps de broyage dans le Spex 8000M



3h



12h



24h

Figure V. 4 : Analyse ponctuelle quantitative par EDS des particules des poudres du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ broyés à température ambiante avec une intensité de 1200 tr /mn après différents temps de broyage

Point	3h-Composition (%)			Point	12h-Composition (%)			Point	24h-Composition(%)		
	[Fe]	[Ni]	[Cr]		[Fe]	[Ni]	[Cr]		[Fe]	[Ni]	[Cr]
A	65.41	34.59	-	C	69.55	29.38	1.07	E	65.69	33.29	1.02
B	70.86	29.14	-	D	72.72	22.78	4.50	F	64.94	32.22	2.84

Tableau V.1 - Composition atomique ponctuelle des échantillons de $Fe_{64}Ni_{36}$ broyés à température ambiante avec une vitesse de 1200 tr /mn, après différents temps de broyage.

Toutefois nous avons remarqué par des analyses ponctuelles, afin de vérifier l'homogénéité de la composition faites sur des particules du mélange de $Fe_{64}Ni_{36}$ préalablement sélectionnées et que nous avons indexés par A,B,C,D,E,F ainsi qu'indiqué dans la (figure V.4), que la composition chimique élémentaire diffère d'un point à un autre (voir tableau V.1) et une différence de concentration de l'ordre de 5% pour le Fe après 3h de broyage et de l'ordre de 1% pour les poudres broyées 24h. Ainsi, nous pouvons conclure que 24h de broyage est un temps jugé suffisant pour avoir une poudre homogène du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$.

Une faible contamination par le Cr, due probablement aux outils de broyage (billes, jarres), a été détecté par l'analyse EDS et qui représente environ 01,68 % at. et 01,47 % at. après 12h et 24h de broyage, respectivement. Egalement, une présence négligeable d'impureté assignée à l'oxygène a été révélée dans le mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ broyée 24h dont la teneur est peu élevée indiquée sur le spectre EDS de la figure V.3. Il s'est probablement formé durant le processus de broyage [2] ou bien durant la manipulation de la poudre à l'air libre. Une partie est probablement adsorbée sur la surface de l'échantillon, le reste est présent dans le matériau sous forme d'oxydes de fer (non observés par diffraction).

V. 3 Diffraction des rayons X

La formation du composé $Fe_{64}Ni_{36}$, en fonction du temps de broyage, a été suivie par une diffraction de rayons X (DRX). Dans ce mode, il est possible de vérifier la structure de l'alliage et l'évolution des pics pendant le broyage. Pour obtenir le composé $Fe_{64}Ni_{36}$, la disparition des pics de nickel et de fer (présent dans le mélange de départ) est envisagée, ainsi que l'apparition des pics propres aux composés. L'évolution de la formation du composé élaboré par deux types de broyeurs : le Spex 8000 et le P7, respectivement, est illustrée dans la figure V.5 par les

diffractogrammes de rayons X enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 20 - 120^\circ$ (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) pour différents temps de broyage.

Pour comparaison, le diffractogramme de la poudre de départ ("0h") est aussi montré. Comme c'est visible, le broyage mécanique introduit des changements importants dans les poudres broyées jusqu'à 32 heures. Premièrement la disparition des pics de diffraction de fer est observable (surtout les réflexions (200) et (211), figure V.5), qui après seulement 6 et 3 heures de broyage par le Spex 8000 et par le P7, respectivement, ne sont pas distinguables du bruit de fond.

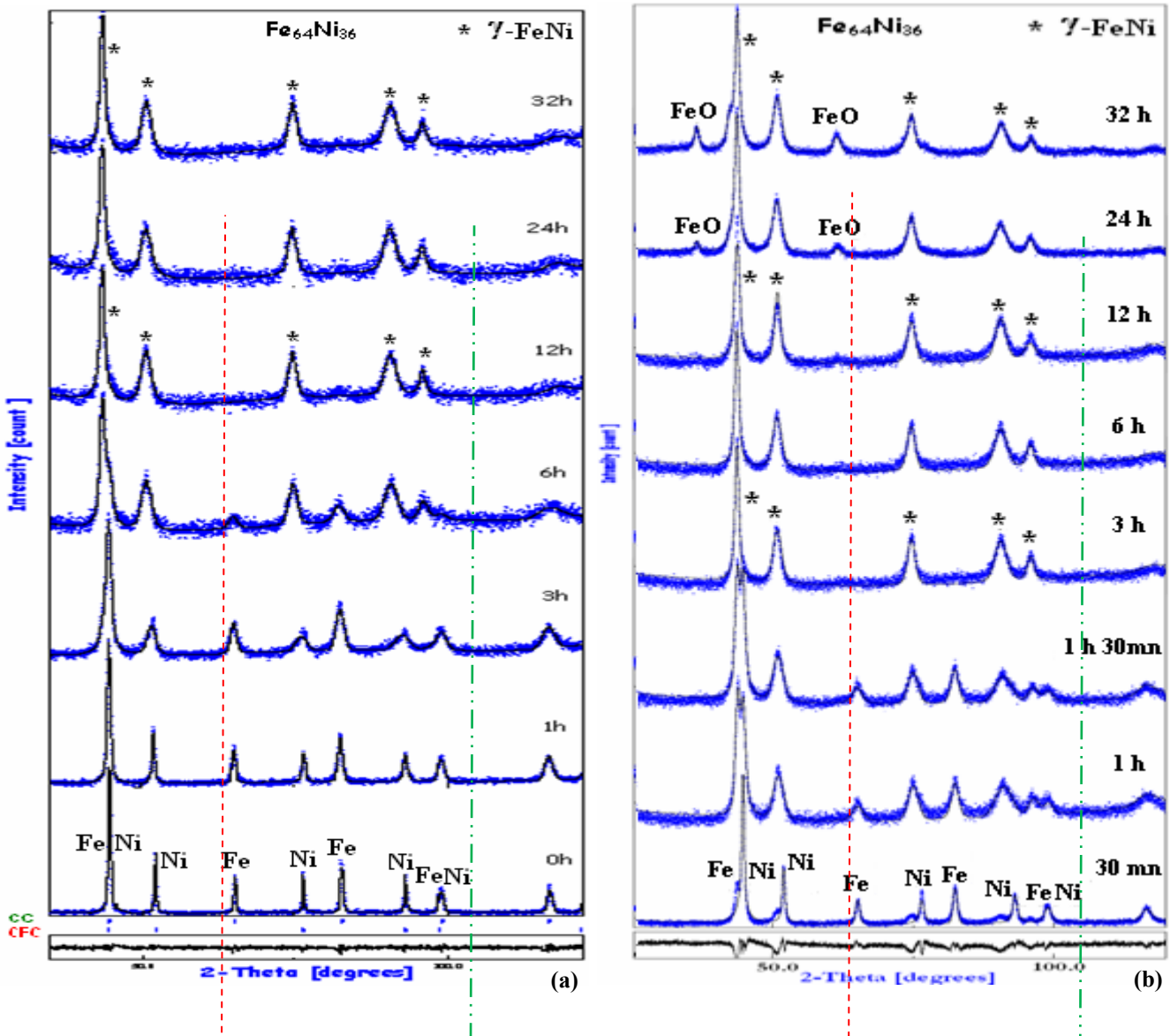


Figure V. 5: Evolution et affinement par Maud des diagrammes de diffraction de rayons X du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage broyée par : (a) Spex, (b) planétaire.

Ce fait suggère l'idée que le fer soit a formé un composé avec le nickel (le composé $Fe_{64}Ni_{36}$), soit a formé une solution solide Fe-Ni. La disparition des pics avant 12 heures de broyage est confirmée aussi dans les références [3-5].

Dans le même temps, il est observé un déplacement des pics vers les petits angles, mais plus accentué pour le cas du broyeur planétaire P7. Le déplacement vers les petits angles est dû à la formation du composé (les réflexions Bragg de $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ se trouvent à plus petits angles que celles de Ni), et, également, à l'introduction par broyage des contraintes. Les nouvelles positions des pics après 12 heures de broyage se situent à des angles plus petits que les positions du $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ ($\gamma\text{-FeNi}$) obtenues classiquement par fusion. La nouvelle position des pics se situe à plus petit angle que celle caractéristique de $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, cela résulte des contraintes de premier ordre introduites par broyage. Les contraintes de premier ordre agissent au niveau macroscopique (quelques grains) et modifient le paramètre de maille (l'élargissement du paramètre de maille est envisagé par broyage). L'effet des contraintes de premier ordre sur le diffractogramme est le déplacement des pics vers les petits angles [6, 7]. L'influence des contraintes peut être éliminée par un recuit à basse température effectué après le broyage. Dans l'élaboration du composé $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, les diffractogramme de rayons X montrent que les pics se déplacent vers les petits angles sous l'influence de deux effets : la formation du composé par broyage et l'introduction des contraintes de premier ordre. Le fait que la position des pics dépasse la valeur du $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ obtenu par fusion vient confirmer le fait que le composé est obtenu par broyage.

Pour illustrer le déplacement des pics pendant le broyage, l'évolution, de la position du pic (311) du nickel, est montrée dans la [figure V.5](#). Pour apprécier le déplacement du pic, un agrandissement de l'intervalle angulaire qui lui correspond dans les diffractogrammes est montré dans la [figure V.6](#).

Le déplacement vers les petits angles est plus important dans les 6 premières heures de broyage, après, pour de plus longs temps de broyage, la variation est lente. L'explication est donnée par le fait que jusqu'à 6 heures de broyage les principales étapes de la formation de l'alliage sont accomplies. Après 6 heures de broyage, l'alliage est homogénéisé par le broyage plus long et des défauts sont introduits dans la structure du composé. L'élargissement des pics de nickel et leur déplacement vers les petits angles pendant le broyage vu précédemment par rayons X est aussi observé par diffraction de neutrons [8].

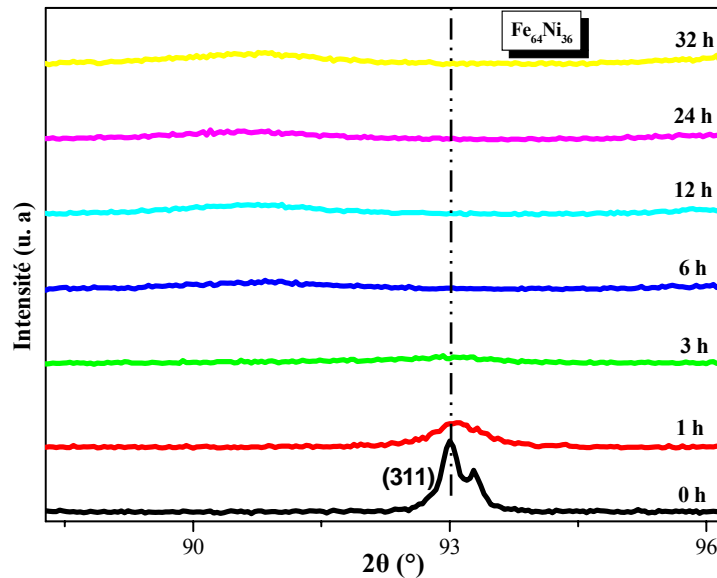


Figure V.6: Agrandissement de la raie (311) des diffractogrammes de $Fe_{64}Ni_{36}$ (Spex) à différents temps de broyage.

On constate aussi, que l'augmentation du temps de broyage est accompagnée de l'élargissement des différents pics de diffraction et la diminution de leurs intensités.

Les différents effets susceptibles d'entraîner un élargissement des pics de Bragg sur les diffractogrammes sont classés en deux catégories, l'effet de la taille et l'effet de distorsion [6, 7]. Le premier, c'est l'élargissement des raies dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules.

La deuxième cause est l'effet de distorsion. Cet effet a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques. 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 deux effets de taille et microdéformations provoquent un élargissement symétrique.

V. 3. 1 Affinement des diffractogrammes

Cependant, les paramètres structuraux et microstructuraux ont été affinés à partir des données des rayons X utilisant, le programme Maud [9], un procédé qui est basé sur la méthode de Rietveld combiné avec l'analyse de Fourier. Cette méthode a été déjà citée dans le chapitre IV et consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique du matériau, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental.

Le diffractogramme du mélange initial (figure V. 7) non broyé, montre la présence de tous les éléments purs de fer et le nickel de structure cubique centré et cubique à face centrée avec un paramètre de maille égal à 0.2786 nm et 0.3573 nm, respectivement.

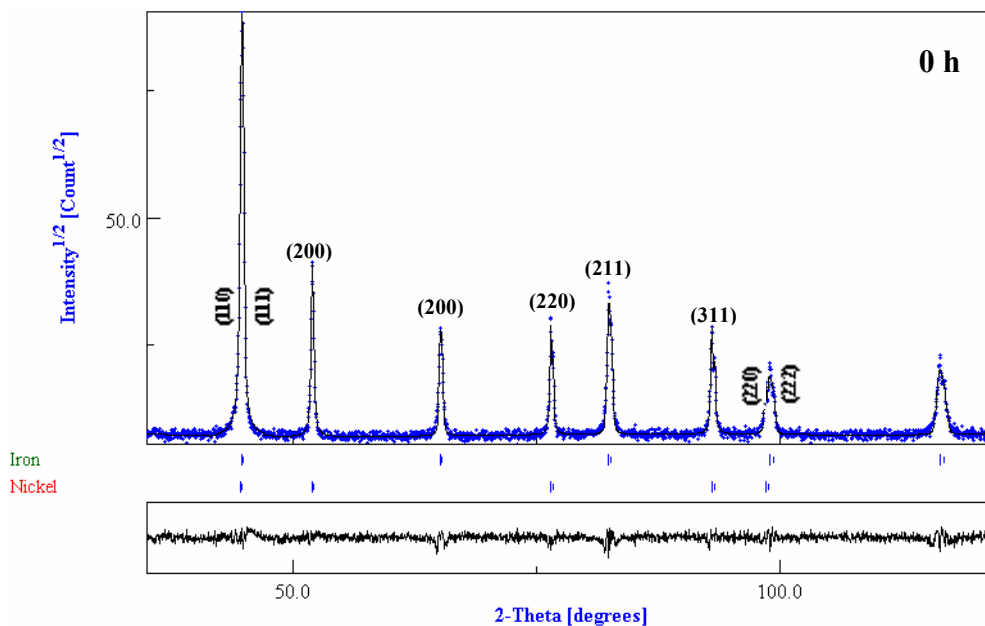


Figure V. 7 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X du mélange de poudres Fe₆₄Ni₃₆ non broyé.

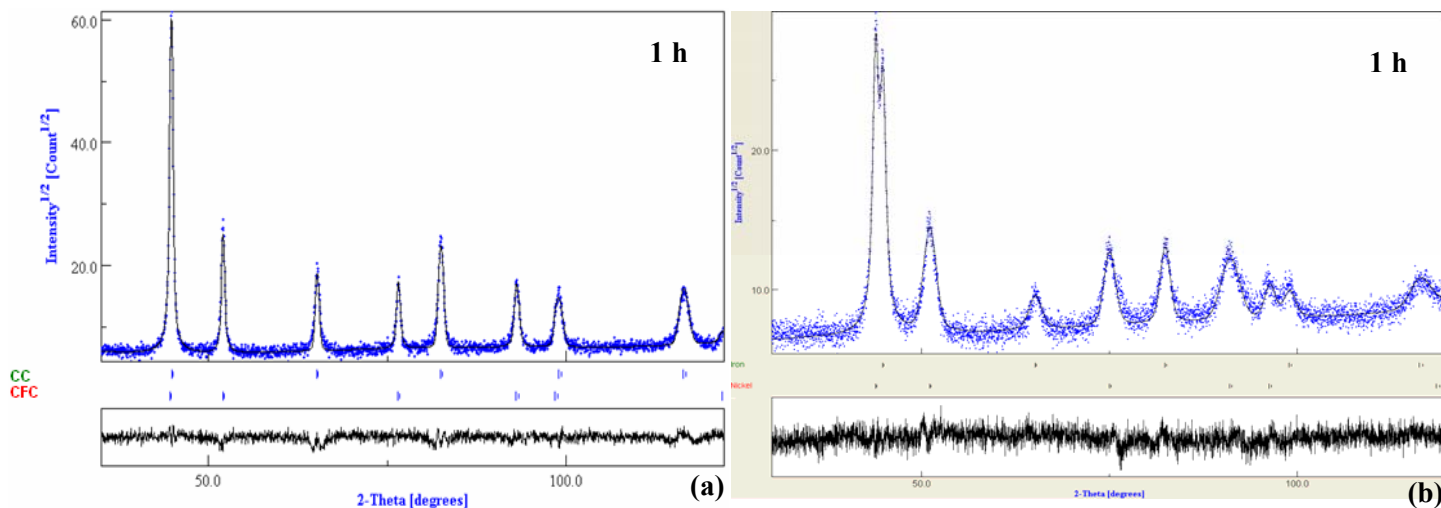


Figure V. 8 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X du mélange de poudres Fe₆₄Ni₃₆ après 1h de broyage (a) : Spex et (b) P7.

Les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange Fe₆₄Ni₃₆ (figure V. 8), après 1h de broyage, obtenu par deux types de broyeurs : le Spex 8000M (vibratoire) et le P7 (planétaire) montrent toujours l'existence des raies de diffractions du fer et du nickel, ce qui implique qu'aucune

réaction n'a eu lieu entre ces deux éléments durant cette première heure de broyage (voir [tableau V.2](#)).

Par ailleurs, nous constatons que l'élargissement des différents pics de diffractions de Bragg et la diminution de leurs intensités, qui sont liés à la réduction de la taille des cristallites et l'introduction de différents types de défaut à l'intérieur des domaines de diffraction, sont plus prononcés, dans le cas de la poudre obtenue par le P7. Ces phénomènes sont dus aux sévères déformations plastiques, aux dislocations et des différents types de défauts introduits durant le processus de broyage suite aux chocs répétés billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi de la jarre.

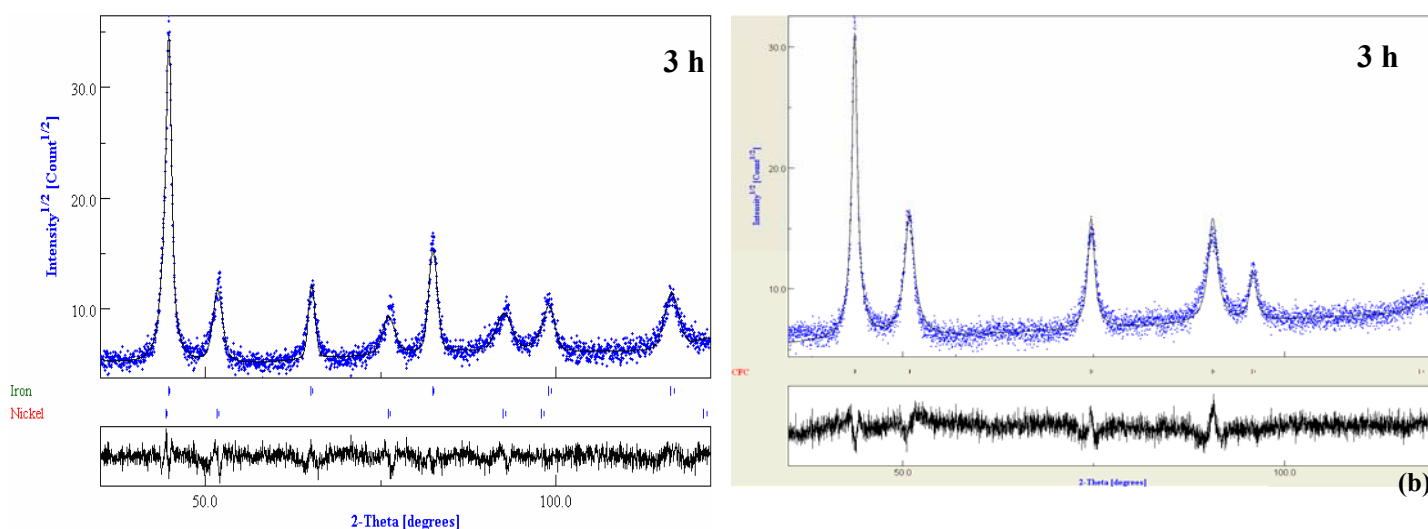


Figure V. 9 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X du mélange de poudres $Fe_{64}Ni_{36}$ après 3h de broyage : (a) Spex et (b) P7.

Dans les diffractogrammes du mélange des poudres de $Fe_{64}Ni_{36}$ broyés pendant 3h reportés sur la [figure V. 6](#), on distingue les mêmes constatations décrites précédemment, la disparition des pics de diffraction de fer est observable (surtout les réflexions (200) et (211), ([figure V.9b](#)), qui après seulement 3 heures de broyage par le P7, ne sont pas distinguables du bruit de fond, par contre, avec le Spex elle s'allonge a des temps plus long. Cela s'explique par le fait que la diffusion des atomes de fer dans le réseau du Ni et la formation de la solution solide de Fe(Ni) de structure (cfc) est plus rapide dans le broyeur planétaire P7 que dans le Spex 8000M. Cette différence peut être associée à l'énergie supplémentaire apportée par l'intensité de broyage.

L'affinement, des diagrammes de diffraction du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ après 24 et 32 h de broyage pour les deux types de broyeurs est représentés dans la [figure V. 10](#). Après 24 h de broyage dans le Spex 8000M, on observe la présence de la phase (γ -FeNi) désordonnée dont les

pics de diffraction sont proches de celles du nickel (γ -Ni), en revanche, pour la poudre nanocristalline de $Fe_{64}Ni_{36}$ préparée par le P7, en plus de la présence de cette dernière, on remarque l'existence d'une nouvelle phase correspond à la phase FeO (wüstite) située aux alentours de $2\theta_1 = 36.53^\circ$ et $2\theta_2 = 61.46^\circ$. Ces pics s'élargissent et leurs amplitudes diminuent, avec l'augmentation du temps de broyage. Cette phase est probablement due à l'élévation de la température à l'intérieur des jarres au cours du broyage par le P7.

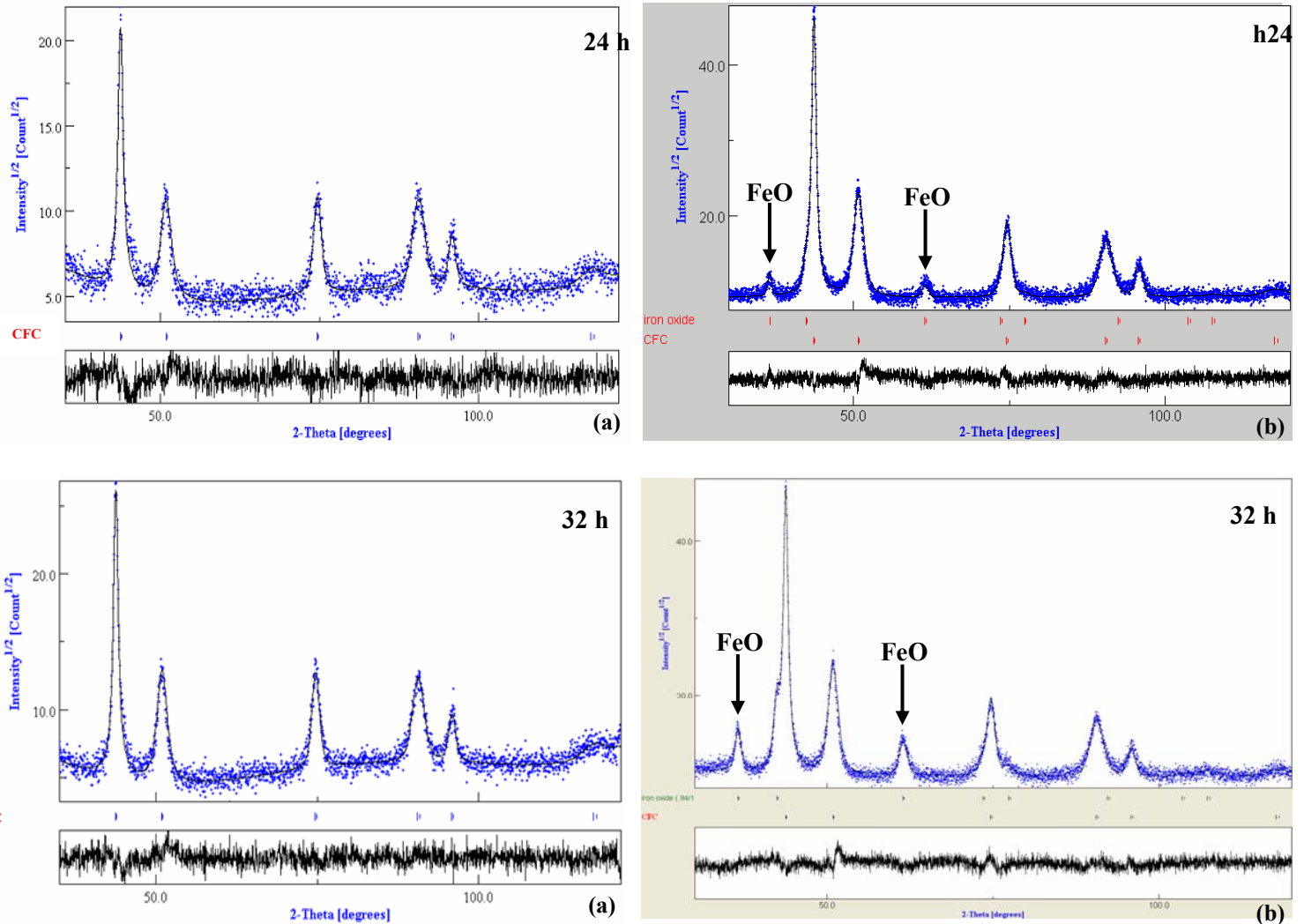


Figure V. 10 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X du mélange de poudres $Fe_{64}Ni_{36}$ après 24 et 32h de broyage (a) : Spex et (b) P7.

Les interactions billes/creuset à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de "l'intensité de broyage". Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Jartych et al. [10] concernant la même composition ($\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$), ces auteurs ont observé la formation d'une solution solide γ -(Fe,Ni) taenite après 36 et 400 h de broyage mécanique à haute et à basse énergie, respectivement.

Baldokhin et al. [11] et Tcherdyntsev et al. [12], ont observé la présence d'une seule phase α -FeNi pour la poudre nanostructurée de Fe-20 wt. % Ni. Aucun changement n'a été observé lors d'un recuit de cet alliage à 623 K. Par contre, le recuit du même alliage à 923 K conduit à la formation de deux phases (cc + cfc). Après quelques années Hamzaoui et al. [13] avec une identique structure mais à des conditions de broyage différentes (vitesse de rotation du plateau, vitesse de rotation des jarres et le temps de broyage) ont observé la formation de la solution solide CC (Fe, Ni). Néanmoins la formation de la phase nanocristallisée γ -FeNi de $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ en fonction du temps de broyage, a été observé par Shiyne et al. [14] après 60 h de broyage. Par contre Abdu et al. [15] ont constaté pour le système $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 21, 24$ et 27 at %) l'existence de deux phases α -FeNi et γ -FeNi dans un broyeur vibratoire de type 8000 D, avec un rapport massique bille/poudre de 9/1, durant 5h de broyage. Après un traitement thermique de recuit à 650°C pendant une demi-heure, les mêmes auteurs, ont constaté la formation d'une unique phase γ -FeNi.

D'autre part, dans les travaux de Lima et al [16] sur les nanoparticules du système $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0.1 < x < 0.65$) élaborées par réduction chimique, ont observé la présence d'une seule phase désordonnée γ -FeNi (taenite). La formation de la solution solide cfc-(FeNi) de la structure $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ au cours de la mécanosynthèse, a été confirmée par Guittoum et al. [17] après 24 h de broyage dans un broyeur planétaire type Retch PM 400.

Dans un broyeur planétaire avec une vitesse de rotation de 200 tr/min, Shiyne et al. [14] ont constaté pour la structure $\text{Fe}_{67.5}\text{Ni}_{32.5}$ une structure amorphe après 60 h de broyage et le mélange des deux phases cc et cfc après 36 h de broyage. Il est assez difficile de produire une phase amorphe de Fe-Ni par le processus de MA parce qu'il a besoin d'appropriier les paramètres de broyage tels que l'intensité et temps de broyage. Contrairement aux autres travaux la formation d'une structure amorphe de Fe-Ni est plutôt peu signalé dans la littérature.

La structure cristallographique des alliages nickel – fer obtenus par mécanosynthèse en fonction du pourcentage de nickel présente (comme leur équivalent classique obtenu par fusion) un passage d'un réseau cubique (cc) pour des faibles teneurs en nickel à une structure cubique à faces centrées (cfc) pour des teneurs plus importantes en nickel. Le passage entre les deux structures se fait par une région biphasique située entre 15 et 40 % massique de nickel [18-22]. Cette région est plus petite par rapport aux alliages obtenus par fusion et dépend de l'énergie du broyeur. La région biphasique est composée d'un mélange de phases avec une structure cubique face centrée et cubique volume centré, qui ne suit pas la règle du levier, les quantités relatives de ces deux phases

dépendent de la composition de l'alliage [18]. La [figure V.11](#) présente les phases qui composent les alliages binaires Fe-Ni.

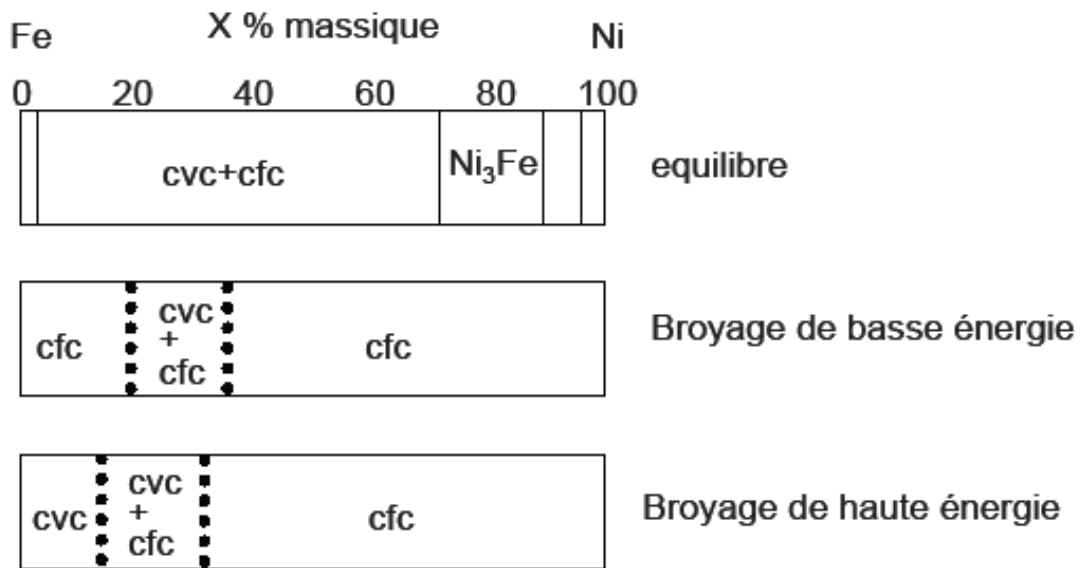


Fig. V. 11 : Comparaison entre les régions biphasiques des alliages binaires Fe-Ni obtenus par fusion (condition d'équilibre) et par broyage mécanique de basse et haute énergie [23]

V. 3. 2 Pourcentages volumiques des phases

L'évolution des différents pourcentages volumiques du mélange Fe₆₄Ni₃₆ élaboré par Spex ([figure V. 12](#)) confirme la diminution de l'intensité des pics de diffraction du fer de structure cc. L'augmentation de la proportion volumique de la phase γ -FeNi est due à la dissolution du fer dans la matrice de nickel.

La dissolution progressive du fer dans le nickel et par conséquent la formation de la solution solide FeNi est confirmée par l'augmentation importante du pourcentage volumique de la phase γ -FeNi entre 1h et 6 h de broyage. Le mélange total du fer et du nickel est obtenu au-delà de 6 h de broyage (voir le [tableau V. 2](#)).

Tableau V.2 : Paramètres structuraux et microstructuraux du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ élaboré par Spex déduits de l'affinement Rietveld

Ces données montrent, qu'après approximativement 6 heures de broyage dans les échantillons broyés du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$, la phase majoritaire est γ -FeNi.

Phase	Temps de broyage	a (nm)	D (nm)	e (%)	Pourcentage volumique (%)
α - Fe (cc)	0	0.28706	90.00	0.26	100
	1	0.28719	57.46	0.53	56
	6	0.28770	6.805	1.11	29.58
	12	-	-	-	0
γ - FeNi (cfc)	0	0.35295	54.94	0.10	0
	1	0.35303	21.83	0.32	43.49
	6	0.35994	12.82	0.52	70
	12	0.36034	14.24	0.89	100

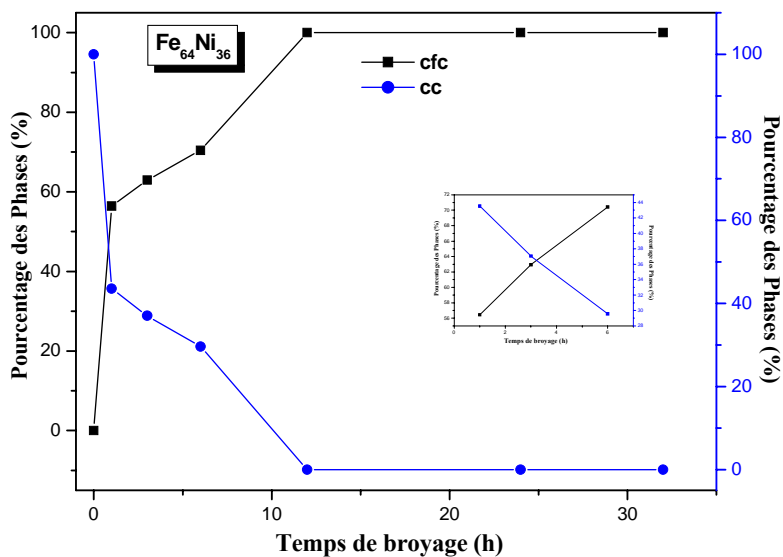


Figure V. 12 : Variation des pourcentages volumiques des phases formées en fonction du temps de broyage obtenus par diffraction de rayons X.

V. 3. 3 Analyse structurale

V. 3.3 a. Paramètre cristallin

La figure V. 13 montre l'évolution du paramètre de maille de la phase c.c, en fonction du temps de broyage du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$. Il augmente rapidement durant les 6 premières heures de broyage et atteint une valeur de l'ordre de 0.287702 nm. Cette augmentation est probablement liée

à la diffusion du nickel dans le fer et aussi à la distorsion du réseau cristallin de Fe sous l'effet des déformations plastiques importantes induites par le broyage mécanique à haute énergie.

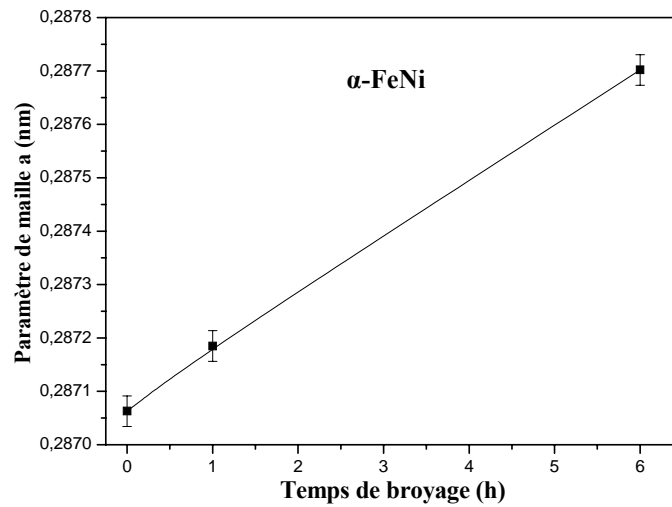


Figure V. 13 : Evolution du paramètre de maille de la solution solide de structure cc dans le mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage par Spex.

Par ailleurs, nous distinguons une grande similitude en ce qui concerne l'évolution du paramètre de maille de la phase γ -FeNi, en fonction du temps de broyage, du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ obtenu par les broyeurs sus-cités présentée dans la [figure V. 14](#). Elle montre une augmentation rapide après les premières heures de broyage (région I), suivie d'une stabilisation entre 12 h et 32 h de broyage (région II), où le paramètre de maille atteint une valeur de l'ordre de 0.36054 nm, qui reste presque stable pour les deux dispositifs. Cette valeur est supérieure à celle du nickel pur.

Ce constat a été révélé dans beaucoup de travaux sur les alliages FeNi obtenus par broyage à haute énergie. L'augmentation est observée pour des alliages avec une faible teneur en nickel (10-20 % Ni) [24] ainsi que pour des teneurs plus riches en nickel (50 % Ni) [25].

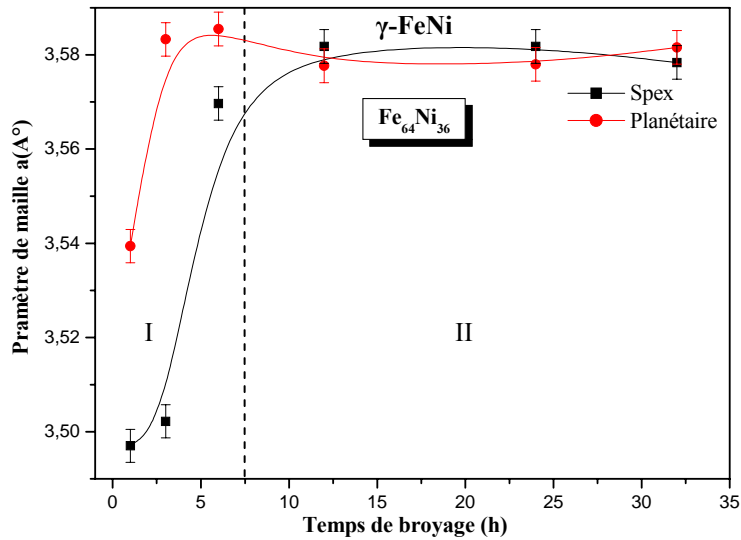


Figure V. 14 : Evolution du paramètre de maille de la solution solide γ -FeNi de structure cfc dans le mélange $Fe_{64}Ni_{36}$, en fonction du temps de broyage.

Cette augmentation du paramètre de maille est attribuée à la formation des solutions solides (durant les premières étapes) ou à des phases cristallines désordonnées, peu cristallisées et avec une taille de grains très petite. Une fois le composé formé, le paramètre de maille augmente légèrement avec la continuation du broyage et à l'introduction des contraintes et des défauts dans la maille. Le même type de variation du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage est trouvé aussi dans les références [10, 24-27], ce qui atteste de son caractère général.

En effet, dans le mélange Fe-65 % Ni broyé après 200 h dans un broyeur horizontal à basse énergie et avec une vitesse de rotation de 90 tr/min, Peřkala et al [28] ont obtenu une solution solide γ (Fe, Ni) dont le paramètre de maille est égal à 0.35998 nm et pour la structure $Fe_{50}Ni_{50}$ (taenite), au bout de 400 h de broyage, un paramètre de maille de l'ordre de 0.35913 nm. Shiyue et al. [14], ont prouvé que le paramètre de maille du système $Fe_{25}Ni_{75}$ subit aussi une légère augmentation allant de 0.35563 à 0.35665 nm après 30 et 120 h de broyage, respectivement.

Pour les systèmes $Fe_{100-x}Ni_x$, qui ont subi un traitement thermique (recuit à 650 °C) pendant 0.5 h Abdu et al. [15], ont trouvé que le paramètre de maille en fonction de la teneur en nickel vaut 0.35771, 0.35797 et 0.35822 nm pour $x = 21, 24$ et 27 at %, respectivement.

Par rapport aux alliages obtenus par fusion, le paramètre de maille des alliages mécanosynthétisés est plus grand. La comparaison entre le paramètre de maille des alliages obtenus par mécanosynthèse et par fusion est donnée dans la [figure V.15 a](#) [10, 29-30]. Dans la [figure V.15 b](#), l'évolution du paramètre de maille, en fonction du temps de broyage, est montrée pour un alliage qui contient 50 % nickel [25].

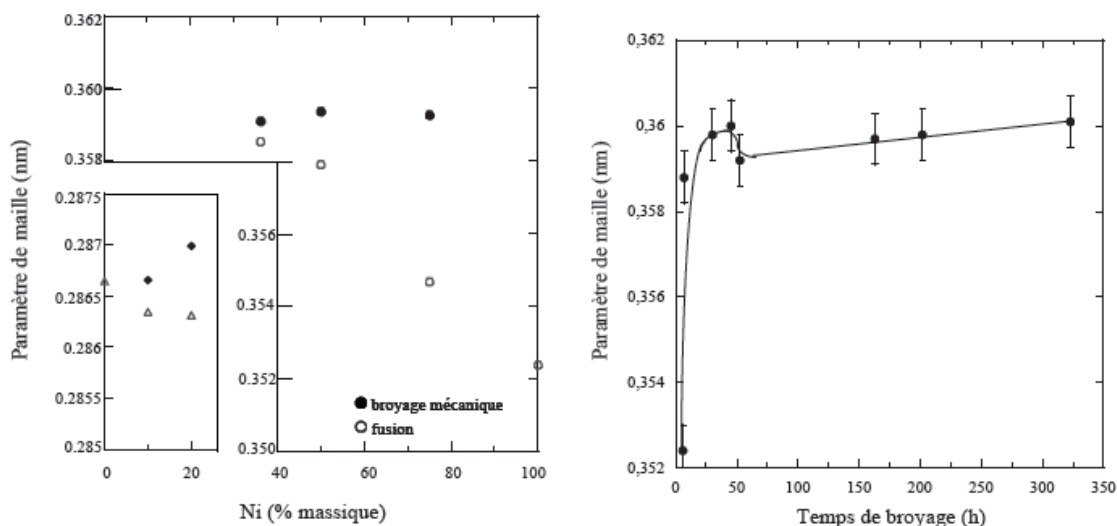


Figure V.15 : Comparaison entre les paramètres de maille pour les alliages Ni – Fe obtenus par fusion et par processus de mécanosynthèse (a) et l'évolution du paramètre de maille pour l'alliage Fe50Ni50 en fonction du temps de broyage [25] (b)

V. 3.3 b. Evolution microstructurale

Avec l'augmentation du temps de broyage, une forte densité de défauts est générée entraînant une augmentation de la microdureté des particules des poudres. A cause de la déformation plastique importante et les phénomènes répétés de fracture et de soudage, les tailles des cristallites sont réduites à l'échelle nanométrique comme le confirme le changement de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ([Figure V.6](#))

Les variations des paramètres microstructuraux, la taille des cristallites et le taux des microdéformations déduits de l'analyse par Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X, en fonction du temps de broyage, sont montrées sur les [figures V.16 et V.17](#).

V. 3.3 b.1. Taille des cristallites

La [figure V.16](#) montre l'évolution de la taille des cristallites, en fonction du temps au cours du broyage haute énergie obtenue par les broyeurs vibratoire Spex 8000M et planétaire P7, issue des affinements des diffractogrammes.

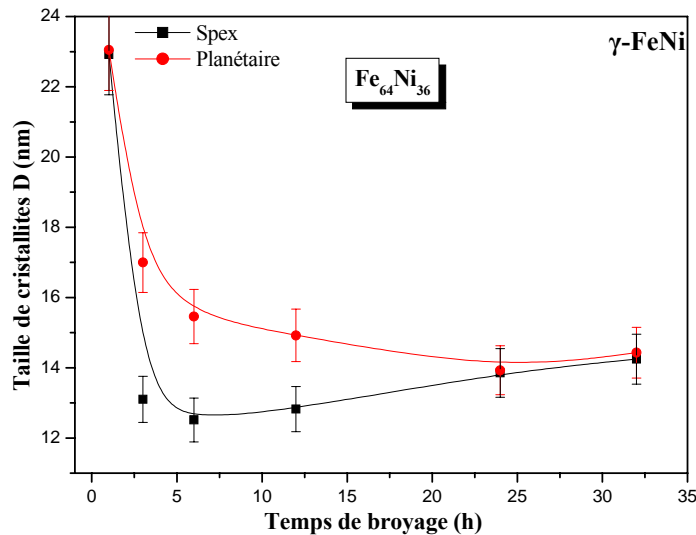


Figure V. 16 : Variation de la taille des cristallites du solution solide FeNi de structure CFC en fonction du temps de broyage

On constate, clairement, que durant les premiers stades de broyage, la taille des cristallites décroît rapidement. A partir de six heures de broyage, on observe une faible évolution des deux courbes. En général lors d'un broyage la taille des grains tend vers une taille limite caractéristique fonction des propriétés physiques du matériau. Après 32 heures de broyage la taille moyenne des grains est d'environ 14 nm pour les deux types de broyeurs. Ceci est en parfait accord avec plusieurs résultats de la littérature [31-32].

Cependant, l'énergie fournie, pour effectuer un affinement rapide (premières heures de broyage), est beaucoup plus importante par le Spex que par le P7. Une taille plus fine de grains pourrait être réalisée par des intensités de broyage plus élevées et par un temps plus long. De nombreuses études réalisées par mécanosynthèse ont montré que la taille minimale des grains est limitée par l'énergie de broyage et les phases de constituantes des poudres broyées [33, 34].

Les microdéformations, quant à elles, augmentent au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue (figure V. 17). Elles présentent la même évolution que dans le système Fe₅₀Ni₅₀. Ce même comportement a été observé pour le système Fe₅₀Ni₅₀ élaboré, par un broyeur planétaire [25].

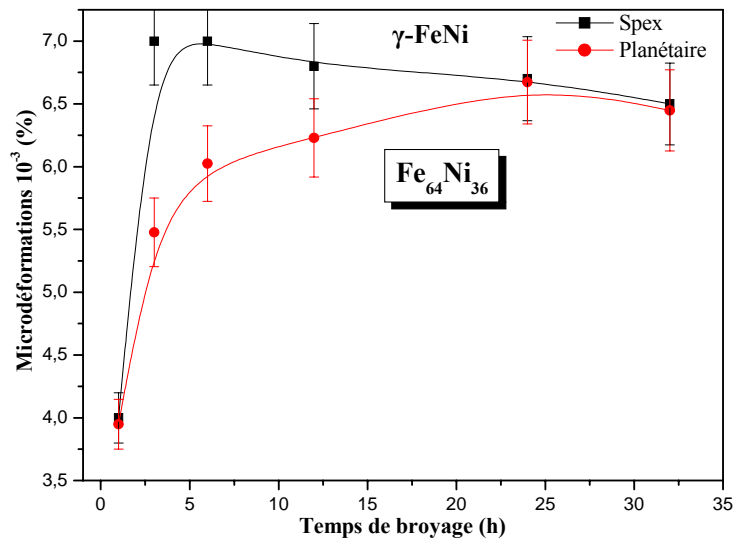


Figure V. 17 : Variation du taux de microdéformations de γ -FeNi de structure cfc en fonction du temps de broyage

Pour la phase γ -FeNi dans le mélange $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, le taux de microdéformation atteint 0.68 % et 0.62 % au bout de 12 h de broyage pour le Spex et le P7, respectivement. On remarque que le taux des microdéformations, engendrés par le Spex dans cet intervalle de temps, est plus élevé par rapport au taux donné par le P7. L'utilisation d'un broyeur très énergétique tel que le Spex 8000 est plus dominant dans cette région, à cause de son principe de fonctionnement qui se base sur le choc, il provoque d'importantes déformations ce qui explique leur niveau élevé lors des premiers stades de broyage. Ils atteignent une valeur limite de l'ordre de 0.65 % après 32 h de broyage pour les deux types de broyeurs. Les contraintes, elles aussi, augmentent jusqu'à une valeur de saturation en fonction du temps de broyage. Le temps de broyage pour lequel est observé la saturation des contraintes est presque le même que celui pour lequel la taille des grains reste à une valeur constante [35-37].

Le raffinement de la taille des grains et l'augmentation des microdéformations ont été observés pareillement par Shiyue et al. [14]. Ces auteurs ont estimé par la formule de Scherrer que la taille des cristallites et la contrainte moyenne de la structure $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ à environ 12 nm et ~ 0.49 %, respectivement, à la fin du processus de broyage (après 120 heures). Les valeurs obtenues de D et de e de la structure $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ étaient pratiquement les mêmes pour les échantillons préparés par broyage mécanique à basse et à haute énergie. Elles étaient égales à 14 nm et à 0,50 % après des temps de broyage prolongés [10]. Pour le composé $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ avec $0.225 \leq x \leq 0.400$, Valderruten et al. [22] ont obtenu une taille de cristallite de l'ordre de 14 et 6 nm pour la phase cfc et cc, respectivement après 10 h de broyage. Cette différence est une conséquence des caractères fragiles et ductiles des phases cc et cfc. De même, Djekoun et al. [38] ont obtenu un état stationnaire, à partir de 48 h de broyage, pour lequel la taille des cristallites et le taux de microdéformations étaient

de l'ordre de 5 nm et 0.21%, respectivement. Des valeurs de l'ordre de 10 nm et 0.72 % pour D et e, respectivement ont été obtenus par Hamzaoui et al. [13] sur le système Fe₈₀Ni₂₀ broyé pendant 96 h.

V. 4 Synthèse des résultats

En effet, la cinétique de formation d'un même alliage est différente selon le broyeur utilisé. Ceci peut être attribué à des conditions énergétiques différentes comme cela a été mentionné auparavant (dont une large part provient de la différence des rapports massiques billes/ poudres).

La température de broyage a aussi 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 [39, 40]

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) [41].

En effet, le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par chocs. Schwarz *et al* ont proposé une formulation pour estimer cette élévation locale de température [42].

Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de "l'intensité de broyage". Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

A. Pontes [43] a comparé les cinétiques de formation du siliciure FeSi obtenues avec les broyeurs planétaire et vibratoire. Il a conclu qu'un rapport d'échelle existe entre les deux appareils pour l'obtention de ce composé. Ce rapport est de l'ordre de 8,5. Donc, la réaction de synthèse dans un broyeur planétaire est environ 8 fois plus rapide que dans un broyeur vibratoire.

Concernant *la contamination* que nous avons trouvé dans le mélange élaboré par les deux types de broyeurs, elle est le grand défi de la mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres citons :

- *les billes et les jarres* – contamination en fer ou en chrome, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [39, 40] ;
- *les poudres broyées* – la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile) [44]. Une méthode de réduction de la contamination sans trop diminuer le rendement des broyeurs est proposée dans la référence [45].

V. 5 Analyse par Spectroscopie Mössbauer

Une autre méthode largement utilisée pour la vérification de la formation des alliages binaires Fe-Ni par broyage mécanique est la spectrométrie Mössbauer qui sonde l'environnement des atomes de fer. Avec cette technique, il est possible d'établir le type d'alliage obtenu : ordonné ou désordonné, de déterminer si l'échantillon compte un mélange de phases avec plusieurs compositions ou une seule phase. La comparaison des intensités relatives de chaque phase présente dans le diagramme en fonction du temps de broyage, permet de déterminer la quantité de phases dans l'échantillon en fonction du temps de broyage.

Les spectres Mössbauer, pris à température ambiante (300K), des poudres du mélange $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, issues d'un broyage réalisé dans des conditions d'atmosphère inerte (Ar) pour des temps de broyage allant de 0 à 24 h dans un broyeur planétaire de type P7, en fonction du temps de broyage, sont présentés sur la [figure V. 18](#)

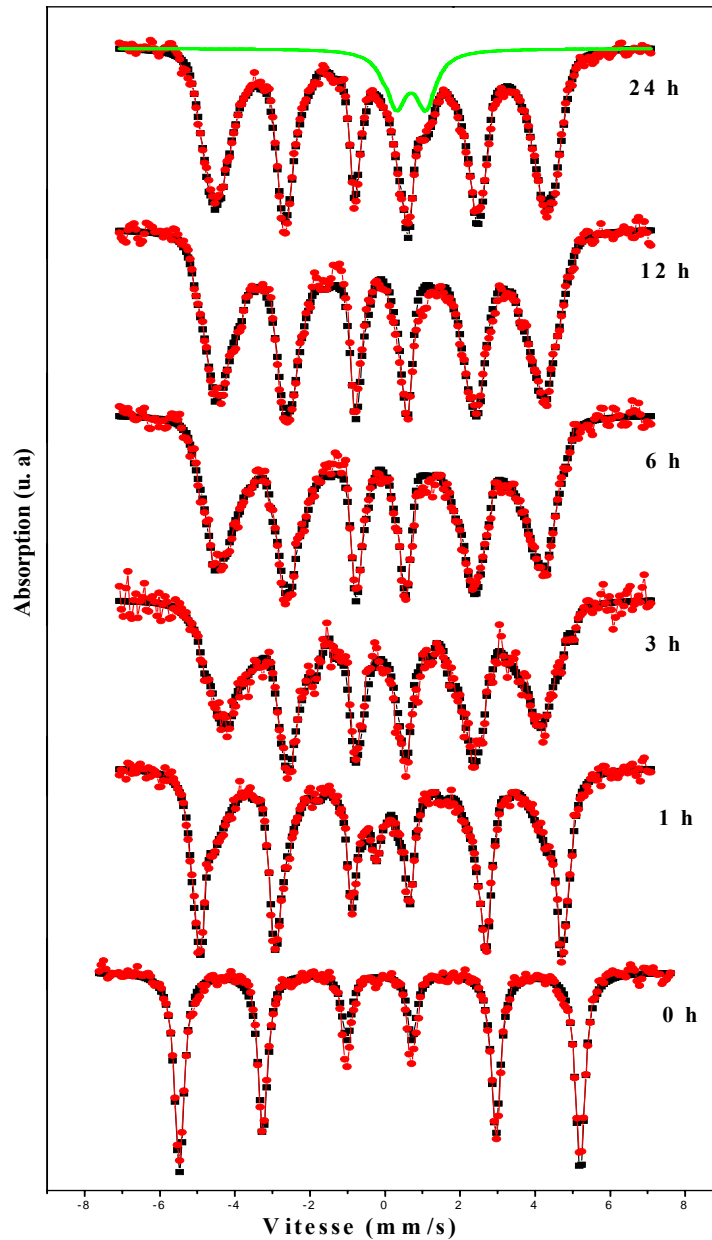


Figure V. 18: Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage.

Le spectre Mössbauer de la poudre non broyée (figure V. 19) présente 6 raies fines caractéristiques du fer- α avec un champ hyperfin moyen $\langle B_{hf} \rangle$ égal à 33 T. Les larges fluctuations de concentration sont visibles sur les spectres Mössbauer (figure V. 18).

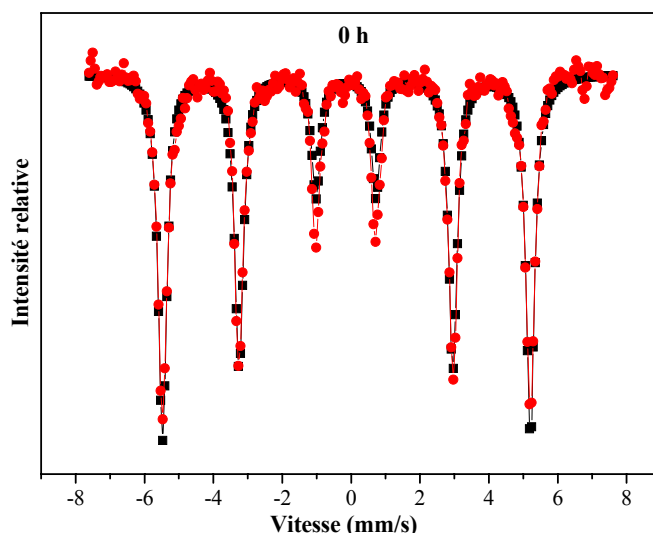


Figure V. 19: Spectre Mössbauer de la poudre de $Fe_{64}Ni_{36}$ non broyée.

Pour 1h de broyage (figure V. 20), le spectre présente deux composantes principales avec des compositions différentes ce qui est comparable aux résultats des travaux de Scorzelli et al. sur les particules de FeNi [46, 47], une avec six raies élargies (les pics numérotés 1 à 6) correspondent à la phase ferromagnétique α -FeNi, et l'autre constitué d'un pic central (le pic numéroté 7) caractéristique d'une phase paramagnétique, attribuée à une solution solide $\tilde{\gamma}$ -FeNi dont la composition est $\sim 30\%$ en Ni [47, 48]. Les mêmes constatations ont été reportées par Djekoun et al. [49] après 48 h et 1h de broyage pour la composition $Fe_{50}Ni_{50}$ et $Fe_{70}Ni_{30}$, respectivement. Dans un broyeur planétaire type P7 avec un rapport massique bille /poudres de 20/1.

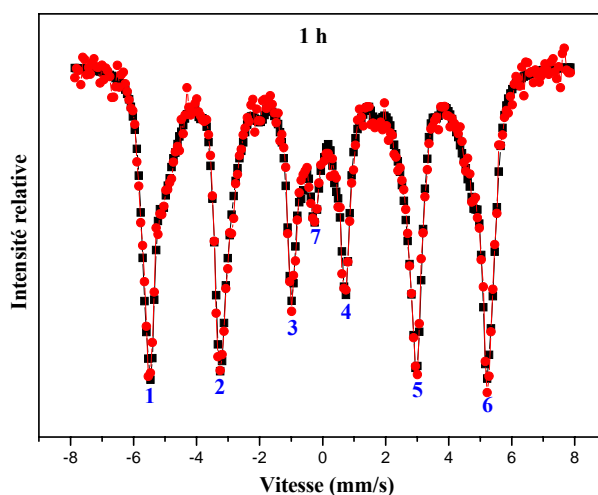


Figure V. 20: Spectre Mössbauer de la poudre de $Fe_{64}Ni_{36}$ après 1 h de broyage.

Après 3 h de broyage (figure V. 18), on constate la disparition totale du pic centrale correspondant à la phase paramagnétique γ -FeNi. Il apparaît aussi que les six pics sont également

élargis et avec des intensités plus au moins élevés (les pics 2 à 5) par contre les raies extrêmes (1 et 6) ont principalement une courte intensité.

On remarque que l'écart entre les raies externes diminue ce qui montre que le champ hyperfin moyen ($\langle B_{\text{hf}} \rangle = 28\text{T}$) décroît et donc le Ni s'allie au Fe. L'augmentation du temps de broyage (au-delà de 6h) est accompagnée de l'élargissement progressif des raies, les raies extrêmes (1-6) en particulier. Cet élargissement est lié à la présence de plusieurs types d'environnements où les atomes de fer sont largement substitués par les atomes de nickel ce qui implique par la suite la formation d'une phase $\gamma\text{-FeNi}$ ferromagnétique avec des champs moyens hyperfins respectifs $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ de l'ordre de 29.1, 29 et 28 T inférieur à celui du fer α . Ce caractère est commun aux alliages FeNi (avec une teneur en Ni $>$ à 30%) et est attribué à la substitution des atomes de fer par ceux du nickel. Le changement de la forme des spectres au cours du broyage par rapport à celle du fer- α est dû également à la réduction de la taille des cristallites accompagnées de l'augmentation des microdéformations.

Pour la poudre broyée 24 h, en plus du sextuplet, nous avons considéré l'existence d'un doublet paramagnétique épousant la partie centrale du spectre. Les paramètres hyperfins de la deuxième composante correspondent à ceux de l'oxyde de fer (FeO). Le sextuplet est caractéristique de la phase $\gamma\text{-FeNi}$. Cette composante a été attribuée facilement aux grains cristallins. La seconde composante est liée à la présence d'oxyde, détectée par la diffraction de rayons X.

En particulier, le déplacement isomérique obtenu indique la présence de la wüstite FeO [50] appartenant au groupe de forte corrélation des métaux de transitions.

La formation d'une phase hors équilibre de FeO, pendant le broyage, a été reportée dans la littérature [51, 52]. Cependant, aucune trace de Fe₂O₃ ou de Fe₃O₄ n'a été détectée.

V. 5. 1 Distribution de champs hyperfins

Le mécanisme de formation de l'alliage Fe₆₄Ni₃₆, par broyage à haute énergie, a été suivi par la variation de la distribution de champ hyperfin, $P(B_{\text{hf}})$, en fonction du temps de broyage comme le montrent les figures V. 21 et V. 22.

Une approche de l'affinement des spectres est réalisée en appliquant un sextuplet ($B = 36\text{T}$) traduisant la conservation de la structure magnétique initiale pour une certaine proportion d'atomes, et une distribution de champs hyperfins qui débutera pour des valeurs de champs inférieures à celle du sextuplet précédent. La distribution traduit une continuation de valeurs de champs, attribuable à une distribution d'environnements, la distribution couvrira ainsi des champs de 34.8 T à 15 T, avec

une largeur de raie de 0.30 mm/s, un pas de 1.2 T et un DI commun à toutes les composantes mais dont la valeur est libre au cours de l'affinement.

L'évolution des distributions de champs hyperfins, $P(B_{hf})$, avec le temps de broyage (figure V. 21) permet de rendre compte de l'état d'avancement du mélange de poudres à l'échelle atomique par la détermination de l'environnement local et l'ordre à courte distance.

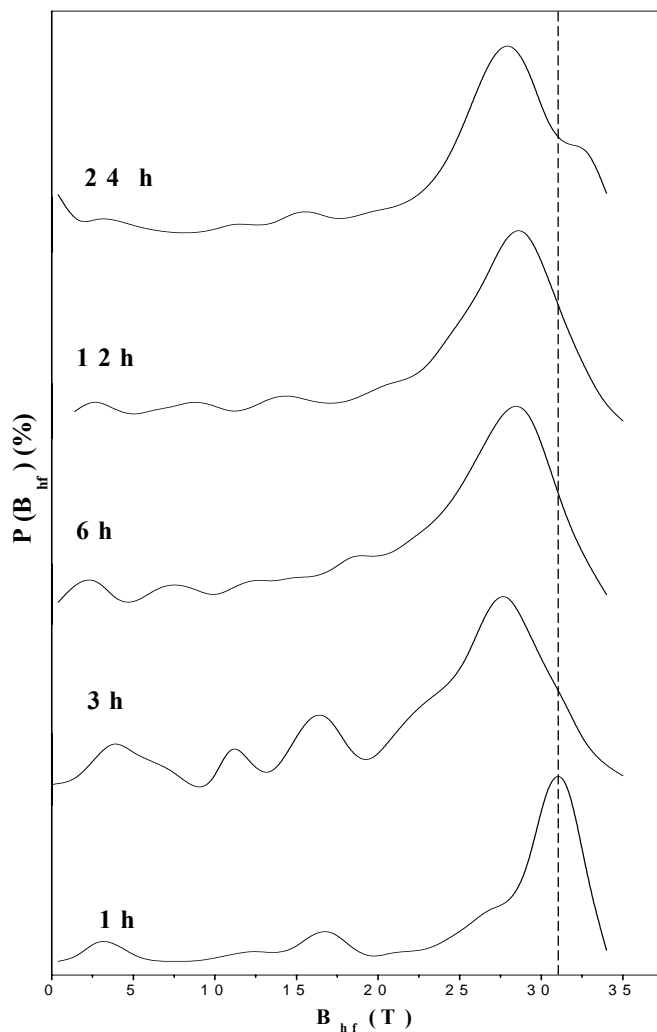


Figure V. 21 : Evolution des distributions de champs hyperfins du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage.

La figure V. 22 propose une comparaison des différentes distributions de champs hyperfins à travers leur superposition et met, ainsi, en évidence l'avancement du processus de mélange au cours du broyage.

Après 1 h de broyage la distribution de champs hyperfins, $P(B_{hf})$, est centrée sur la valeur de 31.6 T la diminution du champs hyperfin de l'ordre de 33 T pour le fer α à 31.6 T est due à la réaction des atomes de fer avec celle du nickel.

Après 3 h de broyage la distribution de champs hyperfins, $P(B_{hf})$, présente un pic plus au moins large de forme gaussienne qui s'étend sur le domaine 25-35T Ceci est lié aux différents arrangements d'atomes de nickel autour des atomes de fer. De plus on constate la présence d'une très faible contribution dans le domaine de champs compris entre 15 et 20T. Ces dernières composantes sont relatives aux sites où les atomes de fer sont entourés préférentiellement par des atomes de nickel et/ou à l'existence de défauts créés lors du processus de broyage. En effet, il est connu que la présence d'atomes de nickel diminue le champ magnétique hyperfin [53] de même que les défauts cristallins tels que les joints de grains et interfaces [54].

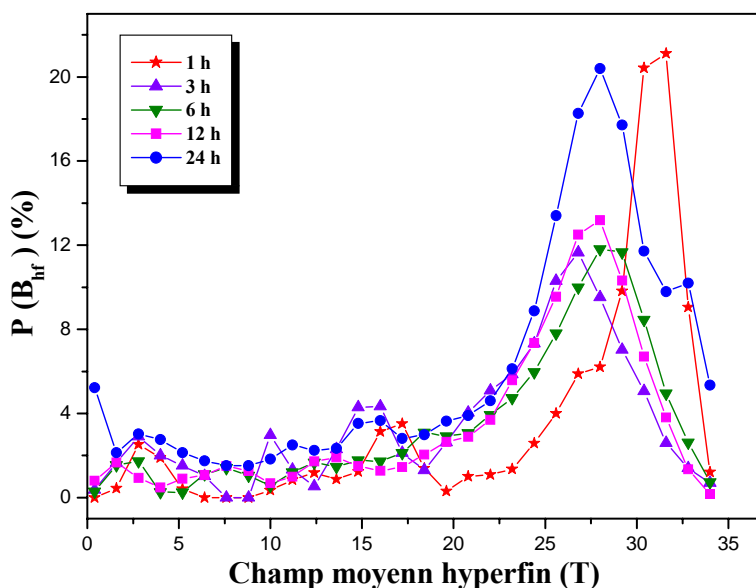


Figure V. 22: La distribution du champ hyperfin, $P(B_{hf})$, du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage.

Après 6 h de broyage, la distribution de champs hyperfins est une gaussienne plus ou moins symétrique centrée sur un champ de 28 T. L'élargissement des distributions de champs hyperfins, $P(B_{hf})$, et leurs déplacements vers les faibles champs reflètent l'évolution des fluctuations de composition qui se produisent dans le mélange. Ceci est dû à la diffusion des atomes de fer dans le réseau du nickel et par conséquent la formation d'une solution solide FeNi désordonnée riche en nickel.

Peřkala et al [28] ont reportés que la largeur des raies spectrales augmente de 0,170 mm/s à 0,230 mm/s quand la teneur du nickel change de 0,20 à 0,50. L'élargissement est dû en raison de la progression de l'alliage, de la réduction de la taille de grain et de l'augmentation des microdéformations.

V. 5. 2 Champ hyperfin

Le champ moyen hyperfin ($\langle B_{hf} \rangle$) des distributions de champs magnétiques hyperfins permet également de rendre compte de la formation de l'alliage.

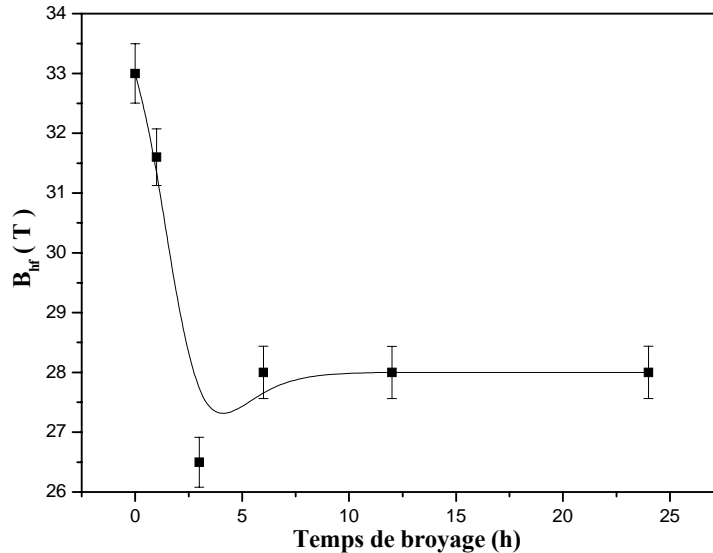


Figure V. 23 : Variation du champ hyperfin, B_{hf} , du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ en fonction du temps de broyage.

Le tracé du champ hyperfin du mélange FeNi, en fonction du temps de broyage, montré sur la [figure V. 23](#) présente, en premier lieu, une diminution rapide durant les premières heures de broyage. Ceci est dû à l'interdiffusion des éléments du Fe et du Ni.

En effet, Ebert et al. [53] ont supposé que, dans le cas du FeNi (cfc), la présence d'atome de Ni dans le voisinage de fer provoque un changement du champ hyperfin de 1.08 T quand l'atome de Ni substitue l'atome de fer dans la première sphère de coordination et -0.34 T quand il est localisé dans la deuxième sphère. Alors que pour le cas du FeNi (cc), les auteurs [55, 56] ont supposé qu'un atome de Ni augmente le champ hyperfin quand il remplace l'atome de Fe sur la première et la deuxième sphère.

La diminution du champ hyperfin moyen est probablement due à une augmentation du paramètre de maille et à la diffusion du Ni sur la 2^{ème} sphère de coordination de la phase cfc.

Ensuite, nous constatons que le phénomène se ralentit quand on augmente la durée de broyage (au-delà de 6h) où le champ hyperfin moyen atteint une valeur de l'ordre de 28 T. Ceci peut être lié à la formation d'un alliage fer-nickel proche de la composition $Fe_{64}Ni_{36}$.

L'évolution du champ hyperfin moyen observée pour la phase γ -FeNi du mélange $Fe_{64}Ni_{36}$ est similaire à celle reportée par Hamzaoui et al. [13]. Pour la composition $Fe_{70}Ni_{30}$, obtenue par

mécanosynthèse, le champ hyperfin moyen a subit la même évolution et se stabilise autour de 27 T [49]. Par contre, Freeland et al. [57] ont trouvé aussi un champ hyperfin de l'ordre de ~ 30 T (à 13 K) pour γ -cfc de la couche mince de l'alliage FeNi pour une teneur de Ni plus ou moins élevée.

V. 6 Conclusion

Le mécanisme de formation de l'alliage binaire $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ a été étudié par broyage mécanique à haute énergie à partir des poudres élémentaires de fer et nickel, en fonction du type de broyeur *le Spex type 8000 et le planétaire type P7* et en fonction du temps de broyage. L'affinement des diffractogrammes de rayons X par la méthode Rietveld ainsi que l'utilisation de la spectrométrie Mössbauer, nous ont apportés d'importantes informations sur les mécanismes de formation de l'alliage binaire $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ depuis le début du mélange à l'échelle atomique des deux poudres élémentaire jusqu'à la formation de la phase γ -FeNi désordonnée.

Les résultats de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des deux mélanges montrent la diminution de la taille des cristallites, l'augmentation du taux de microdéformations et l'expansion du réseau cristallin avec l'augmentation du temps de broyage.

La comparaison des résultats obtenus montre que la cinétique du mélange dépend du type de broyeur. En effet, l'évolution, en fonction du temps de broyage, des diagrammes de diffraction de rayons X du mélange $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ dans le Spex et le P7 montre, en plus de l'élargissement des pics de diffractions et la diminution de leurs intensités, la transition de phase a eu lieu dès les 3 premières heures de broyage pour le P7, par contre pour le Spex après 12 h de broyage. Il est observé la formation d'une solution solide FeNi de paramètre cristallin de l'ordre de $a = 0.3605$ nm, après 24h de broyage. L'augmentation du paramètre de maille est probablement due aux déformations sévères, créées lors du processus de broyage, provoquant un degré de désordre relativement important.

D'une manière générale, les spectres à 300 K sont caractérisés par des raies magnétiques de faibles intensités et élargies, ainsi que par un singulet au centre du spectre pour 1h de broyage. Cependant, la forte évolution avec le temps de broyage des spectres à 300 K pourrait en partie s'expliquer par l'apparition de phénomènes dynamiques dus à une diminution de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique.

L'élargissement des raies extrêmes des spectres Mössbauer et leur déplacement vers les grandes vitesses reliés à la variation des paramètres hyperfins et le déplacement des distributions de champs hyperfins vers les faibles champs, sont liés à la substitution des atomes de fer par ceux du nickel.

Le champ hyperfin moyen décroît alors de 33 T (0 h) à 28 T (24 h) et est caractérisé par une large distribution gaussienne. Elle est relativement large en raison de l'augmentation du désordre caractérisé par une augmentation de contraintes élastiques dans le réseau, des défauts et de la densité élevée des joints de grains dans l'alliage broyé.

Cette étude par spectrométrie Mössbauer a permis de mettre clairement en évidence l'existence de la phase γ -FeNi et la présence d'une phase wüstite témoignant de la trace d'oxydation et de réduction au cours du broyage.

Références bibliographiques

- [1] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek, , J. All. Comp. 352, 34-40 (2003)
- [2] C.Suryanarayana,Journal of Material Science Letters 20, 2179 (2001).
- [3] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, Mater. Sci. Eng. A304 – 306, 408-412 (2001)
- [4] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, N. Ponpandian, NanoStruct. Mater. 12, 951-954 (1999)
- [5] V. Pop, O. Isnard, I.Chicinaş, , J. All. Comp. 361, 144-152 (2003)
- [6] M. M. L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprauel, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, publication scientifiques et techniques, vol. 22, (1982)
- [7] http://www.physiqueindustrie.com/residual_stress.php / consulté le 1.10.2007
- [8] V. Pop, O. Isnard, I.Chicinaş, , J. All. Comp. 361, 144-152 (2003)
- [9] L. Lutterotti. MAUD CSD Newsletter (IUCR) 24 (2000).
- [10] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, J. Magn. Magn. Mater; 208, 221- 230 (2000)
- [11] Yu.V. Baldokhin, G.A. Kochetov, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, Izvestiya RAN, Seriya Fizicheskaya, 63, in press (1999).
- [12] V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin. E.V. Shelekov, Yu.V. Baldokhin, Nanostruct. Mater. 12; 139 (1999).
- [13] R .Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, Jour. All. Comp. 417, 38 (2006).
- [14] X. Shi-yue, H. Zheng-ming, W. Zhong-cheng, ZHANG Zheng-ming, Z. Jian-hua, Z. Min-jian., Journal of Shanghai University (English Edition), Vol. 5, No.2, pp 147-150 (2001).
- [15] Y. A. Abdu, T. Ericsson, H. Annessten, Jour. Magn. Magn. Mater. 208, 403 (2004).
- [16] E. Lima. Jr, Drago. V, Bolson. R, Fichtner. P. F. P, Solid. State. Commun. 125, 270 (2003).
- [17] A. Guittoum, A. Layadi, A. Bourzami, H. Tafat, N.Souami, S. Boutafaia, D. Lacour, Jour. Magn. Magn. Mater. (2008)
- [18] P. J. Schilling, V. Palshin, R. C. Tittsworth, J. H. He, E. Ma, Overlapping solid solubility in mechanically alloyed Fe-Ni and Fe-Cu, Phys. Rev. B 68, 224204-1-5 (2003)
- [19] S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, A. Tamilin, Y. V. Baldokhin, E. V. Shelekhov, Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures, Physica B 299, 236-241 (2001)
- [20] Y. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, Y. A. Pustov,

- Transformations and fine magnetic structure of mechanically alloyed Fe - Ni alloys, *J. Magn.Magn. Mater.* 203, 313-315 (1999)
- [21] L. B. Hong, B. Fultz, Two-phase coexistence in Fe – Ni alloys synthesized by ball milling, *J. Appl. Phys.* 79, 3946-3954 (1996)
- [22] J. F. Valderruten, G. A. Perez Alcazar, J. M. Greneche, Study of Fe – Ni alloys produced by mechanical alloying, *Physica B*, 384, 316-318 (2006)
- [23] Y. -j Zang, K. -y. He, L. -z. Cheng, C. -s. Liu, Phase constitution of ball-milling Fe-Ni powders with alcohol, *J. Northeastern University*, 24, 795-797 (2003)
- [24] S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, A. Tamilin, Y. V. Baldokhin, E. V. Shelekhov, Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures, *Physica B* 299, 236-241 (2001)
- [25] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured Fe₅₀Ni₅₀, *Catalys. Today* 113, 235-239 (2006)
- [26] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, *Mater. Sci. Eng. A304 – 306*, 408-412 (2001)
- [27] Y. Liu, J. Zhang, L. Yu, G. Jia, C. Jing, S. Cao, *J. Magn. Mater.* 285, 138-144 (2005)
- [28] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, and J.K. Zurawicz, *Nanostruct Mater*, Vol. 11, No. 6, pp. 789–796, (1999).
- [29] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, *Mater. Sci. Eng. A381*, 363-371 (2004)
- [30] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, *Mater. Sci. Eng. A360*, 299-305 (2003)
- [31] I. Börner and J. Eckert, *materials science and Engineering*, A226-228, 541-545 (1997).
- [32] E. Bonetti, L. Del Bianco, L. Pasquini and E. Sampaolesi, *Nanostruct. Mater.* 10 741-753 (1998).
- [33] H. J. Fecht., *Metall. Trans.* , A21:2333 (1990)
- [34] J. Eckert, *Mater. Sci. Forum.* , 88--90: 505 (1992)
- [35] D. Oleszak, H. Matyja, *NanoStruct. Mater.* 6, 425-428 (1995)
- [36] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, *NanoStruct. Mater.* 12, 927-930 (1999)
- [37] V. Hays, R. Marchand, G. Saindrenan, E. Gaffet, *NanoStruct. Mater.* 7, 411-420 (1996)
- [38] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, *Scien. Direc.* (2005).
- [39] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Progress Mater. Sci.* 46, 1-184 (2001)
- [40] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, USA, (2004).

- [41] Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon, Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, *J. All. Comp.* 346, 276-281 (2002).
- [42] R.B. Schwarz and C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.* 49 (3), 146-148 (1986).
- [43] A. Pontes Luiz Renato, Thèse d'I.N.P.L, Nancy (1992).
- [44] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, F. Abe, Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength, *Mater. Transactions*, Vol.46, No. 3, 681-686 (2005)
- [45] E. Gaffet, Planetary ball – milling: an experimental parameter phase diagram, *Mater. Sci. Eng. A* 132, 181-193 (1991)
- [46] R. B. Scorzelli, E. Galvao da silva, C. Kaito, Y. Saito, M. McElfresh and M. El-massalami, *Hyp. Int.*, 94, 2337-2342 (1994).
- [47] R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, R. A. Pereira, A. A. R. Fernandes, *Proceedings of the NIPR Symposium on Meteorites*, 7, 299-303 (1994)
- [48] R.B. Scorzelli, J. Danon, *Phys. Scripta.* 32, 143 (1985).
- [49] A. Djekoun, Thèse de doctorat, (2004).
- [50] Greenwood
- [51] J. Ding, W. F. Miao, E. Pirault, R. Street, P.G. McCormick, *J. Magn. Magn. Mater* 177-181, 933-934 (1998)
- [52] A. S. Lileev, Yu. D Yagodkin, M. Reissner and W. Steiner, *J. Magn. Magn. Mater.* 258-259, 504-506 (2003).
- [53] H. Ebert, H. Winter, B. L. Gyorffy, D. D. Johnson, F. J. Pinski, *J. Phys. F* 18, 217 (1988).
- [54] G. Le Caër, P. Delcroît, T.D. Shen, B.Malaman, *Phys. Rev. B* 54 12775 (1996)
- [55] I. Vincze, I. A. Campbell, *J. Phys. F* 3, 647 (1973).
- [56] I. M. Kovensky, V.V. Poveikin, *hyperfine interactions* 52, 367 (1989).
- [57] J.W. Freeland, I.L. Grigorov, J.C. Walker, *Phys. Rev. B* 57 (1) 80 (and references there in) (1998).

Conclusion générale

Cette étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des matériaux nanocristallins métalliques à base de fer obtenus par deux voies extrêmement différentes à savoir la voie *physique* qui est l'évaporation-condensation et la voie *mécanique* qui est la mécanosynthèse ou broyage haute-énergie.

Dans ce travail, des nanoparticules de Fe ont d'abord été élaborées par évaporation-condensation à partir de poudres élémentaires pures de Fe. Par la suite nous avons décidé d'appliquer la procédure de broyage mécanique haute énergie à Fe pur et à la composition $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ afin de pouvoir synthétiser des poudres pouvant être par la suite compactée dans le cadre d'applications technologiques. Par conséquent, nous nous sommes intéressés dans ce travail à faire une étude comparative et à suivre l'évolution morphologique, des paramètres structuraux, microstructuraux et les divers états solides des poudres nanostructurées au cours de l'évaporation-condensation du Fe et de la mécanosynthèse appliquée à Fe et à la composition $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$.

Pour la caractérisation de l'alliage $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ et du Fe métallique, nous avons eu recours à de nombreuses techniques expérimentales: diffraction de rayons X, en utilisant le programme MAUD, basé sur la méthode de Rietveld, pour l'analyse approfondie des profils de pics de diffraction, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission et la spectrométrie Mössbauer pour suivre le mélange des poudres à l'échelle atomique et par conséquent la formation de l'alliage Fe-Ni par broyage mécanique à haute énergie. La confrontation de ces diverses méthodes complémentaires nous a conduit à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Nous avons cherché à cerner les meilleures voies de synthèse, et les conditions de broyage (type de broyeur, durée, nombre de bille, rapport masse billes/masse poudre,...).

Concernant les poudres élaborées par évaporation-condensation, elles présentent une taille de grains comprise entre (4-25 nm). L'observation au microscope électronique à transmission (MET) montre que les particules sont généralement sphériques et disposées en chaînes ou sous forme d'agrégats. Les particules présentent une structure de type core-shell. La partie centrale sombre "core" est attribuée au Fe métallique, alors que la couche "shell" qui

l'entoure correspond à une phase d'oxyde de fer, Fe_3O_4 (magnétite) ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) résultant de l'oxydation de la surface.

Au cours de ce travail, nous avons non seulement montré l'influence du type de broyeur sur le produit final. *L'énergie du broyeur* dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [1]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [2, 3]. Ce qui confirme, pour le cas du broyeur planétaire P7, la présence de FeO dans les deux systèmes (Fe et $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$) pour les temps longs de broyage. Mais aussi nous avons montré que la mécanosynthèse (broyage à haute énergie) permet de mettre en évidence l'alliage binaire nanocristallin (FeNi) avec des hétérogénéités de composition qui sont associées à la nature aléatoire du processus de synthèse par broyage.

L'étude par microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence l'influence de la nature du broyeur ainsi que le temps de broyage sur la forme et la distribution de la taille des particules formées au cours du broyage. Les particules de poudres du fer et du composé et $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ sont plus ou moins homogènes à cause de l'équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage.

Suite aux chocs mécaniques répétés durant le broyage, cette procédure conduit à des poudres constituées de particules élémentaires (de taille microcristalline) constituées elles mêmes de grains cristallins de dimension submicronique, voire nanométrique. Les mécanismes de diffusion atomique conduisent à des particules de poudres qui deviennent ainsi des agglomérats isotropes de grains cristallins de forme sphérique et de taille nanométrique. La morphologie des poudres nanostructurées peut être décrite par une assemblée de grains nanocristallins orientés aléatoirement soudés entre eux par des joints de grains caractérisés par une structure peu désordonnée. L'exploitation des résultats expérimentaux a été menée conjointement et a permis une description microstructurale moyenne de ces poudres. Les poudres nanostructurées sont ainsi constituées de grains cristallisés pseudo-cubiques d'une taille de l'ordre de 14 nm.

La sensibilité de l'analyseur (spectroscopie en énergie dispersive EDS) a été extrêmement utile pour mettre en évidence la présence de contamination (Cr) par les jarres et/ou les billes lors du broyage long.

L'analyse par diffraction de rayons X montre que le broyage mécanique à haute énergie du fer pur réduit la taille des cristallites à l'échelle nanométrique (20, 14 nm), augmente le taux de

microdéformations et le paramètre de maille jusqu'à des valeurs quasi-stable de l'ordre de 0.66, 0.71 % après 32 h de broyage dans le Spex et le planétaire, respectivement.

Dans le mélange $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, il est observé un affinement de la taille des cristallites des poudres élémentaires et l'augmentation du taux de microdéformations suite aux déformations plastiques et aux défauts introduit durant le broyage. Ces derniers favorisent la dissolution progressive du fer dans le réseau cristallin du nickel, est mise en évidence par la disparition totale des pics du fer cc après 3 et 12 h de broyage dans le P7 et le Spex, respectivement.

La spectrométrie Mössbauer a permis d'étudier la cinétique de mélange à l'échelle atomique entre le fer et nickel. Elle a montré qu'au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les spectres Mössbauer présentent un élargissement des raies et un déplacement vers les grandes vitesses correspondant à l'existence de plusieurs types d'environnement locaux du fer, dus à la substitution des atomes de Fe par ceux du Ni. Elle est due aussi à la réduction de la taille des grains et des microcontraintes croissantes.

Après 1h de broyage, la spectrométrie Mössbauer à température ambiante a aussi montré une coexistence de deux phases FeNi avec des compositions différentes, révélées par diffraction des rayons X, une phase magnétique correspondant à α -FeNi désordonnée et une phase paramagnétique attribuée à une solution solide γ -FeNi dont la composition est -30% en Ni.

- [1] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4 (1996) 339-355
- [2] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184
- [3] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, 2004