

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Badji Mokhtar
Annaba



جامعة باجي مختار
عنابة

22 Juin 2009

Faculté des Sciences
Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat**

Caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe-8P élaboré par broyage haute énergie

Option

Physique des Matériaux

Par

Wassila TEBIB

DIRECTRICE DE THÈSE SAFIA ALLEG Professeur U. Annaba

DEVANT LE JURY:

PRESIDENT BOUGUERRA BOUZABATA Professeur U. Annaba

EXAMINATEURS AMARA OTHMANI Professeur U. Skikda

NOUR EDDINE FENINECHE M. C.- H D R U. Belfort Montbelliard- France

RACHID BENSALAM Professeur U. Annaba

Remerciement

« الحمد □ حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه »

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de magnétisme et de spectroscopie des solides (LM2S) de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, en étroite collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'état condensé (LPEC) de l'Université du Maine, Le Mans (France) et le Département de physique de l'Université de Girona (Espagne) sous la direction du professeur S. Alleg. Je tiens à la remercier de m'avoir accueillie dans son équipe, confier le sujet de cette thèse et de l'avoir dirigé. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'encadrement hors du commun dont j'ai bénéficié pendant ces années et pour son investissement très instructif et motivant. Merci Safia, pour ta disponibilité, pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir et surtout pour m'avoir toujours encouragé à aller au bout de mes idées et de chercher toujours la perfection. Merci pour tes remarques, tes questions toujours pertinentes et tes exigences scientifiques. Merci aussi d'avoir accordé temps et attention de l'élaboration des échantillons à la correction de ce manuscrit. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi et de te côtoyer tous les jours, ton optimisme et tes encouragements sincères ont permis de rendre notre collaboration très sympathique. Que ces lignes soient un éternel témoin de ma reconnaissance envers toi.

Des collaborateurs extérieurs ont fortement enrichi ce travail. Ainsi, Je tiens à remercier Le Professeur J. M. Grenèche Directeur de recherche CNRS au sein du Laboratoire de Physique de l'état condensé (LPEC) de l'Université du Maine, Le Mans (France), pour tout ce que j'ai appris avec lui pendant mon séjour dans son laboratoire, pour sa collaboration, son accueil chaleureux, ses discussions fructueuses et sa disponibilité. Je tiens aussi à remercier le Professeur J. J. Sunol du Département de physique de l'Université de Girona (Espagne), qui a réalisé l'intégralité des images en microscopie électronique à balayage et tout les traitements thermiques. Je n'oublierais pas de remercier le Professeur L. Bessais du CNRS-Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares-Groupe des Laboratoires de Thiais, Thiais (France) pour les mesures magnétiques.

Je remercie Le Professeur Bouguerra Bouzabata pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi que le Professeur Bensalem Rachid de L'université de Annaba, Le Docteur Fenineche Nour Eddine Maître de conférences-H. D. R. à L'université de Belfort Montbelliard (France) et Le Professeur Othmani Amara Professeur de L'université de Skikda qui m'ont fait l'honneur d'être examinateurs de ce travail.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seule, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier toutes les personnes qui m'ont permis d'avancer rapidement. Je citerais le Docteur Nadia Bensebaa, Maître de conférences à L'université de Annaba.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Docteur Fatima Zohra Bentayeb, Maître de conférences au département de physique, université de Annaba. Merci Fatima pour ton soutien constant, tes conseils, tes discussions, tes remarques.

Mes remerciements et mes encouragements à ma compagne de laboratoire pendant ces années de thèse, M^{me} C. Djebbari Maître Assistante à l'université de Skikda, pour m'avoir fait partager sa précieuse expérience dans le domaine de l'élaboration, pour sa sympathie, son soutien, sa bonne humeur, sa collaboration et pour tous les bons moments que nous avons partagé.

Mes remerciements et mes encouragements vont également à M^{elle} S. Tria doctorante à l'université de Belfort. Je la remercie pour avoir accompagné mes premiers pas dans le milieu du Laboratoire (LM2S), et pour ses encouragements constants.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes de l'Université du Maine qui ont participé de près ou de loin à ce travail à commencé par : Madame A. M. Mercier du laboratoire de fluorures pour toutes les expériences de diffraction faites avec beaucoup de sérénité et de bonne humeur, le Docteur Y. Labaye, le Professeur N. Randrianantoandro, le Docteur M. Grafout, ainsi que le Docteur F. Gautenoire, Maître de conférences.

Je pense à tous ceux que j'aurais côtoyé quotidiennement au cours de ces années au laboratoire (LM2S) spécialement : Assia, Leila, Ghani, Sonia, Nadia, Saida, Soufiène et tous les thésards qui ont rejoint le Laboratoire récemment, qu'ils trouvent ici tout mes respects et mes encouragements pour une bonne continuation.

Je n'oublierais pas S. Benaissa, N. et R. Bouasla, mes collègues au Centre Universitaire d'El Tarf. Mes amitiés à I. Beldi, L. Bali et S. Merdes mes amies de graduation qu'elles trouvent ici tous mes remerciements pour leurs encouragements et leurs soutiens pendant les moments difficiles.

Je ne peux oublier ma famille. Un remerciement spécial à mes parents et ma sœur Saloua qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement. Ils ont éveillé en moi depuis mon enfance cette passion que j'ai pour les sciences et la physique en particulier. Je leur dois en partie ce que je suis aujourd'hui. Une thèse est le fruit de tout un parcours pour lequel je vous serais toujours redevable.

Merci à vous tous

*In Loving
Memory of
My Father...*

*For my mother and
my sister which
always takes care
of my blooming
and my success in
all my projects.*

In Lilliput, Gulliver noted that “there are some laws and customs in this Empire very peculiar” [1], an observation which might apply to nanophased materials too.

(Gaffet et al. 2004).

*“[1] J. Swift, “Gulliver’s Travels,” Ch.6 (1726).
<http://www.Online-literature.com/swift/gulliver/>”.*

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1. Les nanomatériaux	4
1.1. Définition.....	4
1.2. Structure des nanomatériaux.....	5
1.3. Transition micro/nano.....	8
1.4. Stabilité thermique des nanomatériaux.....	11
1.4.1. Croissance des grains.....	11
1.5. Synthèse des nanomatériaux.....	13
1.5.1. Synthèse par broyage mécanique haute énergie.....	13
1.6. Propriétés des matériaux nanocristallins	15
1.6.1. Propriétés physiques et mécaniques	15
1.6.1.1. La diffusion et la densité des nanomatériaux.....	15
1.6.1.2. L'expansion thermique	16
1.6.1.3. La chaleur spécifique	17
1.6.1.4. La dureté.....	17
1.6.1.5. La ductilité.....	18
1.6.2. Les propriétés magnétiques.....	19
2. Les phosphures	21
2.1. Diagramme d'équilibre du système Fe-P.....	21
3. Travaux antérieurs	23
4. Conclusion	24
CHAPITRE 2: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	25
1. Elaboration des poudres	26
1.1. Principe du broyage mécanique.....	26
1.2. Paramètres de broyage.....	28
2. Caractérisation des poudres broyées	29
2.1. La microscopie électronique à balayage.....	29
2.2. La diffraction des rayons X.....	29

2.2.1 Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X.....	30
2.3. La spectrométrie Mössbauer.....	32
2.3.1. Interactions hyperfines.....	34
2.3.1.1. L'interaction monopolaire électrique.....	34
2.3.1.2. L'interaction quadripolaire électrique.....	34
2.3.1.3. L'interaction magnétique Zeeman.....	35
2.3.2. Enregistrement des spectres.....	36
2.3.3. Ajustement des spectres.....	36
2.4. La calorimétrie différentielle programmée.....	37
2.5. Les mesures magnétiques.....	37
CHAPITRE 3 : ETUDE STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE.....	39
1. Etude morphologique.....	40
2. Analyse par diffractions des rayons X.....	43
2.1. Paramètres cristallins de la solution solide α -Fe(P).....	53
2.2. Paramètres cristallins des phosphures.....	54
2.3. Taille des cristallites.....	57
2.4. Proportions relatives des phases.....	58
3. Conclusion.....	59
CHAPITRE 4 : ETUDE MAGNETIQUE.....	61
1. Etude hyperfine.....	62
1.1. Paramètres hyperfins moyens.....	68
1.2. Composante paramagnétique.....	70
1.3. Proportions relatives des différentes phases.....	71
2. Mesures magnétiques.....	73
3. Conclusion.....	76
CHAPITRE 5 : ETUDE THERMIQUE.....	77
1. Analyse calorimétrique différentielle.....	78
2. Stabilité thermique des poudres.....	79
2.1. Traitement thermique 1.....	80
2.2. Traitement thermique 2.....	82
2.3. Traitement thermique 3.....	86
3. Conclusion.....	91
CONCLUSION GENERALE.....	92
BIBLIOGRAPHIE.....	9

Principaux symboles utilisés

L	<i>taille des grains.</i>
t	<i>temps.</i>
D_0	<i>taille initiale des grains.</i>
n	<i>exposant.</i>
K_0	<i>constante pré-exponentielle.</i>
R	<i>constante des gaz parfait.</i>
T	<i>température.</i>
K	<i>constante.</i>
L	<i>distance entre obstacles.</i>
R	<i>longueur d'un obstacle.</i>
d	<i>diamètre d'une boucle de dislocation.</i>
H_c	<i>champ coercitif intrinsèque.</i>
Q	<i>énergie d'activation de la croissance des grains.</i>
Q_L	<i>énergie d'activation de la diffusion dans la structure.</i>
Q_{GB}	<i>énergie d'activation de la diffusion dans les joints de grains.</i>
t_{ig}	<i>temps d'allumage.</i>
E	<i>module de Young.</i>
T_c	<i>température de Curie.</i>
M_s	<i>aimantation à saturation.</i>
h, k, l	<i>indices de Miller.</i>
$d_{h,k,l}$	<i>distance réticulaire.</i>
M	<i>fonction appelée le résidu.</i>
i	<i>point du diagramme.</i>
w_i	<i>poids associé à l'intensité mesurée au point i.</i>
y_i	<i>intensité mesurée au point i.</i>
y_{ci}	<i>intensité calculée au point i.</i>
R	<i>facteur de reliabilité.</i>
R_p	<i>facteur de profil.</i>
R_{wp}	<i>facteur de profil pondéré.</i>
R_{wp}	<i>facteur expérimental.</i>
N	<i>nombre de points mesurés.</i>
P	<i>nombre de paramètres affinés.</i>
a, b, c	<i>paramètres de mailles.</i>
$\langle L \rangle$	<i>taille moyenne des cristallites.</i>
$\langle L \rangle_V$	<i>taille apparente des domaines.</i>
d_0	<i>distance réticulaire.</i>
E_e	<i>état excité.</i>
E_f	<i>état fondamental.</i>
E_0	<i>énergie d'un photon γ émit.</i>
E_R	<i>énergie de recul.</i>
f	<i>facteur Lamb-Mössbauer.</i>
k	<i>module du vecteur d'onde du rayonnement γ.</i>
$\langle x^2 \rangle$	<i>valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau.</i>
DI	<i>déplacement isomérique.</i>
SQ	<i>séparation quadripolaire.</i>
B	<i>induction magnétique.</i>

H_M	Hamiltonien Zeeman.
B_{hf}	champ hyperfin.
H	champ magnétique non homogène.
V	vitesse de déplacement de la source.
V_0	vitesse de vibration résonnante.
F	force.
F_c	force de compensation.
M	aimantation.
H_{max}	champ magnétique maximal.
T_g	température de transition vitreuse.
C_p	chaleur spécifique.
I	Intensité.
T_f	température de fusion.
T_g	température produite pendant le broyage.
T_{ig}	température d'inflammation.
t_{ig}	temps de broyage critique.
r_{Fe}	rayon atomique du fer.
r_P	rayon atomique du phosphore.
$\langle B \rangle$	champ magnétique hyperfin moyen.
$\langle DI \rangle$	déplacement isomérique.
δ_b	largeur de joint de grain.
ω	distance entre deux boucles partielles.
δ	épaisseur du domaine magnétique.
Δ	épaisseur du joint de grain.
θ	angle de diffraction.
λ	longueur d'onde des rayons X.
λ_{Cu}	longueur d'onde du rayonnement Cu-K α .
χ	goodness of fit, la susceptibilité.
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	taux de microcontraintes.
β	élargissement total du pic de Bragg.
β_f	élargissement du pic de Bragg dû aux microcontraintes.
σ	paramètre de déformation.
σ_{RMS}	déformation moyenne.
Γ	demi-largeur naturelle de transition.
μ_N	moment dipolaire magnétique.
ν	fréquence d'excitation de la source.
μ_B	moment magnétique de Bohr.
ε	déplacement quadripolaire.
\square	lacune cationique.
ρ	densité de dislocation.
χ	susceptibilité.
$\Delta a, \Delta b, \Delta c$	variation des paramètres de mailles.
Δd	variation de la distance réticulaire.
ΔE_M	écart entre les raies extrêmes d'un spectre Mössbauer.
ΔE_Q	séparation quadripolaire.
ΔH	enthalpie de réaction.
ΔG_{a-c}	différence d'énergie entre l'état cristallin et l'état amorphe.
ΔG_d	différence d'énergie due au désordre chimique.
ΔG_{jb}	différence d'énergie due au désordre dans les joints de grains.

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure 1.1	Représentation schématique d'un exemple de dimensions microstructurales.	4
Figure 1.2	Variation de la fraction volumique inter cristalline en fonction de la taille des grains.	6
Figure 1.3	Représentation schématique du grain des matériaux équiaxiaux.	7
Figure 1.4	Représentation schématique des différents régimes de tailles de grains et des zones de transition pour un métal pur de structure cfc.	8
Figure 1.5	Représentation schématique des différents régimes de taille de grains.	10
Figure 1.6	Variation de la température à l'intérieur de la jarre, pendant le broyage mécanique, lors d'une réaction de combustion.	15
Figure 1.7	Représentation schématique d'une paroi entre deux domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique.	19
Figure 1.8	Variation du champ coercitif avec la taille des grains.	20
Figure 1.9	Diagramme d'équilibre du système Fe-P.	22
Figure 1.10	Structures cristallines de Fe ₂ P, Ni ₂ P et CoP.	22
Figure 2.1	Représentation schématique du broyage mécanique de poudres.	26
Figure 2.2	Représentation schématique du processus de résonance gamma nucléaire.	32
Figure 2.3	Position en énergie des raies d'émission et d'absorption de photons correspondants à des atomes libres.	33
Figure 2.4	Effet Mössbauer avec déplacement isomérique entre la source et l'absorbant.	34
Figure 2.5	Effet Mössbauer avec dédoublement quadrupolaire du spectre.	35
Figure 2.6	Effet Mössbauer avec présence d'un champ magnétique interne.	35
Figure 2.7	Schématisme du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en transmission.	36
Figure 2.8	Schéma du principe de mesure de la susceptibilité magnétique.	38
Figure 3.1	Morphologies des particules de poudres broyées pendant différents temps.	41 et 42
Figure 3.2	Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-8P en fonction du temps de broyage.	43
Figure 3.3	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 3 h.	44
Figure 3.4	Structure cristalline du phosphore Fe ₂ P.	46
Figure 3.5	Illustration schématique d'un grain de fer enrobé par une couche de Fe ₂ P.	47
Figure 3.6	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 9 h.	48
Figure 3.7	Structure cristalline du phosphore Fe ₃ P projetée sur le plan (001) le long de l'axe c.	49
Figure 3.8	Représentation schématique de l'ordre à courte distance dans la structure Fe ₃ P. Seuls les atomes métalliques sont dessinés. Les sommets des tétraèdres sont marqués par un T.	50
Figure 3.9	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 12 h.	51
Figure 3.10	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 21 h.	52

Figure 3.11	Evolution des paramètres cristallins des structures α -Fe1 et α -Fe2 par rapport au paramètre cristallin du fer pur.	54
Figure 3.12	Evolution des paramètres cristallins (a et c) du phosphure Fe_3P en fonction du temps de broyage.	56
Figure 3.13	Evolution du rapport c/a du phosphure Fe_3P en fonction de la taille des cristallites.	56
Figure 3.14	Variation de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, des structures α -Fe1 et α -Fe2 en fonction du temps de broyage.	57
Figure 3.15	Variation des proportions relatives des phases formées en fonction du temps de broyage.	59
Figure 4.1	Spectres Mössbauer du mélange Fe-8P en fonction du temps de broyage.	62
Figure 4.2	Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P broyés pendant 3 h.	63
Figure 4.3	Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P broyées pendant 9 h.	64
Figure 4.4	Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P broyées pendant 21 h.	67
Figure 4.5	Variation du pourcentage des sites de la phase Fe_3P en fonction du temps de broyage.	68
Figure 4.6	Evolution des paramètres hyperfins moyens, $\langle B \rangle$ et $\langle DI \rangle$ durant le processus de broyage.	69
Figure 4.7	Évolution de la proportion relative de la contribution paramagnétique en fonction du temps de broyage.	70
Figure 4.8	Évolution du $DI(0)$ et du $SQ(0)$ de la contribution paramagnétique en fonction du temps de broyage.	71
Figure 4.9	Évolution de la proportion relative de la solution solide α -Fe(P) et du phosphure Fe_3P en fonction du temps de broyage.	72
Figure 4.10	Variation des proportions relatives des phosphures, en fonction du temps de broyage, déduites des résultats de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer.	73
Figure 4.11	Évolution de la susceptibilité, χ , du mélange Fe-8P en fonction de la température pour différents temps de broyage.	74
Figure 4.12	Évolution de la température de Curie, T_c , des structures α -Fe1 et α -Fe2 en fonction du temps de broyage.	75
Figure 5.1	Courbes DSC des poudres Fe-8P obtenues après différents temps de broyage.	79
Figure 5.2	Thermogramme DSC des poudres broyées pendant 21 h.	80
Figure 5.3	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre après le traitement thermique 1.	81
Figure 5.4	Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P après le traitement thermique 1.	83
Figure 5.5	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre après le traitement thermique 2.	84
Figure 5.6	Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P après le traitement thermique 2.	86
Figure 5.7	Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre après le traitement 3.	87
Figure 5.8	Spectre Mössbauer du mélange de poudre nanostructurées après le traitement thermique 3.	89

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau 1.1	<i>Classification schématique des nanomatériaux selon leurs compositions chimiques et leurs dimensions.</i>	7
Tableau 1.2	<i>Relation entre le nombre total d'atomes présents dans les clusters et le pourcentage d'atomes de la surface.</i>	14
Tableau 1.3	<i>Les différentes phases du système Fe-P.</i>	23
Tableau 3.1	<i>Distances entre plus proches voisins dans la phase Fe₃P. M (1), M (2) et M (3) représentent l'atome métallique Fe et X l'atome métalloïde P.</i>	49
Tableau 4.1	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer après 3 h de broyage.</i>	63
Tableau 4.2	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer après 9 h de broyage.</i>	65
Tableau 4.3	<i>Paramètres hyperfins du phosphure Fe₃P comparés à ceux de la littérature.</i>	66
Tableau 4.4	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 21 h.</i>	67
Tableau 5.1	<i>Paramètres structuraux et microstructuraux après le traitement thermique 1.</i>	81
Tableau 5.2	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer du mélange Fe-8P après le traitement thermique 1.</i>	83
Tableau 5.3	<i>Paramètres structuraux et microstructuraux après le traitement thermique 2.</i>	84
Tableau 5.4	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange Fe-8P après le traitement thermique 2.</i>	86
Tableau 5.5	<i>Paramètres structuraux et microstructuraux après le traitement thermique 3.</i>	87
Tableau 5.6	<i>Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer des poudres après le traitement thermique 3.</i>	90

*Phosphore : ce nom dérive du mot grec
fosforos qui signifie porteur de lumière.
Il lui a été attribué du fait que le
phosphore blanc émet de la lumière
visible dans l'obscurité quand il est
exposé à l'air*

*Que la lumière soit en vous et tout
autour de vous.*

Introduction

Générale

La recherche dans le domaine des matériaux consiste à imaginer et concevoir de nouvelles architectures offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants. Les nanomatériaux représentent un domaine de la matière condensée en fort développement depuis plusieurs années. L'intérêt d'étudier les matériaux à l'échelle nanométrique réside dans le fait que de nombreux phénomènes physico-chimiques ont une grandeur caractéristique de l'ordre du nanomètre. Par conséquent, réduire la taille d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres permet de modifier et de contrôler de nombreuses propriétés. Qu'ils soient sous forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs, les nanomatériaux ouvrent des perspectives prometteuses en terme d'applications dans divers domaines à savoir, le magnétisme, la mécanique, la catalyse et l'optique. L'engouement pour les nanomatériaux s'explique aussi comme conséquence naturelle de la miniaturisation continue des dispositifs de certaines industries notamment la microélectronique.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux tels que : la condensation gazeuse, les procédés chimiques, la méthode sol-gel, le sputtering, la solidification rapide, la dévitrification des alliages amorphes, l'électrodéposition et le broyage mécanique haute énergie. Dans cette dernière, le mélangeage des poudres et la formation des phases sont dus aux déformations plastiques sévères.

Habituellement le phosphore est considéré comme une impureté nocive aux aciers parce qu'il réduit leur ductilité. Toutefois, la présence du phosphore en surface des alliages de fer augmente leur dureté et la résistance du revêtement à la friction (*Nowacki 2002, Nowacki et al. 2006*). Il a même été prouvé que l'abondance du phosphore sur les roches martiennes est cruciale quant à la formation des oxydes de fer (*Torrent et al. 2000*). Récemment, des nanotubes ont été réalisés à partir d'un mélange Fe-Co-P (*Xue et al. 2007(a)*). Il a été constaté que

la présence du P dans les alliages Fe-Ni-Si-P (*Pradell et al.1995*), Fe-Ni-P (*Wang et al. 2004*), Fe-Cr-P (*Ng et al. 1989*), Fe-Co-P (*Liu et al.1998, Yuan et al. 2004*) et Fe-Mn-P (*Liu et al. 2003*) stabilise la phase amorphe. Les études des phosphures métalliques massifs restent encore immatures malgré qu'un nombre important parmi eux est très intéressant comme matériel phosphorescent, magnétique et électrique (*Hu et al. 2006, Nowacki 2006*). Le phosphore cause un durcissement de la ferrite plus que le silicium (*Jiten et al. 2008a*). L'ajout de P et du Si aux alliages à base de Fe augmente la résistivité du fer et réduit la valeur de la coercivité d'une manière significative (*Jiten et al. 2008b*).

L'objectif de ce travail est de comprendre le mécanisme de formation des phosphures de fer nano-structurés par broyage mécanique haute énergie, à partir de poudres élémentaires de fer et de phosphore rouge, en utilisant un broyeur planétaire type Fritch P7. L'évolution de la morphologie des particules de poudre, l'identification des phases formées, le changement structural et microstructural ont été suivis par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X, spectrométrie Mössbauer et mesures magnétiques. La stabilité thermique du mélange de poudre, obtenu après 21 h de broyage, a été étudiée par calorimétrie différentielle programmée.

Le manuscrit est structuré en une introduction générale et cinq chapitres. Le premier chapitre traite des généralités sur les nanomatériaux et leurs propriétés ainsi qu'une description des phosphures. Le second chapitre présente le broyage mécanique haute énergie et les différentes techniques de caractérisation des poudres broyées. Les troisième, quatrième et cinquième chapitres portent sur les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et analyse thermique. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

Revue Bibliographique

Dans ce chapitre seront présentés la notion de nanomatériaux, leur classification, les différentes techniques de leur élaboration et leurs propriétés ainsi que les phosphures. Élément très répandu dans la nature sous différentes formes allotropiques, le phosphore connu comme nuisible aux aciers depuis de longues dates est devenu aujourd'hui un élément très intéressant dans la formation de divers alliages amorphes ou cristallins. Les phosphures de fer, par exemple, sont, généralement, employés comme précurseurs pour une variété de matériaux.

1. LES NANOMATERIAUX

1.2. Définition

Les nanomatériaux sont des matériaux polycristallins monophasés ou polyphasés avec des tailles de grains inférieures à 100 nm (Suryanarayana 2008, Tjong et al. 2004). La limite à 100 nm repose sur le fait que dans un matériau massif la fraction volumique des atomes dans les joints de grains devient non négligeable à partir de cette limite (Suryanarayana et al. 1995a). Ainsi, la plus grande fraction des atomes d'un nanomatériau est présente dans les joints de grains (Tjong et al. 2004). De ce fait, les nanomatériaux représentent une nouvelle classe de matériaux avec des propriétés modifiées par rapport à celles des matériaux polycristallins à gros grains.

Les matériaux nanostructurés peuvent se présenter sous forme de phases cristallines, quasi-cristallines ou amorphes. Ils peuvent aussi être des métaux, des céramiques, des polymères ou des composites. Si le grain est composé de cristaux, le matériau est appelé nanocristallin ; s'il est formé de quasi-cristaux ou de phases amorphes, on le nomme nanoquasicristallin et nanoglass, respectivement (Suryanarayana, 1995b).

À partir de considérations physiques fondées sur la relation microstructure-propriétés, la caractéristique commune des nanomatériaux est la variation, à l'échelle nanométrique, d'au moins un des paramètres microstructuraux. Ainsi, pour une même propriété tels que le diamètre d'une boucle de dislocation, d , la distance entre deux boucles partielles, ω , et l'épaisseur du domaine magnétique, δ , plusieurs variables physiques caractéristiques de la microstructure du matériau (taille des grains, L , épaisseur du joint de grain, δ_b , distance entre obstacles, D , et longueur d'un obstacle R) peuvent exister. Ceci conduit à différents régimes de tailles de grains et par conséquent, à des domaines "nano" (Fig. 1.1) (Arzt, 98).

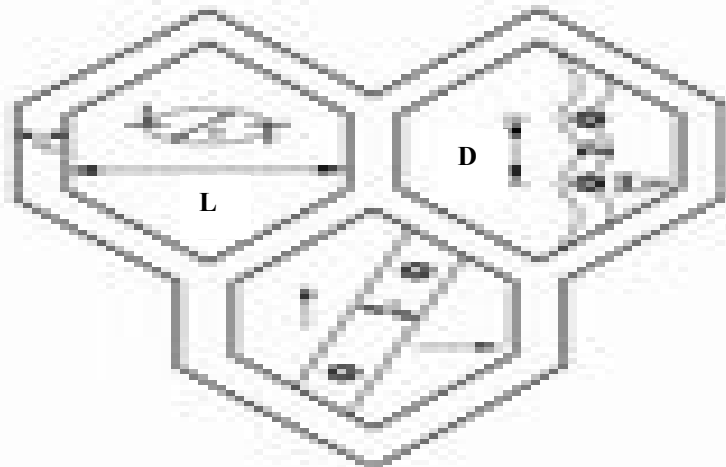


Figure 1.1 : Représentation schématique d'un exemple de dimensions microstructurales (Arzt, 1998).

Plusieurs applications ont émergé pour les matériaux nanocristallins à savoir, les revêtements résistants à la corrosion (*Erb, 1995*), les catalyseurs (*Trudeau et al. 1991*), les détecteurs de défauts dans les tubes des générateurs de vapeur de l'industrie nucléaire (*Palumbo et al. 1996*), les convertisseurs (*Sasaki et al. 1997*), les têtes d'enregistrement et de lecture magnétique (*Naitoh et al. 1997, Aus et al. 1993*), les couches géantes magnétorésistantes (*Naitoh et al. 1997*), les composants des micro-ordinateurs et aussi en optique (*Siegle, 1994*).

1.3. Structure des nanomatériaux

La structure atomique des matériaux nanocristallins a été étudiée par plusieurs méthodes telles que la diffraction de rayons X (*Zhu et al. 1987*), l'absorption de rayons X étendue par la structure fine, EXAFS, (*Haubold et al. 1989, Weissmuller et al. 1994*), la microscopie électronique à transmission haute résolution, HRTEM, (*Thomas et al. 1989, Mehta et al. 1995*), la spectrométrie Mössbauer (*Herr et al. 1987*) et la diffraction des neutrons (*Wagner, 1992*).

L'une des caractéristiques importantes des nanomatériaux est le grand rapport atomique surface/volume. La large fraction d'atomes présents à la surface des nanomatériaux et leurs fines tailles et formes leur confèrent des propriétés différentes de celles des matériaux conventionnels à gros grains (*Tjong et al. 2004*). La microstructure comprend des cristallites bien ordonnées avec un large volume libre et des zones moins ordonnées associées aux joints de grains. Les grains cristallisés sont orientés aléatoirement et les joints de grains possèdent un ordre topologique et/ou chimique différent (*Campbell et al. 1993*).

La structure des joints de grains des matériaux polycristallins a toujours attiré l'attention des chercheurs. Les premières théories proposent une structure à grains ordonnés séparés par un joint amorphe (*Rosenhain et al. 1912*). D'autres théories basées sur les dislocations ont été développées pour expliquer la périodicité de la structure du joint de grains (*Aus, 1999*). Plusieurs travaux ont été réalisés sur les joints de grains pour comprendre et améliorer les diverses propriétés des matériaux (*Chalmers et al. 1948, Read et al. 1950, Greskovich et al. 1976, Hoffman 1995, Yoshizawa et al. 1994, Hono et al. 1992*). Cette poussée s'est manifestée de deux façons : (i) en contrôlant les interfaces présentes dans le matériau polycristallin et (ii) en augmentant la fraction d'interfaces dans le matériau par la réduction de la taille des grains (*Gleiter, 1989*). Il a été observé que l'épaisseur du joint de grain, de l'ordre de 1 nm, est en accord avec celle obtenue pour les matériaux polycristallins (*Thomas*

et al. 1989). La différence majeure entre les matériaux polycristallins et nanocristallins réside dans la présence d'une large fraction des atomes dans les joints de grains dans le cas des matériaux nanocristallins. Les calculs ont montré que cette fraction est de l'ordre de 3 % pour des grains de 100 nm et à plus de 50 % pour des tailles de grains de moins de 5 nm en prenant comme épaisseur du joint de grains 1 nm environ (Fig. 1.2). La fraction volumique des jonctions triples varie linéairement en fonction de la taille des grains tandis que celle des joints de grains dévie de la linéarité pour les faibles tailles de grains (< 10 nm) (*Palumbo et al. 1990*).

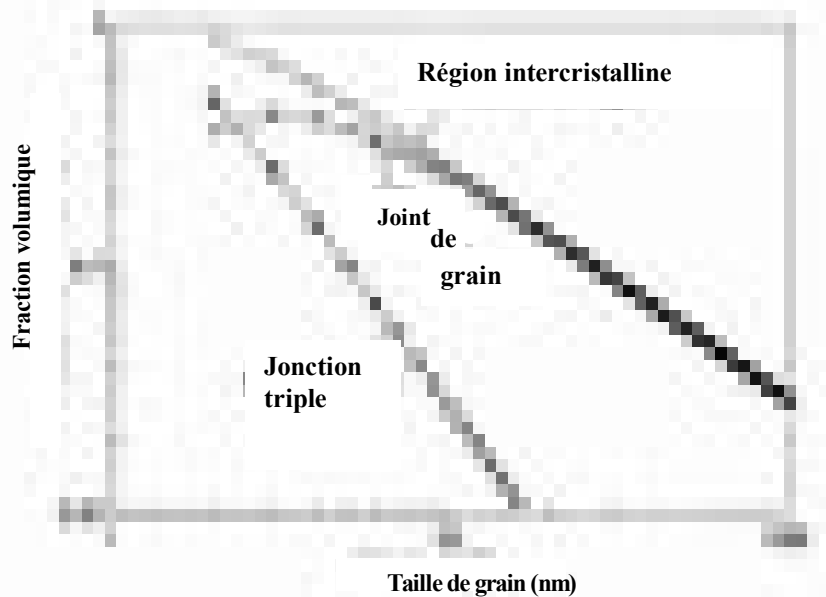


Figure 1.2 : Variation de la fraction volumique intercrystalline en fonction de la taille des grains (*Palumbo et al. 1990*).

Les nanomatériaux ont été classés, dans différentes catégories, selon la dimensionnalité (0-D, 1-D, 2-D et 3-D). Les clusters d'atomes représentent la structure de dimension zéro (0-D). La structure lamellaire est une nano-structure à une dimension (1-D) dans laquelle la longueur et la largeur sont plus grandes que l'épaisseur nanométrique. La nano-structure en filament à deux dimensions (2-D) présente une longueur substantiellement plus grande que son diamètre nanométrique. À trois dimensions (3-D), les grains des matériaux nanocristallins ont été représentés par des polygones à quatorze faces, appelés tétrakaïdecahedra (Fig. 1.3). C'est la structure la plus commune des nano-structures, nommée l'équiaxiale, où les trois dimensions sont nanométriques (*Suryanarayana et al. 1992*). Toutefois, l'intérêt a été porté sur la synthèse, la consolidation et la caractérisation des cristallites nanostructurées à trois et une dimension. Ces nanostructures sont prévues pour des applications basées sur leur dureté et leurs propriétés magnétiques douces.

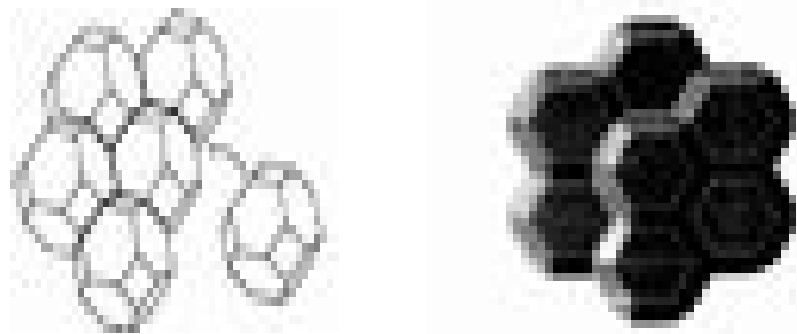


Figure 1.3 : Représentation schématique du grain des matériaux équiaxiaux (Aus, 1999).

Les nanomatériaux ont été, également, classés selon leurs compositions chimiques en deux groupes et quatre familles (*Tableau 1.1*). Dans la première famille, toutes les cristallites et les régions interfaciales ont la même composition chimique (*I*). La seconde famille est constituée de cristallites de compositions chimiques différentes (*II*). Quand la composition chimique des cristallites et des joints de grains est différente, le nanomatériau est classé dans la troisième famille (*III*). Dans ce cas, un des atomes tend à ségréger préférentiellement dans la région intergranulaire. La quatrième famille (*IV*) est formée par des cristallites nanométriques (couches, baguettes et cristallites équiaxées) dispersées dans une matrice de composition chimique différente (*Tjong et al. 2004*).

Tableau 1.1 : Classification schématique des nanomatériaux selon leurs compositions chimiques et leurs dimensions (*Tjong et al. 2004*).

		Familles des nanomatériaux			
		La même composition (I)	Différentes compositions pour les différents cristallites (II)	Composition différentes des cristallites et des joints de grains (III)	Dispersion de cristallites dans une matrice de composition différente (IV)
Composition Chimique des Cristallites	Forme des Cristallites				
	Couche				
	Baguette				
	Équiaxiale				

1.4. Transition micro/nano

La taille des grains constitue la dimension structurale la plus pertinente dans l'étude des propriétés des nanomatériaux. Dans le cas d'un métal pur de structure cubique à faces centrées, il existe quatre domaines de tailles de grains et trois transitions comme le montre la figure 1.4. Les zones grises représentent les régimes de transition dont la position vis-à-vis de la taille des grains est déterminée approximativement. Cette position dépend de l'énergie des fautes d'empilement et de la microstructure du matériau.

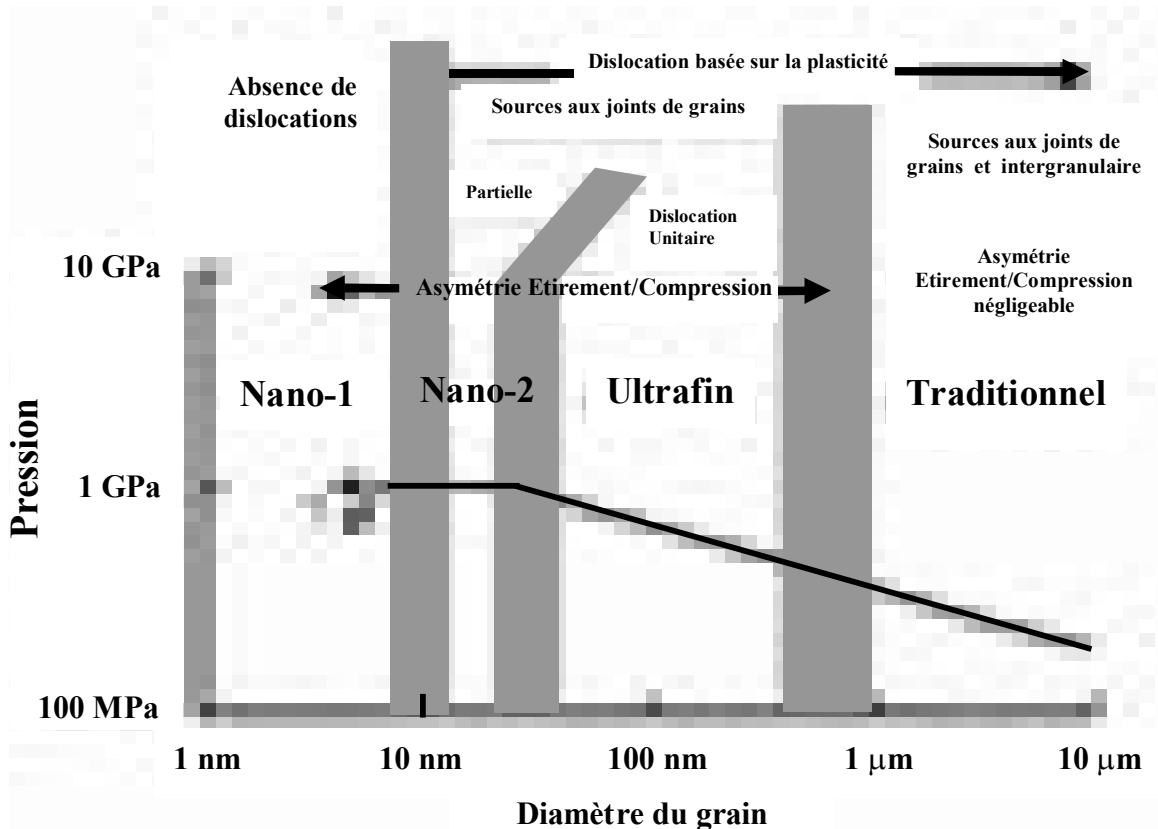


Figure 1.4 : Représentation schématique des différents régimes de tailles de grains et des zones de transition pour un métal pur de structure cfc (Cheng et al. 2003).

Pour des tailles de grains comprises entre 1 et 8 nm (régime Nano-1), aucune dislocation n'a été détectée par microscopie électronique à transmission (Cheng et al. 2003). Les simulations par dynamique moléculaire prévoient un seul mécanisme de déformation plastique par glissement aux joints de grains. A cause de la différence d'énergie des fautes d'empilement, dans le régime Nano-2, les grains peuvent être cisailés par des dislocations partielles de Shokley. Ces dernières, qui quittent les fautes d'empilements intrinsèques, sont absorbées par le grain opposé. D'après les simulations par dynamique moléculaire, la transition entre ces deux régimes se produit pour $L = 8$ et 12 nm dans le cas du cuivre et pour $L = 10$ et 15 nm dans le cas du nickel (Van Swygenhoven et al. 1999) et de l'aluminium (Chen et al. 2003), respectivement. L'écart entre les valeurs provient de la différence d'énergie des

fautes d'empilement dans les différents métaux. L'émission de dislocations partielles via les fautes d'empilement ou les macles a été observée, par microscopie électronique à haute résolution, pour des tailles de grains d'aluminium supérieures à 45 nm (*Liao et al. 2003*). Dans le troisième régime appelé "ultrafin", les dislocations qui germent dans le joint de grains et cisailent le grain, sont absorbées par le joint opposé dans les premiers stades de plasticité. La simulation par dynamique moléculaire sur des nanocristaux d'aluminium (*Yamakov et al. 2001*), dont la taille des grains varie jusqu'à 70 nm, a montré que la nucléation des dislocations commence à une pression de l'ordre de 2 GPa dans les joints de grains puis cisailent les grains. Quand la pression augmente de deux ordres de grandeur, les dislocations qui glissent en nombre important à travers les grains sont absorbées par les joints de grains. Si la pression est annulée, les dislocations qui se trouvent au centre du grain glissent hors du grain vers leurs sources d'origine où elles seront ré-absorbées. La pression adéquate pour la nucléation des dislocations est indépendante de la taille des grains. L'effet de cette dernière concerne la transition entre le cisaillement basé sur les dislocations partielles et le cisaillement par paire de fautes d'empilement et de chaîne de dislocations Shockley partielles. Au dessus d'une taille de grain critique, les dislocations unitaires cisailent le grain et en dessous de cette taille, les dislocations partielles sont responsables de la plasticité (*Cheng et al. 2003*). Dans le dernier régime, qui varie sur un domaine de taille de grains compris entre 200 nm et 1 μm , il existe une compétition entre les dislocations intergranulaires et celles présentes dans les joints de grains. L'instabilité de cisaillement des bandes et l'asymétrie d'étirement/compression ont été observées pour des tailles de grains supérieures à 1,3 μm . Les alliages à base de fer sont plus adaptés à la compression qu'à l'étirement (*Carsley et al. 1995*).

La figure 1.5 illustre l'activité des dislocations dans les différents régimes. Le régime III correspond au matériau microcristallin. Dans le modèle d'empilement connu sous le nom de « pile up », la transition élasto-plastique résulte de l'activation des sources de Frank-Read situées à l'intérieur des grains sous l'effet d'une concentration de contraintes produites par des empilements de dislocations dans un grain adjacent. Le nombre de sources activées augmente rapidement et entraîne une multiplication de la densité de dislocations. L'interaction entre les dislocations mobiles et la forêt de dislocations formée conduit à un durcissement par écrouissage. Le libre parcours moyen des dislocations mobiles, L_c , est limité par la distance caractéristique de l'arrangement des dislocations dans le grain. Pour les faibles températures ($T < 0,4 T_f$) où T_f est la température de fusion du matériau, il s'agit de la taille des cellules de dislocations.

Le régime *II* correspond au cas où la taille des grains devient inférieure à la taille des cellules de dislocations ($L < L_c$). Le libre parcours moyen des dislocations n'est plus limité par leur arrangement dans le grain. Le joint de grains devient le seul obstacle à leur mouvement. Ainsi, les dislocations s'accumulent dans, ou près, des zones intergranulaires. Les sources de Frank-Read intragranulaires ne sont plus actives et les dislocations sont émises par les joints de grains. Le passage au régime *IB* se produit lorsque la taille des grains devient inférieure à la distance séparant deux dislocations partielles. Lorsque la taille des grains devient trop petite, elle ne permet plus l'émission de dislocations partielles, c'est le régime *IA*. La déformation plastique résulte uniquement de processus ayant lieu aux joints de grains tel que le glissement intergranulaire. La transition entre les régimes *IA* et *IB* correspond à l'émission d'une dislocation par une source située dans un joint de grains. L'existence d'une telle transition est difficile à vérifier expérimentalement.

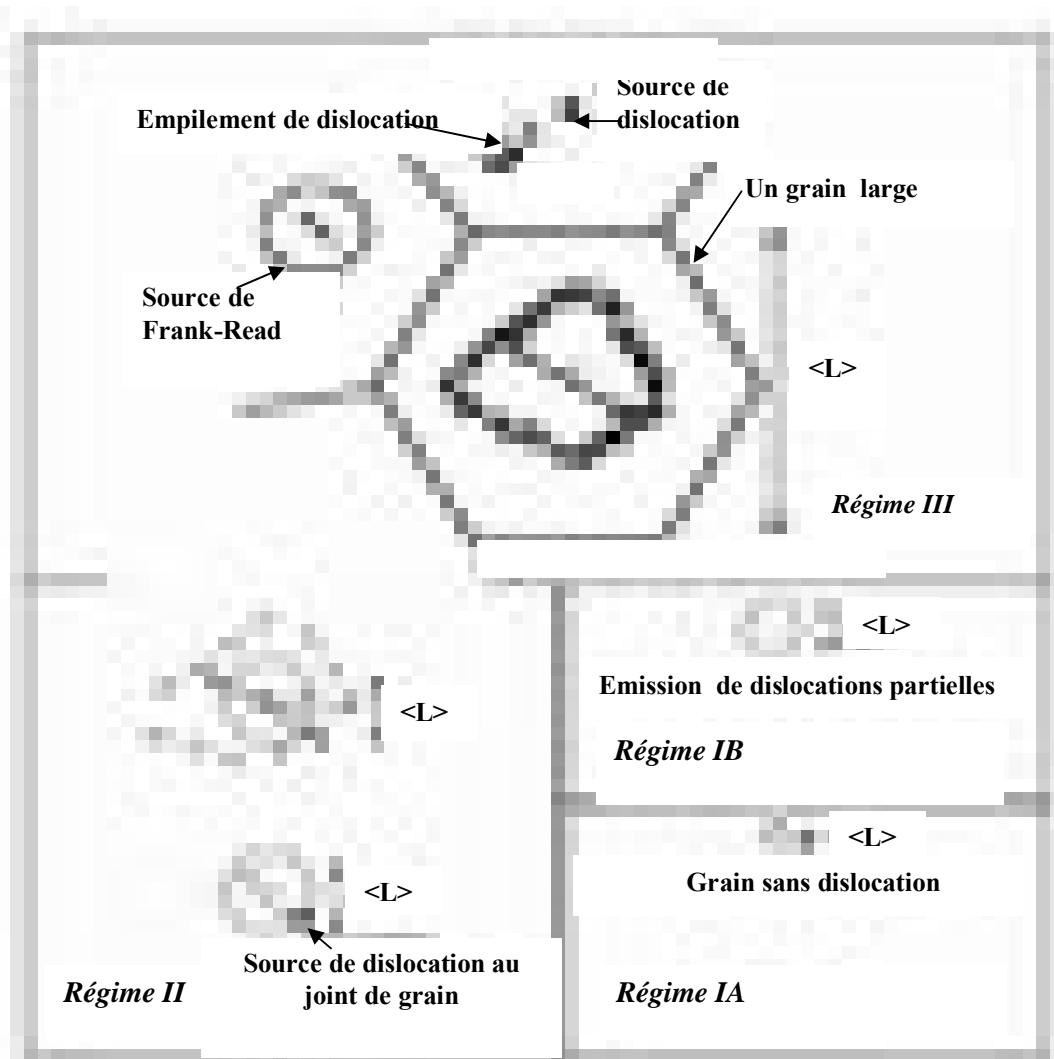


Figure 1.5 : Représentation schématique des différents régimes de taille de grains (Champion et al. 2005).

1.4. Stabilité thermique des nanomatériaux

La stabilité thermique des nanomatériaux est importante du point de vue technologique et scientifique. Pour la technologie, la stabilité thermique est importante pour la consolidation des poudres nanocristallines. Du point de vue scientifique, le suivi de la stabilité thermique d'un matériau, par la mesure de quelques propriétés macroscopiques (résistivité électrique, susceptibilité magnétique, coefficient d'expansion thermique, etc.) en fonction de la température ou du temps, est instructive pour le contrôle de la croissance des grains. Ainsi, on peut envisager un traitement thermique approprié selon la taille des grains désirée durant la dévitrification des amorphes utilisés comme précurseurs pour l'obtention des nanomatériaux (*Suryanarayana et al. 2000*). Les nanomatériaux sont thermodynamiquement instables à cause de la présence d'une grande fraction d'atomes dans les joints de grains (*Tjong et al. 2004*). En effet, la croissance des grains est un aspect crucial de la stabilité thermique des nanocristaux solides. Il existe une grande tendance de conversion des nanomatériaux en matériaux à gros grains avec moins d'interfaces. Par conséquent, la stabilité des nanomatériaux est très importante pour conserver leurs structures et leurs propriétés uniques (*Tjong et al. 2004*).

1.4.1. Croissance des grains

L'étude isotherme de la cinétique de croissance des grains des matériaux à gros grains est fréquemment décrite par une exponentielle type:

$$L^n - L_0^n = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \cdot t = Kt \quad (1.1)$$

où L est la taille du grain à l'instant t ; L_0 est la taille initiale du grain ; n est un exposant ; K_0 est une constante pré-exponentielle ; Q est l'énergie d'activation de la croissance du grain ; R est la constante des gaz parfaits et T est la température. Pour les matériaux nanocristallins, la valeur de K , qui varie entre 2 et 10, est différente de celle déduite de la relation parabolique qui décrit la croissance des grains des matériaux à gros grains (*Suryanarayana et al. 2000*).

L'énergie d'activation de la croissance des grains, Q , est dépendante du système considéré. Elle est souvent comparée à l'énergie d'activation de la diffusion dans le grain (Q_L) ou dans les joints de grains (Q_{GB}) en supposant que $Q_{GB} = 0,5 Q_L$ (*Malow et al. 1996*). Pour les matériaux nanocristallins, les meilleures valeurs de l'énergie d'activation, Q , sont comparables à Q_{GB} ; ce qui signifie que la croissance des grains se fait selon un mécanisme de sauts atomiques à travers les joints de grains.

Il existe plusieurs exceptions à cette tendance générale, tel est le cas de l'oxyde d'argent Ag-7 at. % O (*G nther et al. 1992*). La température du maximum du pic, obtenue par calorimétrie différentielle, est décalée de 60 K vers les plus grandes valeurs. Eckert et al. ont trouvé que l'énergie d'activation de la croissance des grains du palladium (Pd) est comparable à celle de l'auto diffusion du Pd et à l'énergie de diffusion des joints de grains dans le nickel (*Eckert et al. 1993*). Dans le cas du fer nanocristallin, la croissance des grains présente deux régions de températures de recuit bien distinctes : $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$ où les énergies d'activation de la croissance des grains sont bien différentes (*Mallow et al. 1997*). La région des hautes températures ($T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$) est caractérisée par une énergie d'activation (248 kJ/mol) comparable à celle de la croissance des grains dans le fer pur polycristallin qui est de l'ordre de 249 kJ/mol. *Vandermeer et al.* suggèrent que l'égalité des énergies du fer nanocristallin et polycristallin est due à la présence d'impuretés indétectables dans la matrice du fer comme le Mn et le Co (*Vandermeer et al, 1994*). En effet, les énergies d'activation de la diffusion du Mn (234 kJ/mol) et du Co (260 kJ/mol) dans la matrice du fer (*Smithells, 1992*) sont comparables à l'énergie d'activation de la croissance des grains de fer. La région des plus basses températures ($T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$) représente un régime qui nécessite une énergie d'activation (125 kJ/mol) plus faible que $Q_{GB} = 174 \text{ kJ/mol}$ et $Q_L = 251 \text{ kJ/mol}$, dans le cas du fer. Ces résultats montrent que la croissance des grains du fer nanocristallin à $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$ est similaire à celle des grains de fer pur polycristallin. Par contre, à $T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$ elle se fait selon un autre mécanisme qui doit tenir compte des anisotropies de l'énergie des joints de grains (*Shin et al. 1992*), de l'énergie d'activation de diffusion du soluté dans le solvant (*Cahn, 1962*) ainsi que de la porosité des particules d'autres phases présentes dans la matrice (*Burke, 1949*).

Plusieurs facteurs peuvent influencer la mobilité dans les joints de grains et par conséquent, la croissance des grains des alliages nanocristallins, tels que les pores, les phases secondaires et l'ordre chimique. Les observations expérimentales montrent que la croissance des grains dans les matériaux nanocristallins, préparés par différentes méthodes, est négligeable jusqu'à des températures raisonnablement élevées (*Siegle, 1992*). Cette résistance à la croissance des grains nanocristallins est due à la faible force motrice de la croissance. Il a été observé, dans différents systèmes, que le traitement thermique des alliages nanocristallins composés d'une solution solide métastable permet une croissance limitée des grains pendant la ségrégation des atomes du soluté dans les joints de grains. Cette ségrégation abaisse suffisamment l'énergie spécifique du joint de grains et réduit la force motrice, ce qui limite la croissance des grains. Dans les alliages $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x$, par exemple, la croissance des grains

commence à partir de 325 °C pour 10 at. % Zr, et à des températures supérieures à 500 °C pour 20 at. % Zr. Ceci montre que l'alliage nanocristallin à 20 at. % Zr est thermodynamiquement plus stable (*Krill et al. 1995*).

L'effet des pores a été observé dans les oxydes de titane (TiO₂). Pour une taille de grain initiale de 14 nm et une porosité de 25 %, la taille des grains augmente jusqu'à 30 nm après un traitement thermique de 20 h à 700 °C. Quand la porosité est réduite à 10 %, la taille des grains augmente fortement jusqu'à atteindre une valeur de 500 nm (*Hahn et al. 1990*).

1.5. Synthèse des nanomatériaux

L'élaboration des nanomatériaux repose sur deux approches. La première, dite "bottom-up", consiste à synthétiser des poudres nanométriques qui sont ensuite consolidées et densifiées pour obtenir un matériau massif. La seconde, dite "top-down", consiste à affiner les grains d'un matériau massif microcristallin par déformation sévère. Le choix de la technique d'élaboration appropriée se fait selon la disponibilité, le coût, le contrôle des conditions et le besoin. Les techniques d'obtention des matériaux nanocristallins peuvent être classées selon la phase de départ (*Suryanarayana 1995(a), Tjong et al. 2004, Gleiter 1989*). Pour une phase vapeur, le nanomatériau est obtenu par condensation sous gaz inerte, pulvérisation, procédé plasma ou par ablation laser. Les phases liquides sont utilisées dans l'électrodéposition, la solidification rapide et le processus sol-gel. Dans le cas d'une phase solide, plusieurs méthodes peuvent être utilisées tels que le broyage mécanique, la synthèse mécanochimique, la dévitrification de phase amorphe, etc.







L'évolution des nanomatériaux à partir de la phase vapeur ou liquide nécessite trois étapes fondamentales : la nucléation, la coalescence et la croissance (*Tjong et al. 2004*). Pour une concentration d'atomes suffisamment élevée, il y a formation de petits groupes ou amas (clusters) qui croissent par coalescence avec l'augmentation de la concentration des atomes. Ainsi, les nanoparticules sont fréquemment obtenues à partir de clusters d'atomes ayant une structure cubique ou hexagonale compacte à partir d'un atome central entouré par 12, 42 et 92 atomes au premier, second et troisième ordre, respectivement. Le nombre d'atomes au n^{ième} ordre est égal à $10n^2 + 2$ (Tableau 1.2).

1.5.1. Synthèse par broyage mécanique haute énergie

La caractéristique de toutes les réactions à l'état solide est qu'elles impliquent la formation de phases aux interfaces des réactifs. La croissance de la phase produite nécessite la diffusion des atomes des réactifs à travers cette même phase qui constitue donc une couche

barrière empêchant davantage de réactions. Ainsi, les réactions en présence de nouvelles phases exigent des températures élevées pour se produire avec un taux raisonnable.

Tableau 1.2 : Relation entre le nombre total d'atomes présents dans les clusters et le pourcentage d'atomes de la surface (Tjong et al. 2004).

Ordre du cluster	Nombre total d'atomes	Pourcentage d'atomes de surface
1 ^{er} 	13	92
2 ^{ème} 	55	76
3 ^{ème} 	147	63
4 ^{ème} 	309	52
5 ^{ème} 	561	45
7 ^{ème} 	1415	35

Le broyage mécanique permet l'augmentation de la cinétique de réaction à cause des phénomènes répétés de fracture et de soudage des particules de poudres qui réduisent leurs tailles et augmentent la surface de contact entre elles. Le contact entre les surfaces fraîches permet à la réaction de se produire sans diffusion par la couche de la phase produite. Par conséquent, les réactions qui exigent normalement des températures élevées peuvent se produire à de plus faibles températures car les densités élevées de défauts induits par le broyage mécanique accélèrent le procédé de diffusion. Ainsi, l'affinement de la taille des particules et la réduction des distances de diffusion peuvent réduire d'une manière significative les températures de réaction.

Selon les conditions de broyage, deux cinétiques de réactions différentes sont possibles (Schaffer et al. 1990, Takacs 1992 et 1993):

1. la réaction peut se prolonger sur un très petit volume pendant chaque collision ayant pour résultat une transformation progressive ;

2. une réaction de combustion peut avoir lieu si l'enthalpie de réaction est suffisamment élevée. Ce type de réaction est exothermique et nécessite un temps de broyage critique. Le contact entre les particules de poudre des réactifs est une condition nécessaire pour que la combustion se produise. Cette condition est facilement satisfaite pendant le broyage des mélanges de poudres ductile-fragile. Dans ces mélanges, la microstructure est

composée de particules fragiles dispersées dans la matrice ductile. La température à l'intérieur de la jarre augmente rapidement au début du broyage jusqu'à plusieurs centaines de degrés (Gaffet et al. 2004) puis diminue lentement (Fig. 1.6). Le temps nécessaire à l'augmentation soudaine de la température est dit temps d'allumage, t_{ig} , dont la mesure permet de caractériser l'évolution structurale et chimique des mélanges broyés (Schaffer et al. 1992). La réaction de combustion s'est produite après 44 minutes lors du broyage du mélange ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{Zn}$) dans un Spex 8000 (Takacs, 1996) et après 28 minutes et 21 secondes entre le PbO_2 et le TiO (Aning et al. 1995). Des réactions de combustion ont été observées dans différentes expériences de synthèse par broyage mécanique haute énergie tels que, TiBe_2 (Radev et al. 1994), NbSi_2 (Lou et al. 1997), FeSi_2 (Gras et al. 1999), Cu_3Si (Shouha et al. 2000), NbAl_3 (Neto et al. 2001) et MoSi_2 (Gras et al. 2001).

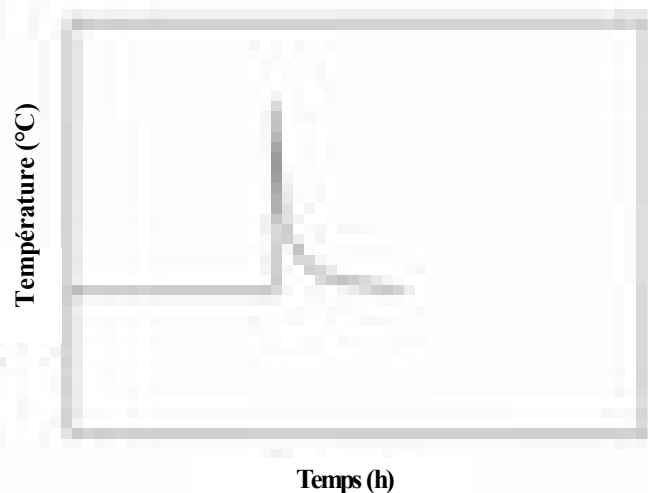


Figure 1.6 : Variation de la température à l'intérieur de la jarre, pendant le broyage mécanique, lors d'une réaction de combustion (Suryanarayana et al. 2001).

1.6. Propriétés des matériaux nanocristallins

La faible taille des grains et la grande densité des interfaces des matériaux nanocristallins leur confèrent une variété de propriétés qui sont différentes de celles des matériaux à gros grains. Celles-ci incluent une grande dureté, une augmentation de la diffusivité, une ductilité améliorée, une réduction du module de Young, une plus grande résistivité électrique, une augmentation de la chaleur spécifique, un plus grand coefficient d'expansion thermique, une plus faible conductivité thermique et de meilleures propriétés magnétiques douces.

1.6.1. Propriétés physiques et mécaniques

1.6.1.1. La diffusion et la densité des nanomatériaux

Les énergies d'activation de la diffusion dans les nanocristaux sont environ trois fois plus faibles que celles des cristaux de taille micrométrique. Pour le cuivre, par exemple, l'énergie d'activation est de 0,64 eV au lieu de 2,0 eV. Ce résultat est en accord avec un modèle de diffusion par substitution aux joints de grains. Ainsi, à cause de la grande mobilité aux joints, la croissance des grains se produit à des températures relativement faibles dans l'ensemble. Pour certains métaux, elle se produit même à température ambiante avec des temps caractéristiques de quelques dizaines de jours. La présence d'atomes étrangers a pour effet de limiter l'ancrage/trainage des joints et de réduire la force thermodynamique motrice de la croissance des grains du fait d'une réduction de l'énergie du joint (*Costa, 2001*). L'augmentation de la diffusivité peut avoir un effet significatif sur les propriétés mécaniques tels que la superplasticité, l'habilité de doper efficacement les nanomatériaux à des températures plus ou moins basses et surtout le pouvoir de synthétiser des matériaux contenant des éléments immiscibles à des températures plus basses que celles requises pour les matériaux à gros grains. Ceci est dû à l'augmentation de la limite de solubilité à l'état solide. L'augmentation de la diffusivité est souvent attribuée à la présence de porosité dans les échantillons consolidés (*Bokstein et al. 1995*).

Gleiter a montré que la densité des nanomatériaux produits par évaporation varie entre 75 et 90 % comparée aux matériaux polycristallins denses (*Gleiter, 1989*). Cette variation peut être contrôlée par celle de la composition du matériau à consolider ou par des traitements thermiques. La diminution de la densité peut être liée à la réduction de la densité atomique dans les joints de grains. Le mécanisme d'absorption des pores a été proposé pour expliquer l'augmentation de la stabilité thermique vis-à-vis du retard de la croissance des grains.

1.6.1.2. L'expansion thermique

L'expansion thermique varie en fonction de la composition et la technique de préparation de l'alliage. Le coefficient d'expansion thermique des matériaux nanocristallins est plus grand que celui des matériaux à gros grains à cause du grand volume interfacial présent dans les nanomatériaux. En effet, les mesures des valeurs du coefficient d'expansion thermique du Cu, Pd, Ni, Fe-Si-B et Ni-P confirment cette hypothèse. Pour le Cu nanocristallin de taille de grain égale à 8 nm, préparé par condensation sous gaz inerte, la valeur du coefficient d'expansion thermique, qui est de l'ordre de $31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, est égale à deux fois celle du cuivre monocristallin (*Suryanarayana, 1995(a)*). Pour les alliages Ni-P nanocristallins ayant différentes tailles de grains, obtenus par cristallisation de l'alliage amorphe à différentes températures, le coefficient d'expansion thermique diminue avec

l'augmentation de la taille des grains (*Lu et al. 1995*). Pour le Ni nanocristallin électrodéposé, le coefficient d'expansion thermique est presque le même que celui du nickel polycristallin dans le domaine de température 140-500 K (*Turi et al. 1995*).

1.6.1.3. La chaleur spécifique

À température ambiante, la chaleur spécifique dans l'état nanocristallin est beaucoup plus élevée que celles des polycristaux à gros grains et matériaux amorphes de même composition (*Suryanarayana, 1995(a)*). La chaleur spécifique d'un matériau est liée à l'entropie de vibration et de configuration qui sont très sensibles à la configuration des proches voisins. De ce fait, l'augmentation de la chaleur spécifique des matériaux nanocristallins est attribuée à la petite taille de grains et par conséquent, au grand nombre d'interfaces. Ainsi, la croissance des grains peut réduire la chaleur spécifique du matériau nanocristallin.

1.6.1.4. La dureté

La réduction de la taille des grains affecte fortement les propriétés mécaniques (*Gladman et al. 1967*). L'augmentation de la dureté a été observée dans les nanomatériaux préparés par broyage mécanique et par électrodéposition (*Jang et al. 1990, Hughes et al. 1986*). La relation de Hall-Petch qui décrit les contraintes résiduelles en fonction de la taille des grains des métaux et des céramiques (*Hall 1951, Petch 1953*) est donnée par :

$$\sigma_y = \sigma_0 + KL^{-1/2} \quad (1.2)$$

où σ_y est la limite élastique ; σ_0 est la contrainte due aux frictions du réseau ; K est la constante de Hall-Petch et L est la taille des grains. Pour les matériaux recuits, une loi de type Hall-Petch inverse où la limite élastique diminue avec L^{-1} est observée.

Pour le cuivre et le palladium nanocristallins, préparés par condensation, dont les tailles de grains varient entre 3 et 50 nm, la dureté a augmenté d'un facteur de deux à cinq fois (*Nieman et al. 1991*). Certains matériaux dévient de la relation de Hall-Petch pour les tailles de grains extrêmement faibles, comme c'est le cas du nickel et des phosphures de nickel électrodéposés (*El-Sherik et al. 1992, Palumbo et al. 1990*). Le glissement des joints de grains, la diffusion et l'augmentation de la fraction volumique des jonctions triples sont les mécanismes proposés pour expliquer cet écart de la loi de Hall-Petch (*Choski et al. 1989, Palumbo et al. 1990*).

1.6.1.5. La ductilité

L'intérêt porté aux nanomatériaux réside dans la possibilité de combiner une résistance mécanique et une ductilité élevées. Si l'augmentation de la résistance mécanique par rapport aux matériaux microcristallins est vérifiée (loi de Hall-Petch), la tendance inverse est observée pour la ductilité. L'instabilité plastique se manifeste par une facilité à la striction et/ou par l'apparition de bandes de déformation (*Wei et al. 2002*). L'allongement à rupture des matériaux nanocristallins qui est, généralement, inférieur à 10 % diminue avec la taille des grains (*Koch et al. 1999*).

La constante élastique des matériaux nanocristallins est réduite de 30 % (*Gleiter, 1989*). Les expériences sur des matériaux nanocristallins très denses comme le nickel électrodéposé, montrent que le module de Young (E) est comparable à celui des matériaux à gros grains (*Wong et al. 1993*), et parfois identique comme c'est le cas des alliages de Cu, de Ni et de Cu-Ni préparés par broyage mécanique (*Shen et al. 1995*).

Plusieurs raisons, liées ou non au matériau lui-même, sont à l'origine de la faible ductilité (*Ma, 2003*) tels que le volume important de la composante interfaciale et le degré de fissures présents dans l'échantillon (*Gleiter, 1989*). La préparation des échantillons est un élément important lié aux performances associées au matériau. Des facteurs comme la porosité résiduelle dans les matériaux élaborés par consolidation de poudres ou la présence d'impuretés (H, O, S, etc.) peuvent conduire à une chute de la ductilité (*Yin et al. 2005*).

La ductilité est une propriété fondamentale pour des applications potentielles. La combinaison d'une ductilité et d'une résistance mécanique élevées ouvrirait des perspectives intéressantes en terme de formabilité ou d'applications sous contrainte. L'augmentation de la ductilité est assurée par les grains micrométriques qui se durcissent par écrouissage alors que la résistance mécanique élevée provient des grains nanométriques. Afin d'associer ces deux propriétés, il faut une modification de la microstructure des matériaux préparés qui vise l'influence de la nature des joints de grains sur la ductilité et une répartition bimodale de la taille des grains qui permet, également, de retarder l'apparition de la striction (*Wang et al. 2002b*). Trois types de comportements mécaniques sont rapportés dans la littérature:

- un comportement élasto-plastique quasi-parfait en traction et en compression, à température ambiante (*Champion et al. 2003, Wang et al. 2004, Cheng et al. 2005*). L'écoulement plastique se fait sans durcissement à contrainte constante. Ce comportement est souvent observé pour des tailles de grains comprises entre 100 et 500 nm ;

- une déformation plastique avec un fort durcissement pour des tailles de grains de l'ordre de 30 nm (*Lu et al. 2001, Dalla Torre et al. 2002*) ;

- une superplasticité avec des allongements à rupture de 100 à 5000 %. Ce comportement s'accompagne de durcissement. Il est observé pour des températures modérées ($T < 430 \text{ }^{\circ}\text{C}$) sur des alliages métalliques dont la taille de grains est inférieure à 100 nm (*McFadden et al. 1999, Mishra et al. 2001*). De très grandes déformations en laminage (ou surextensibilité) ont été mises en évidence dans le cuivre pur à température ambiante (*Lu et al. 2000*).

1.6.2. Les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques polycristallins sont dépendantes de plusieurs paramètres comme la composition, la texture cristallographique, les contraintes internes, l'anisotropie de forme des grains et la distribution de la taille des grains (*Stoner, 1934, Berkowitz et al. 1969, Bozorth 1978*). Un changement considérable dans le comportement magnétique a été observé pour les matériaux nanocristallins dont la taille des grains s'approche des dimensions de l'épaisseur du domaine de Wall (*Herzer, 1991, Admon et al. 1987, Smyth et al. 1988, Cowen et al. 1987*). Il est observé une diminution de l'aimantation à saturation dans l'état nanocristallin par rapport à l'état massif et une réduction de la température de Curie pour certains matériaux (*Suryanarayana 1995(a), Lu 1996*). La diminution de l'aimantation à saturation du fer pur nanocristallin ($L \sim 6 \text{ nm}$), de l'ordre de 40 %, par rapport au fer microcristallin a été attribuée à la différence de microstructure magnétique (*Gleiter, 1989*). En effet, chaque cristallite dans le fer nanocristallin représente un domaine ferromagnétique (*Gleiter, 1989*). Au delà d'une certaine taille critique, le grain sera constitué de plusieurs domaines (*Cowen et al. 1987, Smyth et al. 1988*). L'étude de la microstructure magnétique du fer nanocristallin ($L = 7 \text{ nm}$), par dispersion des neutrons, a montré la présence de grains ferromagnétiques séparés par une composante interfaciale non ou peu magnétique qui représente 40 % (*Wagner et al. 1991*).

Un matériau ferromagnétique est organisé sous forme de domaines magnétiques. Au sein d'un même domaine, les moments magnétiques, à l'échelle atomique, sont alignés dans le même sens. Par contre, leur orientation varie d'un domaine à l'autre. Des domaines adjacents aimantés dans des directions différentes sont séparés par une paroi de domaine dont l'épaisseur, δ , est égale à trois fois environ la longueur d'échange entre moments (Fig. 1.7).



Figure 1.7 : Représentation schématique d'une paroi entre deux domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique.

Arzt a utilisé un exemple du magnétisme afin d'expliquer le comportement magnétique des nanomatériaux (Arzt, 1998). Le diagramme de Herzer qui représente l'évolution du champ coercitif, H_c , en fonction de la taille de grains, L , (Fig.1.8) montre que son comportement varie selon que L est supérieure ou inférieure à l'épaisseur, δ , de la paroi du domaine magnétique. Comme cette dernière est fonction de la nature chimique du matériau, la transition micro/nano, vis-à-vis des propriétés magnétiques, intervient donc pour une taille de grains spécifique à chaque matériau. Dans le cas du fer, elle est de l'ordre de 40 nm (Arzt, 1998). La coercivité des nanomatériaux diminue avec la diminution de la taille des grains (Gong et al.1991, Gangopadhyay et al.1992, Herzer, 1991, Azzaza et al. 2006). Les meilleures propriétés magnétiques douces sont observées dans les alliages ayant des tailles de grains inférieures à 20 nm (Herzer, 1991). Les propriétés magnétiques les plus attractives sont celles des alliages Fe-Cu-Nb-Si-B qui ont une coercivité comprise entre 5 et 10 A. cm⁻¹ (Herzer, 1995).

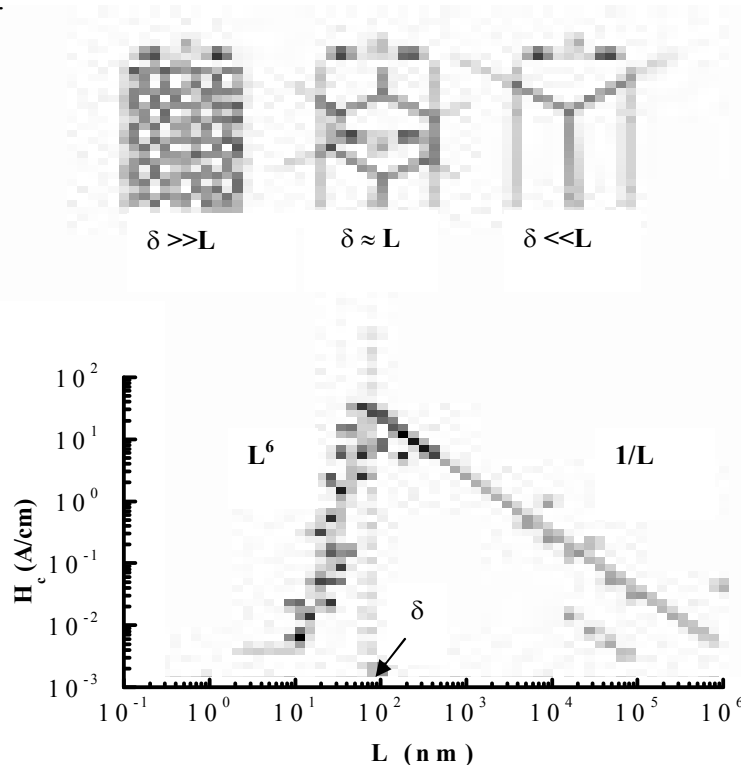


Figure 1.8 : Variation du champ coercitif avec la taille des grains (Arzt, 1998).

Pour une taille de grains suffisamment petite, les distorsions structurales associées aux interfaces peuvent entraîner la diminution de la température de Curie, T_c , et réduire l'aimantation à saturation, M_s . La réduction apparente de la température de Curie est due à la diminution de la température de Curie des joints de grains (Shaefer et al. 1992). Gleiter et al. ont trouvé une valeur de M_s du fer pur nanocristallin (130 emu/g) inférieure à celle du fer polycristallin qui est de l'ordre de 220 emu/g (Gleiter et al. 1989). Azzaza et al. ont trouvé

que l'aimantation à saturation du fer pur augmente après 3 h de broyage et diminue rapidement après 9 h pour atteindre une valeur de 211 emu/g. Ces mêmes auteurs ont expliqué ces résultats par une corrélation entre l'aimantation à saturation, le paramètre cristallin et la grande fraction d'atomes présents dans les joints de grains (Azzaza *et al.* 2006).

2. LES PHOSPHURES

Largement répandu dans la nature, le phosphore est le onzième élément de la croûte terrestre (0,12 %). Il existe à l'état combiné dans un grand nombre de minéraux, phosphates et fluorophosphates d'aluminium, de calcium, de fer ou de manganèse. On le trouve également, mais de façon moins courante, composé avec les terres rares, l'uranium ou le plomb. On le rencontre aussi dans les eaux de drainage et les sols. Le phosphore constitue la majeure partie des os et intervient dans le métabolisme des êtres vivants.

Le phosphore présente plusieurs variétés allotropiques à l'état solide à savoir : le phosphore blanc, rouge et noir. Ce n'est qu'à partir de 1938 qu'on commença à le préparer industriellement. Le phosphore blanc dont la masse volumique est de 1830 kg/m^3 , est très toxique, s'enflamme spontanément dans l'air à partir de $34 \text{ }^\circ\text{C}$ et fond vers $44 \text{ }^\circ\text{C}$. Il peut être obtenu par différentes méthodes. Par exemple, le chauffage du tri-calcium de phosphate en présence de carbone et de silicate libère l'élément pur, P, sous forme de vapeur d'acide phosphorique qu'on peut collecter. Le phosphore noir existe sous deux formes : la variété cristalline de masse volumique élevée (2690 kg/m^3) et la variété amorphe intermédiaire (2250 kg/m^3). La transformation du phosphore blanc en phosphore noir est pratiquement instantanée à hautes températures et pressions. Le phosphore rouge s'obtient par chauffage du phosphore blanc à température modérée ($200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$). Non toxique, le phosphore est souvent utilisé comme amorce pour les allumettes. Du point de vue thermodynamique, le phosphore noir cristallin est la forme la plus stable.

Le phosphore joue un grand rôle dans plusieurs industries, telles que l'agriculture où il constitue un élément essentiel des fertilisants, la production des verres spéciaux (utilisés pour les lampes), la prévention contre la corrosion des tubes des chaudières et la production des aciers. Le phosphore est aussi un agent nettoyant et un adoucissant de l'eau.

2.1. Diagramme d'équilibre du système Fe-P

Le diagramme d'équilibre du système Fe-P est assez complexe (Fig. 1.9). Pour de très faibles pourcentages en phosphore, il est observé la présence des phases $\alpha\text{-Fe}$ et $\gamma\text{-Fe}$ de

structure cubique centrée et à faces centrées, respectivement. Au delà de 15 % mass. P, il existe plusieurs phases de structures cristallographiques différentes.

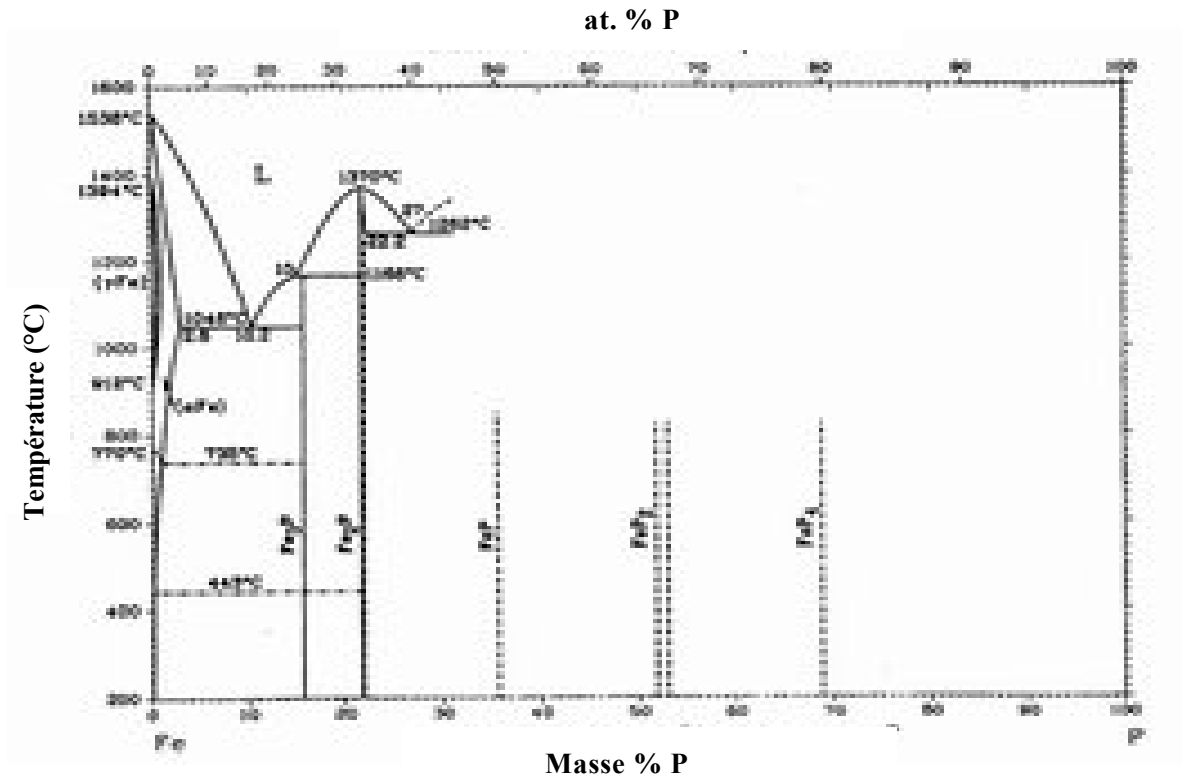


Figure 1.9 : Diagramme d'équilibre du système Fe-P (Hokamoto, 1992).

Il existe plusieurs types de phosphures dont les phosphures de fer (Fe-P), les phosphures d'indium (In-P), les phosphures de nickel (Ni-P) et les phosphures de cobalt (Co-P). Les structures cristallines des phosphures de Fe, de Co et de Ni sont représentées sur la figure 1.10.

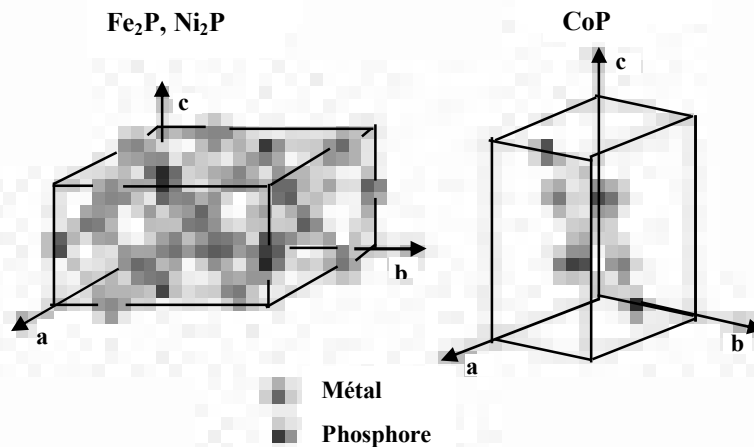


Figure 1.10 : Structures cristallines de Fe_2P , Ni_2P et CoP (Xianqin et al. 2002).

Les phosphures de fer (FeP , Fe_2P et Fe_3P) ont des propriétés magnétiques diverses et intéressantes qui leur confèrent la possibilité d'être utilisés dans diverses applications. En effet, il a été observé que la présence du phosphore en surface des alliages de fer augmente la

dureté et la résistance du revêtement à la friction (Nowacki 2002, Nowacki et al. 2004). Récemment des nano-tubes ont été réalisés à partir d'un mélange de Fe-Co-P (Xue et al. 2007(b)). Le phosphore, présent dans plusieurs alliages, joue le rôle de stabilisateur des alliages amorphes tels que les Fe-Ni-Si-P (Pradell et al. 1995), les Fe-Ni-P (Wang et al. 2004), les Fe-Co-P (Liu et al. 1998, Yuan et al. 2004) et les Fe-Mn-P (Liu et al. 1998). Un grand nombre de phosphures métalliques massifs restent très intéressants comme matériel phosphorescent, magnétique et électrique (Hu et al. 2006). Le Tableau 1.3 regroupe les différentes phases du système Fe-P.

Tableau 1.3 : Les différentes phases du système Fe-P (Hokamoto, 1992).

<i>Phase</i>	<i>Composition (% mass. P)</i>	<i>Symbole</i>	<i>Groupe d'espace</i>
γ -Fe	0 à 0.31	cF4	$Fm\bar{3}m$
α -Fe	0 à 2.8	cI	$Im\bar{3}m$
Fe_3P	16	tI32	$I\bar{4}$
Fe_2P	21.7 à 22.2	hP92	$P\bar{6}2m$
FeP	36	oP8	Pna21
FeP_2	52 à 53	oP6	Pnm
FeP_4	69	mP30	P21/c

3. TRAVAUX ANTERIEURS

Très peu de travaux ont été réalisés sur les alliages binaires de faible concentration en phosphore. Les études faites sur les alliages binaires, ternaires ou quaternaires contenant du phosphore et préparés par trempe rapide sur roue montrent la complexité de ces systèmes. Ceci reflète l'effet de la différence de structure cristalline des phosphures. La formation de l'alliage passe par celle des phosphures dont les propriétés magnétiques sont complexes et variées. On cite comme exemple, les alliages $Fe_{80-x}Co_xP_{17}B_6$ (Tkatch et al. 2004), $Fe_{77}Cr_4P_8C_{11}$ (Alleg, 1991), Fe_xP_{100-x} (Mc Cally et al. 1988 et 1990) et $Fe_{100-x}P_x$ (Fdez-Gubieda, 1999). La cristallisation de l'alliage amorphe $Fe_{77}Cr_4P_8C_{11}$ montre une croissance des particules de Fe_3P en seconde étape du processus de cristallisation (Alleg, 1991). Les alliages amorphes à base de FeCo cristallisent en une seule étape et donnent naissance à une solution solide de fer et une phase tétragonale type Fe_3P (Tkatch et al. 2004).

Les résultats obtenus par Garcia Arribas et al. sur les Fe-P montrent que l'alliage amorphe Fe-P garde une température de Curie et une aimantation invariables avec la variation

du pourcentage de phosphore (*Garcia Arribas et al. 2000*). Les alliages amorphes Fe-Cr-P, de différentes compositions, cristallisent dans le domaine de température 450-460 °C. Le produit obtenu est un mélange des deux phases Fe₃P et Cr₃P, et de la solution solide α -Fe(Cr) (*Ng et al. 1989*).

Si on considère la basse température de fusion du phosphore rouge (250 °C), sa très faible limite de solubilité dans le fer (< 0.026 at. % P) et ses propriétés thermodynamiques comme sa combustion par friction ou impact, le broyage mécanique haute énergie s'avère être une technique adéquate pour son étude. Des broyages ont été réalisés à partir d'un mélange de départ formé de : (i) de poudres élémentaires (*Ogasawara et al. 1991, Kim et al. 2005*), (ii) de lingots de Fe-P (*Yelsukov et al. 1999*) ou (iii) d'un mélange des deux (*Mihalca et al. 1999*).

Une structure amorphe est obtenue après 100 h de broyage des lingots de Fe₃P contenant 22 at.% P, dans un broyeur planétaire type P5. La préparation, par broyage, des phosphures de métaux de transitions types TM_xP_y, avec TM = Co, Mn, Fe, Ni, dans un Spex 8000, a révélé la formation de phases type TM₂P, après 4 h de broyage (*Kim et al. 2005*).

Le développement des alliages magnétiques doux de grande densité à base de Fe-P, tels que les alliages binaires Fe-P, ternaires Fe-P-Cr et quaternaires Fe-P-Cr-Si, par une technique de la métallurgie de forgeage à chaud des poudres, a été proposé récemment par *Jiten et al. (Jiten et al. 2008a)*. En effet, il a été observé que le phosphore favorise un durcissement de la ferrite plus que le silicium dans la solution solide de fer (*Jiten et al. 2008a*). L'ajout de P et de Si aux alliages à base de Fe-P augmente la résistivité du fer et favorise la réduction de la coercivité de manière significative (*Jiten et al. 2008b*). Des alliages Fe-P nanométriques amorphes ont été obtenus par réduction chimique de différents sels avec différents agents chimiques. Le recuit de ces alliages à des températures supérieures à 400 °C révèle la présence des particules de α -Fe, FeP et Fe₃P dont la taille est de l'ordre de 13,6 nm (*Baskaran et al. 2007*).

4. CONCLUSION

Le terme nanomatériaux recouvre une grande diversité de phénomènes et de matériaux. Il est impossible de citer tous les domaines concernés depuis les nanotubes de carbone jusqu'aux nanocomposites. L'engouement pour les nanomatériaux s'explique comme une conséquence de la miniaturisation continue des dispositifs de certaines industries. Le broyage mécanique haute énergie est l'une des techniques d'obtention de nanomatériaux dont le produit final dépend des paramètres de broyage.

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre seront exposées la préparation des poudres Fe-8P nanostructurées par broyage mécanique haute énergie et les techniques de caractérisation structurale, microstructurale, hyperfine, thermique et magnétique à savoir, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer, la calorimétrie différentielle programmée et la magnétométrie différentielle. Les programmes d'affinement des diffractogrammes de rayons X et des spectres Mössbauer seront également présentés.

1. ELABORATION DES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

Le mélange des poudres nanostructurées Fe-8P (% mass.) a été préparé dans un broyeur planétaire type Fritsch P7 à partir de poudres élémentaires de fer (taille de particules 45 μm ; pureté 99.998 %) et de phosphore rouge amorphe (pureté 99 %) sous atmosphère d'argon avec deux jarres et cinq billes en aciers au chrome de 12 mm de diamètre. Le rapport massique billes/poudres est de 35/6 et la vitesse de rotation des jarres est de l'ordre de 1250 trs/min. Pour éviter l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage a été interrompu pendant 30 min après chaque heure de broyage.

1.1. Principe du broyage mécanique

C'est une technique de la métallurgie des poudres qui permet l'obtention des alliages à l'état solide par désintégration des structures à gros grains sous l'effet de déformations plastiques sévères. Le broyage mécanique a prouvé sa convenance comme l'une des puissantes et simples techniques pour produire différents types d'alliages, tels que les amorphes (*Younes 2008, Souilah 2008, Bensebaa et al. 2005, Randrianantoandro et al. 2002*), les matériaux nanostructurés, les solutions solides (*Bentayeb et al. 2005, Moumeni et al. 2006, Sunöl et al. 2004, Tria 2002, Djebbari 2002, Sherif El-Eskandarany 2001, Jin et al. 2000 et Suryanarayana 2000*) et les intermétalliques (*Matsubara et al. 2000, Chicinas 2006, Popa et al. 2007 et 2008, Sparchez et al. 2007*). Le broyage consiste en des phénomènes répétés de soudage, de fracture et de ressoudage des particules de poudres par une succession de chocs bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre (Fig. 2.1).

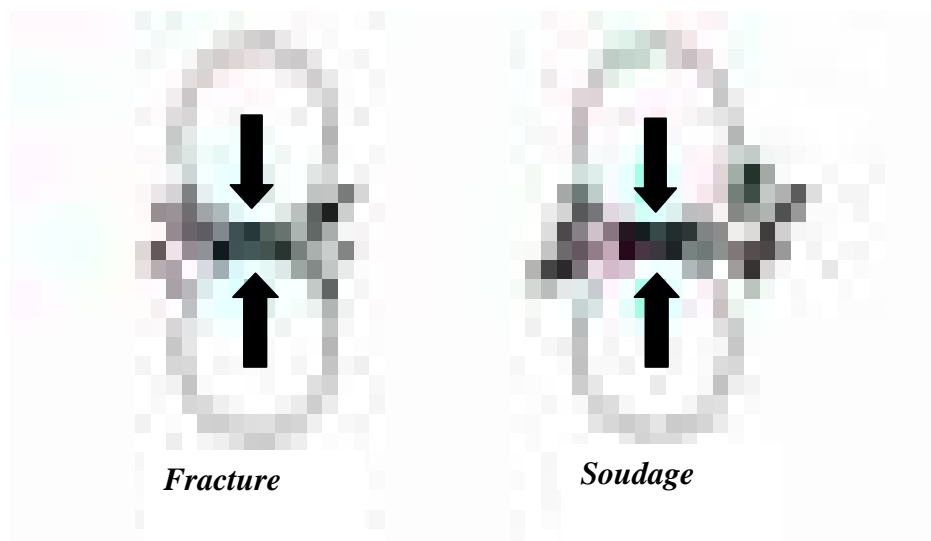


Figure 2.1. : Représentation schématique du broyage mécanique de poudres.

Le broyage des matériaux correspond à un mécanisme de déformation à grande vitesse (10^3 à 10^4 s⁻¹) qui, dans un premier temps, donne naissance à une structure lamellaire puis progressivement à une structure de grains nanométriques équiaxés. Ce processus se développe en trois temps (*Costa, 2001*) :

1- la taille des grains est micrométrique ; la déformation se développe de manière inhomogène avec des bandes de déformation présentant de très fortes densités de dislocations, séparées par des bandes peu affectées. Un palier est atteint lorsque la densité de dislocations dans ces bandes est suffisamment élevée. Des effets analogues peuvent être observés pour les matériaux soumis à des déformations cycliques à grande vitesse par la constitution de bandes de glissement persistantes ;

2- les dislocations se réorganisent en parois séparant des sous-grains faiblement désorientés. Cette sous-structure est déjà à l'échelle nanométrique ;

3- la taille de la structure est suffisamment faible pour que les glissements aux joints deviennent dominants. Les rotations des grains qui se produisent conduisent à une orientation aléatoire des cristallites. En outre, dans les joints qui présentent un volume libre et une énergie superficielle spécifique importants apparaissent des vides de dimensions nanométriques, amorçant des ruptures suivies de soudures sur les surfaces libérées.

Le broyage mécanique haute énergie permet :

- d'allier des métaux en-dessous de leur limite de solubilité mutuelle sans avoir à les fondre, telles que la dispersion micrométrique d'oxydes et l'addition de certains éléments d'alliage dans la matrice de nickel (*Benjamin, 1976 et 1989*) ;

- de former des alliages à partir d'éléments qui, dans les conditions d'équilibre, sont non-miscibles ou peu miscibles, c'est le cas des alliages Fe-Cu (*Orecchini et al. 2006, Oprea et al. 2007*) ;

- d'atteindre des structures hors équilibre stabilisées par le terme d'énergie de surface dans le cas de grains nanométriques comme les oxydes de terres rares TiO₂ (*Woo et al. 2007*) ;

- d'atteindre des structures conformes à l'équilibre thermodynamique.

1.2. Paramètres de broyage

Plusieurs paramètres tels que le type de broyeur, la nature des poudres initiales, la vitesse de rotation des jarres, l'atmosphère, la température etc., agissent sur la nature et la cinétique de formation du produit final obtenu par broyage mécanique. Les broyeurs diffèrent par leur capacité, leur mode opératoire et leur puissance.

L'intensité du broyage ou la vitesse de rotation des jarres influe sur le mécanisme et la cinétique de formation du produit final. En effet, lors d'un broyage intensif (très grande vitesse de rotation des jarres), les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre en plus d'une augmentation de la température à l'intérieur de la jarre (*Suryanarayana, 2001 et 2004*). Le broyage du mélange Fe-31Cr-12Co avec différentes vitesses de broyage a donné, pour $\omega = 500$ trs/min, une solution solide Fe(Cr, Co) désordonnée à une seule phase de structure cubique centrée, et à trois phases de structures cubique centrée, cubique à faces centrées et cubique simple pour $\omega = 700$ et 1000 trs/min (*Bentayeb et al. 2005*).

Le mécanisme de formation des alliages est fortement lié à la nature des poudres de départ, c'est-à-dire mélanges ductile-ductile, fragile-fragile ou ductile-fragile. Dans le premier cas, les poudres sont aplaties par un processus de micro-forgeage, puis soudées entre elles formant un composite de structure lamellaire qui va être fracturé par prolongation du broyage. Pour le broyage de poudres ductile-fragile, les particules fragiles se fragmentent et diffusent dans la matrice ductile aplatie par déformation. Les poudres fragile-fragile peuvent, normalement, être alliées par broyage mécanique mais sous l'effet de la température. Ainsi, il est possible de faire une activation thermique (*Gaffet et al. 2004*) accompagnée d'une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation) (*Suryanarayana, 2001 et 2004*). Lorsqu'un constituant devient ductile, le processus a lieu comme pour les systèmes fragile – ductile.

Avec l'augmentation du rapport masse billes/masse poudres, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final (*Suryanarayana, 2001 et 2004, Bensebaa et al. 2005(a) et 2005(b)*) car le nombre de collision augmente et, par conséquent, l'énergie transférée aux poudres broyées augmente aussi (*Suryanarayana, 2001*). Par exemple, le mélange de poudre Ti-33 at.% Al s'est amorphisé, par broyage mécanique, dans un Spex 8000 après 7 et 2 h avec des rapports de 10/1 et 50/1, respectivement (*Suryanarayana, 1992*).

La température de broyage agit sur la composition du produit final (*Suryanarayana, 2001*). Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites, réduit les contraintes (*Hong et al. 1994, Suryanarayana, 2004*) et entraîne une diminution de la solubilité tel est le cas des alliages Cu-Ag (*Qin et al. et Klassen et al. 1997*) et Zr-Al (*Fu et al. 1993*). Le phénomène de démixtion de la solution solide observé, après 36 h de broyage, du mélange Fe₈₀Cr₂₀ a été attribué à l'augmentation de la température locale à l'intérieure des jarres (*Tria, 2002*).

L'une des limitations du broyage mécanique réside dans les risques de contamination associés à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière qui peuvent être arrachées aux outils de broyage (billes et jarres) au cours des chocs. La pollution par les outils de broyage peut être réduite en utilisant des jarres et des billes de nature comparable à celles des mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants, sous atmosphère non réactive (argon, Ar, helium, He) pour éviter la contamination ; ou sous air, azote ou hydrogène pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures, respectivement (*Suryanarayana, 2001 et 2004, Gaffet et al. 2004*).

2. CARACTERISATION DES POUDRES BROYÉES

2.1. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'examiner la morphologie des particules de poudres en bombardant l'échantillon avec un faisceau d'électrons très fin. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. L'étude morphologique des poudres broyées a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage type DSM 960A Zeïss. Ce microscope à un grossissement qui varie de 4× à 300.000× et une résolution de 25 à 4 nm.

2.2. La diffraction des rayons X

Les changements structuraux et microstructuraux des mélanges de poudres broyées peuvent être suivis par la diffraction des rayons X. Ces changements peuvent être divisés en trois stades : (i) affinement de la taille des grains ; (ii) formation de solutions solides par diffusion ; ou (iii) formation de nouvelles phases. Au premier stade, les particules de poudres sont collées sans diffuser. Ce stade est caractérisé par l'élargissement des pics de diffraction. La formation de solutions solides de substitution ou d'insertion, par diffusion des éléments,

peut être détectée par le décalage des pics de Bragg de la matrice hôte. Les nouvelles phases se manifestent, sur les diffractogrammes de rayons X, par l'apparition de nouveaux pics de diffraction (Liu et al. 1998, Souilah 2008, Younes 2008).

Les diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D501 dans la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) avec un pas de 0.02° en utilisant le rayonnement Cu-K α de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 0.154056$ nm.

2.2.1 Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X

L'affinement des spectres de diffraction des rayons X a été fait à l'aide du programme MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) (Lutterotti, 2000) basé sur la méthode Rietveld (Rietveld, 1969). Cette dernière constitue une procédure efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristallisée de l'échantillon ou des phases présentes est connue au moins approximativement. L'affinement Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales et les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon. Plus précisément, le programme d'affinement minimise, par un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés, la fonction suivante appelée résidu :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.1)$$

où w_i désigne le poids associé à l'intensité y_i mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme donné par :

$$w_i = 1/y_i \quad (2.2)$$

L'intensité calculée au point i , y_{ci} , est la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point.

La validation de la qualité de l'affinement du profil peut se faire par le suivi des facteurs de reliabilité à savoir, les facteurs de profil, R_p , de profil pondéré, R_{wp} et attendu, R_{exp} , qui permettent de voir l'accord entre les spectres expérimentaux et calculés (Hill et Fisher, 1990). Les quantités les plus utilisés sont les facteurs de profil R_p et de profil pondéré R_{wp} , définis par les expressions :

$$R_p = \sum_i |y_i - y_{ci}| / \sum_i y_i \quad \text{et} \quad R_{wp}^2 = \sum_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum_i w_i y_i^2 \quad (2.3)$$

La qualité de l'affinement Rietveld des diffractogrammes X peut être vérifiée aussi par le "goodness of fit", χ , donné par la relation :

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp} \quad (2.4)$$

avec

$$R_{exp} = \left(N - P / \sum_i w_i y_i^2 \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

où N et P sont, respectivement, les nombres de points mesurés et de paramètres affinés.

Le tracé $(y_i - y_{ci})$ en fonction de 2θ qui représente la différence entre le spectre expérimental, y_i , et calculé, y_{ci} , est l'un des moyens les plus efficace pour détecter les erreurs systématiques de l'affinement.

Le choix des paramètres structuraux et microstructuraux (paramètres de mailles a , b et c , taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$) est lié à leurs effets sur le profil des pics de diffraction. En effet, l'élargissement total du pic de Bragg, β , est inversement proportionnel à la taille des cristallites donnée par la formule de Scherrer :

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{L \cos\theta} \quad (2.6)$$

où L représente la taille apparente des domaines de diffraction. En volume, cette taille est une dimension moyenne ($L = \langle L \rangle_v$) mesurée dans la direction du vecteur de diffusion ; λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et θ est la position angulaire du pic de Bragg considéré.

Dans un matériau, les déformations peuvent produire des effets sur les diagrammes de diffraction. Les microcontraintes ont plusieurs origines dont la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement, etc.), la dilatation ou la contraction thermique et les fluctuations locales de composition. L'effet des microcontraintes se traduit par une distribution des distances inter-réticulaires autour de la valeur normale d_0 sans la présence des contraintes. Cette distribution entraîne un élargissement du profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine donné par l'expression :

$$\beta_f = 4\sigma \tan\theta \quad (2.7)$$

où $\sigma = \frac{\Delta d}{d}$ est un paramètre de déformation qui tient compte de la variation de la distance inter-réticulaire, d , pour quantifier la distorsion du réseau cristallin. La valeur de σ dépend du

modèle choisi pour décrire le champ de microcontraintes. Dans l'hypothèse où le modèle de distribution de déformation considéré est une gaussienne définie par une déformation moyenne $\sigma_{rms} = \langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (*rms* : *root mean square*), l'élargissement β_f est donné par la relation :

$$\beta_f = 2(\pi)^{1/2} \langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \tan\theta \quad (2.8)$$

Les effets de la taille et des microdéformations provoquent, généralement, un élargissement symétrique du profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine. L'asymétrie observée dans le profil de diffraction est habituellement due à des effets instrumentaux ou à des gradients importants de composition ou de contrainte. Pour cette raison, il est nécessaire de corriger l'erreur due à l'instrument par l'utilisation d'un étalon exempt de défauts comme le silicium.

2.3. La spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique non destructive qui permet d'étudier l'environnement local de l'élément sélectionné. Elle est fondée sur le phénomène de résonance 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. Lors de la désexcitation d'un noyau émetteur qui passe d'un état excité, E_e , à l'état fondamental, E_f , il y a émission d'un photon γ d'énergie $E_0 = E_e - E_f$ (Fig. 2.2). Le phénomène de résonance nucléaire γ se produit lorsque l'énergie E_0 du photon émis est intégralement absorbée par un noyau absorbeur de nature identique, qui passe alors dans un état excité (*Janot, 1976*).

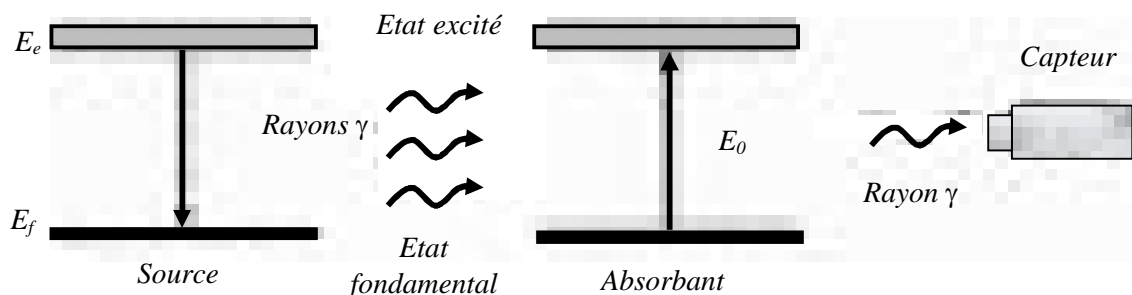


Figure 2.2 : Représentation schématique du processus de résonance gamma nucléaire.

Comme il s'agit d'une spectroscopie de résonance, l'échantillon (absorbant) est l'équivalent d'un diapason de fréquence propre ν_0 que l'on cherche à exciter avec une source sonore de fréquence ν variable. Le diapason ne vibre pratiquement que pour $\nu = \nu_0$. Le

spectre Mössbauer se présente sous la forme de pics d'absorption centrés sur certaines énergies propres E_0 , et ayant le profil lorentzien des résonances :

$$I(E_0) = \frac{I_0}{(E - E_0) + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (2.9)$$

La largeur, Γ , du pic à mi-hauteur est reliée à la durée de vie τ_N de l'état excité, intervenant dans la transition nucléaire, par la relation d'incertitude $\Gamma \cdot \tau \geq \hbar$. Pour des atomes libres, l'émission et l'absorption de photons s'accompagnent d'un effet de recul, c'est-à-dire l'énergie d'un photon émis n'est pas l'énergie de la transition E_0 mais $(E_0 - E_R) \pm \hbar \Gamma/2$ où E_R est l'énergie de recul. Comme l'énergie de recul est beaucoup plus élevée que la largeur naturelle Γ , le phénomène d'absorption résonnante ne peut être observé. Un recouvrement des raies d'émission et d'absorption peut être obtenu par agitation thermique mais sa faible étendue rend difficile l'observation de la résonance nucléaire (Fig. 2.3).

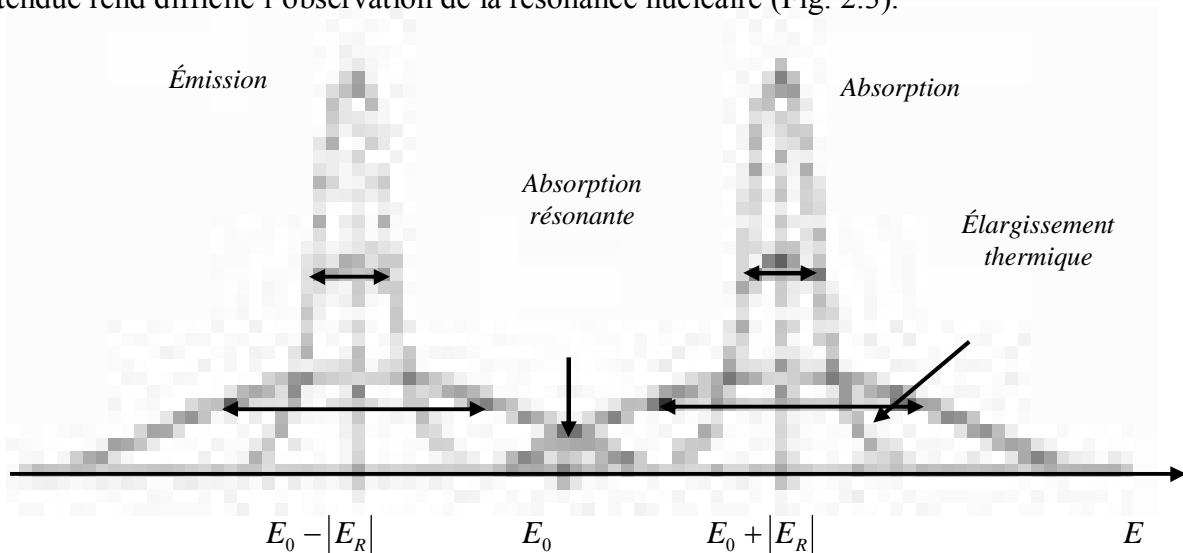


Figure 2.3 : Position en énergie des raies d'émission et d'absorption de photons correspondants à des atomes libres (Janot, 1976).

Dans un matériau solide, le phénomène de résonance est possible. En fait, il a été montré qu'une fraction f des noyaux pouvait émettre ou absorber des photons γ sans effet de recul. Cette fraction f , appelée facteur Lamb-Mössbauer, s'écrit :

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (2.10)$$

où k désigne le module du vecteur d'onde du rayonnement γ et $\langle x^2 \rangle$ la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau par rapport à sa position d'équilibre. Pour cette fraction f de noyaux, l'émission ou l'absorption de photons γ se fait sans modification des états

vibratoires du réseau. Ainsi, le cristal recule en bloc en absorbant toute l'énergie de recul associée à l'émission ou à l'absorption du photon γ .

2.3.1. Interactions hyperfines

Dans le cas d'un noyau isolé du ^{57}Fe , les transitions ont lieu entre l'état fondamental, E_f , de spin $I = 1/2$ et l'état excité, E_e , non perturbé de spin $I = 3/2$. Cependant, dans les corps solides il existe des champs électriques et magnétiques, créés par l'environnement électronique, qui perturbent les niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations sont appelées interactions hyperfines. Il existe trois types d'interactions hyperfines : l'interaction monopolaire électrique, l'interaction quadrupolaire électrique et l'interaction magnétique Zeeman.

2.3.1.1. L'interaction monopolaire électrique

C'est une interaction de nature électrique entre les charges nucléaires et les charges électroniques ou ioniques dans lesquelles se trouvent les noyaux. Ces interactions déplacent les états nucléaires d'où une variation de l'énergie de transition. Si les environnements électroniques des noyaux émetteur et absorbant sont différents, la raie d'absorption est décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité, DI , appelée déplacement isomérique (Fig. 2.4). Sensible à l'environnement électronique du noyau, le déplacement isomérique fournit une information quantitative sur la nature des liaisons où est engagé le fer et sur son état électronique.

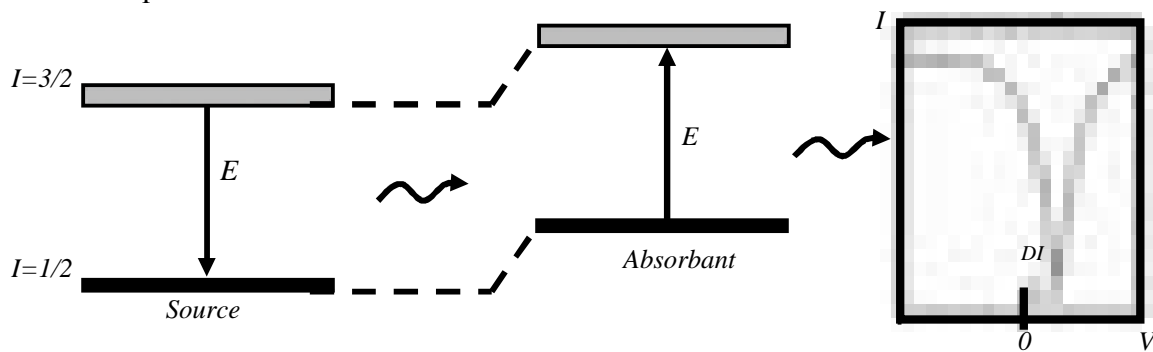


Figure 2.4: Effet Mössbauer avec déplacement isomérique entre la source et l'absorbant.

2.3.1.2. L'interaction quadrupolaire électrique

C'est l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau dans l'état considéré et le gradient de champ électrique dû aux charges extérieures au noyau. Dans le cas du ^{57}Fe , le niveau fondamental ($I = 1/2$) reste dégénéré alors que la dégénérescence du niveau excité ($I =$

$3/2$) est partiellement levée donnant deux niveaux séparés $m = \pm 1/2$ et $m = \pm 3/2$. On observe alors deux transitions séparées par un écart énergétique appelé séparation quadrupolaire ($SQ = 2\varepsilon$) qui se mesure par l'écart entre les deux raies (Fig. 2.5) et permet d'accéder à des informations relatives à la symétrie locale du site dans lequel se trouve le noyau.

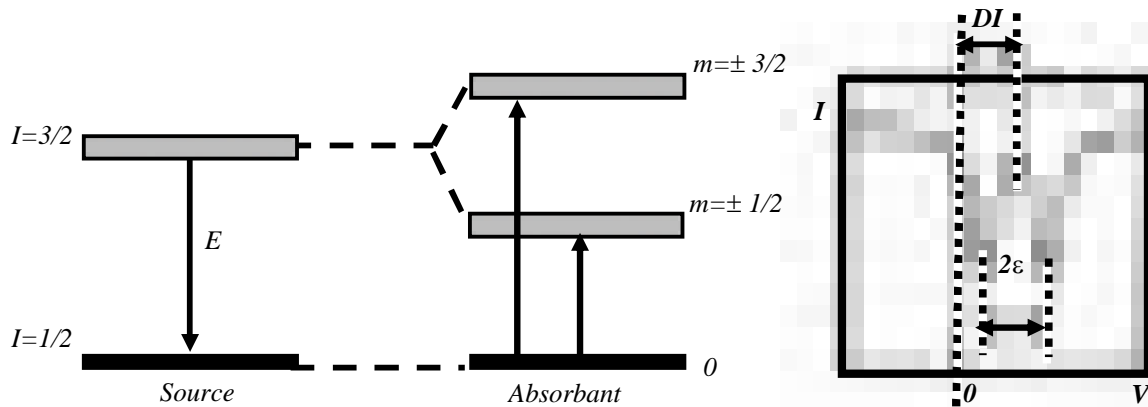


Figure 2.5: Effet Mössbauer avec dédoublement quadrupolaire du spectre.

2.3.1.3. L'interaction magnétique Zeeman

Un noyau possède un moment dipolaire magnétique μ_N qui peut interagir avec l'induction magnétique B créée au noyau par la distribution des charges électroniques qui l'entourent. Cette interaction appelée interaction magnétique Zeeman nucléaire lève complètement la dégénérescence de chaque état de spin $I = 1/2$ et $3/2$ dans le cas du ^{57}Fe qui se scinde en $(2I+1)$ niveaux équidistants. D'après les règles de sélection ($\Delta I = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, 0$), six transitions sont permises et le spectre Mössbauer correspondant est un sextuplet (Fig. 2.6). L'écart ΔE_M entre les raies extrêmes est proportionnel à l'induction magnétique, appelée champ hyperfin, noté B_{hf} . Ce paramètre donne des informations sur l'ordre et les structures magnétiques.

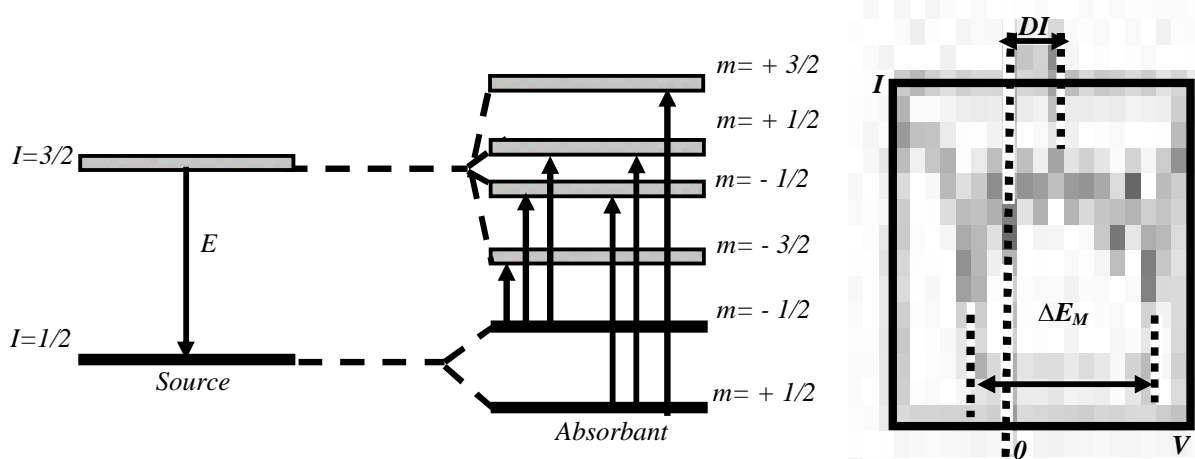


Figure 2.6: Effet Mössbauer avec présence d'un champ magnétique interne.

2.3.2. Enregistrement des spectres

Le dispositif expérimental comprend : la source, l'échantillon et un détecteur qui permet le comptage des photons (Fig. 2.7). La source utilisée est composée du parent radioactif ^{57}Co dispersé dans une matrice de rhodium. 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. Pour obtenir le spectre Mössbauer, un balayage en énergie du rayonnement incident est réalisé par effet Doppler, afin de détecter les différentes transitions de l'absorbant, en déplaçant la source par rapport à l'échantillon avec une vitesse variable.

L'intensité du comptage en fonction de la vitesse est obtenue sous la forme d'un tracé $I_{\text{exp}}(v)$. Le déplacement isomérique, la séparation quadrupolaire et la largeur de raie sont, ainsi, exprimés en mm/s (vitesse de déplacement relatif source-échantillon). Les spectres se présentent comme une superposition de pics sur un fond continu dont les caractéristiques peuvent constituer une "fiche d'identité" du matériau étudié. Les positions des pics sont données par rapport à une origine arbitraire (ou référence) qui n'est autre que le centre du spectre Mössbauer correspondant au fer métallique (Janot, 1976).

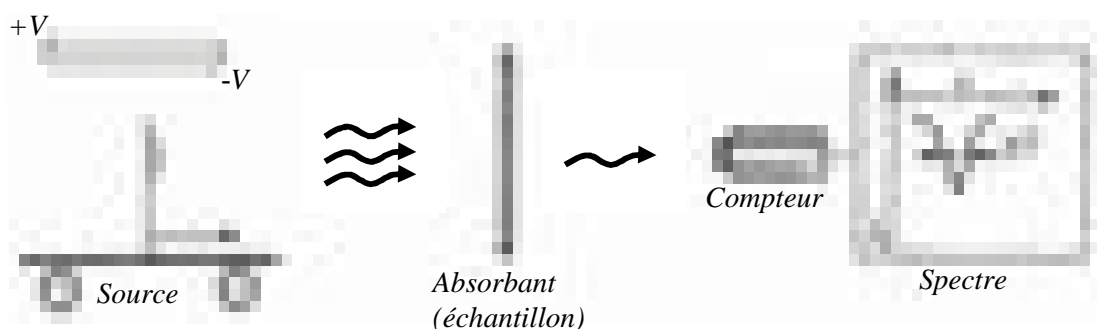


Figure 2.7 : Schématisation du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en transmission.

2.3.3. Ajustement des spectres

L'ajustement du spectre expérimental est effectué à l'aide du programme Mosfit (Varret *et al.*). Ce dernier permet d'ajuster les paramètres hyperfins (champ hyperfin, déplacement isomérique, séparation quadrupolaire, largeur de raie, intensité des raies, etc.) de chacune des contributions au spectre global par minimisation de la différence entre les spectres théoriques et expérimentaux, par la méthode des moindres carrés. Le modèle d'ajustement par composantes indépendantes a été utilisé au cours de cette étude. Pour chaque contribution l'ensemble des paramètres expérimentaux à savoir, le champ hyperfin, B_{hf} , le

déplacement isomérique, DI, la séparation quadrupolaire, SQ ou le déplacement quadrupolaire, 2ε , la largeur de raie, Γ , l'intensité des raies et les proportions relatives ont été libérés.

2.4. La calorimétrie différentielle programmée

L'analyse calorimétrique différentielle connue par l'abréviation anglaise DSC (differential scanning calorimetry) permet de suivre la variation des propriétés thermiques des poudres broyées en fonction de la température ou du temps. La température de l'échantillon mesurée est comparée à celle d'une référence qui ne manifeste pas de transformations dans l'intervalle de température choisi. La différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence donne des informations sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur. L'analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g), la température de Curie (T_c), la température de fusion (T_f) et les enthalpies des différentes réactions comme la mise en ordre, les changements de phases et la cristallisation. Les mesures DSC ont été faites dans un appareil type Mettler Toledo DSC822, dans le domaine de température 20-700 °C sous atmosphère d'argon avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

2.5. Les mesures magnétiques

La mesure de la susceptibilité magnétique est largement répandue pour l'identification des différentes phases magnétiques. De telles phases sont caractérisées par l'évidence des transitions aux températures bien définies comme par exemple, les températures critiques (températures de Curie) ou températures de gel (cas des matériaux amorphes). On peut étudier à l'aide de cette technique différents types de transitions de phase selon une variété de mécanismes telle que la transition ordre-ordre.

L'échantillon est attaché sur l'extrémité d'une tige rigide et soumis à un champ magnétique non homogène, H , perpendiculaire au gradient de champ à l'axe de la tige (Fig. 2.8). À la différence de la balance classique de Faraday, l'échantillon est soumis à une force horizontale F qui tend à le pousser loin de sa position d'équilibre. La force de compensation, F_c , qui ramène de nouveau l'échantillon à sa position initiale, est obtenue à l'aide d'un dispositif de servocommande. Le signal mesuré est lié linéairement au courant produit dans ce dispositif.

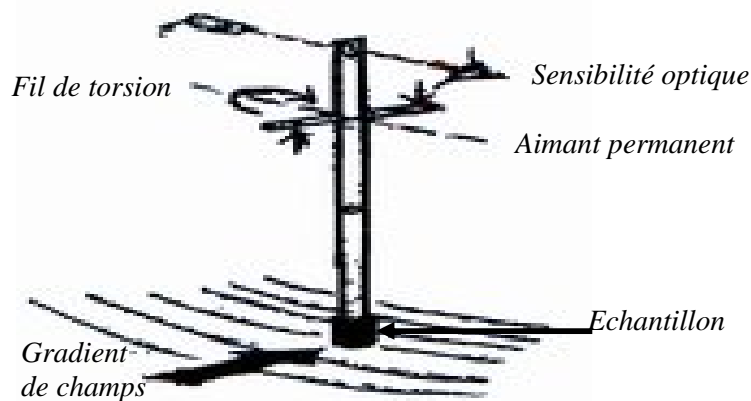


Figure 2.8 : Schéma du principe de mesure de la susceptibilité magnétique.

L'aimantation et la susceptibilité sont déduites de la relation :

$$F = d/dx (MH) = M/H (H dH/dx) \quad (2.11)$$

où le produit du gradient du champ par le champ ($H \cdot dH/dx$) est constant et est égal à plus de 1 %. La position plane de l'échantillon est rigoureusement contrôlée par micro-ordinateur. En outre, le gaussmètre intégré surveille continuellement le champ magnétique appliqué. L'exactitude du champ efficace à la position d'échantillon est de 0,1 %. Ceci permet d'effectuer des mesures magnétiques sur des matériaux ferromagnétiques ou supraconducteurs.

Les mesures de susceptibilité ont été faites sur un magnétomètre différentiel à balayage (differential scanning magnetometer) sous un champ de 1000 Oe, en utilisant 4 à 8 mg de poudre, dans le domaine de température (350 - 900) °C avec une vitesse de montée de l'ordre de 2 à 3 min/mesure. Le magnétocompteur DSM8 dit aussi susceptomètre est un système entièrement commandé par ordinateur conçu pour mesurer la susceptibilité dans une gamme de température et de champ appliqué. Sa conception, basée sur le principe stationnaire de pendule, offre des avantages comme la facilité du montage de l'échantillon, la sensibilité extrêmement élevée pour des mesures de susceptibilité ou d'aimantation. Il garanti une couverture typique d'applications sur des substances magnétiques faibles, ferromagnétiques ou supraconductrices avec seulement quelques milligramme de l'échantillon.

Etude structurale et microstructurale

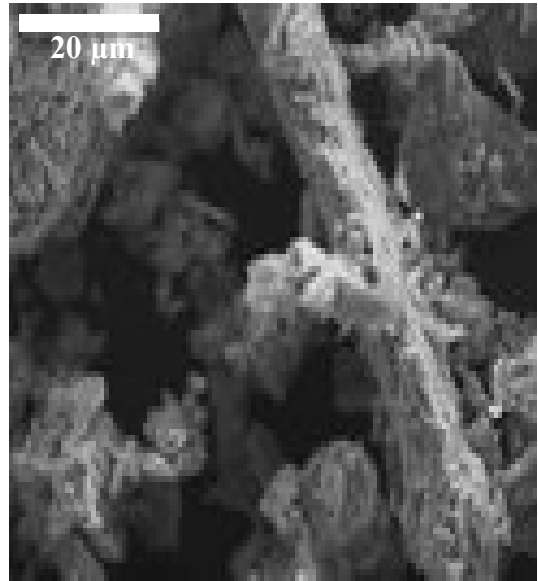
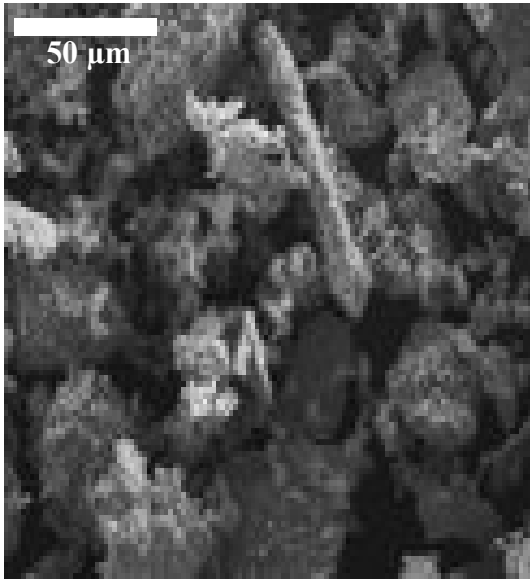
Ce chapitre est consacré à l'étude morphologique, structurale et microstructurale du mélange de poudres nanostructurées Fe-8P par microscopie électronique à balayage et par diffraction de rayons X en utilisant le programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld.

1. Étude morphologique

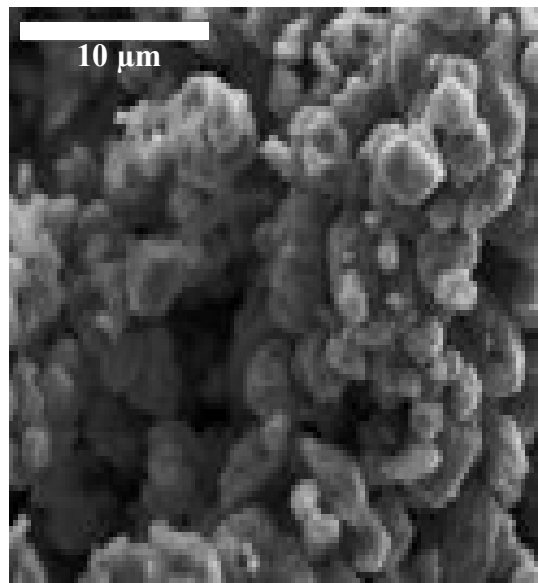
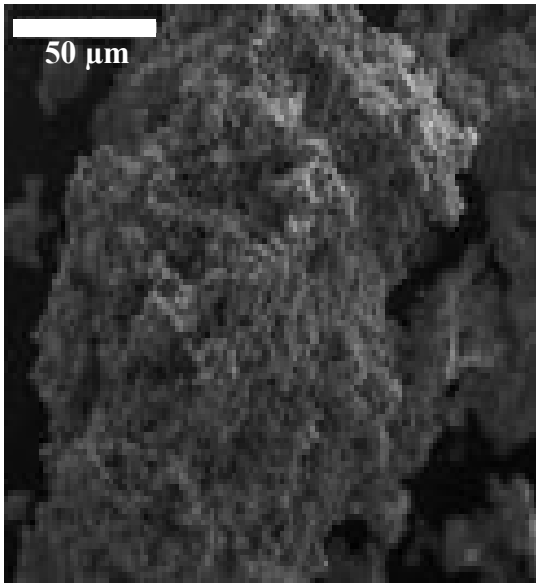
L'évolution progressive de la morphologie des particules de poudres broyées a été suivie par microscopie électronique à balayage comme le montrent les micrographies de la figure 3.1. Durant le broyage mécanique, les particules de poudres sont sujettes à des phénomènes répétés de fracture, soudage à froid et ressoudage. Lors d'une collision bille-poudre-bille ou bille-poudre-paroi de la jarre, les particules ductiles peuvent être déformées plastiquement par les forces compressives d'où leur aplatissement par microforgeage après 3 h de broyage. De plus, comme les particules sont tendres à ce stade elles tendent à s'agglomérer et former de grosses particules par soudage à froid. De ce fait, un large domaine de taille et de forme se développe.

Les particules ductiles résistent aux forces de compression et d'attrition plus que les particules fragiles qui servent de liens entre les nouvelles surfaces créées par laminage des poudres ductiles. Ainsi, après 9 h de broyage, on constate la formation de grosses particules dont quelques unes ont à peu près 3 fois la taille des particules initiales. Avec les déformations plastiques continues, les particules de poudres atteignent un certain niveau de durcissement. La distribution de la taille des particules peut être liée à la compétition entre les phénomènes répétés de fracture et de soudage. La fracture se fait par mécanisme de fatigue et/ou par fragmentation des flocons fragiles. La réduction de la taille des fragments générés continue même en l'absence d'importantes forces d'agglomération. De ce fait, la tendance à la fracture prédomine le soudage à froid après 12 h de broyage.

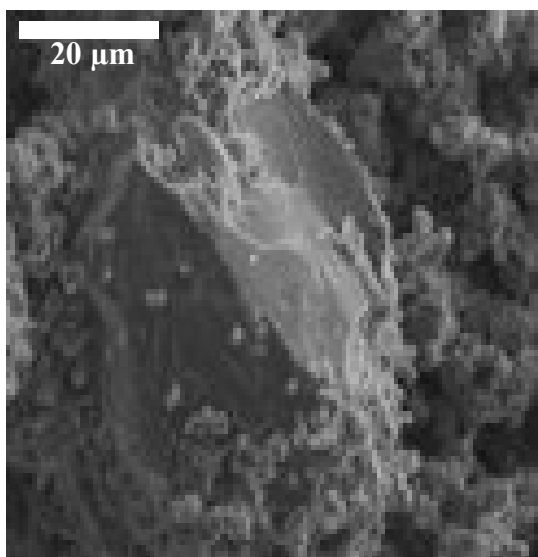
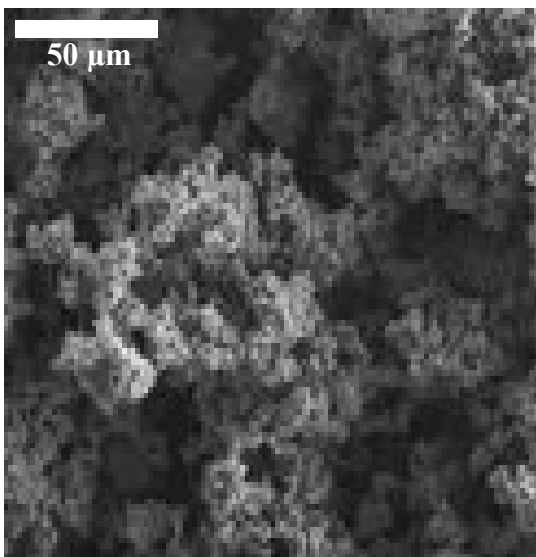
Après 15 et 18 h de broyage, un état d'équilibre stationnaire est achevé lorsque la balance entre la vitesse de soudage, qui tend à augmenter la taille moyenne des particules, et la vitesse de fracture, qui tend à diminuer la taille moyenne des particules, est atteinte. À ce stade, chaque particule contient les éléments de départ et atteint une dureté stationnaire due à l'accumulation de l'énergie des contraintes. Ainsi, après 21 h de broyage, la distribution de la taille des particules est étroite. En effet, les particules qui sont plus grosses que la moyenne sont réduites en taille avec la même vitesse de croissance des plus petits fragments à travers l'agglomération des petites particules. Le cisaillement continu à travers les interfaces des grains entraîne leur entremêlement et augmente le nombre d'interfaces et par conséquent, augmente la solubilité. Les plus petites particules peuvent résister à la déformation et tendent à se souder entre elles ou sur les plus grosses particules, ce qui conduit à une homogénéisation de la taille des particules.



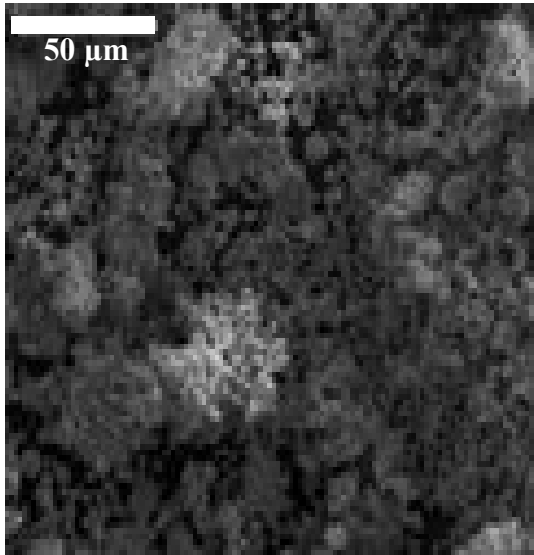
3 h



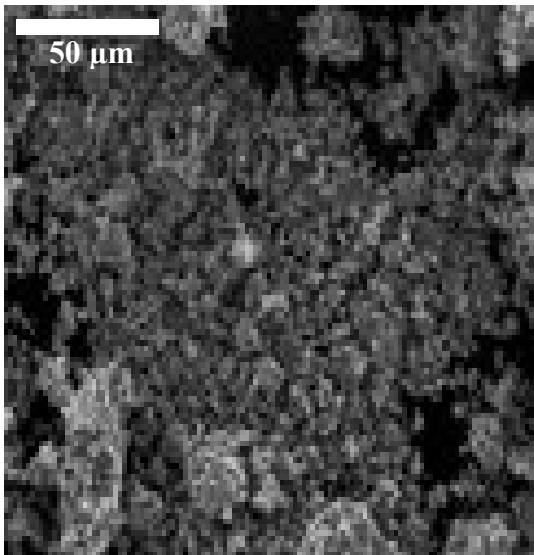
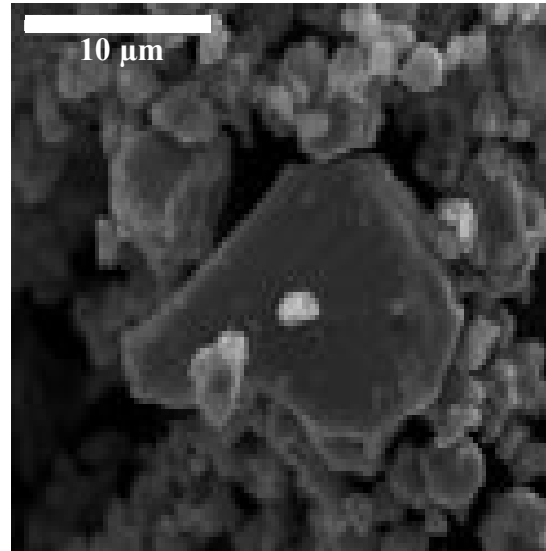
9 h



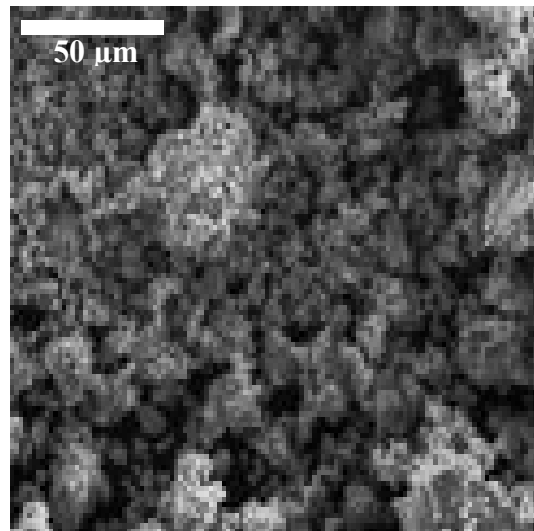
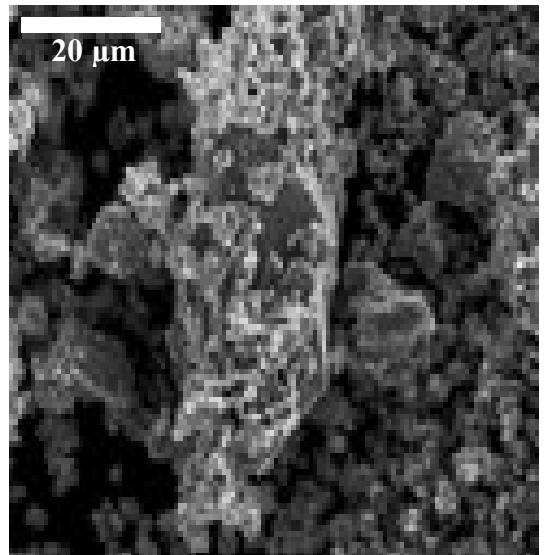
12 h



15 h



18 h



21 h

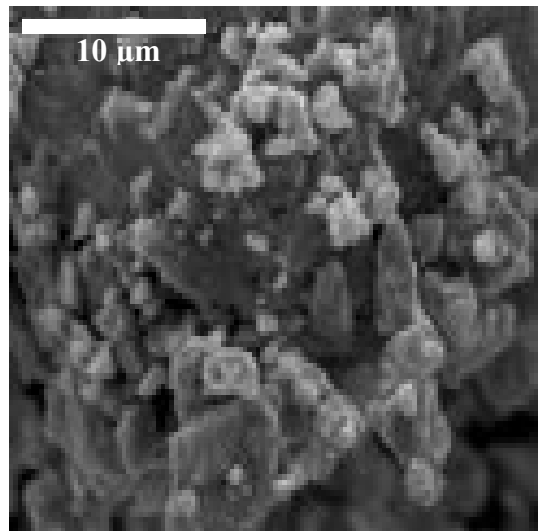


Figure 3.1: Morphologies des particules de poudres broyées pendant différents temps.

2. Analyse par diffractions des rayons X

La progression du mélangeage des poudres élémentaires (Fe et P) durant le processus de broyage est suivie par la diffraction des rayons X (Fig. 3.2). La diminution de l'intensité des pics de diffraction et leur élargissement sont dus à la réduction de la taille des grains et l'augmentation du taux de microdéformation.

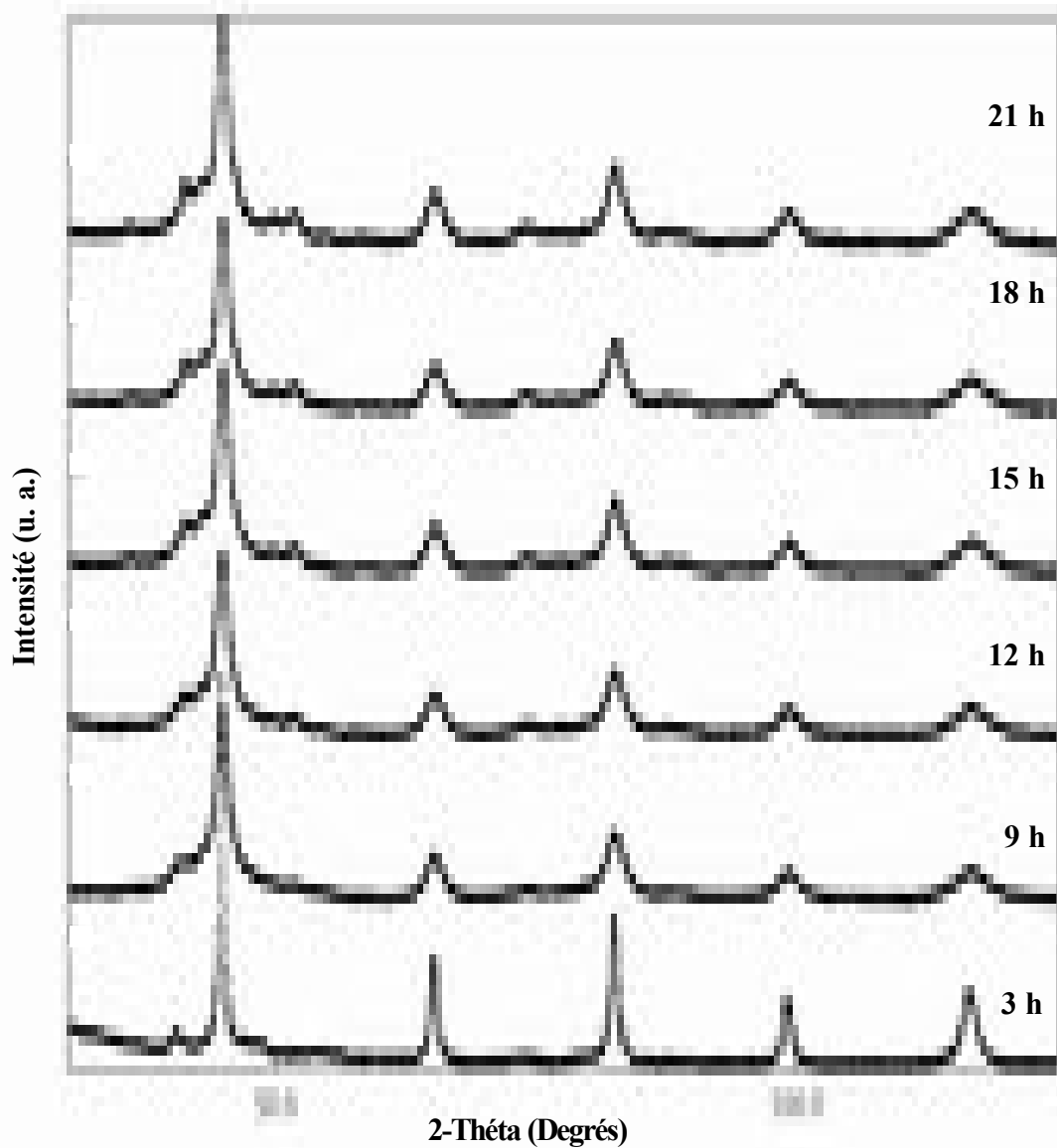


Figure 3.2: *Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange Fe-8P en fonction du temps de broyage.*

Le diffractogramme de rayons X du mélange de poudre broyé pendant 3 h (Fig. 3.3) révèle la présence de nouveaux pics de diffraction relatifs à la formation des phosphures Fe_2P et Fe_xP avec $1 < x < 2$. Le meilleur ajustement est obtenu avec quatre phases : deux de structure cubique centrée notées $\alpha\text{-Fe1}$ et $\alpha\text{-Fe2}$ afin de les différencier et deux de structure

hexagonale. Les phases α -Fe1 et α -Fe2 possèdent le même paramètre cristallin ($a = 0.2870$ nm), différentes tailles des grains, $\langle L \rangle$, et différents taux de microdéformation, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$.

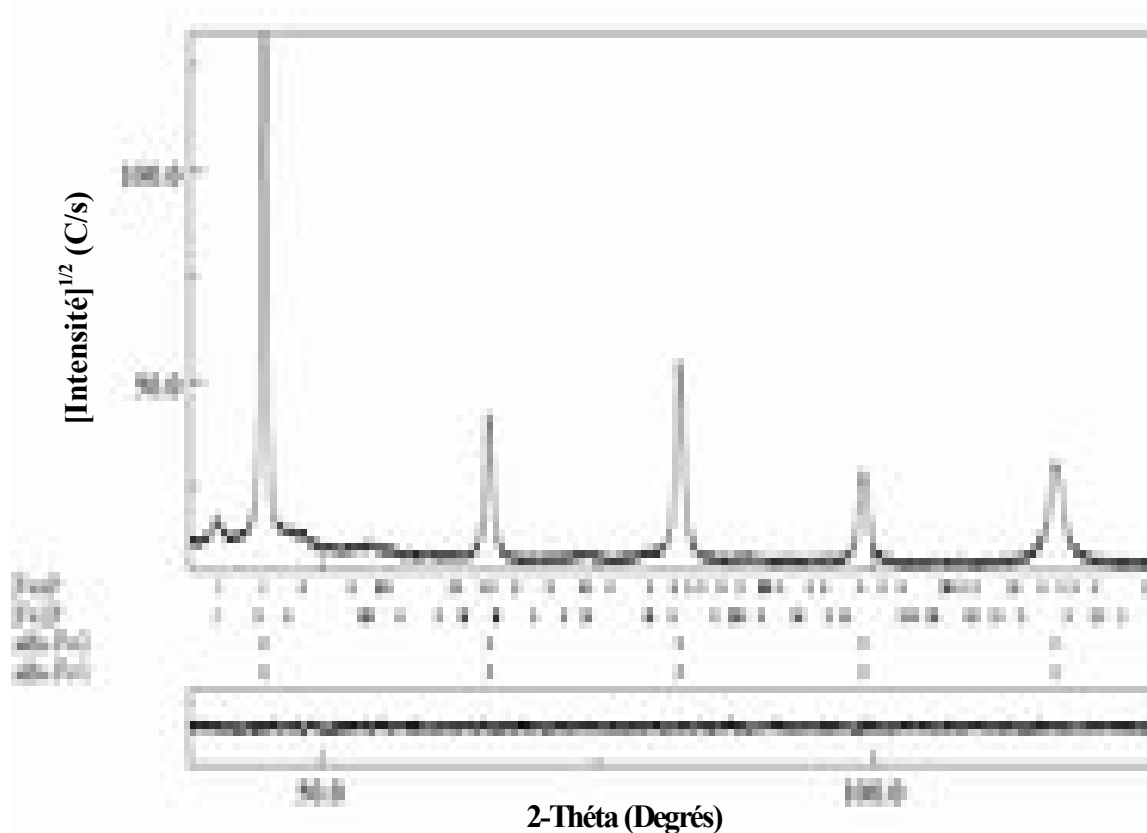


Figure 3.3 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 3 h.

Sachant que la limite de solubilité du phosphore dans le fer est extrêmement faible (< 0.026 at.% P) à température ambiante (*Okamoto, 1992*), la formation de plusieurs phases peut être due au surplus du phosphore. En effet, dans la plupart des alliages, la sursaturation en élément d'alliage donne naissance à des composés chimiques définis. Par exemple, dans le système Cu-Al, le surplus de Cu conduit à la formation du composé intermétallique CuAl_2 . Aussi, lorsque l'alliage contient plus d'élément d'alliage que le métal hôte peut dissoudre, il se fractionne en deux phases séparées par des joints d'interfaces ayant des propriétés spécifiques par rapport à celles des deux phases. Ces dernières ont la même structure cristalline mais des compositions chimiques différentes. Ainsi, l'existence des deux structures cubiques centrées, α -Fe1 et α -Fe2, peut être attribuée à l'inhomogénéité de composition de la solution solide α -Fe(P). Bien que le changement de composition chimique soit brusque, il n'y a aucun changement structural et l'énergie du joint cohérent (interphases) est faible (*Ashby et al. 1998*).

D'après *Hutchison et al.*, les atomes de phosphore préfèrent les positions de surface pour minimiser l'énergie libre du système quand ils sont distribués dans la matrice de Fe (*Hutchison et al. 1963*). Ils peuvent aussi ségréger dans les joints de grains (*Falkner et al. 1998*). Il a été constaté expérimentalement que l'atome de phosphore préfère les sites substitutionnels dans le fer de structure cubique centrée (*Gale, 1959*). Par conséquent, la petite différence de taille entre l'atome de fer ($r = 0.125$ nm) et celui du phosphore ($r = 0.128$ nm), permet aux atomes de phosphore de remplacer quelques atomes de fer pour former une solution solide de substitution, α -Fe(P), sans qu'il y ait un grand changement du paramètre cristallin du fer. Ceci est confirmé par la faible distorsion du réseau cristallin par rapport à un cristal parfait donnée par $\Delta a = (a - a_0)/a_0$. Cette distorsion est de l'ordre de 0,05 et 0,08 % pour les phases α -Fe1 et α -Fe2, respectivement.

Dans une structure nanocristalline, il y a une augmentation du volume des joints de grains. À cause de leurs structures inhabituelles, les joints de grains possèdent des propriétés spécifiques. La structure plus ouverte du joint favorise une diffusion plus rapide dans le plan du joint que dans le cristal. Aussi, l'espacement interatomique facilite la dissolution des atomes solutés de taille supérieure à celle des atomes solvants dans les joints ; ces atomes tendent à ségréger, parfois, fortement dans les joints de grains. La diffusion rapide des atomes d'un grain à l'autre favorise l'homogénéisation et la formation des solutions solides. L'énergie stockée dans les joints de grains des matériaux nanocristallins sert de force motrice pour la formation des solutions solides (*Vetl et al. 1991*). Il a été montré que la quantité substantielle d'enthalpie stockée dans les matériaux nanocristallins est liée à la grande surface qu'occupent les joints de grains (*Fecht et al. 1990*).

La structure cristalline du phosphure Fe_2P a été déterminée par *Rundqvist et al. (1959)* et affinée par *Carlsson et al. (1973)*. Ce phosphure cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace $P\bar{6}2m$ et présente deux sites métalliques différents (Fig. 3.4) : (i) un site tétraédral Fe (3f) dans la position $(x_1, 0, 0)$ et, (ii) un site pyramidal Fe (3g) dans la position $(x_2, 0, \frac{1}{2})$ avec $x_1 = 2,56$ et $x_2 = 0,596$ (*Carlsson et al. 1973*). La description donnée par *Fruchart et al.* suggère que dans le site tétraédral, Fe (3f), l'atome de fer est entouré de quatre atomes de phosphore situés aux sommets du tétraèdre distordu. Alors que pour le site pyramidal, Fe (3g), l'atome de fer est entouré de cinq atomes de phosphore formant une pyramide distordue (*Fruchart et al. 1969*).

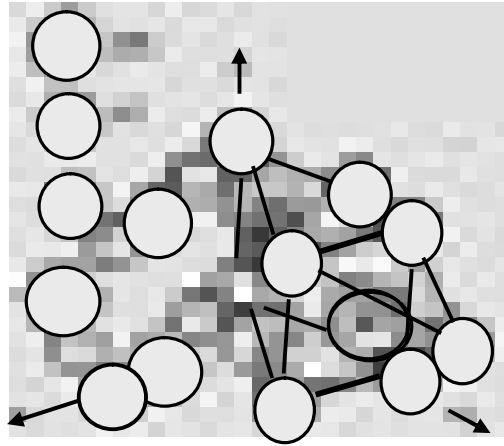


Figure 3.4 : Structure cristalline du phosphure Fe_2P (Carlsson et al. 1973).

Durant le broyage mécanique, les particules de poudres sont soumises à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau du point d'impact. L'élévation de la température locale peut être significative et favorise certaines transformations thermiquement activées. Il est très difficile de mesurer la température locale pendant le broyage cependant, il est possible de l'estimer en utilisant des modèles appropriés (Courtney et al. 1990, Davis et al. 1998, Schwarz et al. 1986). Ainsi, des températures de l'ordre de 180 et 1000 °C ont été atteintes lors du broyage d'un mélange de poudres Ni-Zr (Kobayashi et al. 1994) et de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, respectivement (Tonelc et al. 1994).

La formation du phosphure Fe_2P , au début du broyage, peut être expliquée par sa faible température adiabatique par rapport aux autres phosphures. En effet, d'après les données thermodynamiques du système Fe-P, le rapport entre l'enthalpie de réaction et la chaleur spécifique $(-\Delta H/C_p)$ qui représente une estimation grossière de la température adiabatique est de l'ordre de 1740 et 1910 K pour les phosphures Fe_2P et Fe_3P , respectivement, d'où la formation du phosphure Fe_2P avant celle de Fe_3P qui est thermodynamiquement plus stable (Kim et al. 2005). Dans les systèmes binaires où la température adiabatique est très élevée, la réaction entre les poudres élémentaires se fait grâce à une réaction de combustion sans diffusion atomique thermiquement activée (Shim et al. 2002, Byun et al. 2004). La chaleur générée par le processus de broyage mécanique entraîne un transfert d'énergie cinétique des billes aux poudres favorisant, ainsi, la formation des phosphures Fe_xP ($1 < x < 2$) et Fe_2P .

En se basant sur le fait que la phase Fe_2P a été obtenue par cristallisation de l'alliage amorphe $Fe_{82}P_9B_9$ à une température comprise entre 300 et 350 °C (Hu et al. 1995), on peut

alors supposer que la température locale atteinte à l'intérieure des jarres est de l'ordre de 300 °C environ. Cette température qui est supérieure à celle de la fusion du phosphore peut favoriser sa combustion par friction ou impact. On peut aussi penser que les particules de phosphore, ainsi, fondues dissolvent les grains de fer voisins sur une certaine épaisseur sous forme de couche de Fe_2P qui enrobe les cristallites de fer (Fig. 3.5). Cette Supposition peut être confortée par la grande taille des cristallites du phosphure Fe_2P qui est de l'ordre de 186 nm après 3 h de broyage.

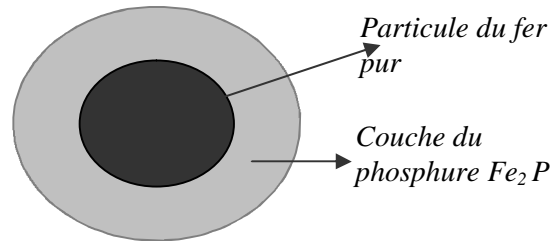


Figure 3.5 : Illustration schématique d'un grain de fer enrobé par une couche de Fe_2P .

La combustion induite par le broyage a été observée pendant la synthèse mécano-chimique des chalcogénides en métal d'un mélange de poudres élémentaires (Tschakarov *et al.* 1982). Les variations importantes d'enthalpie associées aux réactions chimiques ont été responsables de la réaction de combustion. Si la température générée pendant le processus de broyage, T_g , suite aux collisions bille-poudre-bille est plus élevée que la température d'inflammation, T_{ig} , la réaction de combustion peut se produire. Ces températures sont fonction du changement d'enthalpie et des paramètres microstructuraux telle que la diminution de la taille des particules avec le temps de broyage entraînant, ainsi, la diminution de T_{ig} et l'augmentation de T_g . Le point d'intersection de T_g et T_{ig} correspond au temps de broyage critique, t_{ig} , où la combustion se produit (Suryanarayana, 2001). A cet instant, t_{ig} , le mélangeage des particules, leur affinement et l'accumulation des défauts structuraux favorisent la réaction de combustion.

L'activation mécanique d'une réaction de combustion a été observée pendant le broyage du composé Nb_3Al où la température d'inflammation diminue avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à une valeur comprise entre 850 et 500 °C (Neto *et al.* 2001). La formation, après un court temps de broyage, des phosphures type TM_2P a été détectée dans les alliages TM_xP_y où TM représente les métaux de transition tels que le Co, le Mn, le Fe et le Ni (Kim *et al.* 2005). Les phosphures Fe_2P et Fe_xP ($1 < x < 2$) ont été obtenus dans le mélange de poudres $Fe_{77}Cr_4P_8C_{11}$ élaboré par broyage mécanique dans un broyeur planétaire type Fritsch P7 avec une vitesse de rotation des jarres de l'ordre de 900 trs/min (Bensebaa *et al.* 2005).

Il a été observé que la réaction entre le Fe et le P se faisait graduellement dans le système Fe-P par rapport à d'autres phosphures de métaux de transition comme les systèmes Mn-P (Kim et al. 2005) et Ni-P (Chiriac et al. 2004, Révész et al. 1999). L'enthalpie de réaction et la taille des particules de poudres semblent avoir une influence sur la vitesse et le chemin de réaction, c'est-à-dire avec ou sans phases intermédiaires et réaction de combustion. La réaction entre le fer et le phosphore était très lente dans le système Fe-P (Kim et al. 2005) car seules des traces de Fe₂P ont été détectées, après 4 h de broyage. Un mélange de fer pur, de Fe₂P et de FeP a été obtenu après 12 h de broyage alors qu'il a fallu 24 h pour obtenir un produit constitué principalement de la phase Fe₂P en plus d'une petite quantité de fer ultrafin non encore mélangé.

La figure 3.6 montre le diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 9 h. On distingue clairement l'apparition d'un large pic ou halo qui s'étale sur le domaine (30 – 50)° en 2θ auquel sont superposés les pics du Fe et des phosphures. Cet halo peut être attribué à une solution solide fortement désordonnée de P dans le Fe, soit α-Fe(P). Il est observé également la formation du phosphure nanostructuré Fe₃P de structure tétragonale et de paramètres cristallins a = 0.9155 nm et c = 0.4454 nm.

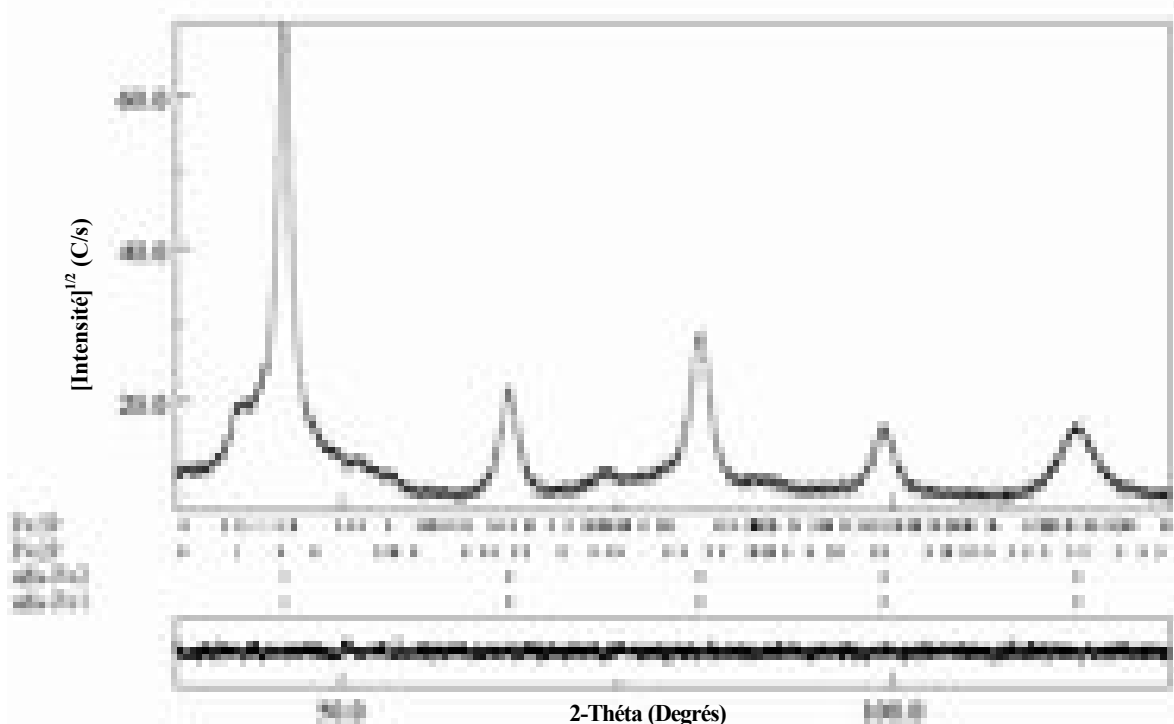


Figure 3.6 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 9 h.

Le phosphure Fe₃P cristallise dans une structure tétragonale de groupe d'espace $I\bar{4}$ (Rundqvist, 1962). Les atomes métalliques (Fe) sont distribués sur trois positions

cristallographiques non équivalentes appelées M (1), M (2) et M (3) et l'atome non métallique (P) sur l'une des huit positions (Fig. 3.7). Les distances entre plus proches voisins sont regroupées dans le Tableau 3.1. Les positions en 8g des trois types d'atomes métalliques dans la structure Fe₃P (Dubois, 1981) sont :

- (i) : 12 atomes de Fe et 2 atomes de P plus proches voisins pour la position M (1) ;
- (ii) : 10 atomes de Fe et 4 atomes de P plus proches voisins pour la position M (2) ;
- (iii) : 10 atomes de Fe et 3 atomes de P plus proches voisins pour la position M (3).

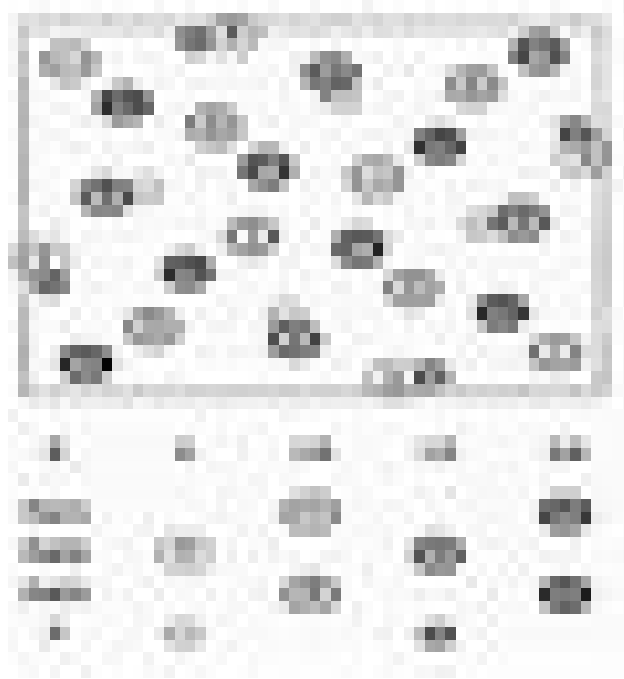


Figure 3.7 : Structure cristalline du phosphure Fe₃P projetée sur le plan (001) le long de l'axe c (Young, 1995).

Tableau 3.1 : Distances entre plus proches voisins dans la phase Fe₃P. M (1), M (2) et M (3) représentent l'atome métallique Fe et X l'atome métalloïde P (Dubois, 1981).

	M (1)	M (2)	M (3)	X
M (1)	2,410 2,923 (2)	2,710 2,871	2,518 2,787	2,317
<d> = 2,734 Å	2,693 (2)		2,679 2,833	2,383
			2,771	
M (2)	2,710	2,603 2,989 (2)	2,528 2,639	2,301 2,338
<d> = 2,751 Å	2,871 (2)	2,706 (2)	2,586	2,333 2,341
M (3)	2,518 2,787	2,528 2,639	2,705 (2)	2,260 2,407
<d> = 2,675 Å	2,679 2,833	2,586		2,354
	2,771			
X	2,317	2,301 2,338	2,260 2,407	3,479 (2)
<d> = 2,337 Å	2,383	2,333 2,341	2,354	

Le phosphure Fe_3P est quadratique. L'élément structural essentiel de ce composé est le prisme trigonal centré sur le métalloïde P (Fig. 3.8), et dont la structure dérive des empilements hexagonal compact ou cubique à faces centrées par maclage quadripolaire.

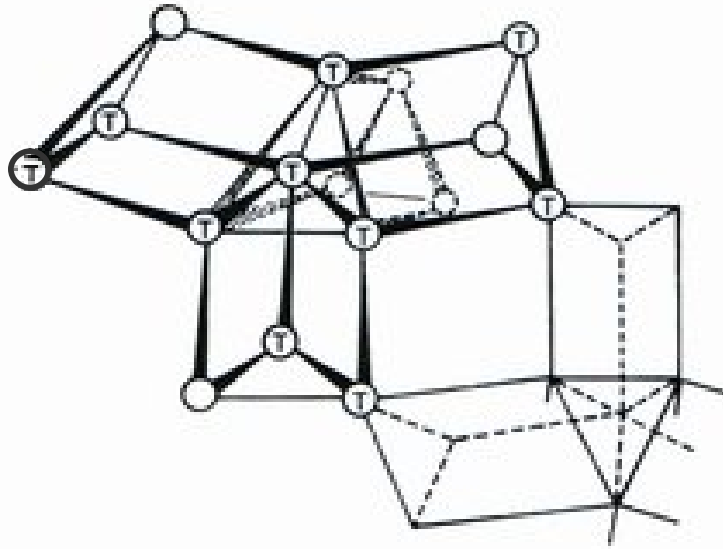


Figure 3.8 : Représentation schématique de l'ordre à courte distance dans la structure Fe_3P . Seuls les atomes métalliques sont dessinés. Les sommets des tétraèdres sont marqués par un T (Dubois 1981).

Le phosphure Fe_3P qui se forme pour une concentration en P de $\sim 16\%$ (mass.) a été détecté par différentes techniques et dans différents alliages tels que, la cristallisation des alliages amorphes $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_4\text{P}_8\text{C}_{11}$ (Alleg, 1991) et $\text{Fe}_{82}\text{B}_9\text{P}_6$ (Hu et al. 1995), préparés par melt-spinning, et le produit du broyage mécanique du mélange de poudres $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_4\text{P}_8\text{C}_{11}$ (Bensebaa et al. 2005 a et 2005 b).

Les phosphures Fe_2P et Fe_3P ont été observés dans les couches d'aciers en présence d'une atmosphère de phosphore, avec une pression comprise entre 10 et 300 Pa, dans l'enceinte de vaporisation (Nowacki, 2000). Le suivi de la nucléation de la couche mince, par plusieurs techniques, a révélé la formation d'une couche compacte composée des deux phosphures et d'une solution solide de P dans la ferrite, en partant de la surface vers le volume, suite à la diffusion du fer du volume vers la surface via les défauts cationiques présents dans la couche du phosphure. La concentration de P était de l'ordre de 15 à 21 % (mass.) dans les phosphures et de 1,5 % (mass.) dans la solution solide (Nowacki, 2002). Les calculs de la variation de l'énergie libre (ΔG) associée à la molécule du P, en fonction de la température, ont montré que la réaction de synthèse de Fe_3P possède l'énergie libre la plus

faible (Nowacki, 2004). La phase nanocristalline Ni_3P de structure tétragonale semblable à celle du phosphure Fe_3P a été détectée : (i) lors du broyage mécanique des mélanges 80Ni-20P (Tackas et al. 2001) et 82Ni-18P (Kim et al. 1994) ; (ii) après un traitement thermique du Ni-Fe-P à 377 °C (Wang et al. 2004) et, (iii) après un recuit à 420 et 480 °C du composé $\text{Ni}_{65.8}\text{Co}_{19.6}\text{P}_{15.6}$ (Huang et al. 2006).

L'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 12 h (Fig. 3.9) révèle la disparition totale des pics de Bragg du phosphure Fe_2P . L'augmentation de la proportion relative de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ qui passe de 55 à 72 % après 9 et 12 h de broyage, respectivement, peut être liée à la dissolution du phosphure Fe_2P . La proportion relative du phosphure Fe_3P reste constante. La disparition de la phase Fe_2P peut être aussi due à l'accumulation des défauts structuraux et des microdéformations qui augmentent l'énergie libre de la phase Fe_2P et par conséquent, favorise sa décomposition. La diffusion du phosphore dans la matrice du fer et la présence d'une faible densité d'atomes en mouvement peuvent être à l'origine de la disparition de Fe_2P . La dissolution, par broyage mécanique, de la phase Fe_2B en ses constituants à savoir, le Fe et le B, qui a été observée au delà de 150 h, a été expliquée par la cinétique du processus de broyage qui est due à la diffusion du bore et à la faible densité d'atomes mis en mouvement par broyage (Rodriguez et al. 1995).

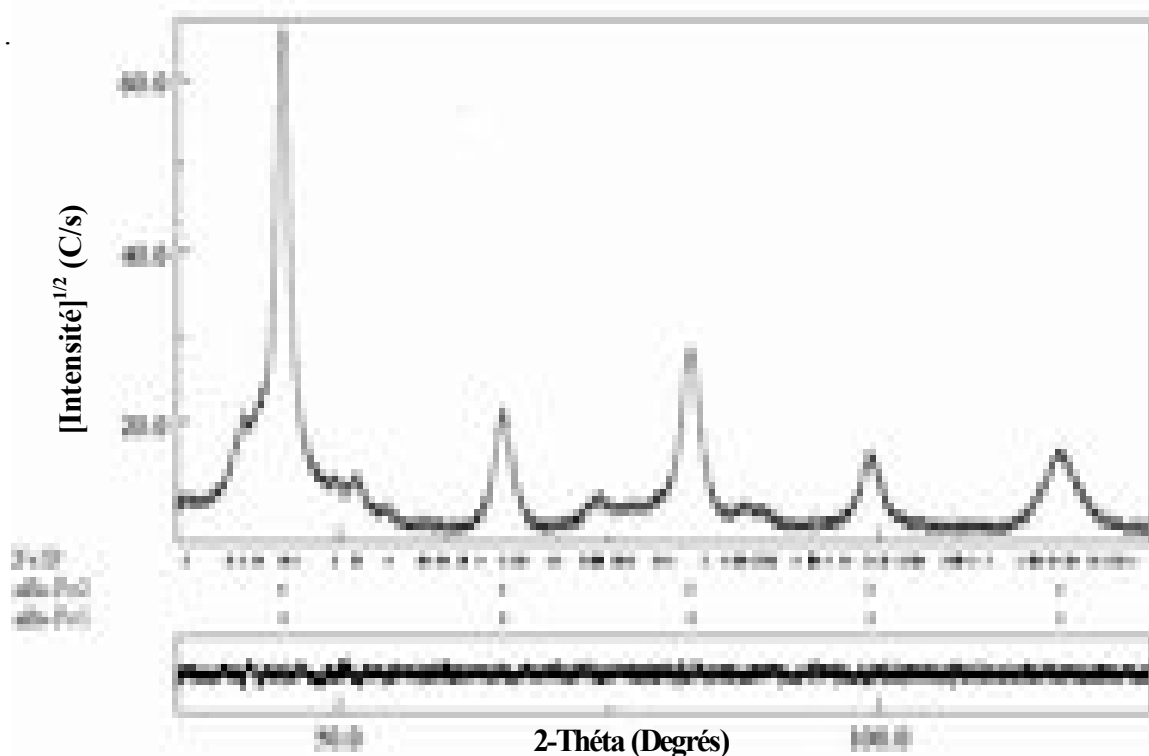


Figure 3.9 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 12 h.

Au delà de 12 h de broyage, les diffractogrammes X sont semblables (Fig. 3.10). L'augmentation de la proportion relative du phosphure Fe_3P avec la progression du processus de broyage est mise en évidence par l'augmentation de l'intensité de ses pics de diffraction. Sa proportion relative passe de 28 à 42 % alors que celle de la structure $\alpha-Fe1$ diminue de 47 à 33 % entre 9 et 12 h de broyage, respectivement. Les sauts thermiquement activés des lacunes peuvent favoriser la formation de l'une des deux composantes, $\alpha-Fe1$ ou Fe_3P .

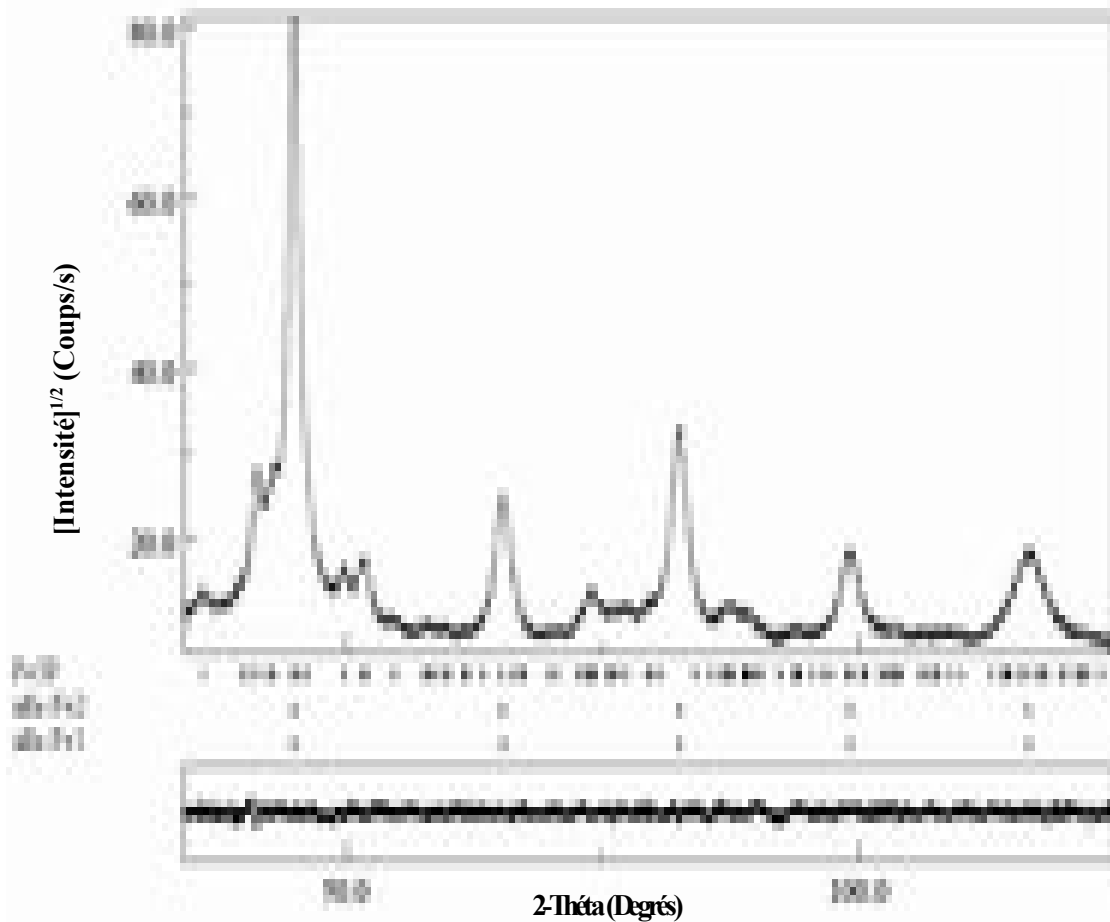


Figure 3.10 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange Fe-8P broyé pendant 21 h.

La raison intrinsèque de l'extension de la limite de solubilité, durant l'affinement des grains, est l'augmentation de l'énergie libre qui résulte de l'introduction d'une grande énergie interfaciale des joints de grains. La grande fraction volumique des joints de grains et/ou des interfaces dans les matériaux nanocristallins favorise l'augmentation de la solubilité. En supposant que la réduction du paramètre cristallin du Ni dans l'alliage $Ni_{80}P_{20}$ (% at.) résulte de la substitution des atomes de Ni par ceux du P, il a été montré que la solubilité du P dans

les nanophases de Ni a augmenté d'un facteur de 10 à 15 fois environ par rapport à la solubilité à l'équilibre dans le Ni monocristallin (*Lu et al. 1994*).

L'extension de la limite de solubilité, par broyage mécanique, a été observée dans plusieurs systèmes connus pour être immiscibles tels que le Cu-Co (*Gente et al. 1993*), le Cu-Ag (*Yavari et al. 1992, Herr et al. 1994*), le Fe-Ag (*Angiolini et al. 1995*) et le Ni-Ag (*Xu et al. 1996*). L'augmentation de la solubilité est souvent expliquée par l'énergie emmagasinée dans le cristal (joints de grains, dislocations, etc.) qui sert de force motrice aux réactions entre les poudres de départ. Il a été également suggéré que l'augmentation de la solubilité pourrait être due à la densité élevée de dislocations produites pendant le broyage (*Desré 1994, Eckert et al. 1993*). La plus grande solubilité du Ti dans le Ni, dans les mélanges de poudres Ni-Ti broyées était due à l'équilibre métastable entre la solution solide α -Ni(Ti) et la phase amorphe NiTi par opposition à l'équilibre stable entre les phases α -Ni et Ni₃Ti. L'ampleur de la sursaturation est limitée à la composition où la phase amorphe commence à se former (*Schwarz et al. 1985*). *Grigorieva et al.* ont montré que la solubilité peut être étendue jusqu'à la position du composé intermétallique dans le diagramme de phase si le métal de base et les intermétalliques ont des structures cristallines semblables (*Grigorieva et al. 1996*).

2. 1. Paramètres cristallins de la solution solide α -Fe(P)

La figure 3.11 montre l'évolution des paramètres cristallins des structures α -Fe1 et α -Fe2 en fonction du temps de broyage par rapport à celui du fer pur, a_0 . On constate que les paramètres cristallins augmentent au début du broyage, diminuent rapidement jusqu'à 9 h puis restent presque constants pour des temps plus longs. Le paramètre cristallin atteint une valeur de l'ordre de 0.2870 nm après 3 h de broyage. L'extension des réseaux cristallins donnée par la déviation relative $\Delta a = 0.05 \%$, peut être due aux déformations plastiques sévères qui se manifestent par la présence d'une variété de défauts cristallins (dislocations, interstices, lacunes, etc.) et l'augmentation du nombre de joints de grains. Des études faites par simulation, sur le système Fe-P, ont montré que les atomes de phosphore créent de larges cavités plus qu'ils n'occupent (*Hoang, 2004*). La diminution des paramètres cristallins, par contre, peut être attribuée à la mise en solution du P dans le réseau du Fe. Comme les rayons atomiques du P et du Fe sont proches, ces derniers forment alors une solution solide de substitution α -Fe(P).

L'augmentation du paramètre cristallin a été observée durant le broyage mécanique du fer pur (*Grafoute 2004, Moumeni 2005*) et du fer dans des alliages binaires Fe₈₀Cr₂₀ (*Tria*

2002), Fe₅₀Co₅₀ (Moumeni, 2005), ternaires Fe-31Cr-12Co (Bentayeb, 2005) et quaternaires Fe-21Co-7Nb-15B (Souilah, 2008) et Fe-21Co-3Nb-15B (Younes, 2008).

Les légères fluctuations des paramètres cristallins des phases α -Fe1 et α -Fe2, avec le temps de broyage peuvent être assignables au changement de composition de la solution solide α -Fe(P) et par conséquent, à la variation de la concentration en P dans les deux phases. En effet, selon la loi de Végard le paramètre cristallin d'une solution solide varie linéairement avec la composition. L'extension de la limite de solubilité est communément observée dans les processus hors équilibres et la déviation de la loi de Végard a été confirmée pour plusieurs systèmes et pour de larges domaines de compositions. Cette déviation positive est souvent observée dans la nature (Najafabadi et al. 1993).

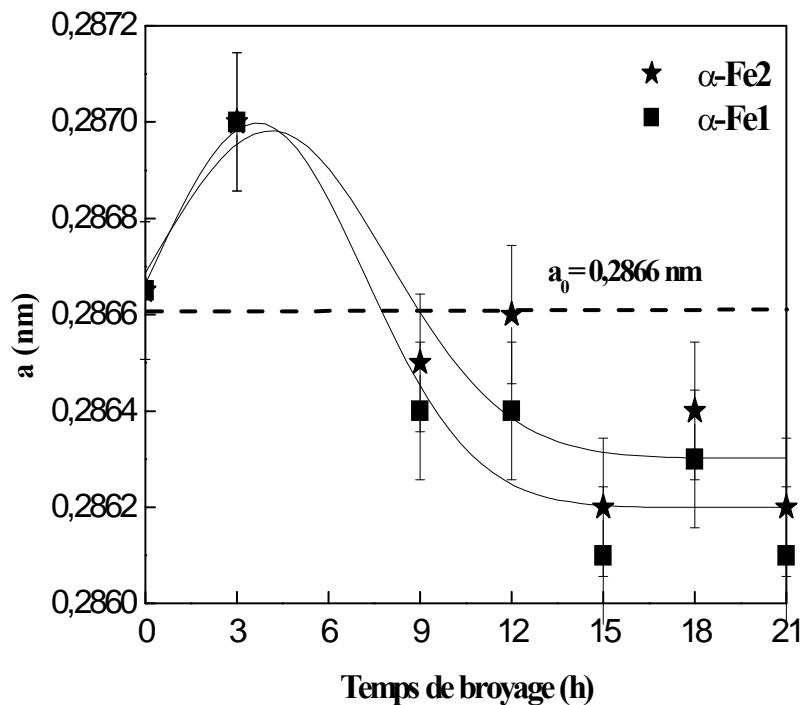


Figure 3.11 : Evolution des paramètres cristallins des structures α -Fe1 et α -Fe2 par rapport au paramètre cristallin du fer pur (a_0).

2. 2. Paramètres cristallins des phosphures

Les distorsions des réseaux cristallins des différents phosphures formés, par broyage mécanique du mélange de poudres Fe-8P, peuvent être décrites par les changements des paramètres cristallins en fonction du temps de broyage. Les paramètres cristallins du phosphure Fe₂P formé, après 3 h de broyage, sont proches de ceux déterminés par la diffraction des neutrons à température ambiante (Koumina et al. 1998, Carlsson et al. 1973 et

Fuji et al. 1977). Les déviations relatives des paramètres cristallins des phosphures Fe_xP et Fe_2P par rapport aux valeurs standards sont données par : $\Delta a = (a - a_0)/a_0$ et $\Delta c = (c - c_0)/c_0$ avec a_0 et c_0 les paramètres cristallins d'un cristal parfait. On remarque que les distorsions sont relativement plus importantes pour la phase Fe_2P ($\Delta a = 1,15\%$ et $\Delta c = -1,50\%$) que pour la phase Fe_xP ($\Delta a = -1,26\%$ et $\Delta c = 0,89\%$). Les distorsions des réseaux cristallins peuvent être attribuées à la sursaturation en défauts ponctuels à l'intérieur des cristallites à cause de leur état énergétique élevé. Les différentes structures interfaciales peuvent induire des distorsions du réseau cristallin à des degrés différents. En principe, les plus grandes distorsions ont le plus grand effet sur la structure cristalline de l'interface. Par conséquent, le degré de distorsion sera plus élevé dans les cristallites nanométriques orientées aléatoirement car les interfaces entre elles sont toujours incohérentes.

L'existence de défauts ponctuels dans le réseau cristallin peut perturber la structure cristalline au voisinage des lacunes, d'où sa distorsion. Plus la taille des grains est petite, plus la solubilité des lacunes dans la matrice est grande et plus la distorsion cristalline est significative. Ainsi, avec l'augmentation de la taille des cristallites du phosphure Fe_2P qui passe de 186 à 293 nm après 3 et 9 h de broyage, respectivement, les valeurs absolues des déviations des paramètres cristallins Δa et Δc diminuent simultanément. Pour une taille de grains de 292 nm $\Delta a = -0,40\%$ et $\Delta c = 0,52\%$, alors qu'elles sont de l'ordre de $\Delta a = 1,15\%$ et $\Delta c = -1,50\%$ pour une taille de 186 nm.

La figure 3.12 représente les variations des paramètres cristallins du phosphure Fe_3P en fonction du temps de broyage. Le paramètre a diminue jusqu'à 12 h de broyage puis reste presque inchangé à partir de 15 h, alors que le paramètre c atteint un maximum de l'ordre de 0,4483 nm après 12 h, puis diminue après 15 h de broyage et reste presque constant. Des comportements similaires ont été observés lors du broyage mécanique de différents alliages à base de fer tels que le Fe-B et le Fe-P (*Sui et al. 1994, Liu et al. 1993*). La valeur de a est plus grande que a_0 et c est plus petite que c_0 après 9 h de broyage.

Les déviations des paramètres cristallins de la phase nanocristalline Fe_3P , par rapport à ceux d'un cristal parfait, signifient que les grains de taille nanométrique exhibent une distorsion notable du réseau cristallin. Le degré de la distorsion augmente avec l'affinement de la taille des grains. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour le phosphure nanostructuré Ni_3P pour lequel a est toujours plus grand que a_0 et c est toujours plus petit que c_0 . Il a été montré qu'avec la réduction de la taille des grains de 80 à 6 nm, le paramètre a a augmenté de 0,21 à 0,37% et c a diminué de -0,022 à -0,13%, respectivement (*Lu et al. 1994(b)*).

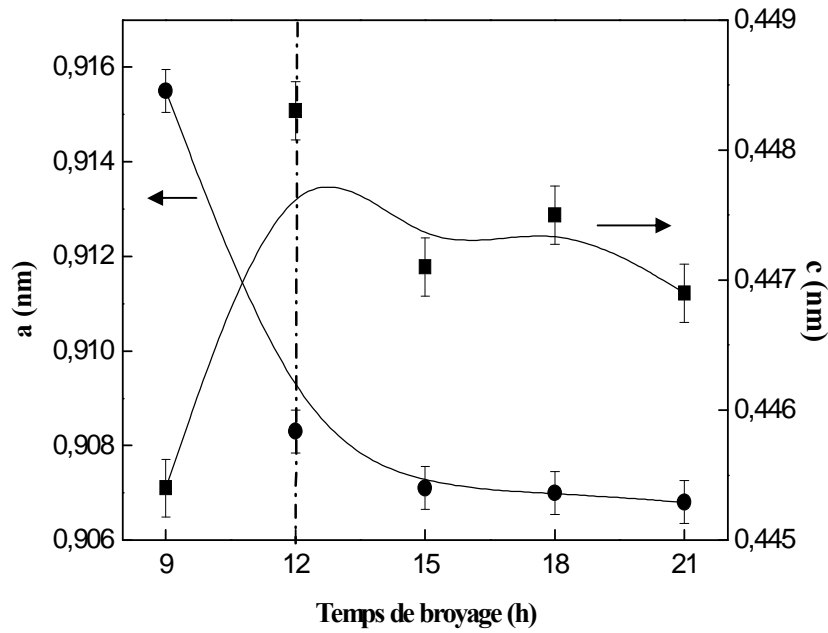


Figure 3.12 : Evolution des paramètres cristallins (a et c) du phosphure Fe_3P en fonction du temps de broyage.

La déviation des paramètres cristallins du phosphure nanostructuré Fe_3P est représentée par la variation du rapport c/a en fonction de la taille des cristallites (Fig. 3.13). Le rapport c/a diminue avec la réduction de la taille des cristallites. Ce résultat est différent de celui obtenu pour la phase Ni_3P où le rapport c/a augmente avec la réduction de la taille des grains (Sui et al. 1994). Sachant que les deux phosphures Ni_3P et Fe_3P possèdent la même structure cristalline, la différence de comportement des paramètres cristallins de la phase nanostructurée Fe_3P par rapport à Ni_3P peut être due à la non stœchiométrie de Fe_3P et/ou aux conditions d'élaboration.

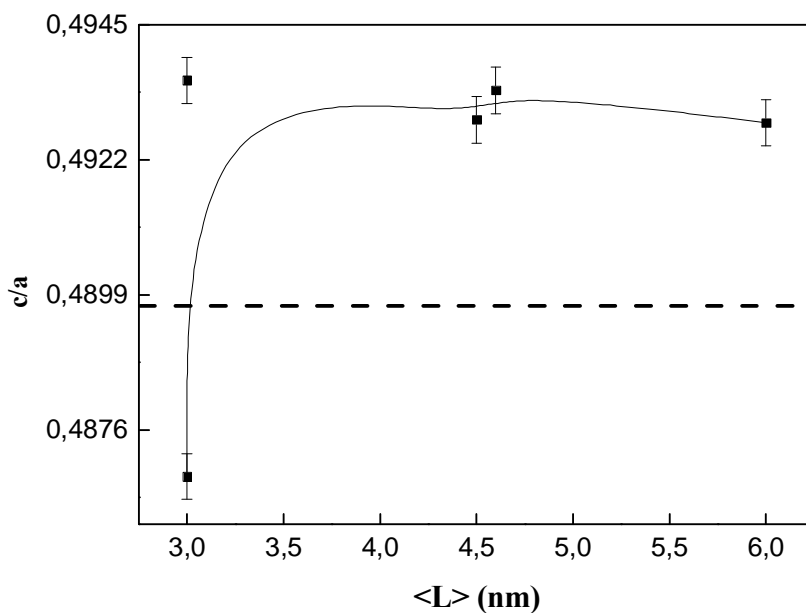


Figure 3.13 : Evolution du rapport c/a du phosphure Fe_3P en fonction de la taille des cristallites.

Différents états thermodynamiques peuvent induire des caractéristiques différentes des structures cristallines. Il est évident que l'affinement de la taille des grains peut accroître l'énergie libre des cristallites et augmenter, par conséquent, la solubilité du soluté à l'équilibre dans le solvant. Pour les phosphures Fe_2P et Fe_3P qui n'ont presque aucune solubilité d'autres éléments, l'atome soluté possible peut être un défaut ponctuel (exemple : les lacunes).

Les distorsions des réseaux cristallins ont été observées dans certains matériaux nanocristallins. Dans le Si nanocristallin avec une taille de grains de 8 nm, synthétisé par broyage mécanique (Gaffet *et al.* 1991), l'augmentation du paramètre cristallin a atteint $\Delta a = 0,2 \%$ par rapport au Si massif. Des distorsions des réseaux cristallins des borures nanométriques Fe_2B et Fe_3B dans les mélanges Fe-21Co-7Nb-15B (Souilah, 2008) et Fe-21Co-3Nb-15B (Younes, 2008) ont été observées.

2.3. Taille des cristallites

L'évolution de la taille des cristallites des structures $\alpha\text{-Fe1}$ et $\alpha\text{-Fe2}$, en fonction du temps de broyage, est montrée sur la figure 3.14. Il est observé une diminution rapide jusqu'à 9 h de broyage suivie d'un état plus ou moins stationnaire. La différence entre les tailles des cristallites des structures $\alpha\text{-Fe1}$ et $\alpha\text{-Fe2}$ peut être due à la compétition entre les phénomènes de soudage et de fracture qui gouvernent le produit final et résulte en une distribution de la taille des cristallites. Cette compétition crée des microdéformations dont le taux moyen, donné par $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, atteint une valeur de l'ordre de 1,42 % pour des tailles de grains de l'ordre de 6 nm.

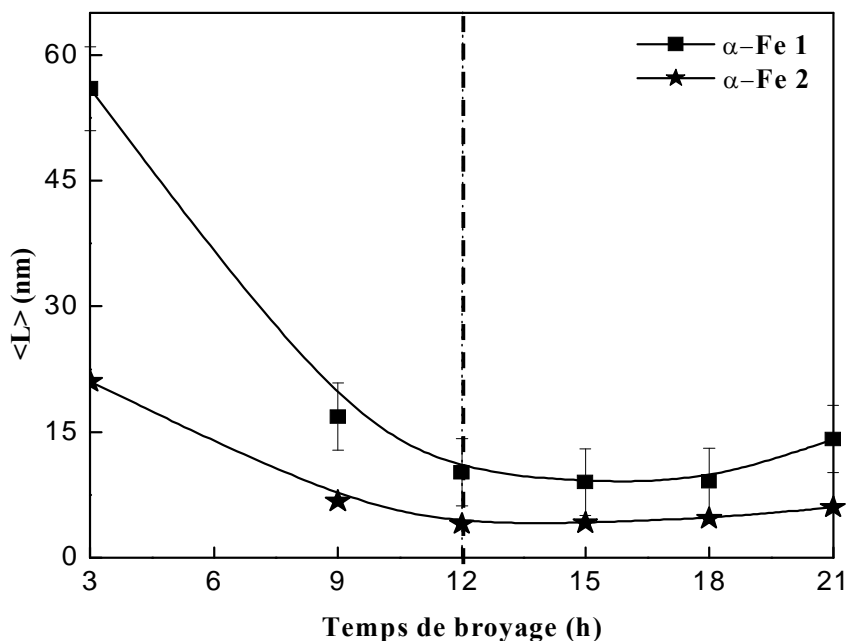


Figure 3.14: Variation de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, des structures $\alpha\text{-Fe1}$ et $\alpha\text{-Fe2}$ en fonction du temps de broyage.

La présence de deux composantes de structures cubiques centrées l'une associée aux grosses particules et l'autre aux petites particules a été observée dans le composé Fe₂Co broyé pendant 160 h dans un Spex 8000 (*Nascimento et al. 2001*). Le broyage de l'alliage Fe_{0.67}Co_{0.33} pendant 160 h, avec un rapport massique billes/poudres de 6/1, a révélé également la présence de deux phases de même structure (cubique centrée) ayant des tailles de grains différentes (*Passamani et al. 2002*). *Eckert et al.* ont montré que la synthèse d'une solution solide Fe(Cu) biphasée de structures cubique centrée et cubique à faces centrées, par broyage, est possible pour des concentrations en fer comprises entre 60 et 80 % (*Eckert et al. 1993*).

L'observation au microscope électronique à transmission des nanostructures obtenues par broyage mécanique, a révélé que la formation des bandes de cisaillement est due aux taux élevés de déformations. Ces bandes de cisaillement, qui contiennent une densité élevée de dislocations, ont une largeur approximative de $(0,5 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (*Hellstern et al. 1989*). Avec l'augmentation du temps de broyage, le cristal se désagrège en sous grains séparés par des joints de grains à faibles angles à cause de la présence d'une densité de dislocations croissante qui augmente le taux moyen de micro-contraintes. Pour des temps plus longs, le broyage conduit à la déformation de bandes de cisaillement situées dans les parties où il existe un taux plus faible de micro-contraintes. La taille des grains diminue et les bandes de cisaillement fusionnent. Les joints de grains à faibles angles sont remplacés par des joints de grains à forts angles.

La taille moyenne des cristallites du phosphure Fe₂P est relativement élevée et atteint une valeur de l'ordre de 292 nm après 9 h de broyage. La structure des différentes phases présentes dans le mélange de poudres Fe-8P est à l'origine de la différence des tailles. Ces structures sont sujettes à de fortes déformations induites par le broyage mécanique qui conduit à une compression ou à un étirement de la structure caractérisés par la variation des différents paramètres structuraux. En fait, un modèle a été proposé pour corrélérer la variation de la taille des grains et le type de structure pendant le broyage mécanique. La taille minimale qui peut être atteinte pour une structure hexagonale compacte, cubique centrée et cubique à faces centrées est : $L_{\text{fcc}} < L_{\text{bcc}} < L_{\text{hcp}}$ (*Li et al. 1992*). Ceci peut expliquer les gros grains du phosphure Fe₂P. La taille moyenne des cristallites du phosphure Fe₃P reste constante (3 nm) jusqu'à 12 h de broyage puis augmente légèrement jusqu'à une valeur de l'ordre de 6 nm après 21 h de broyage.

2.4. Proportions relatives des phases

La proportion relative des phases formées durant le broyage du mélange de poudre Fe-8P est déduite de l'analyse Rietveld des diffractogrammes de rayons X (Fig. 3.15). La diminution rapide du pourcentage de la phase α -Fe1 qui passe de 70 à 20 % entre 3 et 9 h de broyage, respectivement, peut être corrélée à l'augmentation de la proportion de la phase α -Fe2 (35 %) et des deux phosphures Fe_xP et Fe_2P (17 %).

La variation des proportions relatives des phases α -Fe1 et α -Fe2 reflète plusieurs phénomènes à savoir, le mélangeage des poudres élémentaires, la formation des phosphures Fe_3P , Fe_xP et Fe_2P et la compétition entre la fracture, le soudage et le phénomène de diffusion. Il est à noter que la proportion de la phase Fe_3P reste constante (28 %) jusqu'à 12 h de broyage puis augmente linéairement pour atteindre une valeur de l'ordre de 42 %, après 21 h de broyage.

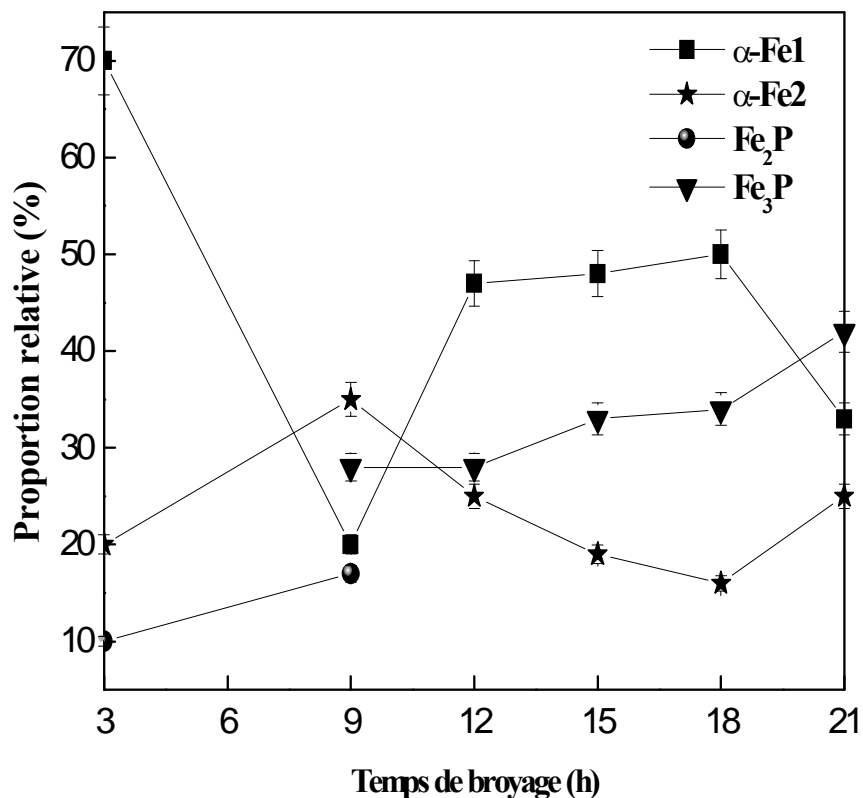


Figure 3.15: Variation des proportions relatives des phases formées en fonction du temps de broyage.

3. Conclusion

L'étude par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage, du composé binaire Fe-8P, a permis de suivre le processus de formation des différentes phases.

La morphologie des poudres est le résultat des phénomènes répétés de fracture et de soudage, qui tendent à agglomérer et désagglomérer les particules de poudres broyées.

L'analyse Rietveld des profils de pics de diffraction, révèle la présence de deux structures cubiques centrées α -Fe1 et α -Fe2 dès 3 h de broyage. Celles-ci ont des tailles de l'ordre de 6 nm pour α -Fe2 et 14 nm pour α -Fe1 après 21 h de broyage. Le produit obtenu, après 3 h de broyage, est constitué principalement par les deux phosphures Fe_xP ($1 < x < 2$) et Fe_2P qui disparaissent après 12 h de broyage. La phase stable Fe_3P apparaît dès 9 h de broyage.

Etude Magnétique

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude par spectrométrie Mössbauer du composé Fe-8P à travers l'évolution des paramètres hyperfins. Cette étude nous permettra de suivre le mélangeage des poudres à l'échelle atomique. Les résultats de mesures de la susceptibilité magnétique seront également présentés.

1. Etude hyperfine

La spectrométrie Mössbauer est une technique de sonde locale qui permet une évaluation quantitative des changements de la structure locale et de la composition. De ce fait, elle a été utilisée pour suivre le mélangeage des poudres élémentaires Fe et P, à l'échelle atomique, durant le processus du broyage. En effet, la forme des spectres Mössbauer et les paramètres hyperfins des alliages à base de fer peuvent être affectés non seulement par la présence d'impuretés locales mais, également, par le changement du réseau cristallin à cause de ces impuretés.

Les spectres Mössbauer du mélange de poudres Fe-8P sont montrés sur la figure 4.1 en fonction du temps de broyage. Ces spectres se présentent sous forme de sextuplets magnétiques à raies plus ou moins élargies avec la présence d'une composante centrale paramagnétique dont l'intensité diminue avec le temps de broyage. L'apparition de satellites, à partir de 9 h de broyage, est assignable à la présence de plusieurs sextuplets relatifs à des environnements où les atomes de Fe sont diversement substitués par des atomes de P.

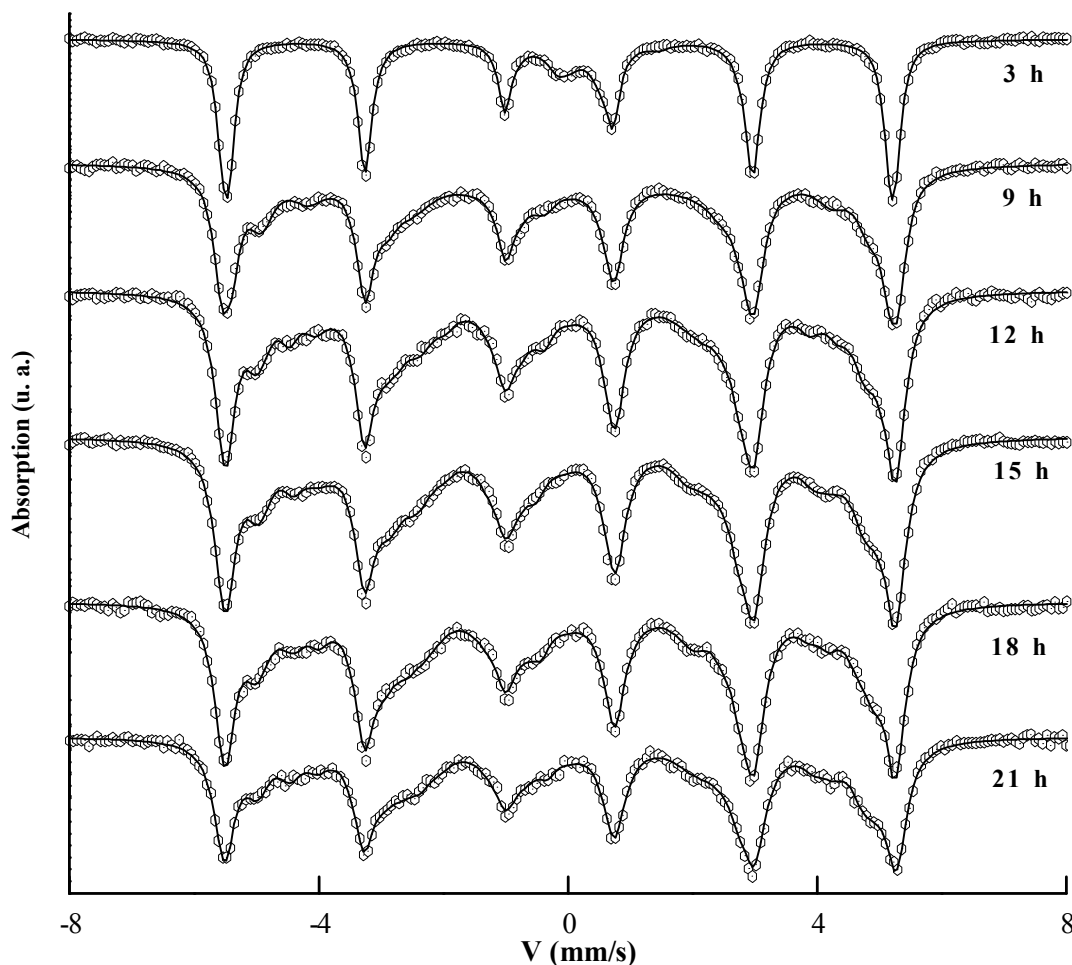


Figure 4.1: Spectres Mössbauer du mélange Fe-8P en fonction du temps de broyage.

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 3 h a été ajusté à l'aide de quatre composantes : deux doublets et deux sextuplets (Fig. 4.2). Les paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer (champ hyperfin, B_{hf} , déplacement isomérique, DI, séparation quadrupolaire, SQ, déplacement quadrupolaire, 2ε , largeur de raie, Γ , et proportion relative) sont donnés dans le Tableau 4.1.

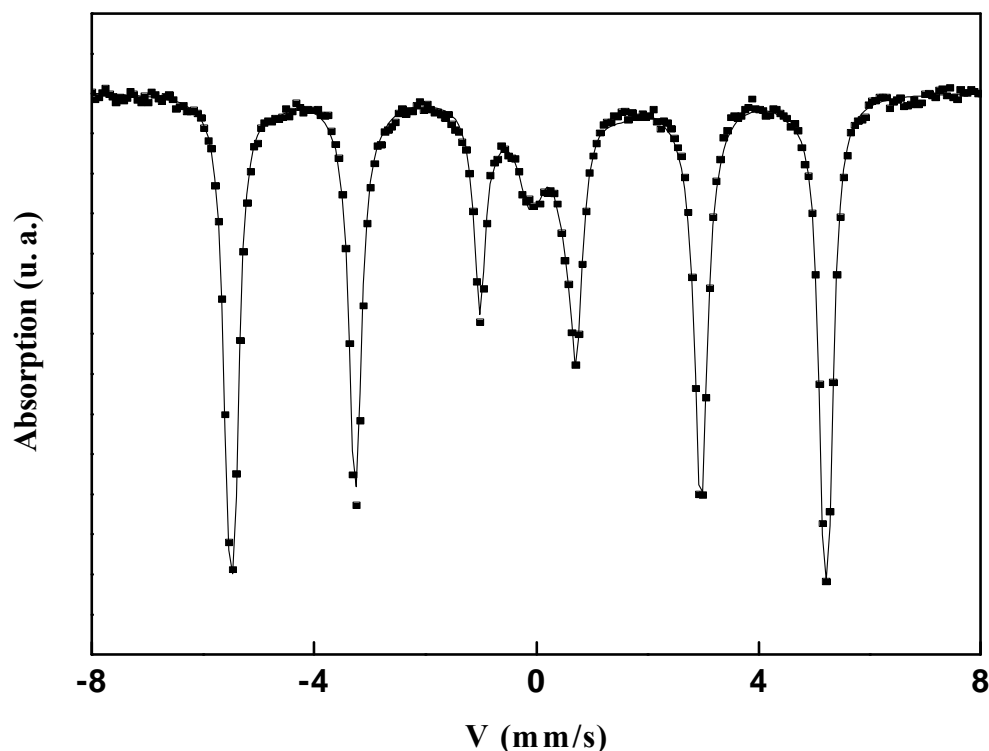


Figure 4.2: Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P broyés pendant 3 h.

Tableau 4.1: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer après 3 h de broyage.

Phases	B_{hf} (T) ($\pm 0,5$)	DI (mm/s) ($\pm 0,02$)	SQ ou 2ε (mm/s) ($\pm 0,02$)	Γ (mm/s) ($\pm 0,02$)	Proportion relative (%) (± 1)
Fe_xP ($1 < x < 2$)	-	0,23	0,75	0,30	6
Fe_2P	-	0,60	0,86	0,30	4
α -Fe1	34,4	0	0,02	0,26	63
α -Fe2	35,3	0	0,02	0,25	27

Les valeurs élevées des champs hyperfins des deux composantes magnétiques α -Fe1 ($B_1 = 34,4$ T) et α -Fe2 ($B_2 = 35,3$ T) comparées au champ hyperfin du fer pur ($B = 33,0$ T), peuvent être dues à l'expansion du réseau cristallin suite aux déformations plastiques sévères.

L'augmentation du champ hyperfin est liée au moment magnétique par atome résultant de l'augmentation de la distance entre plus proches voisins et par conséquent, à l'existence d'une distribution d'espacements interatomiques (*Gonser, 1991 ; Herr et al. 1987*).

Les composantes centrales paramagnétiques de déplacements isomériques $DI_1 = 0,60$ mm/s et $DI_2 = 0,23$ mm/s sont attribuables aux phosphures Fe_2P et Fe_xP ($1 < x < 2$), respectivement. Toutefois, les larges valeurs des séparations quadrupolaires par rapport à celles de la littérature confirment les distorsions des réseaux cristallins. Il est à noter que le phosphure Fe_2P subit une transition ferromagnétique-paramagnétique vers 217 K qui n'est pas accompagnée par une modification de la structure cristalline (*Koumina et al. 1998*). Le phosphure Fe_2P possède deux sites distincts de Fe nommés : FeI ($DI = 0,60$ mm/s et $SQ = 0,427$ mm/s) et FeII ($DI = 0,182$ mm/s et $SQ = 0,088$ mm/s) (*Mantelet et al. 1977, Wappling et al. 1975*).

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 9 h a été fitté à l'aide de plusieurs composantes indépendantes relatives aux différents environnements de l'atome de Fe (Fig. 4.3). La contribution magnétique de champ hyperfin $B = 31,8$ T et de déplacement isomérique $DI = 0,117$ mm/s est attribuable à un environnement riche en Fe avec la présence d'au moins un atome de P plus proche voisin. En effet, la présence d'un atome de P comme premier ou second plus proche voisin réduit le champ hyperfin de 2 T et augmente le déplacement isomérique de 0,1 mm/s (*Maurrer et al. 1979*).

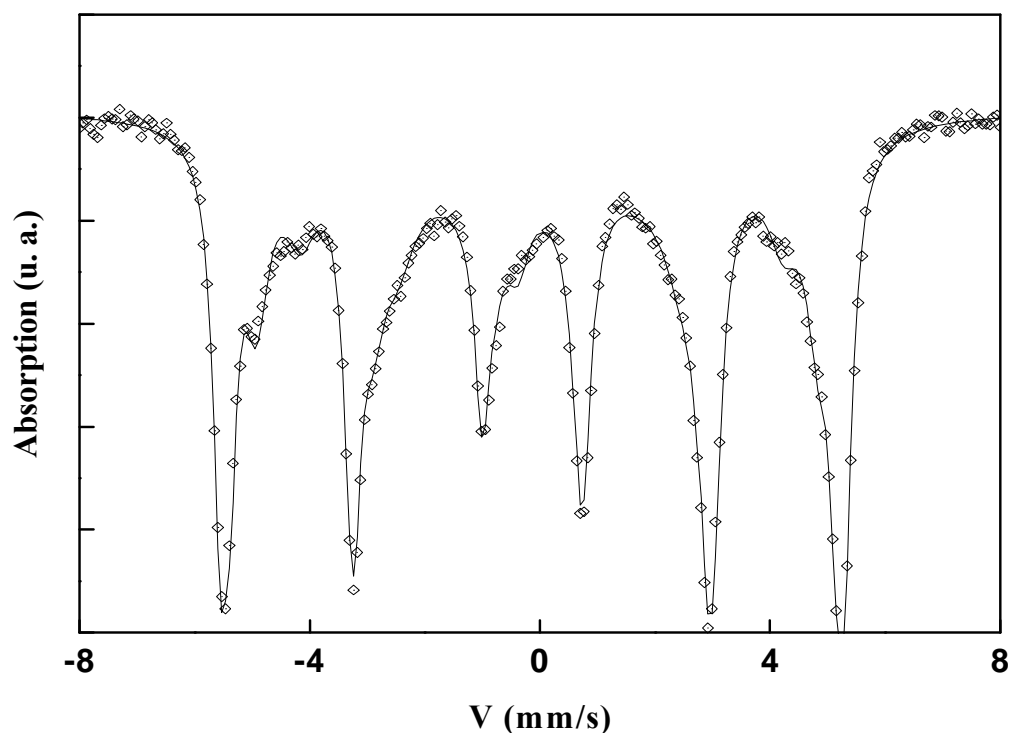


Figure 4.3: Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P broyé pendant 9 h.

La disparition de la phase Fe₂P, après 9 h de broyage, peut être expliquée par sa décomposition et par conséquent, par la diffusion des atomes de P dans la matrice du Fe. Dans le phosphure Fe₂P, l'atome de Fe dans la position FeI a dans son voisinage 4 atomes de P, dans un arrangement tétraédrale peu distordu et 8 atomes de Fe. Cependant, l'atome de Fe dans la position FeII possède 5 atomes de P situés dans les coins de la base carré d'une pyramide et 10 atomes de Fe. Avec l'augmentation du temps de broyage, le phosphure Fe₂P devient donneur d'atomes suite à l'augmentation des déformations et l'association défauts-impuretés caractérisées par l'augmentation de la séparation quadrupolaire, SQ, qui atteint une valeur de l'ordre de 1,15 mm/s. La diminution de la proportion relative de la composante paramagnétique jusqu'à une valeur de l'ordre de 4,5 % peut être liée à la progression du processus de broyage et la formation de la phase Fe₃P dont la proportion relative est de l'ordre de 29,5 % (Tableau 4.2).

Tableau 4.2: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer après 9 h de broyage.

<i>Phases</i>	<i>B_{hf}(T)</i> (± 0,5)	<i>DI (mm/s)</i> (± 0,02)	<i>SQ ou 2ε (mm/s)</i> (± 0,02)	<i>Γ (mm/s)</i> (± 0,02)	<i>Proportion relative (%)</i> (± 1)
Fe _x P (1 < x < 2)	0	0,364	1,148	0,59	4,5
Fe ₃ P	15,4	0,436	-0,157	0,35	6
	20,6	0,209	-0,309	0,64	10
	26,9	0,082	0,125	0,58	9
	29,5	0,224	-0,024	0,27	4,5
α-Fe1	31,8	0,117	-0,028	0,51	20
α-Fe2	34,7	0,003	0,013	0,40	46

La phase Fe₃P est ferromagnétique avec une température de Curie de l'ordre de 700 K (Hui-Ping *et al.* 1998). Elle est caractérisée par trois paires de champ hyperfin pour trois positions magnétiques non équivalentes des atomes de Fe : 28,4 et 27,3 T pour le FeI ; 17,3 et 17,5 T pour le FeII et 25,0 et 23,0 T pour le FeIII (Lisher *et al.* 1974). Ces trois positions diffèrent par le nombre d'atomes plus proches voisins. Ainsi, pour le FeI il y a 12 atomes de Fe plus proches voisins et 2 atomes de P ; pour le FeII il y a 10 atomes de Fe plus proches voisins et 4 atomes de P, alors que pour le FeIII, il y a 10 atomes de Fe plus proches voisins et 3 atomes de P (Dubois, 1981). Des résultats similaires ont été obtenus dans les systèmes

contenant du Fe et du P (*Alleg 1991, Yelsucov et al. 1999, Lisher et al. 1974*). La différence des paramètres hyperfins de la phase Fe₃P est liée à la composition du mélange et à la technique de préparation (Tableau 4.3).

Tableau 4.3: Paramètres hyperfins du phosphure Fe₃P comparés à ceux de la littérature.

<i>Sites</i>	<i>B_{hf}(T)</i> (± 0,5)	<i>DI (mm/s)</i> (± 0,02)	<i>SQ (mm/s)</i> (± 0,02)	<i>Références</i>
FeI	29,3	0,333	0,222	<i>Présent travail</i>
FeII	26,5	0,239	0,113	
FeIII	16,7	0,397	-0,147	
FeIV	23,1	0,272	0,082	
FeI	27,87	0,287	0,034	<i>Wappling et al. 1975</i>
FeII	25,17	0,28	-0,122	
FeIII	17,56	0,367	-0,136	
FeIV	22,84	0,271	0,435	
FeI	28,44	0,29	-0,11	<i>Alleg 1991</i>
FeIII	17,56	0,35	-0,05	
FeIII	17,38	0,26	-0,28	

Au delà de 9 h de broyage, les spectres Mössbauer du mélange Fe-8P ont été ajustés à l'aide de sept composantes indépendantes dont un doublet paramagnétique et six composantes magnétiques relatives aux différents phosphures et à la solution solide, α-Fe(P). Les paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer obtenu après 21 h de broyage (Fig. 4.4), sont regroupés dans le Tableau 4.4. La valeur du déplacement isomérique du doublet paramagnétique est comprise entre celles des phases Fe₂P et FeP (DI = 0,32 mm/s). Par conséquent, cette contribution peut être assignable à une phase non stœchiométrique type Fe_xP avec 1 < x < 2. Cette dernière a été obtenue dans le composé Fe₇₇Cr₄P₈C₁₁ broyé pendant 3 h, dans un broyeur planétaire, P7, avec une vitesse de rotation des jarres de 1000 trs/min et un rapport massique billes/poudres de 35/2 (*Bensebaa et al. 2005*).

La formation de deux phases de même structure a été observée, par spectrométrie Mössbauer, dans les poudres Fe_{0,67}Co_{0,33} broyées dans un Spex 8000 dès 49 h (*Nascimento et al. 2001*). La première composante, qui est un sextuplet de paramètres hyperfins DI = 0,05 mm/s et B = 35,0 T, a été attribuée aux gros grains. La seconde qui

résulte d'une distribution de champs hyperfins et dont les paramètres hyperfins moyens sont identiques à ceux de la précédente a été attribuée aux grains fins.

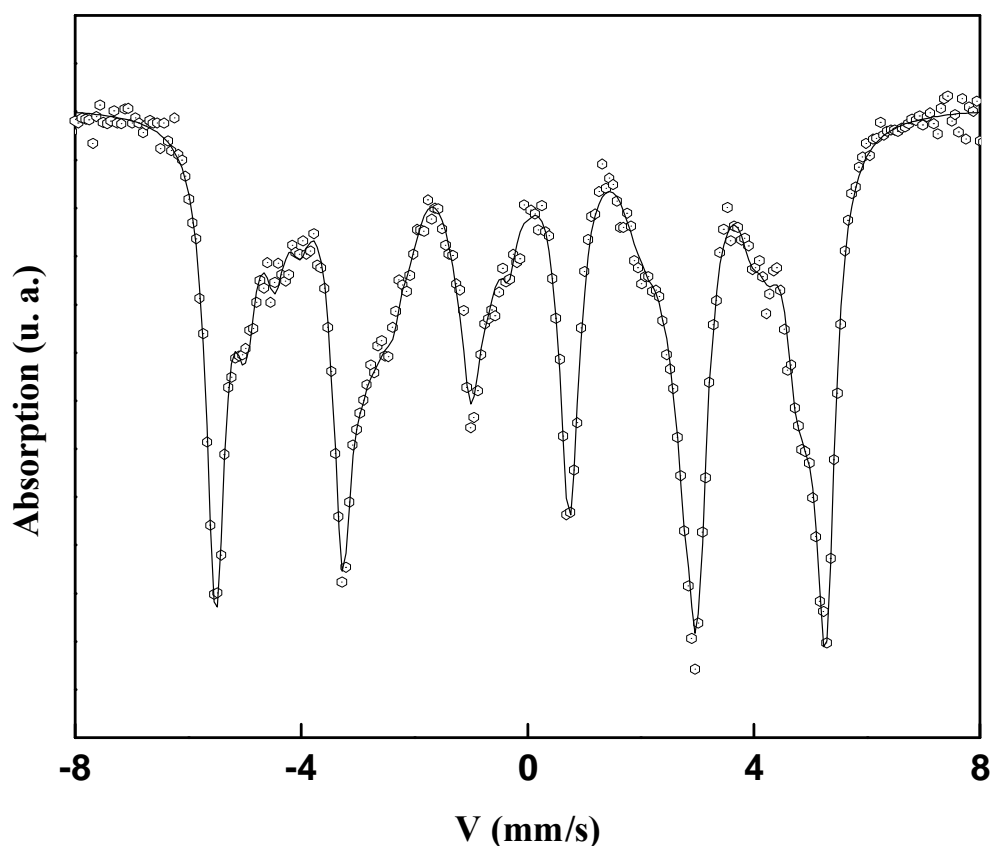


Figure 4.4: Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P broyé pendant 21 h.

Tableau 4.4: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 21 h.

<i>Phases</i>	<i>Sites</i>	B_{hf} (T) ($\pm 0,5$)	DI (mm/s) ($\pm 0,02$)	SQ ou 2ε (mm/s) ($\pm 0,02$)	Γ (mm/s) ($\pm 0,02$)	<i>Proportion relative (%)</i> (± 1)
Fe_xP ($1 < x < 2$)		0	0,33	1,00	0,30	2
Fe_3P	FeI	29,1	0,29	0,20	0,46	10
	FeII	16,5	0,43	-0,08	0,60	12
	FeIII	22,4	0,33	0,26	0,46	8
	FeIII	25,5	0,22	0,07	0,49	8
α -Fe1		30,0	0,03	-0,03	0,49	18
α -Fe2		33,3	0,01	0,01	0,40	41

L'évolution de la proportion relative des différents sites de la phase Fe_3P en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure 4.5. Pour les sites FeII, la proportion relative atteint un maximum, après 15 h de broyage, de l'ordre de 27 %. La proportion du site FeIII augmente progressivement avec le temps de broyage. Alors que celle du site FeI reste presque constante jusqu'à 15 h puis augmente rapidement après 18 h de broyage. Ces variations traduisent le changement dans le voisinage immédiat des atomes de Fe.

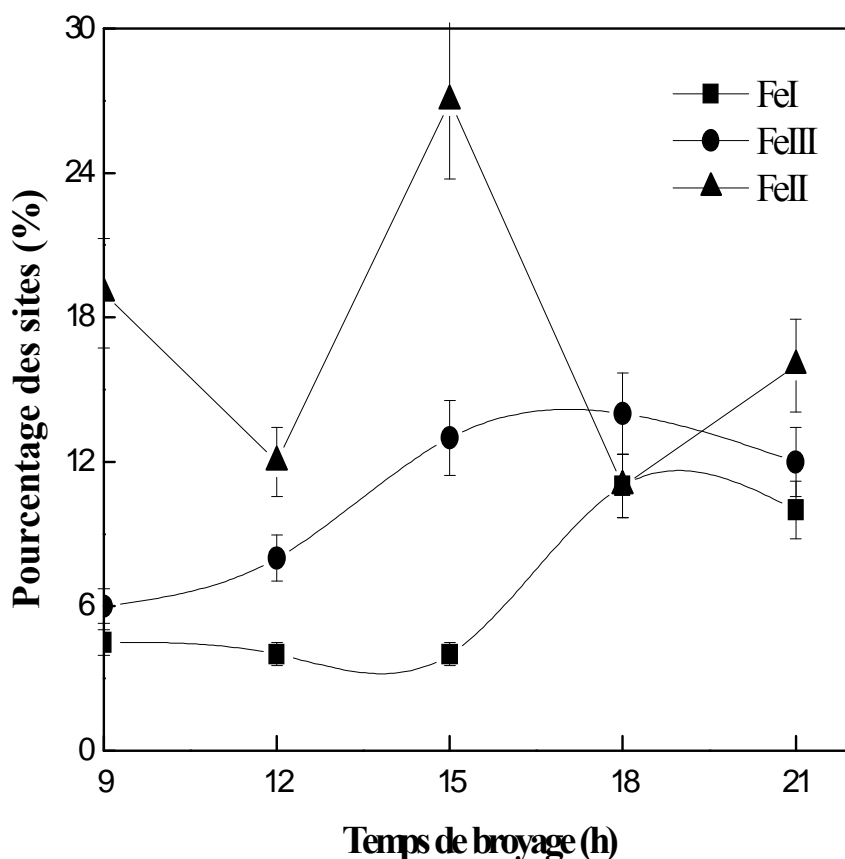


Figure 4.5: Variation du pourcentage des sites de la phase Fe_3P en fonction du temps de broyage.

1.1. Paramètres hyperfins moyens

Les variations du champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, et du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, peuvent nous renseigner sur l'état d'avancement du mélange des poudres élémentaires à l'échelle atomique. Les variations antagonistes de $\langle B \rangle$ et du $\langle DI \rangle$ peuvent être divisées en trois stades comme le montre la figure 4.6 : (i) une diminution de $\langle B \rangle$ et une augmentation du $\langle DI \rangle$ jusqu'à 9 h de broyage (stade 1) ; (ii) une augmentation de $\langle B \rangle$ et une diminution du $\langle DI \rangle$ après 12 h de broyage (stade 2), et enfin (iii) un état stationnaire pour $\langle B \rangle$ et $\langle DI \rangle$ à partir de 15 h de broyage.

Durant le stade 1, la diminution de $\langle B \rangle$ et l'augmentation du $\langle DI \rangle$ sont liées à la diffusion des atomes de P dans le réseau du Fe. Toutefois, l'anomalie observée durant le stade 2, à $t = 12$ h, qui consiste en une légère augmentation de $\langle B \rangle$ de 1,5 T corrélée à une diminution du $\langle DI \rangle$ de 0,025 mm/s, est probablement liée à la diminution importante de la proportion relative du doublet paramagnétique qui passe de 10 à 1,4 % environ. Cette supposition peut être confirmée par le fait qu'avec une nouvelle augmentation de la proportion relative de la phase paramagnétique, $\langle B \rangle$ diminue de 30,6 à 28 T et $\langle DI \rangle$ augmente de 0,08 à 0,14 mm/s.

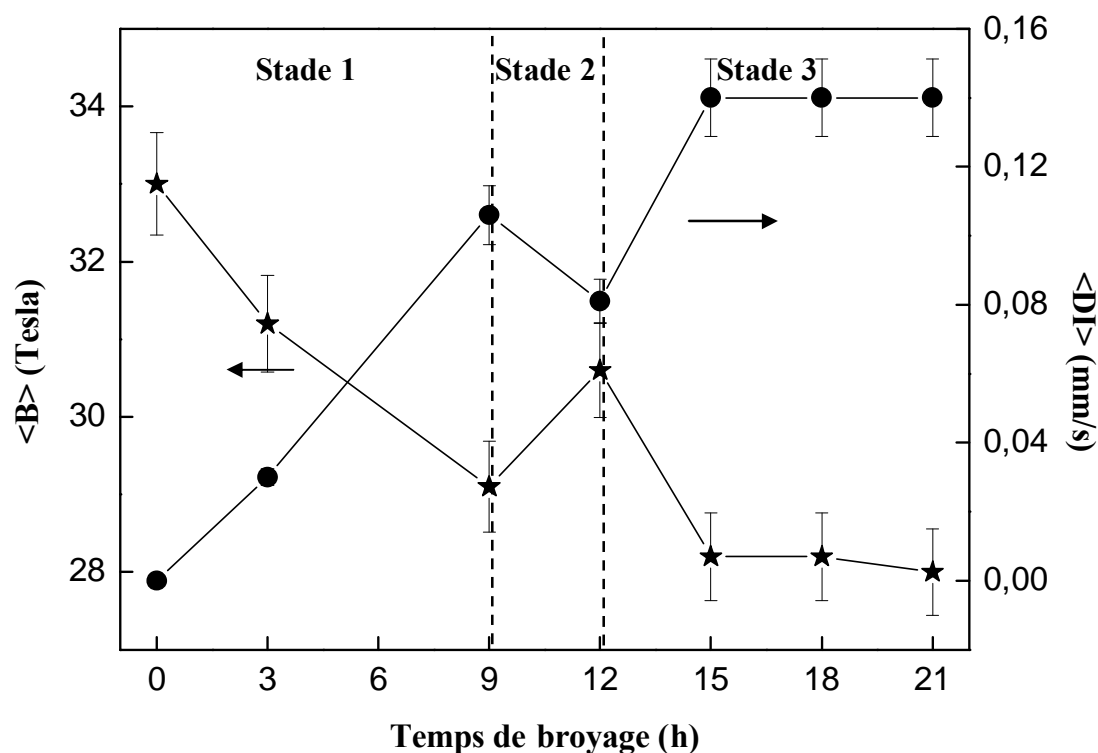


Figure 4.6: Evolution des paramètres hyperfins moyens, $\langle B \rangle$ et $\langle DI \rangle$ durant le processus de broyage.

En général, le nombre de coordination Fe-Fe ne varie pas ($N_{\text{Fe-Fe}} = 10$), alors que le nombre d'atomes de P autour du Fe augmente avec la proportion du P de 2 à 3. Cette augmentation du nombre de coordination Fe-P peut expliquer le comportement magnétique comme étant dû à l'augmentation du transfert d'électrons de la couche 3p du P vers la couche 3d du Fe résultant, ainsi, en une diminution du champ hyperfin. Celle-ci peut être corroborée par l'augmentation du $\langle DI \rangle$ avec le temps de broyage. En effet, l'incrément du nombre d'atomes de P dans le voisinage immédiat d'un atome de Fe donné, conduit à une augmentation de la densité des électrons 3d des atomes de Fe à travers le transfert de charge à partir des électrons externes s du Fe (3s + 4s). Ceci entraîne une réduction de la densité

effective des électrons s au noyau du Fe, d'où une augmentation du déplacement isomérique. Il a été montré, pour les alliages $Fe_{1-x}P_x$, que le champ hyperfin moyen exhibe différents comportements selon la concentration en phosphore : $\langle B \rangle$ diminue linéairement dans le domaine de compositions où les alliages Fe-P sont complètement amorphes, soit $x > 14$. Toutefois, dans le domaine des faibles concentrations en P, $\langle B \rangle$ dévie de ce comportement. Dans le même sens, le moment magnétique augmente d'une manière continue entre 0 et 25 at.% P où il commence à diminuer (Elsukov et al. 1991). Ainsi, les atomes de P ont pour effet de réduire le moment magnétique du Fe.

1.2. Composante paramagnétique

La figure 4.7 présente la variation de la proportion relative de la contribution paramagnétique en fonction du temps de broyage. La friction par les outils de broyage peut causer la combustion locale du phosphore qui, après la dissipation de la chaleur à l'intérieur de la jarre, résulte en un environnement riche en phosphore et donc, à l'apparition d'une phase paramagnétique ayant une proportion relative de 10 %, après 3 h de broyage. La diminution rapide et linéaire de la proportion relative entre 3 et 12 h de broyage peut être expliquée par la diffusion des atomes de P dans la matrice du Fe suite aux phénomènes répétés de fracture et soudage. La proportion de la phase paramagnétique augmente légèrement à partir de 12 h et atteint une valeur de l'ordre de 2,3 % après 21 h de broyage.

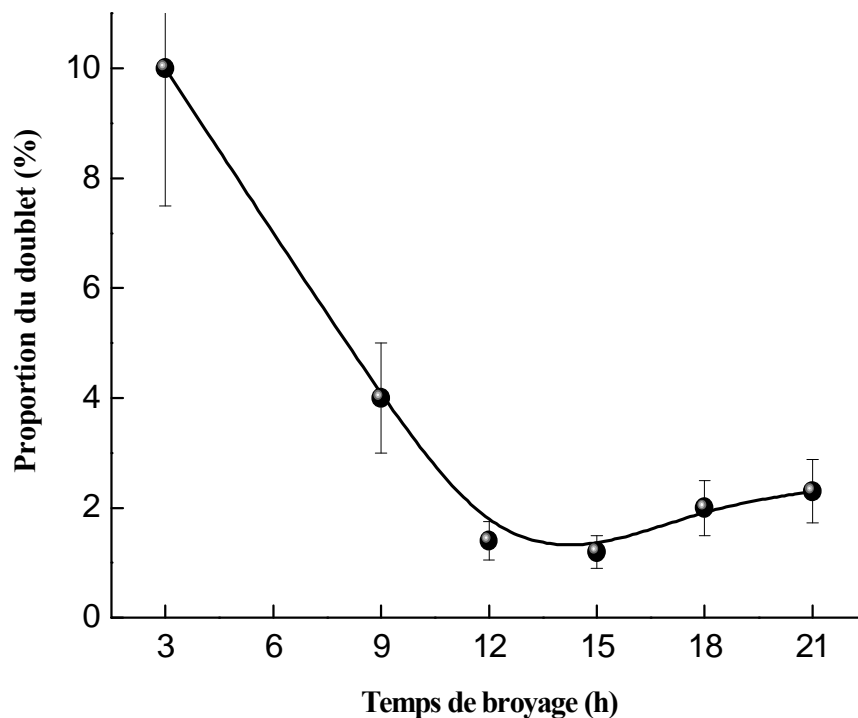


Figure 4.7 : Évolution de la proportion relative de la contribution paramagnétique en fonction du temps de broyage.

Les paramètres hyperfins du phosphore paramagnétique Fe_xP ($1 < x < 2$) sont montrés sur la figure 4.8 en fonction du temps de broyage. Le déplacement isomérique diminue linéairement jusqu'à 0,25 mm/s, après 12 h de broyage puis augmente légèrement jusqu'à 0,33 mm/s, après 21 h de broyage. La variation du DI (0) est similaire à celle de la proportion relative de la phase paramagnétique (Fig. 4.4). Cette variation peut être due à la diminution de la densité effective des électrons s au niveau du noyau de l'atome de Fe. L'augmentation de la séparation quadrupolaire jusqu'à 1,103 mm/s, après 18 h de broyage, reflète l'effet de la déformation du réseau cristallin et la présence de défauts cristallins.

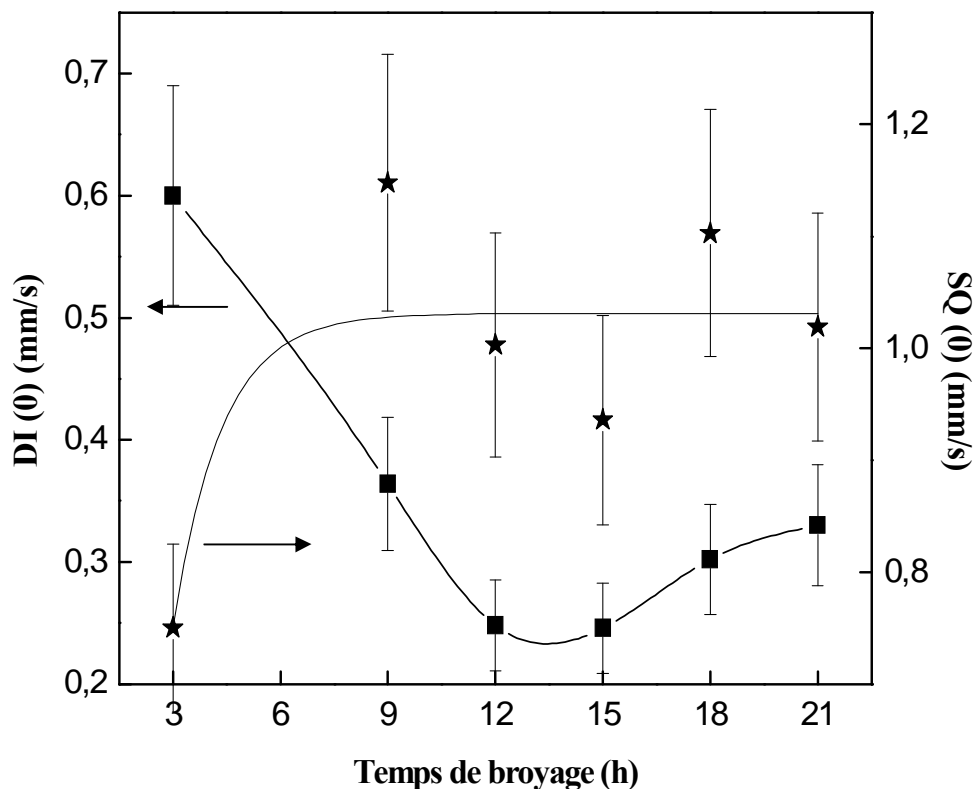


Figure 4.8 : Évolution du DI (0) et du SQ (0) de la contribution paramagnétique en fonction du temps de broyage.

1.3. Proportions relatives des différentes phases

L'évolution des proportions relatives du phosphure Fe_3P et de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$, en fonction du temps de broyage, est montrée sur la figure 4.9. La proportion de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ atteint un maximum de 75 % après 12 h de broyage (stade 1), alors que celle du phosphure Fe_3P passe par un minimum de 24 % environ. À partir de 15 h de broyage (stade 2), les proportions relatives sont presque constantes. L'augmentation de la proportion de la solution solide peut être corrélée à la diminution de celles des phosphures

Fe_3P et Fe_xP ($1 < x < 2$). On peut, ainsi, imaginer qu'il y a un mouvement de va-et-vient des atomes de P entre l'environnement riche en Fe ou $\alpha\text{-Fe(P)}$ et les phosphures, en particulier Fe_3P . Il a été montré que le broyage d'un lingot de composition identique au phosphure Fe_3P a conduit à la formation d'une solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ avec un pourcentage de l'ordre de 7 % (Yelsucov *et al.* 1999). Le réarrangement atomique conduit à la formation de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ à partir du phosphure Fe_3P .

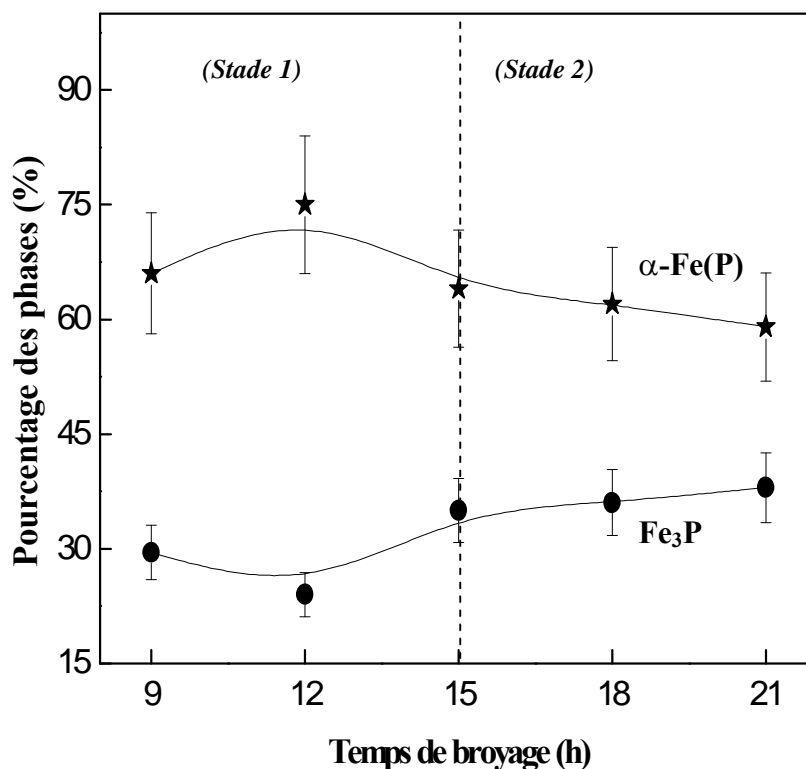


Figure 4.9 : Évolution de la proportion relative de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ et du phosphure Fe_3P en fonction du temps de broyage.

Les résultats de la spectrométrie Mössbauer sont en bon accord avec ceux obtenus par la diffraction des rayons X. En effet, le broyage des poudres Fe-8P conduit à la formation d'un alliage nanostructuré composé d'une solution solide à deux phases, $\alpha\text{-Fe1}$ et $\alpha\text{-Fe2}$, dans laquelle sont dispersés des nanograins de phosphures. La figure 4.10 montre que la proportion des phosphures augmente rapidement avec la progression du processus de broyage où elle atteint une valeur maximale après 9 h. Entre 9 et 12 h de broyage, on remarque une diminution de la proportion relative des phosphures jusqu'à ~ 25 % suivie d'une augmentation presque linéaire pour atteindre 40 % après 21 h de broyage

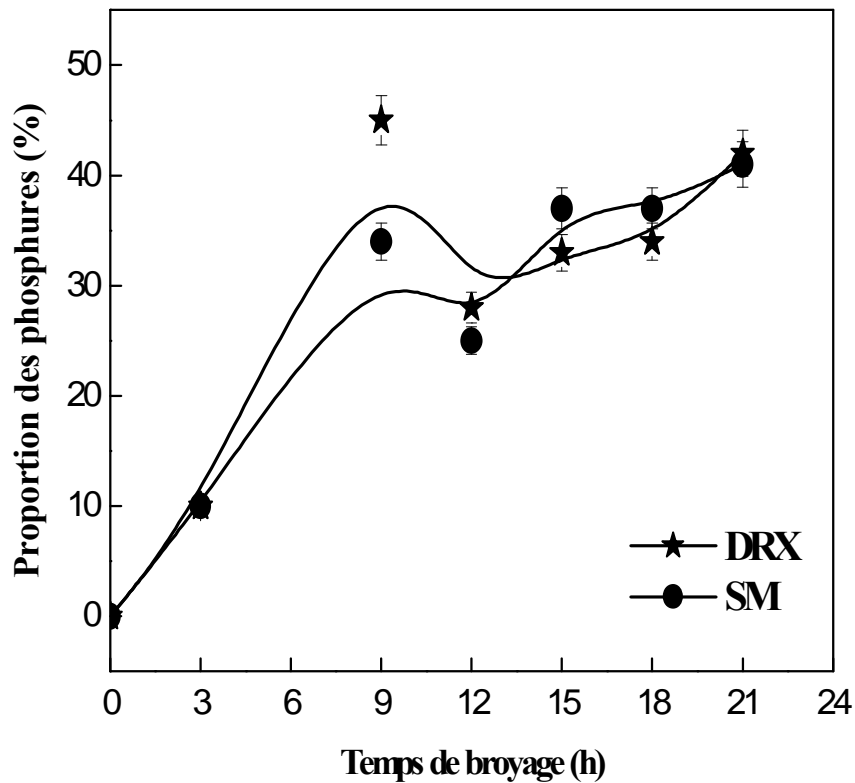


Figure 4.10: Variation des proportions relatives des phosphures, en fonction du temps de broyage, déduites des résultats de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer.

2. Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques fondamentales tels que le moment magnétique par atome et la température de Curie, T_c , sont principalement déterminées par l'environnement local des atomes du métal. Dans le cas des alliages Fe-P, la variation du moment magnétique par atome du métal avec la concentration du phosphore, reflète un changement de la structure amorphe vers la structure microcristalline, c'est-à-dire le changement du nombre de coordination du Fe qui passe de 12 dans le cas de l'amorphe à 8 dans le cas de la structure cristalline cubique centrée.

La figure 4.11 montre la dépendance thermique de la susceptibilité magnétique, χ , des poudres broyées pour les différents temps. La susceptibilité magnétique reste presque constante jusqu'à 500 K puis diminue avec l'augmentation de la température. On remarque l'existence de deux courbures caractéristiques de deux transitions magnétiques au delà de $T = 600$ K pour tous les temps de broyage.

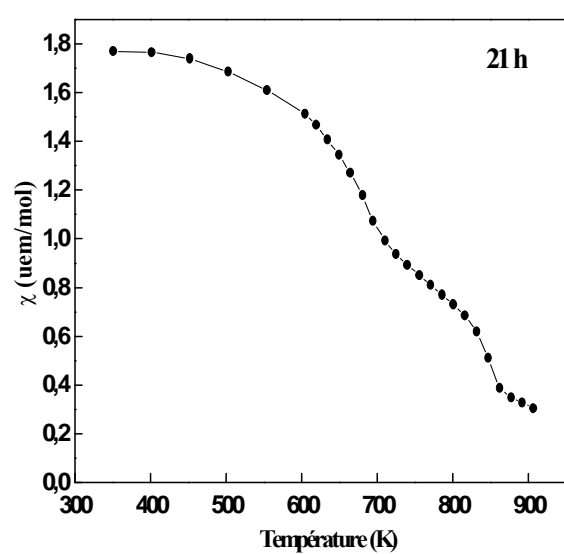
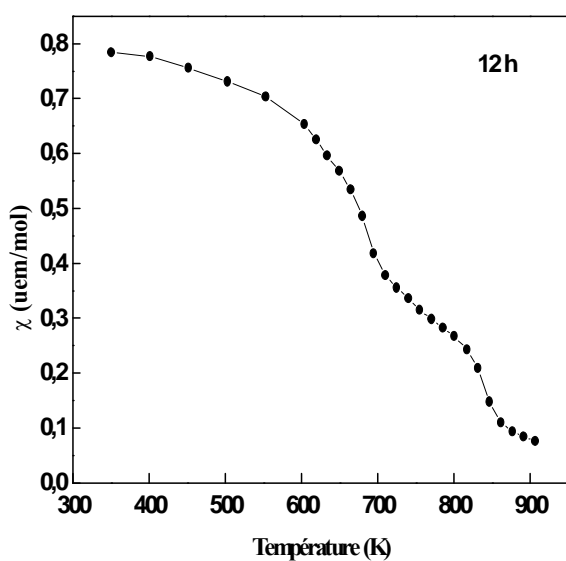
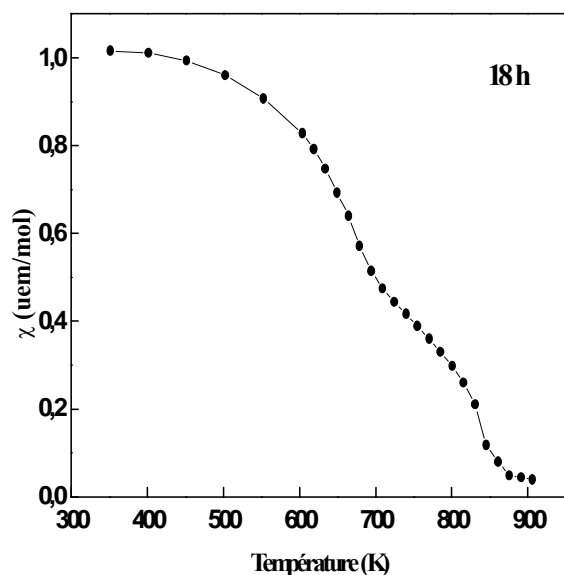
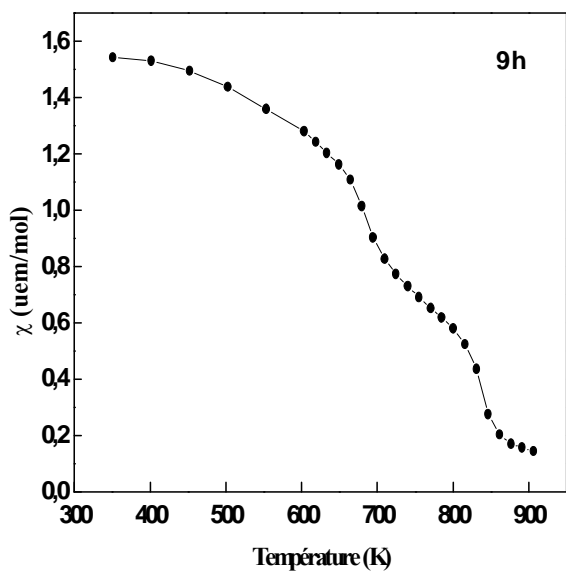
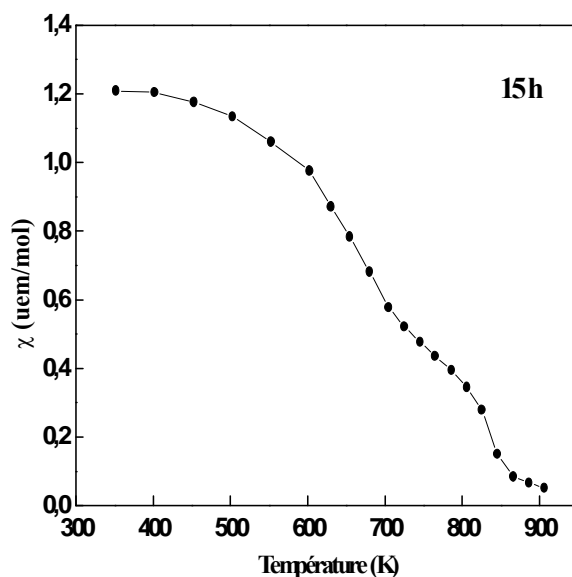
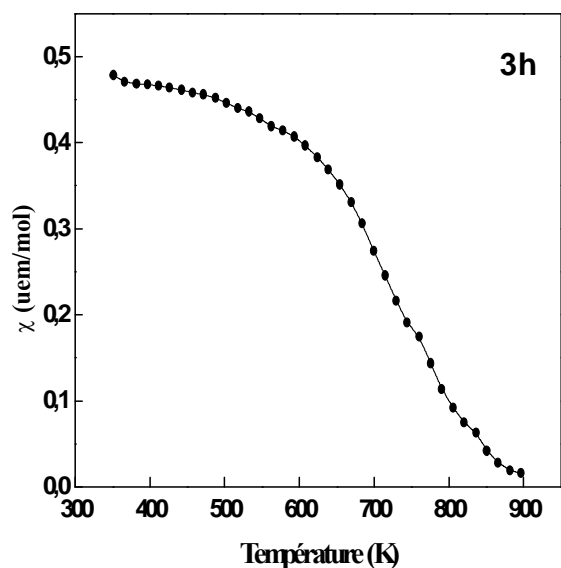


Figure 4.11 : Évolution de la susceptibilité, χ , du mélange Fe-8P en fonction de la température pour différents temps de broyage.

Deux températures de Curie, T_{c1} et T_{c2} , ont été déduites des mesures de la susceptibilité (Fig. 4.12). La première, $T_{c1} \sim 865$ K, est presque constante tandis que la seconde, T_{c2} , est dépendante du temps de broyage. L'existence de deux températures de Curie peut être liée à l'inhomogénéité de distribution des atomes de P dans la solution solide α -Fe(P). Sachant que la température de Curie est sensible à l'ordre à courte distance et à l'environnement local du Fe, T_{c1} peut être attribuée à une solution solide α -Fe(P) saturée en P. Cependant, la variation de T_{c2} avec le temps de broyage reflète le mouvement de va-et-vient des atomes de P dans la matrice du Fe. Dans les alliages Fe-P, la température de Curie reste constante ou change très peu avec l'augmentation du pourcentage de P jusqu'à une valeur approximative de l'ordre de 25 % P (Mitera et al. 1978). Par conséquent, on peut imaginer que la concentration du P est inférieure à 25 % dans le cas de la solution solide α -Fe(P) avec la température de Curie T_{c1} et supérieure à 25 % dans le cas de l'autre phase avec la température de Curie T_{c2} .

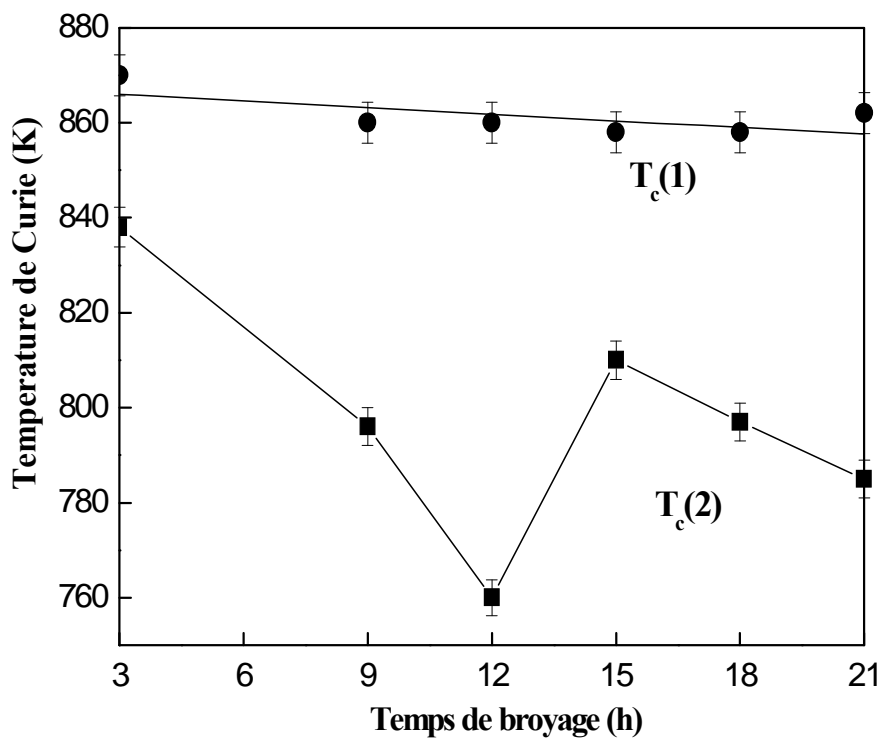


Figure 4.12 : Évolution de la température de Curie, T_c , des structures α -Fe1 et α -Fe2 en fonction du temps de broyage.

Les variations de la température de Curie peuvent être liées à : (i) l'augmentation de la proportion des atomes dans les joints de grains ; (ii) la distorsion de la structure et aussi (iii) aux changements des espacements inter-atomiques dans les régions interfaciales. Les

faibles valeurs des températures de Curie, T_{c1} et T_{c2} , comparées à celle du fer pur broyé, $T_C = 1033 \text{ K}$ (Azzaza *et al.* 2006) indiquent un changement dans le voisinage des atomes de Fe dû à la présence des atomes de P.

La température de Curie de la phase cristalline et celle de la phase intergranulaire sont des paramètres importants pour décrire la réponse magnétique des nanomatériaux. La phase intergranulaire qui est typiquement riche en espèce non magnétique peut avoir un faible paramètre d'ordre magnétique et une plus faible température de Curie de la phase α -Fe (McHenry *et al.* 1999). La température de Curie varie avec la concentration en P, B et C dans les systèmes Fe-P, Fe-B et Fe-C, respectivement (Beekman *et al.* 1991).

3. Conclusion

L'analyse par spectrométrie Mössbauer du composé Fe-8P a montré que le mélangeage des poudres élémentaire Fe et P, à l'échelle atomique, conduit à la formation d'une solution solide à deux phases α -Fe1 et α -Fe2 dans laquelle sont dispersées des phosphures nanostructurés.

Le phosphure paramagnétique Fe_xP ($1 < x < 2$), formé après 3 h de broyage, est stable. Sa proportion relative est de 2 % après 21 h de broyage. La phase stable Fe_3P apparaît dès 9 h de broyage avec ses différents sites cristallographiques.

Les résultats de la spectrométrie Mössbauer et de la susceptibilité magnétique ont confirmé l'inhomogénéité de la solution solide α -Fe(P). Cette dernière est formée de deux phases, α -Fe1 et α -Fe2, ayant différents paramètres hyperfins (B, DI, 2ε et Γ) et différentes températures de Curie, donc des compositions chimiques différentes.

Etude Thermique

Ce chapitre sera réservé à l'étude de la stabilité thermique des poudres Fe-8P nanostructurées par calorimétrie différentielle (DSC), diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer.

1. Analyse calorimétrique différentielle

Les transformations de phases induites par broyage mécanique sont dues à l'énergie emmagasinée dans le matériau. L'introduction d'une densité importante de défauts (lacunes, interstices, joints de grains, interfaces), au début du broyage, permet à l'alliage de maintenir un degré d'ordre intermédiaire. Simultanément, un réseau de diffusion rapide se met en place. Lorsque ce réseau est assez dense, les lacunes s'éliminent massivement aux joints des cristallites et le degré de désordre augmente. Dans le cas d'une amorphisation, par exemple, l'énergie emmagasinée est supérieure à la différence d'énergie entre l'état cristallin et l'état amorphe (ΔG_{a-c}). Ainsi, l'accumulation du désordre chimique (ΔG_d) ou du désordre dans les joints de grains (ΔG_{jb}) peut favoriser l'amorphisation à l'état solide (*Cho et al. 1993, Bakker et al. 1994*).

L'élaboration des alliages par broyage mécanique résulte d'un compromis entre deux types de sauts atomiques: les sauts thermiquement activés et les déplacements atomiques forcés par cisaillement. L'application d'une grande intensité de broyage, définie comme la quantité de mouvement transmise par les billes à l'unité de masse de poudre par unité de temps, augmente la température locale ainsi que le nombre de sauts thermiquement activés provoqués par la migration des lacunes. La fréquence des sauts thermiquement activés dépend de la température et de l'intensité. Le taux de création de lacunes par cisaillement est proportionnel à l'intensité, alors que la concentration d'équilibre des lacunes est influencée par la température.

Les thermogrammes DSC, des poudres Fe-8P obtenues après différents temps de broyage, sont montrés sur la figure 5.1. On constate que les courbes DSC sont presque identiques à l'exception de la chaleur dégagée par la réaction exothermique. Cette dernière qui représente l'aire sous le pic exothermique est plus importante durant le premier stade du broyage (3 h). L'effet du désordre structural est mis en évidence par la présence d'une large réaction exothermique constituée de plusieurs pics qui se chevauchent et qui s'étalent sur le domaine de températures (150-700) °C. Un tel comportement, qui est souvent observé dans les poudres broyées, est originaire de la relaxation structurale, du grossissement des grains et de la cristallisation. Ainsi, le premier pic dont la température est inférieure à 200 °C peut être attribué à la relaxation structurale. Le second pic étalé qui se situe entre 210 et 550 °C peut être dû aux transformations des phases Fe₃P et α -Fe(P). Le pic endothermique, à T ~ 600 °C, dont l'enthalpie est de l'ordre de 50 J/g peut être lié à la transition magnétique, T_c, de la

solution solide α -Fe(P). Cette température est comparable à la température de Curie obtenue à partir des mesures magnétiques.

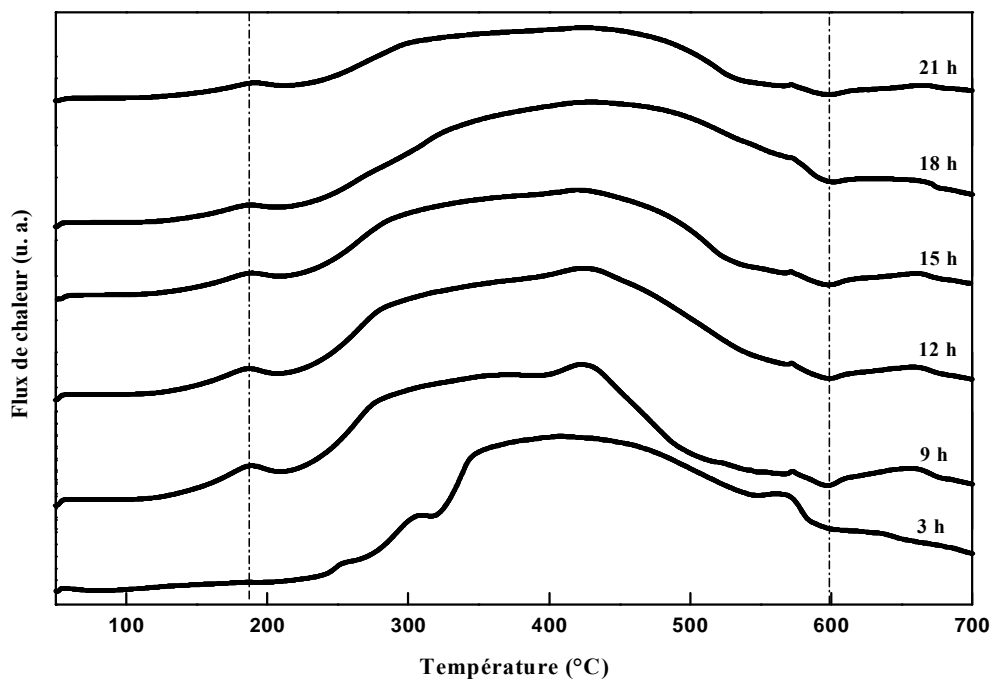


Figure 5.1: Courbes DSC des poudres Fe-8P obtenues après différents temps de broyage.

2. Stabilité thermique des poudres

L'utilisation des matériaux nanocristallins sous sollicitation et/ou en température pose le problème de la stabilité de la nanostructure. Le matériau peut perdre sa nature nanostructurée par le grossissement des grains ou sa nature amorphe par la cristallisation. De ce fait, il s'avère nécessaire d'étudier la stabilité des poudres nanostructurées. Ainsi, les poudres Fe-8P obtenues après 21 h de broyage ont subi différents traitements thermiques correspondants aux températures indiquées sur la figure 5. 2.

- 1- *traitement thermique 1* : il consiste en un chauffage jusqu'à $T_1 = 210$ °C suivi d'un refroidissement ;
- 2- *traitement thermique 2* : il consiste en un chauffage jusqu'à $T_1 = 210$ °C avec un maintien pendant 30 minutes et ensuite un refroidissement ;
- 3- *traitement thermique 3* : il consiste en un chauffage jusqu'à $T_2 = 450$ °C suivi d'un refroidissement.

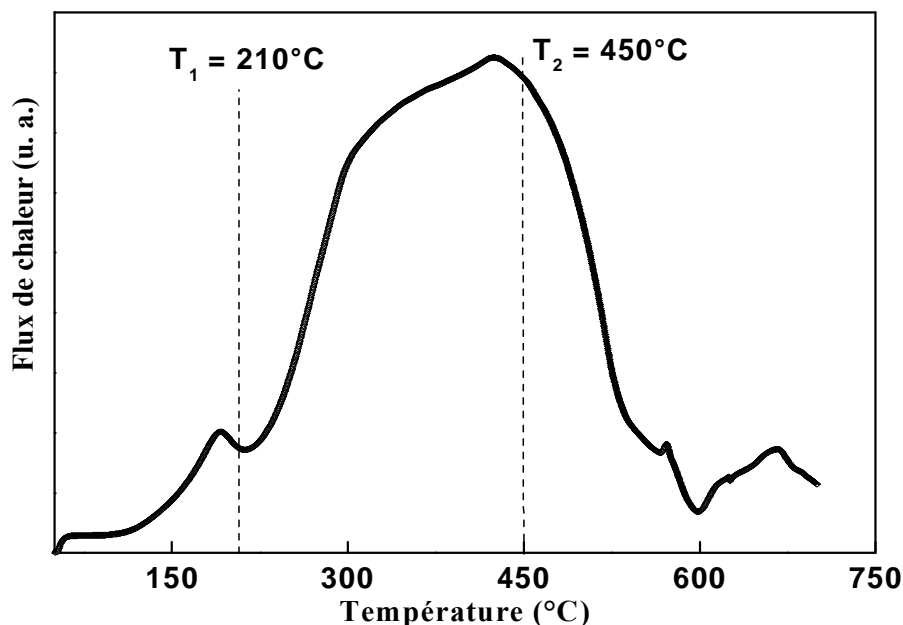


Figure 5.2: Thermogramme DSC des poudres broyées pendant 21 h.

2.1. Traitement thermique 1

Le diffractogramme de rayons X du mélange de poudres, après le traitement thermique 1, présente de nouveaux pics de diffraction attribuables à la formation du phosphure FeP (Fig. 5.3). Les paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld (Tableau 5.1) montrent une augmentation du pourcentage de la solution solide α -Fe(P) qui passe de 58 à 80 % et une diminution de celui du phosphure Fe₃P de 42 à 17 %. On constate aussi une augmentation des paramètres cristallins par rapport à ceux des phases α -Fe(P) et Fe₃P avant traitement. Les déviations relatives sont de l'ordre de $\Delta a = 0,07$ % pour la solution solide α -Fe(P), $\Delta a = 0,08$ % et $\Delta c = 0,14$ % pour le phosphure Fe₃P.

D'après le diagramme d'équilibre du système Fe-P, le phosphure FeP se forme pour une concentration en P de 36 % en masse. Ce phosphure cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace Pna21 et de paramètres cristallins $a_0 = 0,5193$ nm, $b_0 = 0,5792$ nm et $c_0 = 0,3099$ nm. Les déviations relatives des paramètres cristallins par rapport à ceux d'un cristal parfait ($\Delta a = -0,41$ %, $\Delta b = -1,37$ % et $\Delta c = -0,17$ %) peuvent être liées au taux de microdéformations ($\sim 1,30$ %). L'apparition du phosphure FeP peut être expliquée par la diffusion du phosphore et par sa faible température adiabatique qui est de l'ordre de 1700 (Kim *et al.* 2005). Les phosphures FeP et Fe₃P ont été observés après un traitement thermique de l'alliage amorphe Fe_{81.2}P_{18.8} à une température supérieure à 400 °C (Rajesh *et al.* 2007).

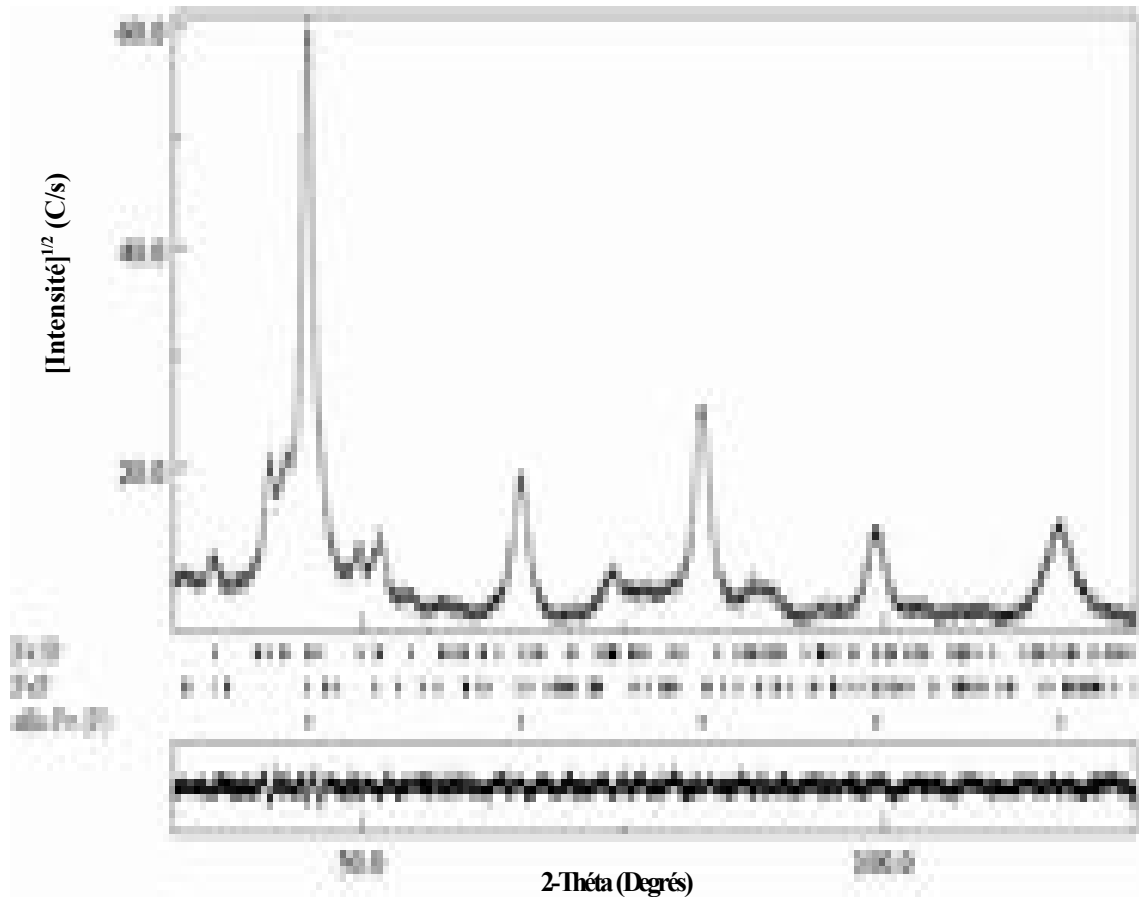


Figure 5.3: Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre après le traitement thermique 1.

Tableau 5.1 : Paramètres structuraux et microstructuraux après le traitement thermique 1.

Phases	a (nm) ($\pm 10^{-3}$)	b (nm) ($\pm 10^{-3}$)	c (nm) ($\pm 10^{-3}$)	<L> (nm) $\pm 10^{-1}$	< σ^2 > ^{1/2} (%) $\pm 10^{-3}$	Pourcentage (%) (± 1)
α -Fe(P)	0,2869	---	---	8	0,66	80
Fe ₃ P	0,9086	---	0,4484	12	1,82	17
FeP	0,5152	0,5655	0,3082	133	1,30	3

La formation du phosphure FeP peut être due au flux des lacunes de déformation des lieux de production vers les puits d'élimination. D'après *Dulbek et al.*, la concentration des lacunes de déformation augmente avec le taux d'écroutissage. Lors de recuits, ces lacunes forment des amas avec un maximum de taille (20 lacunes) et s'éliminent à 400 °C, température de recristallisation du matériau (*Dulbek et al. 1987*).

Il existe deux mécanismes d'interaction des interstices avec l'atome P qui peuvent être à l'origine de la formation du phosphure FeP (*Kim et al. 2005*). Le premier, résulte du délogement de l'atome P d'un site substitutionnel de Fe pour se combiner avec un interstitiel.

Le second, résulte de l'attraction du site interstitiel de Fe vers l'atome de substitution P causé par les contraintes présentes dans le voisinage de P. Dans ce dernier cas, l'atome de P joue le rôle d'un centre d'attraction pour les interstitiels de Fe et les stabilise en formant des nano-clusters FeP.

Le comportement hors équilibre du système Fe-P a été étudié par *Hurchand et al.* par irradiation d'un alliage Fe-0,04P (at. %). La simulation a été faite avec des atomes qui ont une énergie comprise entre 1 et 16 keV. Les résultats ont révélé la formation de lacunes dont le taux augmente avec l'énergie de l'atome irradié. Le nombre de lacunes produites correspond au nombre d'interstices présents après la relaxation. Ces interstices se combinent entre eux et forment des clusters stables (*Hurchand et al. 2005*).

Le spectre Mössbauer du composé Fe-8P après le traitement thermique 1 (Fig.5.4) a été ajusté à l'aide de plusieurs composantes : un doublet et six sextuplets relatifs aux différents sites du phosphure Fe₃P et de la solution solide α -Fe(P). Les paramètres hyperfins sont donnés dans le Tableau 5.2. La proportion relative de la solution solide α -Fe(P) a augmenté de 5 % environ alors que celle du phosphure Fe₃P a diminué de 4 %. La valeur du déplacement isomérique du doublet, DI = 0,311 mm/s, est comparable à celle de la phase FeP qui a un seul site de fer (DI = 0,32 mm/s et SQ = 0,75 mm/s) (*Wappling et al. 1975*).

2.2. Traitement thermique 2

L'affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudre Fe-8P après le deuxième traitement thermique 2 révèle la présence des mêmes phases obtenues après le traitement thermique 1 à savoir, la solution solide α -Fe(P) et les deux phosphures FeP et Fe₃P (Fig. 5.5). Les résultats de l'affinement montrent une augmentation de la proportion du phosphure FeP, qui atteint 6 % environ, aux dépens de celle du phosphure Fe₃P qui ne représente que 12 % avec des grains de 8 nm. La décomposition du phosphure Fe₃P est confirmée par la légère augmentation du pourcentage de la solution solide α -Fe(P) qui atteint 82 % (Tableau 5.3). Le maintien du mélange de poudres pendant 30 min à 210 °C conduit à l'expansion des réseaux cristallins des phosphures FeP ($\Delta a = 0,2 \%$, $\Delta b = 0,97 \%$ et $\Delta c = 0,03 \%$) et Fe₃P ($\Delta a = 0,05 \%$ et $\Delta c = 0,07 \%$) et au grossissement des grains du phosphure FeP par rapport au traitement thermique 1.

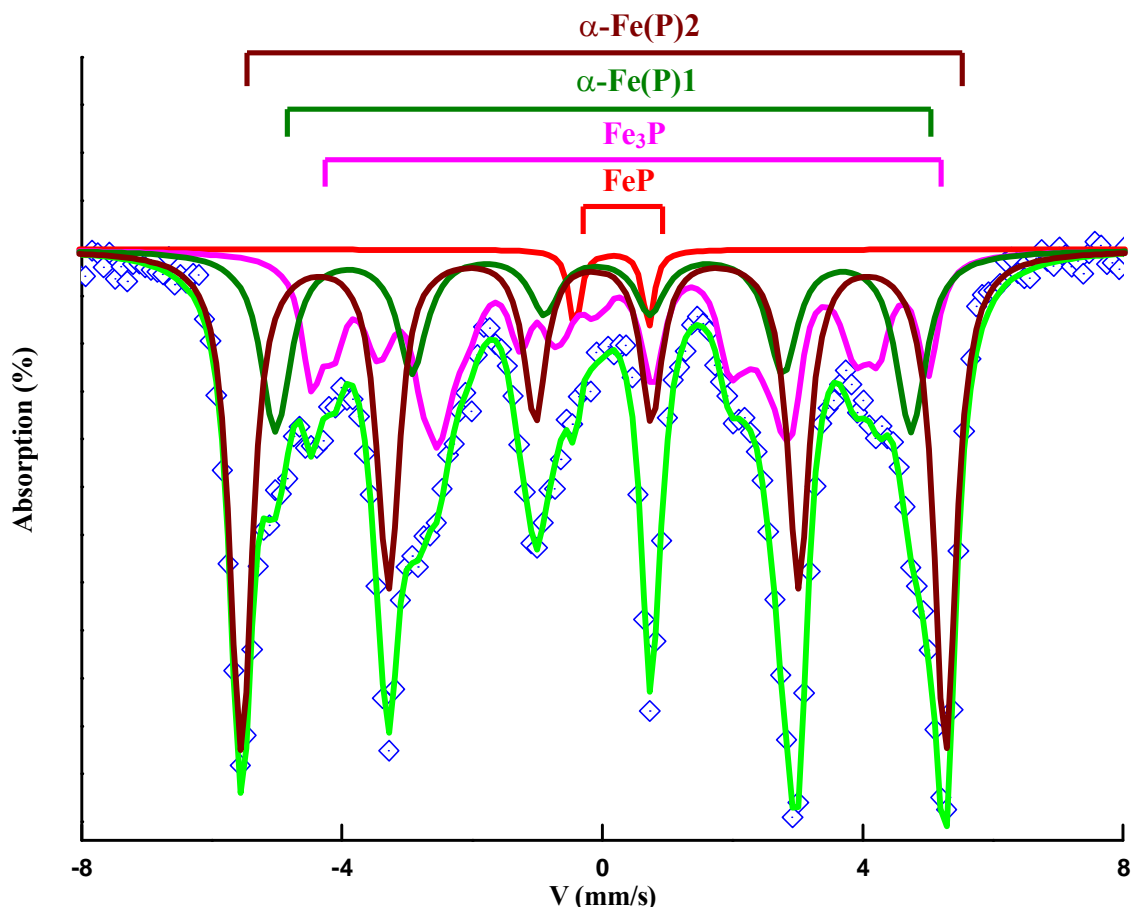


Figure 5. 4 : Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P après le traitement thermique 1.

Tableau 5.2: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer du mélange Fe-8P après le traitement thermique 1.

<i>Phases</i>	<i>DI (mm/s)</i> (± 0,02)	Γ (mm/s) (± 0,02)	<i>SQ ou 2ε (mm/s)</i> (± 0,02)	B_{hf} (T) (± 0,5)	<i>Aires relatives</i> (%) (± 1)
FeP	0,311	0,214	1,038	---	2
Fe ₃ P	0,392	0,394	-0,150	16,6	9
	0,308	0,560	0,173	22,4	10
	0,235	0,596	-0,012	25,7	6
	0,296	0,376	0,283	29,1	9
α-Fe(P)	0,060	0,550	-0,059	30,0	21
	0,028	0,406	-0,001	33,3	43

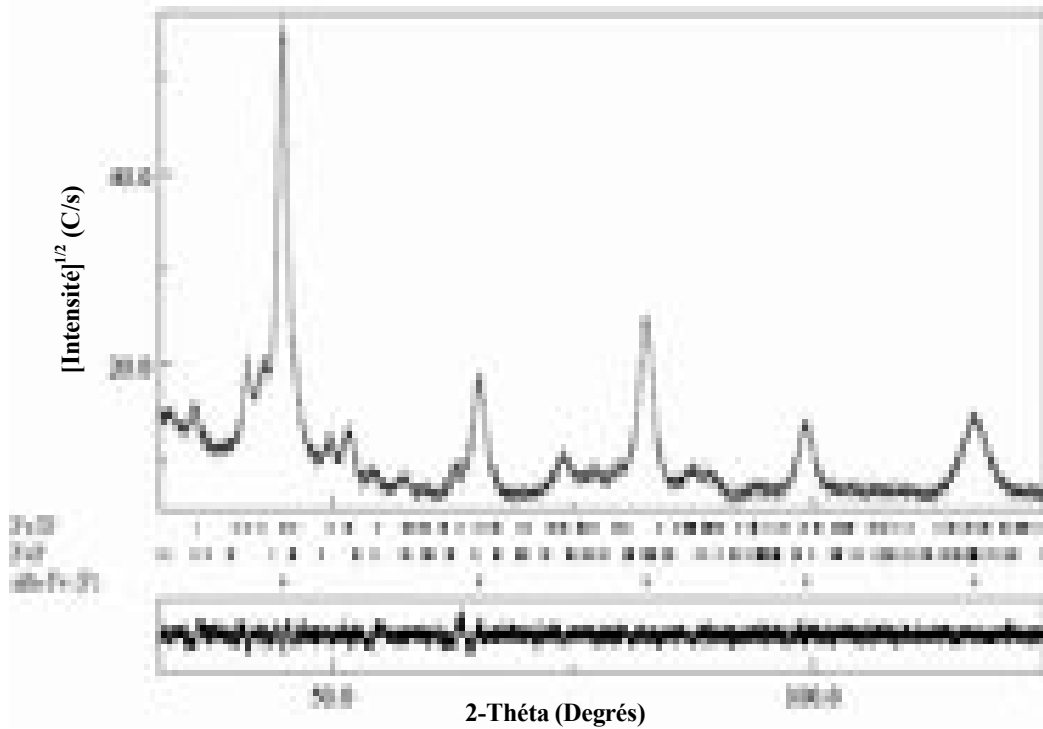


Figure 5.5 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre après le traitement thermique 2.

Tableau 5.3: Paramètres structuraux et microstructuraux après le traitement thermique 2.

Phases	a (nm) ($\pm 10^{-4}$)	b (nm) ($\pm 10^{-4}$)	c (nm) ($\pm 10^{-4}$)	<L> (nm) $\pm 10^{-1}$	< σ^2 > ^{1/2} (%) $\pm 10^{-3}$	Pourcentage (%) (± 1)
α -Fe(P)	0,2869	---	---	8,6	0,61	82
Fe ₃ P	0,9091	---	0,4491	8	1,76	12
FeP	0,5172	0,5752	0,3085	150	1,08	6

Selon *Nowacki* le phosphure Fe₃P peut se décomposer suivant la relation : $4 \text{Fe}_3\text{P} \leftrightarrow 12 \text{Fe} + \text{P}_4$. La présence de molécules de phosphore et d'atomes de fer peut favoriser la formation du phosphure FeP suivant la transformation $4 \text{FeP} \leftrightarrow 4 \text{Fe} + \text{P}_4$ (*Nowacki*, 2004). La transformation du type dissolution-précipitation a été observée par *Chaffron et al.* Cette réaction conduit à la formation de précipités très fins d'oxyde dispersés dans une matrice d'argent à partir d'un mélange de poudre d'oxyde d'argent et d'un alliage Ag-Sn : $2 \text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}_3\text{Sn} \rightarrow 7 \text{Ag} + \text{SnO}_2$ (*Chaffron et al.* 1996). Ce type de transition concerne les réactions chimiques induites par broyage haute énergie où des équilibres peuvent être déplacés (*Butyagin et al.*, 1989). C'est aussi le cas des alliages Ni-Zr (*Chen* 1992) et La-Ni (*Loeff et al.* 1989). Bakker et al. ont montré qu'il s'agissait d'oxydation préférentielle d'un élément de l'alliage suivant une réaction du type: $A_xB_y + O_2 \rightarrow xA + yBO_2$ (*Bakker* 1991).

Le traitement thermique différentiel de l'alliage amorphe Ni-10,7Fe-20,3P obtenu par électrodeposition a conduit à la formation des phases Ni₃P et FeNi₃ caractérisées par deux pics exothermiques dont les maximums sont situés à 377 et 491 °C, respectivement (Wang, 2004). Le recuit de l'alliage amorphe Ni_{65,8}Co_{19,6}P_{15,6} à 300 et 420 °C a favorisé la formation des phases métastables Ni₅P₂ et Ni₁₂P₅, et celui à 480 °C à la formation de la phase stable Ni₃P (Huang *et al.* 2007).

Des essais de recuit menés sur plusieurs alliages nanocristallins, préparés par différentes techniques, ont révélé la croissance des grains à différentes températures. Par exemple, l'augmentation des grains intervient au bout de 4 à 5 heures à 143 °C pour le cuivre (Langlois *et al.* 2005). Toutefois, la présence de particules de phosphure Fe₃P dans les joints de grains de l'alliage 97,585Cu-2,22Fe-0,11Zn-0,085P augmente sa stabilité par le blocage du grossissement des grains jusqu'à 600 °C (Cao *et al.* 2006).

Le maintien pendant 30 min à 210 °C favorise la diffusion du P et par conséquent, un changement de composition de la majorité des phases. En effet, les paramètres hyperfins (Tableau 5.4) déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer (Fig. 5.6), révèlent une augmentation du pourcentage des atomes de Fe dans les deux phosphures, FeP et Fe₃P, aux dépens de la solution solide α-Fe(P). Par exemple, la valeur du déplacement isomérique de la composante centrale paramagnétique, DI = 0,342 mm/s, est comprise entre celles des phases Fe₂P et FeP. Par conséquent, cette contribution peut être assignable à une phase non stœchiométrique type Fe_xP avec 1 < x < 2.

Tableau 5.4 : Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange Fe-8P après le traitement thermique 2.

<i>Phases</i>	<i>DI (mm/s)</i> (± 0,02)	<i>Γ (mm/s)</i> (± 0,02)	<i>SQ ou 2ε (mm/s)</i> (± 0,02)	<i>B_{hf} (T)</i> (± 0,5)	<i>Aires Relatives</i> (%) (± 1)
FeP	0,342	0,25	1,078	---	2,5
	0,418	0,50	-0,050	16,5	12
	0,347	0,326	0,29	22,3	5
Fe ₃ P	0,210	0,786	0,129	25,8	14
	0,258	0,434	0,326	29,2	8,5
α-Fe(P)	0,050	0,49	-0,042	30,1	18
	0,012	0,38	0,003	33,2	40

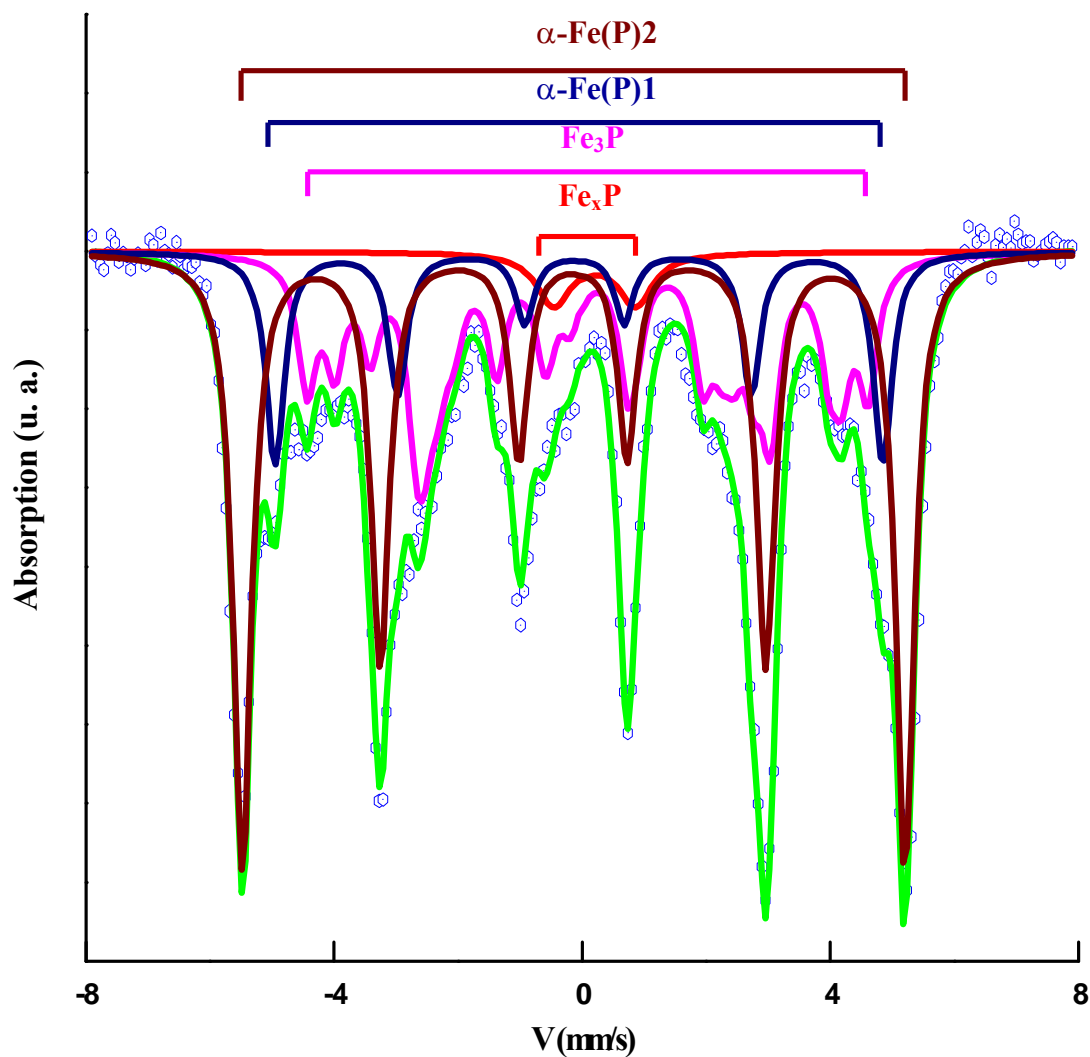


Figure 5.6 : Spectre Mössbauer du mélange Fe-8P après le traitement thermique 2.

2.3. Traitement thermique 3

Le diffractogramme de rayons X du mélange de poudre obtenu après le traitement thermique 3 (Fig. 5.7) présente, en plus des pics de la solution solide α -Fe(P) et du phosphore Fe_3P , de nouveaux pics de diffraction attribuables au phosphore Fe_xP ($1 < x < 2$) et aux oxydes de fer à savoir, la magnétite (Fe_3O_4) de structure cubique à faces centrées et l'hématite (Fe_2O_3) de structure trigonale.

Le traitement thermique 3 favorise une expansion des réseaux cristallins caractérisée par les déviations relatives $\Delta a = 0,08 \%$ pour le α -Fe(P) et $\Delta a = 0,24 \%$ et $\Delta c = 0,05 \%$ pour le phosphore Fe_3P . Le pourcentage des phases α -Fe(P) et Fe_3P diminuent par rapport à ceux obtenus après 21 de broyage. On constate que malgré l'augmentation de la taille des grains des phases α -Fe(P) et Fe_3P conservent le caractère nanostructuré (Tableau 5.5).

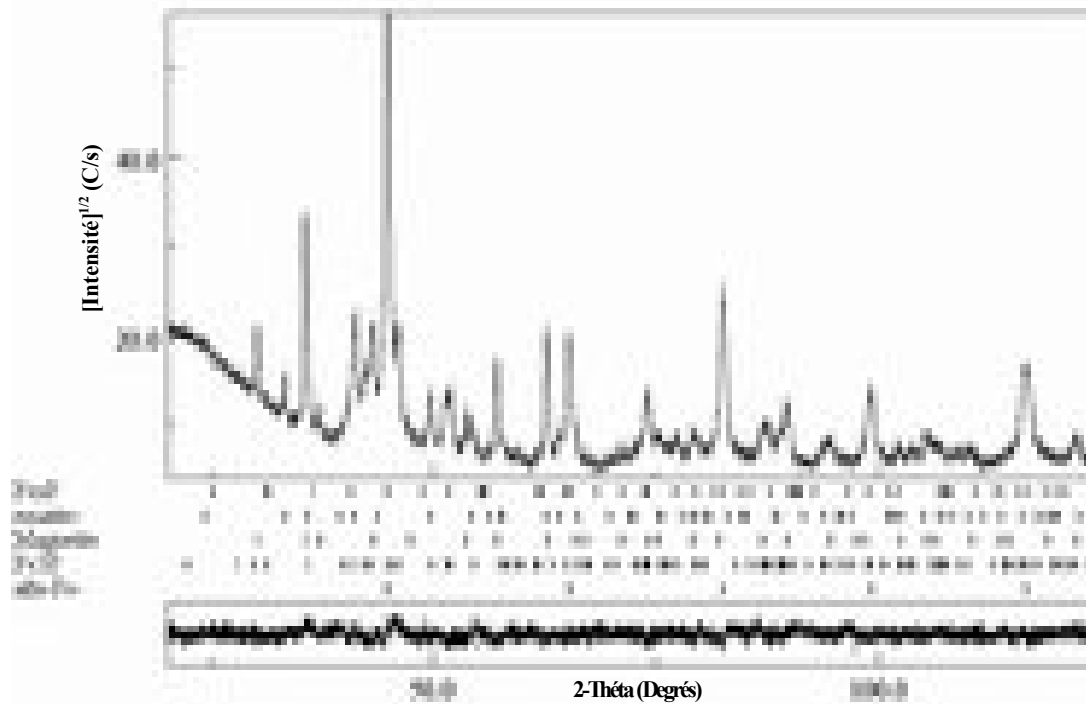


Figure 5.7 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre après le traitement 3.

Tableau 5.5: Paramètres structuraux et microstructuraux après le traitement thermique 3.

Phases	a (nm) ($\pm 10^{-4}$)	c (nm) ($\pm 10^{-4}$)	$\langle L \rangle$ (nm) $\pm 10^{-1}$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) $\pm 10^{-3}$	Pourcentage (%) (± 1)
α -Fe(P)	0,2869	---	18,5	0,26	37
Fe _x P (1 < x < 2)	0,5717	0,3569	3	0,30	4
Fe ₃ P	0,9102	0,4475	12	0,19	28
α -Fe ₂ O ₃	0,5043	1,3774	43	0,21	7
Fe ₃ O ₄	0,8407	---	37	0,19	24

La phase Fe₃O₄ est cristallographiquement isomorphe avec la phase γ -Fe₂O₃ avec un paramètre cristallin, $a_1 = 0,840$ nm, légèrement supérieur à celui de la phase γ -Fe₂O₃, $a_2 = 0,835$ nm. Il est bien établi qu'à des tailles de grains supérieures à 30 nm, la phase α -Fe₂O₃ est plus stable. Par contre, il est possible de former la phase γ -Fe₂O₃ pour une taille de grains comprise entre 5 et 30 nm. La réduction de la taille des grains à moins de 5 nm favorise la formation d'une phase amorphe (Ayyub et al. 1988, Randrianantoandro et al. 2000 et 2001). A température ambiante, les atomes d'oxygène de la phase Fe₃O₄ forment une structure cubique à faces centrées compacte peu désordonnée. Les ions Fe⁺² et la moitié des ions Fe⁺³ occupent les sites B de la famille octaédrique. L'autre moitié des ions Fe⁺³ occupent les sites A tétraédriques, (Fe⁺³)_A (Fe⁺³Fe⁺²)_B O₄. La conductivité est assurée par le transfert de

charge de Fe^{+2} à Fe^{+3} . La phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est considérée comme la limite de la phase non stœchiométrique Fe_3O_4 et peut donc être décrite par la formule $(\text{Fe}^{+3})_A (\text{Fe}^{+3}_{5/3} \square_{1/3})_B \text{O}_4$ où \square représente une lacune cationique. Par conséquent, la présence ou l'absence de l'ion Fe^{+2} peut différencier les deux structures isomorphes (*Randrianantoandro et al. 2001*).

Ding et al. ont constaté un grossissement des grains du fer et de l'hématite après un recuit à 200 °C d'un mélange de poudre Fe/Fe₂O₃ obtenu après 30 h de broyage dans un Spex 8000 (*Ding et al. 1998*). Ils ont obtenu des mono-domaines de 14 et 18 nm pour le fer et l'hématite, respectivement. Le recuit du même mélange à 500 °C a conduit à une augmentation de la taille des grains jusqu'à 30 nm. Le couple d'échange entre les phases oxyde et métallique a été observé pour les mélanges CoO-Co et les NiO-Ni (*Meiklejohn et al. 1956, Berkowitz et al. 1964*). Kneller et al. ont trouvé que ce couple d'échange était responsable de la forte coercivité et de l'augmentation de la rémanence des matériaux nanocristallins constitués d'un mélange de phases magnétiques douces et dures (*Kneller et al. 1991*).

Le suivi par diffraction des neutrons des transformations de phases par broyage de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sous vide et en présence de l'eau pendant 144 h, a confirmé la formation de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, d'une phase amorphe $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et d'une phase non stœchiométrique de type $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (avec une concentration de lacune, $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, de $x = 0,2$ en position octaédrique (*Hofmann et al. 2003*). Le processus de transformation de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ est le résultat de la libération de l'oxygène par rupture de la surface de l'oxyde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*Kaczmarek et al. 1994*). Des résultats de la spectroscopie Raman et de la diffraction de rayons X ont confirmé que la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a été obtenue par chauffage de la magnétite ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) à 200 °C pendant 3 h (*Legodi et al. 2007*).

Le spectre Mössbauer du composé Fe-8P après le traitement thermique 3 (Fig. 5.8) présente un sextuplet magnétique à raies élargies et antisymétriques en plus d'une composante centrale paramagnétique. L'apparition de raies vers les grandes vitesses est caractéristique de la formation d'oxydes de fer magnétiques. Les paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer sont regroupés dans le Tableau 5.6. On remarque une diminution du nombre de sites du phosphore Fe₃P. Les variations des déplacements isomériques du doublet paramagnétique Fe_xP ($1 < x < 2$), des phases Fe₃P et $\alpha\text{-Fe}$ traduisent un changement de la concentration des atomes de P dans le voisinage des atomes du Fe. Ainsi, les paramètres hyperfins $B = 33,3$ T, $DI = 0,005$ mm/s et $SQ = 0,009$ mm/s sont caractéristiques d'un

environnement riche en fer où les atomes de Fe ne sont entourés que par des atomes de Fe sur les deux premières sphères de coordination. Il est évident que tout le P s'est combiné au Fe pour former les phosphures Fe_xP et Fe_3P suite à l'appauvrissement en P de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$. Les champs hyperfins $B_1 = 45,7$ et $B_2 = 49,7$ T correspondent aux oxydes de fer, Fe_3O_4 et Fe_2O_3 , respectivement.

Les paramètres hyperfins de la phase Fe_3O_4 ($B = 45,7$ T, $\text{DI} = 0,685$ mm/s, $\Gamma = 0,644$ mm/s et $\text{SQ} = 0$ mm/s) sont comparables à ceux de la magnétite massive (site B). Cette dernière est caractérisée par deux sites. Le premier (site A), résulte de la superposition de la contribution par Fe_A^{+3} et Fe_B^{+3} ($\text{DI} = 0,31$ mm/s, $\Gamma = 0,29$ mm/s, $\text{SQ} = -0,04$ mm/s et $B = 49,0$ T), et le second du mélange de Fe_B^{+2} et Fe_B^{+3} (site B), causé par les échanges rapides entre les deux types de cations ($\text{DI} = 0,64$ mm/s, $\Gamma = 0,36$ mm/s, $\text{SQ} = 0,03$ mm/s et $B = 45,9$ T). D'après Schmidbauer et al., les paramètres hyperfins des composantes d'oxydes qui forment la solution solide $\text{Fe}_{3-u}\square_u\text{O}_4$ ($0 < u < 1/3$) varient avec la concentration des lacunes \square (Schmidbauer et al. 2006). Pour une concentration de lacunes égale à 0,12 les paramètres hyperfins de la solution solide sont : $\text{DI} = 0,65$ mm/s, $\Gamma = 0,50$ mm/s, $\text{SQ} = 0,03$ mm/s et $B = 45,8$ T.

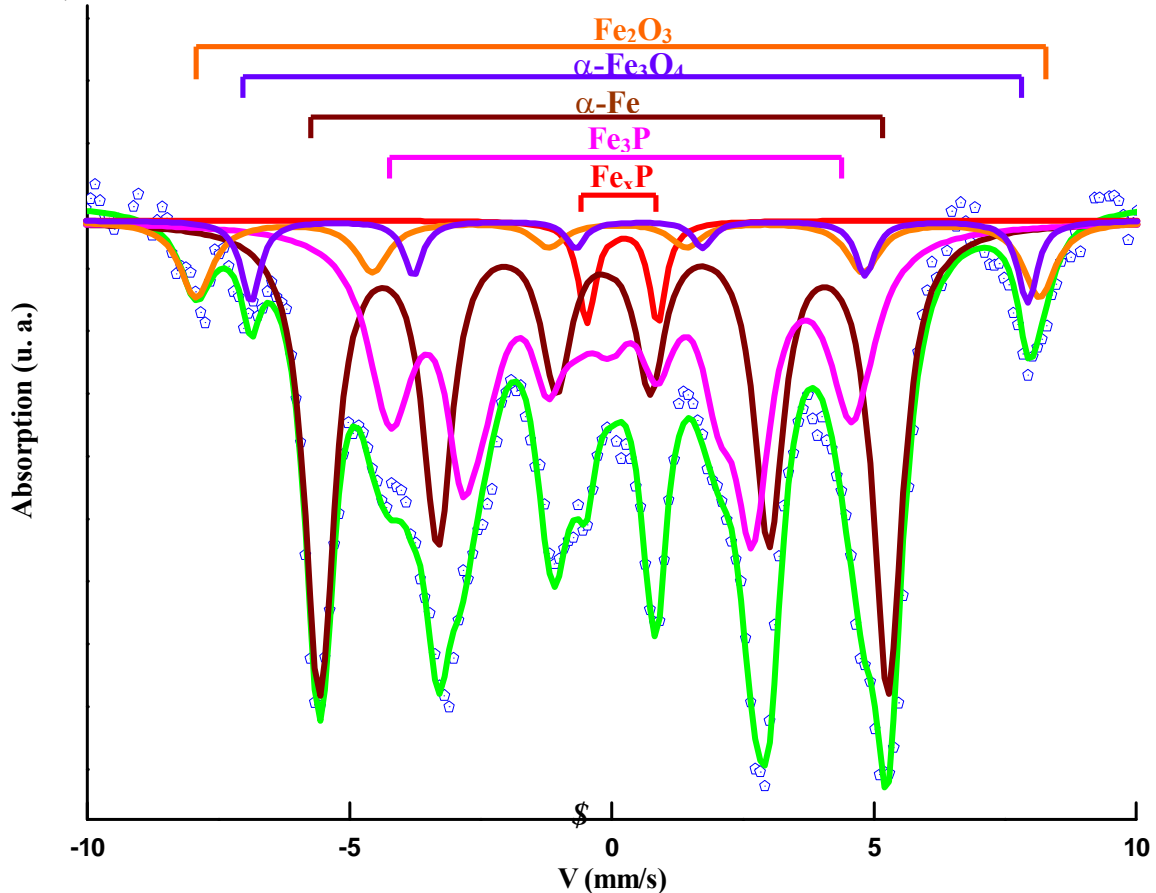


Figure 5.8: Spectre Mössbauer du mélange de poudre nanostructurées après le traitement thermique 3.

Tableau 5.6: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer des poudres après le traitement thermique 3.

<i>Phases</i>	<i>DI (mm/s)</i> (± 0,02)	Γ (mm/s) (± 0,02)	<i>SQ (mm/s)</i> (± 0,02)	B_{hf} (T) (± 0,5)	<i>Aires Relatives</i> (%) (± 1)
Fe _x P (1 < x < 2)	0,364	0,392	1,255	-	3
	0,318	0,696	-0,490	16,9	15
Fe ₃ P	0,299	0,524	0,094	27,0	26
α-Fe	0,005	0,678	0,009	33,3	43
Fe ₂ O ₃	0,275	0,754	0	49,7	8
Fe ₃ O ₄	0,685	0,644	0	45,7	5

Plusieurs études magnétiques ont été faites sur les oxydes de fer (*Mathieu et al. 1995, Ding et al. 1998, Ristic et al. 2000, Randrianantoandro et al. 2001, Lileev et al. 2003, Hofmann et al. 2003, Mukadam et al. 2004, Li et al. 2006, Schmidbauer et al. 2006 et Legodi et al. 2007*). Le désaccord concernant les paramètres hyperfins est dû à la composition de départ et à la technique d'élaboration des échantillons étudiés.

Le type d'oxyde de fer obtenu par broyage mécanique dépend du matériel et de l'environnement de broyage (*Uehara 1975, Saib et al. 1981, Kosmac et al. 1992*). Ainsi, des transformations réversibles d'un oxyde de fer vers un autre peuvent se produire durant le broyage (*Linderoth et al. 1997*). Kosmac et al. ont montré que la contamination par le fer pendant le broyage réduit la phase α-Fe₂O₃ à la phase Fe₃O₄. La présence de 2 à 3 % de fer pur, après le broyage de α-Fe₂O₃ pendant 144 h, a contribué à une transformation du type $4 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 1 \text{Fe} \rightarrow 3 \text{Fe}_3\text{O}_4$ (*Hofmann et al. 2003*).

À la température ambiante, α-Fe₂O₃ est ferromagnétique. En dessous de la température de Curie ($T_c = 965 \text{ K}$), le spectre Mössbauer de la phase α-Fe₂O₃ est un sextuplet, ayant pour paramètres hyperfins : $DI = 0,37 \text{ mm/s}$, $SQ = -0,21 \text{ mm/s}$, $B = 51,9 \text{ T}$ et $\Gamma = 0,25 \text{ mm/s}$. Pour un diamètre moyen des grains inférieur à 10 nm, le spectre est un doublet caractéristique d'un état superparamagnétique, à température ambiante. Pour des tailles comprises entre 10 et 20 nm, il existe en plus du doublet paramagnétique un sextuplet dont la proportion augmente avec l'augmentation de la taille des cristallites (*Greenwood et al. 1971*).

3. Conclusion

Les traitements thermiques montrent que les poudres Fe-8P broyées pendant 21 h sont stables.

- Le traitement thermique 1 conduit à l'homogénéisation et l'augmentation de la proportion de la solution solide α -Fe(P) et à la formation du phosphure FeP dont la taille des grains augmente après le traitement thermique 2 ;
- Le traitement thermique 3 conduit à la formation des oxydes de fer, des phosphures Fe_xP ($1 < x < 2$) et Fe_3P et de la phase α -Fe ;
- Les tailles des grains des phases α -Fe et Fe_3P sont de l'ordre de 18,5 et 12 nm, respectivement, après le traitement thermique 3.

Conclusion générale

Ce travail de recherche a porté sur l'étude structurale, microstructurale, morphologique, magnétique et la stabilité thermique du mélange de poudres Fe-8P nanostructurées élaborées par broyage mécanique haute énergie, dans un broyeur planétaire (P7), à partir de poudres élémentaires. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie Mössbauer, la susceptibilité magnétique et la calorimétrie différentielle programmée.

L'étude par microscopie électronique à balayage a montré que les particules de poudre tendent à s'agglomérer et se désagglomérer sous l'effet des phénomènes répétés de fracture et de soudage. De ce fait, un large domaine de taille et de forme se développe.

Les diffractogrammes de rayons X, les spectres Mössbauer et la susceptibilité magnétique confirment la formation d'une solution solide α -Fe(P) inhomogène composée de deux phases, α -Fe1 et α -Fe2, de structure cubique centrée dans laquelle sont dispersés des nanograins de phosphures. Après 21 h de broyage, les phases α -Fe1 et α -Fe2 ont:

- le même paramètre cristallin ($a = 0.2861$ nm) ;
- des tailles de grains différentes ($L_1 = 14$ nm et $L_2 = 6$ nm) ;
- des paramètres hyperfins différents ($B_1 = 30$ T, $DI_1 = 0,03$ mm/s et $SQ_1 = -0,03$ mm/s ; $B_2 = 33,3$ T, $DI_2 = 0,01$ mm/s et $SQ_2 = 0,01$ mm/s) ;
- des températures de Curie différentes ($T_{c1} = 865$ K et $T_{c2} = f(t)$).

Le produit obtenu, après 3 h de broyage, est formé principalement des deux phosphures Fe_xP ($1 < x < 2$) et Fe_2P dont les tailles de grains sont de l'ordre de 38 et 186 nm,

respectivement. La phase nanocristalline Fe_3P apparaît dès 9 h de broyage avec une taille de grains de 3 nm.

Les traitements thermiques des poudres ont confirmé que le mélange nanostructuré Fe-8P obtenu après 21 h de broyage est stable. En effet, les tailles des grains de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ et du phosphure Fe_3P sont de l'ordre de 12 et 8 nm, respectivement, après les différents traitements thermiques.

Le traitement thermique 1 conduit à l'homogénéisation et l'augmentation de la proportion de la solution solide $\alpha\text{-Fe(P)}$ ainsi qu'à la formation du phosphure FeP dont la taille de grain augmente après le traitement thermique 2.

Le traitement thermique 3 conduit à la formation des oxydes de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 , des phosphures Fe_xP ($1 < x < 2$) et Fe_3P et du Fe α . D'après les résultats de la spectrométrie Mössbauer, les paramètres hyperfins ($B = 33,3 \text{ T}$; $DI = 0,005 \text{ mm/s}$ et $SQ = 0,009 \text{ mm/s}$) sont caractéristiques d'un environnement riche en Fe où les atomes de Fe sont entourés par des atomes de Fe comme premiers et seconds plus proches voisins (Fe α). Ainsi, on peut en déduire que tout le phosphore s'est combiné au Fe pour former seulement des phosphures.

Il serait nécessaire de compléter ce travail par une étude détaillée des propriétés magnétiques des poudres nanostructurées Fe-8P et d'explorer d'autres compositions du diagramme de phase Fe-P.

*“Quel plaisir sentit
Micromégas en voyant remuer
ces petites machines, en
examinant tous leurs tours, en
les suivant dans toutes leurs
opérations!”* (Gaffet et al. 2001).

*« Micromégas est le héros du conte
philosophique le voyage de Gulliver,
un animal imaginaire d'une taille
d'environ 40 nm ».*

Bibliographie

A

- Admon U., Dariel M.P. , Gninbaum E. and Lodder J.C., **1987** J. Appl. Phys. **62** 33.
- Alleg S. **1991** Thèse de Magister Université de Annaba-Algérie.
- Aning A.O., Hong C and Desu S.B. **1995** Mater. Sci Forum; **179-181** 207.
- Angiolini M., Krasnowski M. , Mazzone G., Montone A., Urchulutegui M. and Vittor-Antisari M., **1995** Mat. Sci. For. **13** 195.
- Ashby M. F. and Jones H. D. R., Engineering Materials 2: **1998** An Introduction to Microstructure, processing and Design, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Arzt E., **1998** Acta Mater **46 (16)** 5611.
- Aus J., **1999**, Doctorat Thesis Queen's University Kingston, Ontario, Canada.
- Aus M. J., Szpunar B., Erb U., Palumbo G. and Aust K.T., **1993** MRS Symp. Proc., **286** 173.
- Ayyub P., Multani M., Parma M., Palkar Vr. and Vijayaraghavan R., **1988** J. Phys. C: Solid State Phys. **21** 2229.
- Azzaza S., Alleg S., Moumeni H., Nemamcha A. R., Rehspringer J. L. and Grenèche J. M., **2006** J. Phys. Condens. Matter. **18** 7257.

B

- Bakker H. , Zhou G.F. et Yang H., **1994** Mat . Sci. For. **179-181** 47.
- Bakker H. Communication privée **1991**.
- Beekman O., Lundgren L. and Bushow K. H. J. **1991** Handbook of magnetic materials (Elsevier Science Publishers B.V).
- Bentayeb F. Z., Alleg S., Bouzabata B. and Grenèche J. M., **2005** J. Magn. Magn. Mater. **288** 282.
- Benjamin J. S. **1989** In: Arzt E., Schultz L., editors. New materials by mechanical alloying techniques. Oberursel, Germany: DGM Information gesellschaft. 18.
- Benjamin J.S. **1976** Sci. Amer. **234(5)** 40.
- Bensebaa N., Alleg S., Bentayeb F. Z., Bessais L. and Grenèche J. M., **2005(a)** J. Alloys Comps **388** 41.
- Bensebaa N., Alleg S. and Grenèche J. M., **2005(b)** J. Alloys Comps **393** 194.

- Bentayeb F. Z. **2005** Thèse de Doctorat Université de Annaba-Algérie.
- Berkowitz A. E. and Kneller E., **1969** Magnet. Metallur., Academic Press, NewYork.
- Berkowitz A. E. and Greiner J. H., **1964** J. Appl. Phys. **35** 925.
- Bokstein B. S., Böse H. D., Trusov L. I. and Khvostantseva T. P., **1995** NanoStruct. Mater. **6** 873.
- Bozorth R. M., **1978** Ferroma. IEEE Press, New York.
- Byun J. S., Shim J. H. and Chao Y. W., **2004** Scripta Mater. **50** 279.
- Baskaran R., Natarajan S. and Yu-Wen C. **2007** J. Molecular Catalysis A: Chemical **275** 174–182.
- Burke, J. E., **1949** Trans. AIME, **180** 73-91.
- Butyagin P. Y. **1989**, "*Active states in mechanochemical reactions*", Chemistry reviews, édité par M.E. Volpin, institute of organo-element compounds, Moscou .

C

- Campbell S. J. and Gleiter H. **1993** Mössbauer effect studies of nanostructured materials ed. Gary J. L .
- Carlson B. Gölin M. and Rundqvist S. **1973** J. Sol.Stat. Chem. **8** 57.
- Carlsson B., Golin M. and Rundqvist S., **1973** J. Solid State Chem. **2** 57.
- Chalmers B., King R. and Shuttleworth R., **1948** Proc. Roy. Sm. A, **193** 465.
- Choski A.H., Rosen A., Karch J. and Gleiter H., **1989** Scripta Metall. Mater. **23** 1679.
- Chiriac H., Moga A. E., Urse M., Paduraru I., Lupu N., **2004** J. Magn. Magn. Mater. **272** 1678.
- Cowen A., Stolmiam B., Averbach R.A. and Hahn H., **1987** J. Appl. Phys. **61** 33 17.
- Courtney T. H. **1990** "*The physics of mechanical alloying A first report*. Metallurgical and Mat. Transactions **A 21** 289.
- Costa P. Technique de L'ingénieur, **2001** Traité des Matériaux Métalliques, M 4026-1.
- Chaffron L . and Poissonnet S ., **1996** Mat . Sci . For. **217** 225-227.
- Cahn, J. W., **1962** Acta metall., **10** 789-798.
- Chen Y., **1992** "*Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse* ", thèse Orsay : rapport CEA R-5620.
- Cheng S., Spencer J. A., Milligan W. W., **2003** Acta Mater **51** 4505.
- Champion Y., Langlois C., Guérin S., Lartigue-Korinek S., Langlois P. and Hÿtch M. J. **2005** Mater. Sc. For. **482** 71.

Champion Y., Langlois C., Guérin-Mailly S., Langlois P., Bonnentien J. L. and Hÿtch M. J. **2003** Science **300** 310.

Chen M., Ma E., Hemker K.J., Sheng H., Wang Y.M. and Cheng X., **2003** Science **300** 1275.

Chicinas I., **2006** J. Optoelectron. Advanced. Mater. **8** 439.

Carsley J.E., Ning J., Milligan W. W., Hackney S. A. and Aifantis E.C. **1995** Nanostr. Mater. **5** 441.

Cao H., Min J. Y., Wu S. D. and Xian A. P., Shang J. K., **2006** Mat. Scie. Eng. A **431** 86–91.

Cho Y. S. and Koch C. C., **1993** J. Alloys and Comps **194** 287.

D

Dalla Torre F., Van Swygenhoven H. and Victoria M., **2002** Acta Mater. **50** 3957.

Davis R. M., McDermott B. and Koch C. C. **1998** Metal. Trans. **A19** 2867.

Desré P.J. **1994** Nanostructured Mater; **4** 957.

Dubois J. M., **1981** Thèse de doctorat L'institut Nationale Polytechnique de Lorraine.

Djebbari C., **2002** Mémoire de Magistère, Université de Annaba-Algérie.

Ding J., Miao W. F. and Pirault E., Street R., McCormick P. G., **1998** J. Alloys and Comps. **267** 199–204.

Dulbek G., Krauze R. and Mikhalenkov V. S., **1987** Metallofizika **9** 134.

E

Eckert J., Holzer J. C. and Johnson W. L., **1993** J. Appl.Phys. **73** 131.

El-Sherik A. M., Erb U., Palumbo G. and Aust K.T., **1992** ScriptaMetall. Mater. **27** 1185.

Elsukov E. P., Vorobev Y. N., Trubachev A. V. and Barinov V. A., **1991** Phys. Status Solidi (a)**127** 215.

Erb U., **1995** Nanostr. Mat., **6** 533.

F

Falkner R. G., Song S. H., Flewitt P. E. J., Victoria M. and Marmy P., **1998** J. Nucl. Mater. **255** 189.

Fdez-Gubieda L., Orue I., Gorria P., Garcia-Arribas A. M., Barandiaran J. M., Lopez R., Pizzini S. and Fontaine A., **1999** J. Magn. Magn. Mat. **196-197** 204.

Fecht H. J., Hellstern E., Fu Z. and Johnson W. L. **1990** Metall Trans; **A21** 2333.

Fruchart R., Roger A. and Senateur J. P., **1969** J. Appl. Phys. **40** 1250.

Fujii H., Hokabe T., Kamigaichi T. and Okamoto T., **1977** J. Phvs. Sot. Japan, **a**. 41.

Fu Z. and Johnson W. L.. **1993** Nanostructured Mater; **3** 175.

G

Gale B., **1959** Acta Metall. **7** 420.

Gaffet E. and Le Caër G., Mechancial processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, **2004**, **01** 1-39.

Gaffet E. and Harmertin M., **1991** J. Less Common Mat. **157** 201.

Ganapathi S.K., Owen D.M. and Chokshi A.H., **1991** Scripta Metall. et Mater., **25** 2699.

Gangopadhyay S., Hadjipanaysis G. C. and Dale B., Sorenson C.M. and Klabunde K.J., **1992** Nanostr. Mat. **1** 77.

Garcia-Arribas A. M., Fdez-Gubieda L. and Barandiaran J. M., **2000** Phys. Rev. B **9** 6238.

Gladman T. and Pickering F. B., **1967** J. Iron Steel inst. **205** 653.

Gente C., Oehring M. and Bormann R., **1993** Phys. Rev. **B 48** 13244.

Gleiter H. **1989** Prog. Mat. Scie. **33** 223.

Gong W., Li H., Zhao Z. and Chen J., **1991** J. Appl. Phys. **69**.

Gonser U., **1991** Hyperfine Interact. **68** 71.

Greskovich C. and Rosolowski J. H. and Amer J. **1976** Cerm. Soc. **59** 336.

Grigorieva T.F., Barinova A. P., Boldyrev V. V. and Ivanov E. Y. **1996** Mater Sci Forum; **225** 417.

Günther B., Kumpmann A. and Kunze H. D., **1992** Scripta Mettl. Mater. **27** 833.

Greenwood N. N. and Gibb T. C., Mössbauer Spectroscopy. **1971** Ed. Chapman and Hall Ltd. London.

Gras Ch., Vrel D., Gaffet E. and Bernard F., **2001** J. Alloys. Compds. **314** 240.

Gras Ch., Gaffet E., Bernard F. and Niepce J. C., **1999** Mater. Sci. Eng. **A 264** 94.

Grafoute, **2004** Thèse de Doctorat, Université du Maine, Le Mans-France.

H

Hahn H., Logas J. and Averbach R. S., **1990** J. Mater. res. **5** 609.

Hall O. E., **1951** Proc. Phys. Soc. London, **B64** 747.

Haubold T., Bininger R., Lengeler B. and Gleiter H., **1989** Phys. Lett. **A 135** 461.

Hellstern E., Fecht H. J., Garland C., Johnson W. L. In: McCandlish L. E., Polk D. E., Siegel R.W. and Kear B. H., **1989** editors. Multicomponent ultrafine microstructures, **132**.

Herr U., Geisler H. et Samwer K., **1994** Mat. Sci. For. **447** 155.

Herr U., Jing J., Bhger R., Lengeler B., Gleiter H. and Marquardt P., **1987** Appl. Phys. Lett., **50** 472.

Herzer G., **1991** Mat. Sci. Eng. **A133** 1.

Herzer G., **1995** Scripta Metall. Mater, **33** 1741.

Hoffian M. J., **1995** MRS Bulletin, **2** 28.

Hokamoto H., **1992** diagrammes d'équilibre.

Hono K., Hiraga K., Wang Q., Houe K and Sakurai T., **1992** Acta Metdi. Mater. **40** 2137.

Hu Z., Fan Y., Wu Y., Yan Q. and Shen Y. **1995** J. Magn. Magn. Mater. **413** 140.

Huang Y., Shi K., Liao Z., Wang Y., Li Wang and Zhu F., **2007** Mat. Let. **61** 1742.

Hoang V. V., **2004** Physica **B 348** 374.

Hughes G. D., Smith S. D., Pande C. S., Johnson H. R. and Armstrong R. W., **1986** Scripta Metall. Mater. **20** 93.

Hui-ping L., James P., Broddefalk A., Andersson Y., Granberg P. and Eriksson O., **1998** J. Magn. Magn. Mater. **189** 69.

Hutchison T. S., Baird C. D., **1963** 'The physics of engineering solids', John Wiley & Sons ed., New York.

Hofmann M., Campbell S. J., Kaczmarek W. A. and Welzel S. **2003** J. Alloys and Compds **348** 278–284.

Hurchand H., Kenny S. D. and Sanz-Navarro C. F., **2005** Nucl. Instru. and Metho. in Phys. Res. **B 229** 92.

Hu C. G., Li Y., Liu J. P., Zhang Y. Y., Bao G., Buchine B. and Wang Z. L., **2006** Chem. Phys. Let. 343.

Hong L. B., Bansal C. and Fultz B. **1994** Nanostructured Mater **4** 949.

J

Jang J. S. and Koch C. C., **1990** Scripta Met. Mater. **24** 1599.

Janot C. **1976** Pure & Appl. Chem. Pergamon Press, **48** 53.

Jin Z. Q., Quin H. X., Zhang J. R. and Du Y. W., **2000** J. Phys. : Cond. Matter **12** 3497.

Jing U. J., Birringer R., Gonser U. and Gleiter H., **1987** Appl. Phys. Lett. **50** 472.

Jiten Das, Chandra K., Misra P.S. and Sarma B., **2008(a)** Mat. Scie. Engi. **A 470** 164.

Jiten Das, Chandra K., Misra P.S. and Sarma B., **2008(b)** J. Magn. Magn. Mat. **320** 906.

K

Kaczmarek W. A. and Ninham B. W., **1994** IEEE Trans. Magn. **30** 732.

Kim K. J., Sumiyama K. and Sueuku K. J. **1994** J. Non-Cryst. Sol. **168** 232.
 Kim Y. K. and Cho Y. W., **2005** J. Alloys Compds **393** 211.
 Kobayashi K. F., Tachibana N. and Shingu P. H. **1994** J. Mater. Sci. **25** 3149.
 Koumina A., Bacmann M., Fruchart D., Soubeyroux J. L., Wolfers P., Tobola J., Kaprzyk S., Nizioł S., Mesnaoui M. and Zach R., **1998** Ann. Chim. Sci. Mat., **23** 177.
 Klasen T., Herr U. and Averback R. S. **1997** Acta Mater; **45** 2921.
 Kneller E. F., Hawig R., **1991** IEEE Trans. Magn. **27** 3588.
 Koch C. C. and Malow T.R. (**1999**) Mater. Sci. Forum **312-314** 565.
 Kosmac T. and Courtney T.H., **1992** J. Mater. Res. **7** 1519.
 Krill C. E., Klein R., Janes S. and Birringer R., **1995** Mater. Sci. Forum **179-181** 443.

L

Li S., Wang K., Sun L. and Wang Z. **1992** Scripta Metall. Mater. **27** 437.
 Lisher E.J., Wilkinson C., Ericsson T., Häggström L., Lundgren L. and Wappling R., **1974** J. Phys. **C7** 1344.
 Linderoth S., Jiang J. Z. and Mørup S., **1997** Mater. Sci. Forum **235-238** 205.
 Liu X. D., Lu K., Hu Z. Q. and Ding B. Z. **1993** Nanostructured Mater. **2** 581. Lou T.,
 Lu K. and Sui M. L., **1995** Acta Metall. Mater. **43** 3325.
 Lu K., **1996** Mater. Sci. Eng. Eng. **R 16** 161.
 Lu L. and Lai M. O. **1998** Mechanical Alloying Kluwer Academic Publishers 12.
 Lu L., Sui M. L. and Lu K., **2000** Science **287** 1463.
 Lu L., Li S. X. and Lu K., **2001** Scripta Mater. **45** 1163.
 Lutterotti L. **2000** MAUD CSD Newsletter (IUCR) No 24.
 Legodi M. A. and De Waal D. **2007** Dyes and Pigments **74**, 161-168.
 Lileev A. S., Yagodkina Yu. D., Reissnerb M. and Steinerb W., **2003**, J. Magn. Magn. Mat. **258-259** 504-506.
 Loeff P. I., Bakker H. and De Boer F. R., **1989** Def. Dif. For. **66-69** 1169.
 Lou T., Fan G. and Hu Z. **1997** J. Mater. Res. **12** 1170.
 Liu Hui-ping, James P., Broddefalk A., Andersson Y., Granberg P. and Eriksson O., **1998** J. Magn. and Magn. Mat. **189** 69.
 Liu Hui-ping, Andersson Y., James P., Satulab D., Kalskab B., Haggstrom L., O. Eriksson, Broddefalk A. and Nordblad P., **2003** J. Magn. and Magn. Mat. **256** 117.
 Liao X. Z., Zhou F., Lavernia E. J., Srinivasan S. G., Baskes M. I., He D. W. and Zhu Y. T., **2003** Appl. Phys. Lett. **83(4)** 632.

Lu K., Luck R. and Predel B., **1994(a)** *Mat. Scie. Engi.* **A179-180** 541.

Lu K., M. L. Sui and Luck R., **1994(b)** *Nanostr. Mat.* **4** 465.

Langlois C. and Hÿtch M. J., Langlois P., Lartigue-Korinek S. and Champion Y., **2005** *Metall. Trans. A* **36**. 541.

M

Malow T. R. and Koch C. C., **1997** *Acta Mater.* **45** 2177.

Malow T. R. and Koch C. C., synthesis and progressing in nanocrystalline powder, Ed. D. L. Bourell TMS, Warrendale, PA, **1996**.

Mantelet M., Gerard A., Grandjean F., De Strooper K. and Robbrech G., **1977** *Phys. Status Solidi* **A39** 425.

Mathieu C., R. Berardin and O. Evrard. **1995** *Materials Research Bulletin*, **30**, No.1, 75-83.

Matsubara T., Uenishi K. and Kobayashi K.F., **2000** *Mater. Trans. JIM* **41** 631.

Maurer M., Cadeville M. C. and Sanchez J. P., **1979** *J. Phys. F: Met. Phys.* **9** 271.

Mc Cally R. L. and Moorjani K., **1990** *J. Appl. Phys.* **67** 5784.

Mc Cally R. L. and Moorjan J. S., Kostenmarcher T. J. and Morjani K., **1988** *J. Appl. Phys.* **63** 4124.

McHenry M. E., Willard M. A. and Laughlin D. E., **1999** *J. Prog. Mat. Sci.* **44** 291.

Mehta S. C., Smith D. A. and Erb U., **1995** *Mat. Sci. Eng.* **AZ04** 227.

Mihalca I., Morariv M., Lita M., Bibicu I., Ercuta A. and Luca D., **1999** *J. Magn. Magn. Mater.* **201** 53.

Mitera M., Naka M., Masumoto T., Kazama N. and Wanatabe K., **1978** *Phys. Status Solidi (a)* **49** 163.

Moumeni H., Alleg S., Grenèche J. M., **2006** *J. Alloys Compds* **419** 144.

Mukadama M.D., Yusuf S.M., Sharmab P. and Kulshreshthab S.K., **2004** *J. Magnet. Magn. Mat.* **269** 317.

Moumeni H. **2005** Thèse de Doctorat Université de Annaba-Algérie.

Meiklejohn W. H. and Bean C. P., **1956** *Phys. Rev.* **102** 1413.

N

Najafabadi R., Srolovitz D. J., Ma E. and Atzman M., **1993** *J. Appl. Phys.* **74** 3144.

Nascimento V. P., Passamani E. C., Takeuchi A.Y., Larica C. and Nunes E. **2001** *J. Phys. Condens. Matter* **13** 665.

Nieman G. W., Weertman J. R. and Siegel R. W., **1991** *J. Mater. Res.* **6** 1012.

Ng P. K., Mitchell T. E., Locci I. E. and Ruiz A. A., **1989** *J. Mat. Res.* **4 (2)** 300.

Nowacki J. **2000** Surface and Coating Technology **125** 9.
Nowacki J. **2002** Surface and Coating Technology **151-152** 114.
Nowacki J. **2004** Surface and Coating Technology **180-181** 566.
Nowacki J. and Lukojc A. **2006** Mat. Characterization **56** 431.
Nowacki J. **2006** J. Mat. Processing Technology **175** 316.
Neto R. M. L. and C. J. Da Rocha, **2001** Key Eng. Mater. **567** 189.
Naitoh Y., Bitoh T., Hatanai T., Makino A., Inoue A. and Masumoto T., **1997** Nanostr. Mat. **8** 987.
Neto R. M. L. and C. J. Da Rocha, **2001** Key Eng. Mater. **567** 189.

O

Ogasawara T., Inoue A. and Masumoto P., **1991** Mat. Scie. Eng. **A134** 1338.
Okamoto H., ASM Handbook, **1992** Binary Alloy Phase Diagrams 200.
Oprea C., Kobzev A. P., Codescu M., Szalanski P. J. and Curuia M. **2007** Proceedings of the sixth International Conference on Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons **81** 1164.
Orecchini A., Sacchetti F., Petrillo C., Postorino P., Congeduti A., Giorgetti Ch., Baudelet F. and Mazzone G. **2006** J. Alloys. Compds. **424** 27.

P

Palumbo G., Lichtenberger P. C., Gonzalez F. and Brennenstuhl A. M., **1996** "Process and Apparatus for In-situ Electroforming a Structural Layer of Metal Bonded to an Internal Wall of a Metal Tube", US Patent No. 5.
Palumbo G., Thorpe S. J. and Aust K. T., **1996** Scripta. Metali. et Mater., **24** 1347.
Palumbo G., Erb U. and Aust K. T., **1990** Scripta Met. & Mater., **24** 2347.
Passamani E. C., Larica C. and Nascimento V. P. **2002** J. Mat. Scie. **37** 819.
Petch N. J., **1953** J. Iron Steel Inst., **174** 25.
Pradell T., Clavaguera N., Suñol J. J. and Clavaguera-Mora M. T., **1995** Conf. Proc. ICAME- (**50**) 433.
Popa F., Isnard O., Chicina I. and Pop V., **2007 (a)** J. All. Comp., **316** 900
Popa F., Isnard O., Chicinas I. and Pop V., **2007(b)** J. Magn. Magn. **316** 900.

Q

Qin Y., Chen L. and Shen H. **1997** J. Alloys Compds. **256** 230.

R

- Radev D.D. and Klisurski L. **1994** J. Alloys Comps **206** 39.
- Randrianantoandro N., Cooper R. J., Grenèche J. M. and Cowlam N., **2001** J. Phys. : Cond. Matter **14** 9713.
- Rajesh B., Natarajan S. and Yu-Wen C. **2007** J. Molecular Catalysis A: Chemical **275** 174.
- Read W. T. and Shockley W., **1950** Phys. Rev., **78** 275.
- Rietveld H. M. **1969** J. Appl. Cryst. **2** 65.
- Rosenhain W. and Ewen D., **1912** J. Inrt. Metds, **8** 149.
- Rundqvist S. and Jellinek F., **1959** Acta Chem. Stand. **13** 425.
- Rundqvist S., **1962** Acta Chem. Scand. **16** 1.
- Randrianantoandro N., Laffez P., Sella C. and Greneche J. M., **2000** Eur. Phys. J. Appl. Phys. **9** 125.
- Ristić M., Hannoyer B., Popović S., Musić S. and Bajraktaraj N., **2000**, J. Mat. Scie. and Eng. **B 77** 73.
- Révész A., Lendvai J. and Bakoniy I., **1999** Nanostruc. Mat. **11** 1351.
- Rodríguez T., Sánchez F. H. and Mendoza Zélis L. A., Phys. Rev. B **1995** **51** 12142.

S

- Sasaki Y., Monta S., Hatanai T., Makino A., Satu T. and Yarnasawa K., **1997** Nanostr. Mat, (a) **8** 1025.
- Saib M., Cano H. and Pingault D., **1981** IEEE Trans. Magn. **17** 3141.
- Schaffer G. B and McCormick P. G. **1990** Metall Trans; **A21** 2789.
- Schaffer G. B. and McCormick P. G. **1992** Metall Trans **A23** 1285.
- Schmidbauer E. and Keller M. **2006** J. Magnet. Magn. Mat. **297** 107–117.
- Schwarz R. C. and Koch C. C. **1986** J. Appl. Physics Letters **49** 146.
- Schwarz R. B., Petrich R. R. and Saw C. K. **1985** J. Non-Cryst Solids **76** 281.
- Shen T. D., Koch C. C., Tsui T. Y. and Phart G. M., **1995** J. Mater. Res. **10** 2892.
- Shim J. H., Byun J. S. and Chao Y. W., **2002** Scripta Mater. **47** 493.
- Siegel R. W., **1994** Paper Presentation, Monterey, California.
- Shin, M. W., Hare T. M., Kingon A. I. and Koch C. C., **1992** J. Mater. Res., **12** 3194- 3201.
- Siegle R. W. **1992** J. Mat. Interfaces: Atomic Level Structure and Properties, eds. D. Wolf and S. Yip Chapman & Hall, London, UK, 431.
- Smyth J. F., Schultz S., Kem D., Schmid H. and Yee D., **1988** J. Appl. Phys. **63** 81.
- Smithells Metals Reference Book, 7th ed. Butterworth-Heinemann, London. **1992**, 13.

Stoner E. C., **1934** Magnetism and Matter, Methun and Co. Ltd., London.

Sui M. L. and L. K. **1994** Mater. Scie. And Eng. **A197-180** 541.

Sunõl J. J., Gonzáles A., Saurina J., Escoda L. and Bruna P., **2004** Mater. Sci. Eng. **A375** 874.

Souilah S. **2008** Mémoire de Magister Université de Annaba-Algérie.

Shouha H., Gaffet E., Bernard F. and Niepce J. C., **2000** J. Mater. Sci. **35** 3221.

Sparchez Z., Chicinas I., Isnard O. and Popa F., **2007** J. Alloys Compds. **434 – 435** 485.

Sherif El-Eskandarany M. **2001** in “Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials” Noyes Publications / William Andrew Publishing, Norwich, New York.

Suryanarayana C. **1995 (a)** Inter. Mat. Rev. **40** 41.

Suryanarayana C. **1995 (b)** Intermetallics **3** 153.

Suryanarayana C. and Froes F. H., **1992(a)** Metall. Trans. **23A** 1071.

Suryanarayana C., Chen G. H. and Froes F. H. **1992(b)** Scripta Metall. Mater. **26**:1727.

Suryanarayana C. and Koch C. C., **2000** Hyperfine Interactions **130** 5

Suryanarayana C. **2000** Prog. Mater. Sci. **46** 1.

Suryanarayana C. **2001** Inter. Prog. Mat. Scie. **46** 1-184.

Suryanarayana C. **2004** Marcel Dekker, USA.

Suryanarayana C. **2008** Mat. Scie. and Eng. A **479** 23.

T

Takacs L. **1992** Mater Lett **13** 119.

Takacs L. **1993** Mater Res. Soc. Symp. Proc. **286** 413.

Takacs L. **1996** Mater Sci Forum **553-8** 225-227.

Tackas L. and Mandal S. K. **2001** J. Mat. Sci. and Eng. **A304-306** 429.

Thomas G. J., Siegel R. W. and Eastman J. A., **1989** Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **153** 13.

Tkatch V. I., Rassolov S. G., Popov V. V., Kameneva Y. V. and Petrenko O. A., **2004** Mat. Lett. **58** 2988.

Tonelc A. M., Tonejc A., Bagovic D. and Kosanovic C. **1994** J. Mater. Sci. Lett. **13** 519.

Tria S. **2002** Mémoire de Magistère, Université Annaba-Algérie.

Tschakarov Chr. G., Gospodinov G. G. and Bontschev A. **1982** J. Solid State Chem. **41** 244.

Trudeau M. L. Huot J. Y. and Schultz R., **1991** Appl. Phys. Lett. **58** 2764.

Turi T. and Erb U., **1995** Mat. Eng. **A204** 34.

Torrent J. and Barron V. **2000** *Icarus* **145** 645.

Tjong S. C. and Chen H., (**2004**) *Mater. Sci. Eng. R* **45** 1-88.

U

Uehara Y., **1975** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** 3383.

V

Varret F. and Teillet J., Unpublished Mosfit Program, Université du Maine, France.

Vetl G., Scholz B. and Kunze H. D. **1991** *Mater Sci. and Eng.* **A134** 1410.

Vandermeer R. A. and Hu H., **1994** *Acta Metall. Mater.* **42** 3071.

Van Swygenhoven H., Spaczer M. and Caro A., **1999** *Acta Mater.* **47(10)** 3117.

W

Wagner M., *Phys.* **1992** *Rev.* **B45** 635.

Wagner W., Wiedenmann A., Petry W., Geibel A. and Gleiter H., **1991** *J. Mat. Res.* **6** 2305.

Wang Y. M., Chen M., Zhou F. and Ma E., **2002(b)** *Nature* **419** 912.

Wang Y. M. and Ma E., **2004** *Mater Sc. Eng. A* **381** 71.

Wang S. L., **2004** *J. Surface and Coating Technology* **186** 372.

Wappling R., Haggstrom L., Ericsson T., Devanarayan S., Karlsson E., Carlsson B. and Rundqvist S., **1975** *J. Solid State Chem.* **12** 258.

Weissmuller J., Lofner J. and Kleber J., **1994** *Nanostr. Mat.*, **3**.

Wong L., Ostrander D., Erb U. Palumbo G. and Aust K. T., **1993** in *Nanophases and Nanocrystalline Structures*, eds. R. D. Shull and J. M. Sanchez **85** 286.

Woo S. H., Kim W. W., Kim S. J. and Rhee C. K. **2007** *Mat. Scie. and Eng.: A* **449-451** 1151.

Wei Q., Jia D., Ramesh K. T. and Ma E., (**2002**) *Appl. Phys. Lett.* **81** 1240.

X

- Xu J., Herr U., Klassen T. and Averback R. S., **1996** J. Appl. Phys. **79** 305.
Xue D. S., Fu J. L. and Shi H. G., **2007(a)** Solid State Communications **142** 247.
Xue D. S., Fu J. L. and Shi H. G., **2007(b)** J. Magn. and Magn. Mat. **308** 1.
Xianqin W., Pal Clark S. and Oyama T., **2002** J. Catalysis, **208** 321.

Y

- Yavari A. R., Desré P. J. and Benameur T., **1992** Phys. Rev. Lett. **68** 2235.
Yelsukov E. P., Konygin G. N., Zagainov A. V. and Barinov V. A., **1999** J. Magn. Magn. Mater. **195** 601.
Yoshizawa Y., Bizen Y. and Arakawa S., **1994** Mat. Scie. and Eng. **A181/A182** 87.
Young R.A. (Ed.), **1995** The Rietveld Method, Oxford Science Publications, Oxford, 22.
Yuan X.Y., Wu G.S., Xie T., Geng B.Y., Lin Y., Meng G.W. and Zhang L.D., **2004** Sol. Sta. Scie. **6** 735.
Yin W. M., Whang S. H. and Mirshams R. A., **2005** Acta Mater **53** 383.
Yamakov V., Wolf D., Salazar M., Phillpot S. R. and Gleiter H. **2001** Acta Mater **49** 2713.
Younes A. **2008** Mémoire de Magister Université de Annaba-Algérie.

Z

- Zhu X., Birringer R., Herr U. and Gleiter H., **1987** Phys. Rev. **B35** 9085.

Résumé

Les poudres nanostructurées Fe-8P ont été préparées par broyage mécanique haute énergie. La morphologie des particules de poudres, l'identification des phases, l'évolution du mélange à l'échelle atomique et la stabilité thermique ont été étudiés par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et calorimétrie différentielle programmée.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X et l'analyse des spectres Mössbauer montrent que le produit obtenu, après 3 h de broyage, est formé d'une solution solide à deux phases α -Fe1 et α -Fe2 et des phosphures Fe_2P et Fe_xP ($1 < x < 2$). Un mélange de Fe_3P , Fe_xP , α -Fe1 et α -Fe2 est obtenu après 21 h de broyage. Les phases α -Fe1 et α -Fe2 de structure cc ont le même paramètre cristallin, différentes tailles de grains, différentes températures de Curie et différents paramètres hyperfins. Les traitements thermiques des poudres nanostructurées, obtenues après 21 h de broyage, confirment leur stabilité thermique et conduit à la formation des phosphures FeP et Fe_xP ($1 < x < 2$) et à l'homogénéisation de la solution solide α -Fe(P).

Mots clés: Nanomatériaux ; Alliages Fe-P ; Broyage mécanique haute énergie ; Spectrométrie Mössbauer ; Diffraction de rayons X ; DSC.

Abstract

Nanostructured Fe-8P powders were prepared by mechanical alloying. The particles morphology, phase identification, alloying process at the atomic level and thermal stability of the powders were studied by scanning electron microscopy, X-rays diffraction, Mössbauer spectrometry, magnetic measurements and differential scanning calorimetry.

The Rietveld refinement of the X-rays diffraction patterns and the Mössbauer spectra analysis show that the Fe_xP ($1 < x < 2$) and Fe_2P phosphide phases are the main product after 3 h of milling. A mixture of Fe_3P , FeP , α -Fe1 and α -Fe2 nanophases is obtained after 21 h of milling. The α -Fe1 and α -Fe2 phases have the same lattice parameter, different grain sizes, different hyperfine parameters and different Curie temperatures. The heat treatment of the nanostructured powders, obtained after 21 h of milling, confirms their thermal stability and leads to the formation of FeP and Fe_xP ($1 < x < 2$) phosphides as well as to the homogenisation of the α -Fe(P) solid solution.

Keywords: Nanostructured materials; Fe-P alloys; Mechanical alloying; Mössbauer spectrometry; X-rays diffraction; DSC.