

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار-عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE DES SOLIDES



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Physique des matériaux et Nanostructures

**Elaboration et étude des propriétés structurales et magnétiques
d'alliages Fe-Co-Ni nanostructurés**

Par

M^{elle} BELDJEHEM Meriem

Directrice de Thèse Nadia BENSEBAA Professeure UBM Annaba

Co-directrice de thèse Safia ALLEG Professeure UBM Annaba

Devant le jury :

Présidente : Fatma Zohra BENTAYEB Professeure UBM Annaba

Examineurs : Zineb HAMLATI MCA U. Blida

Charafeddine SEDRATI MCA ENP. Constantine

Abdellatif BOUTEFNOUCHET Professeur UBM Annaba

2023/2024

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) de l'Université Badji Mokhtar - Annaba, sous la direction des Professeures Nadia BENSEBAA et Safia ALLEG. Je tiens tout d'abord à les remercier sincèrement pour m'avoir accordé leur confiance tout au long de cette étude ainsi que pour avoir dirigé cette thèse. Leur précieuse assistance et leur patience à mon égard ont été d'une aide inestimable.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude au Professeur J. J. SUÑOL, du département de physique de l'Université de Girona - Espagne pour son accueil chaleureux dans son laboratoire. Mon séjour a été particulièrement enrichissant tant sur le plan professionnel que sur le plan humain. De même, je tiens à exprimer ma gratitude envers le Professeur J. M. GRENECHE de l'Université du Maine au Mans en France pour avoir réalisé les mesures de la spectrométrie Mössbauer, qui a grandement contribué à ma recherche.

Je suis très touchée par l'honneur que le Professeur F.Z. BENTAYEB de l'Université Badji Mokhtar - Annaba m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Mes remerciements vont également au Professeur A. BOUTEFNOUCHET de l'Université Badji Mokhtar - Annaba, ainsi qu'aux Docteurs Z. HAMLATI de l'université de Blida et C. SEDRATI de l'ENP Constantine, qui ont accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Je leur suis extrêmement reconnaissante pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers l'ensemble de l'équipe du laboratoire LM2S avec laquelle j'ai eu le privilège de collaborer tout au long de ces années de thèse.

Enfin, je dédie ce travail à ma famille, dont le soutien constant et les encouragements m'ont toujours accompagné dans la voie que j'ai choisie.

Résumé

Ce travail concerne l'étude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des mélanges de poudres $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{47,5}\text{Ni}_{2,5}$ et $\text{Fe}_{47,5}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{2,5}$, préparés par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures dans un broyeur planétaire de type Fritsch P7. La caractérisation des poudres obtenues a été réalisée à l'aide de différentes techniques. Les changements morphologiques, microstructuraux et structuraux ont été suivis en fonction des différents temps de broyage (1h, 3h, 6h, 12h, 24h et 48h) par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X, en utilisant le programme d'affinement "MAUD" basé sur la méthode de Rietveld. Les propriétés hyperfines, magnétiques et thermiques ont été étudiées par spectrométrie Mössbauer, magnétomètres et analyse calorimétrique différentielle programmée, respectivement. Les morphologies des mélanges de poudres ont révélé que la compétition entre la fracture et le soudage a conduit à la présence de grosses et fines particules de poudre. L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction X des deux échantillons a montré la formation de trois structures : la phase de type Fe riche en Fe, la solution solide Fe(Co) et la solution solide Co-hcp riche en Co. Les résultats de la spectrométrie Mössbauer ont confirmé ceux de la diffraction des rayons X. L'aimantation à saturation présente des valeurs de l'ordre de 160 et 220 uem/g pour Fe_{47,5} et Fe₅₀, respectivement tandis que la coercitivité est comprise entre 76 et 130 Oe. Les thermogrammes DSC présentent plusieurs pics endothermiques et exothermiques. L'analyse Rietveld des poudres broyées pendant 48 h et traitées thermiquement révèle la présence de deux phases type Fe- α et Fe(Co). Après traitement thermique, la coercitivité diminue alors que l'aimantation à saturation augmente jusqu' à 201 à 220 uem/g pour les deux composés.

Mots clés: *Nanomatériaux; Broyage mécanique haute énergie; Fe-Co-Ni; Diffraction de rayons X; Spectrométrie Mössbauer; Mesures magnétiques; DSC.*

ملخص

موضوع هذا البحث هو دراسة ميكانيزمات تكوين الخلائط النانومترية عن طريق الطحن الميكانيكي عالي الطاقة للمساحيق الأولية Fe,Co,Ni في مطحنة كوكبية من نوع Fritch P7 تحت جو الارغون, ثم تمت دراسة المساحيق المتحصل عليها بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB), الاشعة السينية (DRX), القياسات المغناطيسية (VSM) و التحليل التفاضلي الحراري (DSC). تبرز صور جهاز الالكتروني الماسح أن التطور المرفولوجي للمسحوق خلال عملية الطحن مرتبط بزمان الطحن وان مرفولوجية العينه تكون ننتيجة الالتحام والتكسير من خلال التصادمات الحاصلة. يبين تحليل بيانات انعراج الأشعة السينية بطريقة Rietveld تشكيل مساحيق نانومترية,التحولات الطاقوية ومطيافية موس بوار تؤكد النتائج المتحصل والمتمثلة في تشكل اطوار بلورية نانومترية بعد 48 ساعات من الطحن نتائج مطياف Mössbauer تؤكد نتائج الاشعة السينية.

مفاتيح الكلمات: المواد النانوية؛ طحن ميكانيكي عالي الطاقة؛ Fe-Co-Ni؛ الاشعة السينية؛ التبريد المغناطيسي.

Abstract

This study investigates the structural, microstructural, and magnetic properties of the $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{47,5}\text{Ni}_{2,5}$ and $\text{Fe}_{47,5}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{2,5}$ mixtures prepared by ball milling pure elemental powders in a high-energy planetary mill. The obtained powders have been characterized using different techniques. The morphologies of the powder mixtures depend on the milling time (1h, 3h, 6h, 12h, 24h, and 48h). The morphological, structural, microstructural, hyperfine, magnetic and thermal properties have been investigated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry, vibrating sample magnetometry, and differential scanning calorimetry. The morphologies of the powder mixtures showed that the competition between fracture and welding leads to the presence of large and fine powder particles. The Rietveld refinement of the X-ray diffraction patterns of the two samples revealed the formation of three structures: the α -Fe-rich phase, the Fe(Co) solid solution, and the Co-hcp solid solution rich in Co. The results of Mössbauer spectrometry confirmed those of X-ray diffraction. The saturation magnetization reaches values of about 160 and 220 emu/g for $\text{Fe}_{47,5}$ and Fe_{50} , respectively while the coercivity lies between 76 and 130 Oe. The DSC thermograms exhibit several endothermic and exothermic peaks. The Rietveld refinement treated for 48 h reveals the presence of two phases such as Fe- α type and Fe(Co). After heat treatment, the coercivity decreases while the saturation magnetization increases to 201 to 220 emu/g for both compounds.

Keywords: *Nanomaterials ; High energy ball milling ; Fe-Co-Ni alloys ; X-ray diffraction ; Mössbauer spectrometry ; Magnetic properties ; DSC.*

Table des matières

Introduction générale.	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I. Les matériaux nanostructurés.	3
I.1 Définition des nanomatériaux.	3
I.2 Classification des nanomatériaux.	4
I.3 Méthodes d'élaboration des nanomatériaux.	4
I.3.1 Elaboration par voie physique.	5
I.3.2 Elaboration par voie chimique.	5
I.3.3 Elaboration par voie mécanique.	5
I.4 Applications des nanomatériaux.	6
I.5 Propriétés des nanomatériaux.	6
I.5.1 Propriétés mécaniques.	8
I.5.2 Propriétés thermiques.	8
I.5.3 Propriétés magnétiques.	8
I.6 Notions générales de magnétisme.	9
I.6.1 Les matériaux magnétiques.	10
I.6.1.1 Matériaux magnétiques durs.	11
I.6.1.2 Matériaux magnétiques doux.	11
I.6.2. Types de matériaux magnétiques.	12
I.6.3 Relation entre les nanomatériaux et le magnétisme.	13
I.7 Broyage mécanique.	14
I.7.1 Principe du broyage.	15
I.7.2 Mécanismes de broyage mécanique à haute énergie.	16

I.7.3 Formation de nanomatériaux par broyage mécanique.	17
I.7.4 Transformation de phase.	17
I.7.5 Transformations allotropiques.	18
I.8 Le système étudié Fe-Co-Ni.	18
I.8.1. Les éléments purs.	18
I.8.2. Le système Fe-Co.	19
I.8.3. Le système Fe-Ni.	20
I.8.4. Le système Ni-Co.	21
I.8.5. Le système Fe-Co-Ni.	22
I.8.6. Travaux antérieurs.	22

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1 Préparation des poudres.	24
II.2 Techniques de caractérisation.	25
II.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).	25
II.2.2 Diffraction des rayons X.	26
II.2.2.1 Méthode d'affinement des diffractogrammes X.	27
II.2.3 Spectrométrie Mössbauer.	28
II.2.3.1 Interactions hyperfines.	30
II.2.3.2 Déplacement isomérique.	30
II.2.3.3 Séparation quadripolaire.	30
II.2.3.4 Eclatement magnétique.	31
II.2.3.5 Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer	32

II.2.4 Mesures magnétiques.	33
II.2.5 Analyse calorimétrique différentielle.	34
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
III. 1 Etude morphologique.	36
III.2 Analyse par diffraction de rayons X (DRX).	41
III.2.1 Etude structurale.	47
III.2.2 Etude microstructurale.	51
III.2.3 Proportions des phases.	54
III.3 Analyse hyperfine.	56
III.3.1 Introduction.	56
III.3.2. Analyse des spectres Mössbauer.	58
III.3.3. Variation des paramètres hyperfins moyens.	62
III. 4 Conclusion.	64
<i>Chapitre IV : Etudes magnétiques et thermiques</i>	
IV.1 Propriétés magnétiques.	66
IV.1.1 Cycles d'hystérésis.	67
IV.1.2 Champ coercitif.	67
IV.1.3 Aimantation à saturation.	70
IV.1.3 Aimantation rémanente réduite.	72
IV.2 Analyse thermique.	73
IV.3 Traitement thermique.	77
IV.4 Mesures magnétiques après traitement thermique.	79
IV. 5 Conclusion.	84
Conclusion générale.	85
Références bibliographiques.	87

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	<i>Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques durs et doux.</i>	12
Figure I.2	<i>Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux.</i>	13
Figure I.3	<i>Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante.</i>	14
Figure I.4	<i>Schéma du phénomène de fragmentation lors du broyage.</i>	16
Figure I.5	<i>Différentes étapes de l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.</i>	16
Figure I.6	<i>Diagramme de phase Fe-Co.</i>	19
Figure I.7	<i>Diagramme de phase Fe-Ni.</i>	20
Figure I.8	<i>Diagramme de phase Ni -Co.</i>	21
Figure I.9	<i>Diagramme d'équilibre du système Fe Co Ni.</i>	22
Figure II.1	<i>Broyeur planétaire Fritsch P7 (Girona, Espagne).</i>	24
Figure II.2	<i>MEB type DSM 960A Zeiss (Girona, Espagne).</i>	25
Figure II.3	<i>Diffractomètre type "PANanalytical Empyrean" (LM2S- Annaba, Algérie)</i>	26
Figure II.4	<i>Absorption résonante.</i>	29
Figure II.5	<i>Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des interactions hyperfines dans le cas du ^{57}Fe sur le spectre Mössbauer.</i>	31
Figure II.6	<i>Montage du spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission.</i>	32
Figure II.7	<i>Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) (LM2S, Annaba-Algérie).</i>	33
Figure II.8	<i>DSC LabsysEvo (LM2S, Annaba–Algérie).</i>	34
Figure III.1	<i>Micrographies MEB du mélange de poudre Fe47,5 broyé pendant différents temps.</i>	37
Figure III.2	<i>Micrographies MEB du mélange de poudre Fe50 broyé pendant différents temps.</i>	38
Figure III.3	<i>Spectres EDS des poudres Fe47,5 broyé après différents temps.</i>	40

Figure III.4	<i>Spectres EDS des poudres Fe50 broyé après différents temps.</i>	41
Figure III.5	<i>Evolution des diffractogrammes de rayons X des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	43
Figure III.6	<i>Evolution du principal pic de diffraction des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	44
Figure III.7	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres Fe47,5 broyé pendant 1h, 3h, 24h et 48h.</i>	46
Figure III.8	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres Fe50 broyé pendant 1h, 3h, 24h et 48h.</i>	46
Figure III.9	<i>Evolution du paramètre cristallin de la SS type Fea des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50, en fonction du temps de broyage.</i>	50
Figure III.10	<i>Evolution du paramètre cristallin de la SS type FeCo des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50, en fonction du temps de broyage</i>	51
Figure III.11	<i>Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$ de la SS type Fea des mélanges Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	52
Figure III.12	<i>Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$ de la SS Co-hcp des mélanges Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	53
Figure III.13	<i>Evolution du taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, de la SS type Fea des mélanges Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	54
Figure III.14	<i>Variation des proportions relatives des SS Type type Fea, FeCo et Co-hcp en fonction du temps de broyage.</i>	56
Figure III.15	<i>Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, des mélanges de poudres Fe47,5.</i>	58
Figure III.16	<i>Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, des mélanges de poudres Fe50.</i>	59
Figure III.17	<i>Variation du champ hyperfin moyen. $\langle B \rangle$, en fonction du temps de broyage.</i>	64
Figure III.18	<i>Variation du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, en fonction du temps de broyage.</i>	64
Figure IV.1	<i>Evolution des cycles d'hystérésis des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	68
Figure IV.2	<i>Variation du champ coercitif, H_c, des mélanges de poudre Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	69
Figure IV.3	<i>Variation de l'aimantation à saturation, M_s, des mélanges de poudre Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	71

Figure IV.4	<i>Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s, des mélanges de poudre Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	73
Figure IV.5	<i>Courbes DSC lors du chauffage et du refroidissement du mélange Fe47,5.</i>	75
Figure IV.6	<i>Courbes DSC lors du chauffage et du refroidissement du mélange Fe50.</i>	76
Figure IV.7	<i>Transformations de phase désordre-ordre et cc vers cfc cc en fonction du temps de broyage pour les deux échantillons Fe47,5 et Fe50.</i>	77
Figure IV.8	<i>Transformations de phase ordre-désordre cfc vers cc en fonction du temps de broyage pour les deux échantillons Fe47,5 et Fe50.</i>	77
Figure IV.9	<i>Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons Fe47,5 et Fe50 broyés pendant 48h après traitement thermique.</i>	78
Figure IV.10	<i>Cycles d'hystérésis des échantillons Fe47,5 et Fe50 après traitement thermique.</i>	80
Figure IV.11	<i>Variation de l'aimantation à saturation, M_s, des mélanges de poudre traités Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	82
Figure IV.12	<i>Variation du champ coercitif, H_c, des mélanges de poudre traités Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	83
Figure IV.13	<i>Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s, des mélanges de poudre traités Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.</i>	84

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	<i>Applications des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.</i>	7
Tableau I.2	<i>Induction et aimantation à saturation, induction rémanente et champ coercitif de quelques matériaux.</i>	11
Tableau I.3	<i>Propriétés physiques du fer, du cobalt et du nickel.</i>	18
Tableau III.1	<i>Pourcentages d'analyse EDS du mélange Fe47,5 et Fe50.</i>	41
Tableau III.2	<i>Variation des paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X du mélange Fe47,5 en fonction du temps de broyage.</i>	48
Tableau III.3	<i>Paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X du mélange Fe50.</i>	49
Tableau III.4	<i>Paramètres hyperfins du mélange de poudres Fe47,5.</i>	60
Tableau III.5	<i>Paramètres hyperfins du mélange de poudres Fe50.</i>	61
Tableau IV.1	<i>Paramètres cristallins, tailles moyennes et fractions volumiques déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes X des échantillons Fe47,5 et Fe50 après traitement thermique.</i>	79
Tableau IV.2	<i>Aimantation à saturation, Ms ; champ coercitif, Hc ; aimantation rémanente, Mr ; et le rapport Mr/Ms des échantillons Fe47,5 et Fe50 avant et après traitement thermique.</i>	81

Liste des symboles

a,b,c	Paramètres cristallins
ΔH	Enthalpie de mélange
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	Taux de microdéformations
$\Delta a, \Delta b, \Delta c$	Déviations relatives des paramètres cristallins
R _{exp}	Estimation de l'erreur minimale
R _{wp}	Facteur de profil pondéré
B, B _{hyp}	Champ hyperfin
DI	Déplacement isomérique
SQ	Séparation quadripolaire
f	Facteur de Lamb-Mössbauer
$\langle B \rangle$	Champ hyperfin moyen
$\langle DI \rangle$	Déplacement isomérique moyen
DCH	Distribution de champ hyperfin
P(B)	Distribution du champ hyperfin
M _s	Aimantation à saturation
M _r	Aimantation rémanente
T	Température
T _c	Température d'ordre critique
nm	Nanomètre
DRX	Diffraction de rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
FM	Matériau ferromagnétique
PM	Matériau paramagnétique
H	Champ magnétique
M	Aimantation
ΔS_M	Entropie magnétique
M _s	Aimantation spontanée
χ	Susceptibilité magnétique

Introduction générale

Les nanotechnologies englobent divers domaines technologiques partageant la caractéristique commune de présenter des structures à l'échelle nanométrique. Parmi les secteurs d'application, on peut évoquer, à titre d'exemple, l'électronique ainsi que les technologies de l'information et de la communication, qui exploitent des structures de dimensions de plus en plus réduites, se situant à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux représentent un champ d'investigation et de progrès qui nécessite l'utilisation de techniques permettant la structuration de la matière à des échelles moléculaires, atomiques ou supramoléculaires, dans des dimensions caractéristiques de 1 à 100 nm. À cette échelle, on peut observer l'émergence de comportements matériels inédits en raison de la prévalence des lois de la physique quantique. De nouvelles propriétés physiques, biologiques ou chimiques se manifestent, favorisant le rapide développement d'applications industrielles et médicales variées. Néanmoins, la compréhension des mécanismes de déformation (tels que l'activité des dislocations, le glissement aux joints de grains, la décohésion et la diffusion) sous-jacents à ces propriétés est fortement restreinte. De surcroît, les modèles élaborés pour les matériaux conventionnels à gros grains ne demeurent plus applicables lors du passage à l'échelle nanométrique. Toutes les grandes classes de matériaux sont concernées, incluant les diélectriques, les céramiques, les métaux, les structures silicatées, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc. Par conséquent, on peut affirmer que l'introduction des nanotechnologies constitue une étape cruciale dans l'avancée industrielle du 21^{ème} siècle.

Diverses techniques d'élaboration, dont le dépôt de plasma, la condensation sous gaz inertes, la technique sol-gel, la cristallisation d'alliages amorphes, le processus de conversion et le broyage mécanique haute énergie peuvent être employées pour obtenir des nanomatériaux. La disparité entre le broyage mécanique et les procédés classiques réside dans le fait que, dans ce dernier, les transformations de phases se déroulent au sein d'un processus dynamique sous l'effet continu des déformations mécaniques et de la chaleur engendrée par les chocs (Johnson et al. 2006).

Le broyage mécanique est la méthode la plus couramment utilisée en raison de ses avantages dans les domaines industriel et scientifique, tels que son coût réduit, sa grande

capacité de production et sa simplicité de mise en œuvre. Le broyage à haute énergie permet la production de matériaux composés de particules magnétiques extrêmement fines (de l'ordre du nanomètre) insérées dans une matrice non magnétique nanométrique (cristallites de quelques dizaines de nanomètres). Cette sorte de nanostructure attribue au matériau des propriétés de magnétorésistance géante, qui sont étroitement liées à la taille des particules magnétiques et de leur répartition spatiale.

Dans le système FeCoNi, le broyage à haute énergie offre la possibilité, à la fois, de mettre en solution solide une partie des éléments magnétiques et de créer des particules magnétiques extrêmement fines, dont la distribution spatiale peut être affinée après un traitement thermique. Le changement des "conditions de broyage" (température et intensité) pourrait également induire des altérations significatives de la nanostructure du composé (FeCoNi).

L'objectif principal de cette étude est d'explorer l'impact d'une faible teneur en Ni sur les mécanismes de formation des composés $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{47,5}\text{Ni}_{2,5}$ et $\text{Fe}_{47,5}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{2,5}$ obtenus par broyage mécanique haute énergie. Les évolutions microstructurales et structurales, morphologiques ainsi que les propriétés magnétiques, hyperfines et thermiques, ont été suivies par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, mesures magnétiques, spectrométrie Mössbauer et analyse calorimétrique différentielle, respectivement.

Le mémoire de thèse est organisé en quatre chapitres, auxquels s'ajoutent une introduction et une conclusion générales. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle nous présentons tout d'abord une vue d'ensemble des matériaux nanostructurés, en abordant leurs propriétés, les méthodes d'élaboration utilisées et quelques applications. Par la suite, nous avons exposé des notions liées au magnétisme et nous avons référencé les travaux antérieurs relatifs à l'étude du système Fe-Ni-Co. Dans le second chapitre sont reportées les conditions d'élaboration et les diverses méthodes de caractérisation employées dans cette étude. Le troisième et le quatrième chapitre présentent les résultats de l'étude morphologique, microstructurale, hyperfine, magnétique et thermique. En conclusion, une synthèse générale récapitule les principaux résultats ainsi que les perspectives futures.

I. Les matériaux nanostructurés

Depuis 1959, les avancées dans le domaine de la nanotechnologie ont continué à croître, au point où elles sont aujourd'hui perçues comme la solution à de multiples problèmes, allant de la découverte de nouveaux médicaments à la décontamination de l'eau, en passant par le développement de matériaux et d'outils électroniques et de communication plus performants. Les matériaux nanostructurés, formant ainsi une nouvelle catégorie de matériaux, suscitent un intérêt tant sur le plan fondamental (compréhension de la physique qui régit la structure, la croissance et les propriétés de ces matériaux) que sur le plan applicatif, offrant la possibilité de créer des matériaux aux propriétés maîtrisées, souvent très attractives, dans de multiples domaines. Cette caractéristique revêt une grande importance, notamment dans le contexte du développement de nouvelles structures, comme c'est le cas de la magnétorésistance géante.

I.1 Définition des nanomatériaux

Un nanomatériau se réfère à un matériau composé de nano-objets (dont la dimension, au moins dans une direction, varie entre 1 et 100 nm), contenant une proportion significative d'atomes situés aux limites des grains. Cette proportion peut conférer au matériau des propriétés intéressantes qui diffèrent de celles de l'équivalent massif (Lu 1996 ; Benkassem 2007). Les nanomatériaux se manifestent sous diverses formes, telles que des particules (oxydes, céramiques, nanoparticules métalliques, cermets, terres rares, dendromètres, etc.), des capsules (sphères creuses : fullerènes, liposomes...), des fibres-fils (nano fils métalliques, semi-conducteurs, oxydes métalliques...), des tubes (nanotubes de nitrure de bore, nanotubes de carbone...) ou encore des feuillets/plaquettes (nano-argile...). Ces configurations sont déterminées par la technique et la méthode de synthèse, et sont choisies en fonction de l'utilisation prévue.

On peut considérer que la configuration des nanomatériaux se compose de deux éléments distincts : un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille...) et une partie extérieure constituée par l'interface (une zone présentant des lacunes, des défauts et des impuretés) (Gleiter 1989 ; Suryanarayana 1995).

De nombreuses recherches ont été dédiées à l'étude de la structure et de la microstructure des nanomatériaux (Ibasetta 2007 ; Laveissière 2008). L'analyse de la plupart des résultats est basée sur la prise en compte de deux aspects distincts : l'un lié aux grains et l'autre aux joints de grains. Dans la partie liée aux grains, la structure atomique est uniforme pour toutes les

crystallites, et la seule divergence réside dans l'orientation cristallographique des grains. Cette composante se distingue par un arrangement atomique sur une longue distance. En ce qui concerne la composante associée aux joints de grains, la densité atomique moyenne et la coordination entre les atomes les plus proches diffèrent de celles des cristallites, qui sont faiblement organisées. La proportion volumique des atomes dans les joints de grains peut atteindre 50 %, 30 % et 3 % pour des tailles de cristallites de l'ordre de 5 nm, 10 nm et 100 nm, respectivement (Ahmad et al. 2016). En général, les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux sont régies par les joints de grains, où les atomes sont peu organisés en raison des contraintes imposées par les réseaux cristallins des grains adjacents mal orientés.

I. 2 Classification des nanomatériaux

Selon leurs dimensions, une classification possible des matériaux nanocristallins peut être énoncée (Suryanarayana 1995 ; Lu 1996) :

✓ **Matériaux de dimension 0 :**

Matériaux dispersés, qu'ils soient de manière aléatoire ou organisée, tels que les cristaux colloïdaux utilisés en optique ou les fluides magnétiques.

✓ **Matériaux de dimension 1 :**

Matériaux se présentant sous la forme de nanotubes ou de nano-fils.

✓ **Matériaux de dimension 2 :**

Matériaux sous forme de couches minces, comme dans les dépôts d'agrégats ou les revêtements épais obtenus par voie électrochimique ou par projection plasma.

✓ **Matériaux de dimension 3 :**

Matériaux sous forme compacte, tels que les métaux nanostructurés et les céramiques.

I. 3 Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

On identifie deux approches dans la préparation des nanomatériaux, l'une appelée "top-down" et l'autre appelée "bottom-up". La première implique la fabrication de couches minces et l'utilisation de la lithographie pour définir des nanostructures, constituant ainsi une démarche de miniaturisation. La seconde, ou "bottom-up", désigne les processus où les nanostructures sont formées en une seule étape de croissance à partir des entités de base telles que les atomes, les molécules ou les clusters. Les voies "bottom-up" ont émergé en épitaxie dans les années 1980 pour la fabrication de boîtes quantiques, puis ont commencé à être étudiées pour d'autres matériaux dans les années 1990. Les méthodes d'élaboration des nanomatériaux représentent

un domaine de recherche nouveau qui demeure à explorer. Ces procédés sont regroupés en trois grandes catégories (Guozhong 2004) :

- Élaboration par méthode mécanique ;
- Élaboration par voie chimique ;
- Élaboration par voie physique.

1.3.1 Elaboration par voie physique

La formation de nano-particules (agrégats) peut être accomplie en extrayant une phase vapeur à partir d'un matériau source par chauffage (fusion sans creuset ou en creuset) ou par bombardement (pyrolyse laser ou faisceau d'électrons). Dans la majorité des cas, la vapeur est refroidie par chocs avec un gaz neutre, devenant ainsi fortement sursaturée (condensation en gaz inerte) (Koch 2007). Le matériau est collecté rapidement sur une paroi froide pour prévenir la coalescence des agrégats. Cependant, un inconvénient majeur de cette technique demeure dans la contamination, en particulier l'oxydation, et dans la production limitée à de faibles quantités (Clavel 2006).

1.3.2 Elaboration par voie chimique

Les méthodes de synthèse par voie chimique les plus couramment employées comprennent les réactions en milieu liquide, les réactions en phase vapeur et la technique sol-gel. Cette dernière permet la production de nanomatériaux à partir de solutions colloïdales ou de solutions d'alkoxydes, en modulant divers paramètres physico-chimiques, particulièrement le pH et la concentration. Son intérêt réside dans la capacité à contrôler la nanostructure et l'homogénéité au cours des premières étapes de fabrication. De plus, cette méthode s'effectue à des températures relativement plus basses que d'autres procédés. Cependant, ses inconvénients comprennent le coût élevé des matériaux de base, le rendement faible, la production de produits de faible densité, ainsi que la présence de résidus de carbone et d'autres composés.

1.3.3 Elaboration par voie mécanique

La déformation intense d'un matériau cristallin (céramique, métal) par extrusion, torsion, broyage mécanique, et d'autres techniques, induit un affinement de sa structure jusqu'à l'obtention d'une taille de grains de quelques dizaines de nanomètres qui permet, régulièrement, d'améliorer la ductilité et la ténacité du matériau. Le broyage mécanique permet d'obtenir des solutions solides hors équilibre et de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, qui sont difficiles voire impossibles à obtenir par d'autres méthodes. Ce procédé de synthèse a été développé pour la production de superalliages à base

de nickel contenant des dispersions d'oxydes employés dans les turbines à gaz (Suryanarayana 2013). Depuis les années 80, il a connu un essor significatif suite à la découverte de l'amorphisation à l'état solide et à l'intérêt croissant pour les nanomatériaux et les matériaux métastables, tels que les solutions solides sursaturées à partir des éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique (Huang et al. 1994), les composés cristallins intermétalliques (Wang et al. 1990 ; Morris et al. 1991), les quasicristaux et les systèmes amorphes. Son point fort réside dans son faible coût et sa capacité à produire des matériaux en quantités exprimées en kilogrammes, voire en tonnes.

I.4 Applications des nanomatériaux

Au cours de ces dernières années, en raison de leurs nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures de taille nanométrique ont été exploitées par les chercheurs dans divers domaines scientifiques tels que les nano-systèmes, la nano-biologie, etc. Les nanomatériaux sont toujours employés dans un contexte spécifique, et toutes les principales catégories de matériaux sont concernées, notamment les céramiques, les métaux, les diélectriques, les polymères, les carbones, les oxydes magnétiques, etc.

En raison de leurs caractéristiques variées et inédites, les nanomatériaux renferment un large éventail de potentialités, et leurs utilisations offrent de nombreuses perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et des ruptures dans de nombreux domaines d'activité tels que l'agroalimentaire, la santé, la construction, l'automobile ou encore l'électronique. En outre, l'application des nanomatériaux magnétiques a ouvert de nouvelles possibilités d'utilisation avec des champs coercitifs et des champs de saturation variables, ce qui n'est pas réalisable avec les matériaux classiques. Le tableau I.1 récapitule certaines applications des nanomatériaux dans différents secteurs d'activités.

I.5 Propriétés des nanomatériaux

Les caractéristiques et la structure des nanograins ne dépendent pas uniquement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains, mais elles sont également influencées par le mode d'élaboration (Stern 1995 ; Flecht 1995). Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou d'une irradiation à très haute énergie induit l'introduction, par des déformations, d'une très grande densité de défauts (lacunes, dislocations ou impuretés) dans les grains microcristallins, menant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains.

Les matériaux nanocristallins présentent des propriétés supérieures à celles des matériaux ayant des tailles de grain plus grandes. Ces propriétés sont amplifiées par la présence des interfaces et par un rapport surface/volume élevé. Parmi ces propriétés, on peut évoquer les propriétés thermiques, mécaniques et magnétiques.

Tableau I.1 : Applications des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Electronique et communication	<ul style="list-style-type: none"> • Mémoires à haute densité. • Processeurs miniaturisés. • Cellules solaires. • Ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides. • Technologies sans fil.
Automobile, aéronautique et aérospatial	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux renforcés et plus légers. • Peintures anti-rayures/salissures/corrosion. • Additifs pour diesel permettant une meilleure combustion. • Pneumatique plus durable.
Chimie et matériaux	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibiteurs de corrosion. • Catalyseurs multifonctionnels. • Textiles et vêtements antibactériens et ultrarésistants. • Isolation thermique.
Energie	<ul style="list-style-type: none"> • Cellules photovoltaïques nouvelle génération. • Nouveaux types de batteries. • Matériaux isolants plus efficaces. • Entreposage d'hydrogène combustible.
Pharmacie et santé	<ul style="list-style-type: none"> • Médicament et agents actifs. • Régénération des os et tissus. • Microchirurgie : nano-implants et prothèses. • Imagerie médicale.
Défense	<ul style="list-style-type: none"> • Détecteurs d'agents chimiques et biologiques. • Systèmes de surveillances miniaturisés. • Systèmes de guides plus précis.

I.5.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nanoparticules sont remarquables. La réduction de la taille des grains peut induire un comportement superplastique, caractérisé par des déformations

sans rupture allant jusqu'à 100 % voire 1000 %. De plus, avec la diminution de la taille des grains, la croissance de la limite élastique s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de la transition fragile-ductile. Ce phénomène peut être expliqué comme un résultat de l'interaction des joints de grains avec les dislocations, qui constituent un obstacle à leur propagation. Des empilements se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin.

I.5.2 Propriétés thermiques

Le transfert de chaleur dans les nanomatériaux dépend des effets de diffusion et de l'énergie de conduction. Dans un matériau cristallin semi-conducteur, les porteurs de chaleur sont les phonons et les électrons. La résistance thermique en régime diffusif résulte essentiellement des collisions entre porteurs et est caractérisée par un libre parcours moyen entre deux collisions. Toutefois, lorsque la dimension caractéristique du matériau devient inférieure au libre parcours moyen, ce ne sont plus les interactions entre porteurs qui prédominent, mais celles entre interfaces et porteurs. Il en découle une diminution importante de la conductivité thermique. Les matériaux nanostructurés se caractérisent par une diminution des températures caractéristiques telles que les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion, d'évaporation, de dégradation et de frittage (Savage et Rao 2004). La stabilité thermique des matériaux nanocristallins est nécessaire pour des raisons technologiques et scientifiques. Elle est importante pour la consolidation des poudres nanocristallines sans croissance de la microstructure.

I.5.3 Propriétés magnétiques

L'impact de la dimension des domaines cristallins a une influence significative sur le comportement magnétique des matériaux, notamment en modifiant le champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins. On peut observer une transition d'un matériau magnétiquement doux à un matériau magnétiquement dur, pour finalement aboutir à un comportement superparamagnétique. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi ouvert la voie au développement de nouvelles gammes avec des champs coercitifs et des champs à saturation variables, ce qui n'est pas réalisable avec les matériaux classiques (Makino 1991 ; Herzer 1997).

I.6 Notions générales de magnétisme

L'origine du moment magnétique atomique résulte des atomes qui possèdent une couche électronique incomplète, telle que la couche 3d des métaux de transition et la couche 4f des métaux de terres rares.

Le moment magnétique élémentaire d'un atome provient de deux contributions issues de ses couches électroniques incomplètes : le moment magnétique de spin (μ_S), une propriété purement quantique des électrons générée par la rotation de l'électron autour de lui-même, et le moment orbital (μ_l) généré par la rotation des électrons autour du noyau sur leurs orbites. La théorie quantique du magnétisme a montré que le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin sont décrits par les relations suivantes (Buschow 2004 ; Chikazumi 2005) :

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S + 1)} \cdot \mu_B \quad (\text{I.1})$$

$$\mu_l = 2 \sqrt{l(l + 1)} \cdot \mu_B \quad (\text{I.2})$$

Où s et l représentent le nombre quantique de spin et le nombre quantique orbital respectivement et μ_B est le magnéton de Bohr. L'ordre de grandeur du moment magnétique atomique est le magnéton de Bohr, défini par :

$$\mu_B = -e\hbar/m_e \quad (\text{I.3})$$

Où e : charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), $\hbar = h/2\pi$: constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Js) divisée par 2π , m : masse de l'électron ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg).

L'influence des nucléons sur le moment magnétique atomique est insignifiante en raison du faible magnéton nucléaire comparé à celui du magnéton électronique. Ainsi, chaque matériau présente un comportement magnétique spécifique lié à sa nature. Ils sont regroupés en familles en fonction de leur comportement à l'application d'un champ magnétique externe. La catégorie du matériau est déterminée par le rapport entre le champ magnétique de réaction et le champ magnétique appliqué. Ce rapport est appelé susceptibilité magnétique (χ) et est défini comme suit :

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} \quad (\text{I.4})$$

Où H désigne le champ magnétique effectif, et M l'aimantation qui est une grandeur macroscopique décrivant le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume (unité : A/m).

I.6.1 Les matériaux magnétiques

Actuellement, les matériaux magnétiques sont employés dans divers domaines tels que l'enregistrement magnétique à haute densité et les aimants permanents. Ces matériaux se caractérisent par leurs propriétés, à la fois intrinsèques (dépendant de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure). Les propriétés magnétiques influencées par les caractéristiques structurales à l'échelle atomique sont appelées propriétés intrinsèques, comprenant l'aimantation à saturation, l'anisotropie magnéto-cristalline et la température de Curie. Ces propriétés sont généralement fortement liées à la distance des premiers voisins, à l'environnement, à l'interaction électron-noyau et à l'interaction électron-électron. Elles sont indépendantes de la quantité de matière. Pour la plupart des applications, la température de Curie doit être supérieure à la température ambiante, ce qui implique que les matériaux concernés sont à base d'éléments de transition tels que Fe, Co, Ni. De plus, la recherche d'une forte aimantation tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou de Co. Les propriétés magnétiques extrinsèques comprennent notamment :

- Le champ coercitif (H_c), qui représente le champ magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation d'un matériau.
- L'aimantation à saturation (M_s) : il s'agit de l'aimantation maximale obtenue dans un matériau lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ appliqué, et on obtient ainsi un seul domaine magnétique.
- L'aimantation rémanente (M_r) : elle représente l'aimantation qui persiste dans le matériau lorsqu'on supprime le champ extérieur. C'est une propriété essentielle pour les aimants permanents, reflétant la capacité d'un matériau à conserver son aimantation après avoir été magnétisé.
- Le tableau ci-dessous montre des valeurs caractéristiques (M_s , M_r , H_c) de certains matériaux (Couderchon 1985 ; Leprince-Ringuet 1994) :

Tableau I.2 : Induction et aimantation à saturation, induction rémanente et champ coercitif de quelques matériaux.

Matériau	Induction de saturation (T)	Aimantation à saturation (A/m)	Induction rémanente (T)	Champ coercitif (A/m)
Fer	2,15	1,71	1,3	79,58
Cobalt	1,78	1,42	0,5	795,8
Nickel	0,6	0,48	0,4	55,7

Le comportement magnétique d'un matériau en réponse à un champ magnétique appliqué est illustré par le cycle d'hystérésis. Ce cycle offre des informations cruciales sur les propriétés magnétiques spécifiques d'un échantillon. En général, le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques est couramment utilisé pour déduire certaines grandeurs physiques telles que M_r , M_s et H_c . En analysant la forme du cycle d'hystérésis et la valeur de la coercitivité, on peut classer les matériaux en deux catégories principales : les matériaux doux et les matériaux durs.

I.6.1.1 Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs se distinguent par un champ coercitif élevé, généralement supérieur à 10 kA/m, une induction rémanente élevée et une faible perméabilité, les rendant ainsi difficiles à magnétiser et à démagnétiser. Ces matériaux visent à entraver au maximum la réorientation des moments magnétiques dans les domaines de Weiss et le déplacement des parois de Bloch. Parmi les matériaux magnétiques durs les plus couramment utilisés, citons le samarium-cobalt, les alliages PtCo, les ferrites dures, etc. Ils sont utilisés dans les noyaux des haut-parleurs, les aimants permanents, les lentilles magnétiques pour les tubes cathodiques, les moteurs électriques de faible puissance, etc.

I.6.1.2 Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux se démarquent par leur capacité à atteindre une aimantation jusqu'à saturation avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste après l'arrêt de l'application de ce champ, résultant ainsi en une aimantation rémanente élevée. Toutefois, cette aimantation se dissipe facilement sous l'influence d'un champ magnétique inverse au coercitif. Ces matériaux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et possèdent une perméabilité très élevée (*Figure I.1*). Ils peuvent être aisément aimantés

et désaimantés. Des exemples de ces matériaux incluent le fer, certains aciers de fer et de nickel, ainsi que des ferrites comme le NiFe_2O_4 .

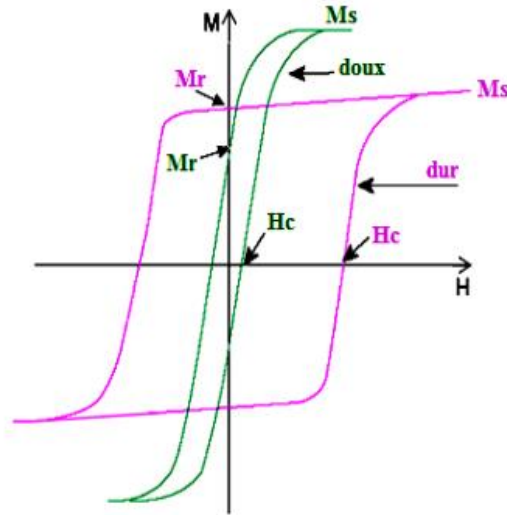


Figure I.1 : Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques durs et doux.

I.6.2. Types de matériaux magnétiques

La méthode la plus appropriée pour catégoriser les matériaux du point de vue magnétique consiste à examiner la valeur du moment magnétique atomique. Parmi ces matériaux, on peut identifier :

- **Matériaux diamagnétiques** : Ces matériaux sont caractérisés par des atomes sans électrons non appariés, ce qui se traduit par un moment magnétique nul. Leur réaction magnétique face à un champ magnétique externe est très faible, et l'aimantation induite sera orientée dans la direction opposée au champ appliqué.
- **Matériaux paramagnétiques** : Les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux. En l'absence de champ magnétique, le moment total de ces matériaux est nul. L'aimantation induite par le champ appliqué est proportionnelle au champ appliqué.
- **Matériaux ferromagnétiques** : Ces matériaux se caractérisent par des interactions entre les moments magnétiques, et la substance possède un moment magnétique même en l'absence d'un champ magnétique externe.

➤ **Matériaux antiferromagnétiques** : Ces matériaux impliquent des interactions entre les moments magnétiques, mais ils sont généralement constitués de deux réseaux d'atomes dont la direction des moments magnétiques est couplée antiparallèlement. Les aimantations des deux réseaux se compensent, et les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation macroscopique.

➤ **Matériaux ferrimagnétiques** : Ces matériaux impliquent des interactions entre les moments magnétiques et sont constitués de deux sous-réseaux magnétiques (antiparallèles dans le cas le plus simple), mais les moments de ces deux réseaux sont différents et ne se compensent pas. Seuls les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques présentent une aimantation spontanée, les autres types de matériaux n'en présentent pas.

Les formes des cycles d'hystérésis peuvent se présenter de manière variée. Ces configurations peuvent différer considérablement d'un matériau magnétique à un autre, comme illustré dans la *figure I.2* (Kolhatkar et al. 2013). Le comportement magnétique des éléments du tableau périodique est représenté dans la *figure I.3* (Boukherroub 2016).

I.6.3 Relation entre les nanomatériaux et le magnétisme

L'étude des caractéristiques magnétiques des nanomatériaux a connu un développement significatif ces dernières années, notamment dans le domaine du nanomagnétisme et de l'électronique de spin. L'utilisation des nanomatériaux dans le domaine magnétique a ainsi ouvert la voie à la découverte de nouvelles gammes de valeurs pour le champ coercitif et le champ de saturation, impossibles à atteindre avec les matériaux conventionnels.

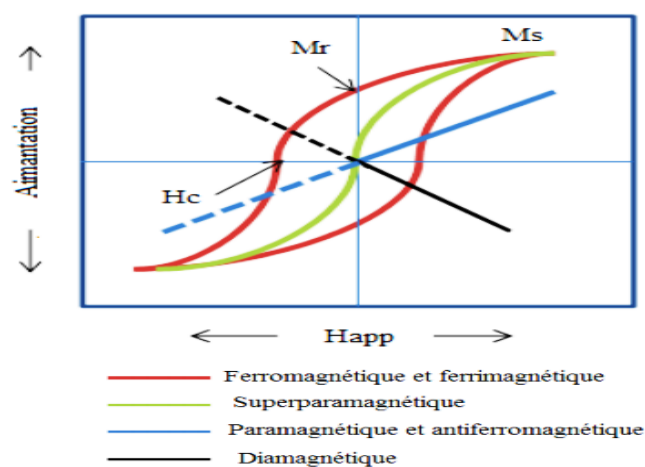


Figure I.2 : Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux (Kolhatkar 2013).

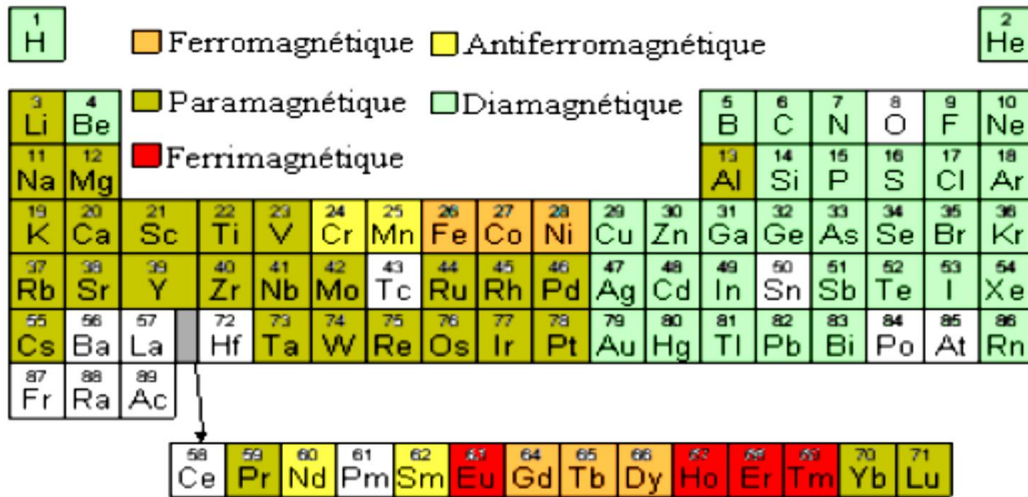


Figure. I.3 : Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante (Boukherroub 2016).

Au cours des deux dernières décennies, la théorie du champ coercitif a été élaborée. Actuellement, on reconnaît que les origines du champ coercitif sont diverses. Dans les années 40, Becker a établi une corrélation entre la taille moyenne des grains et le champ coercitif. En 1973, Hoffman a introduit le concept d'anisotropie magnétique et a démontré que la réduction de la taille des grains entraîne une diminution de l'anisotropie locale (Hoffmann 1973). À partir de 1989, Herzer a prédit que lorsque la taille des grains est inférieure à celle des grains monodomains (à l'échelle nanométrique), le champ coercitif diminue avec la taille des grains (Herzer 1989).

Pour les nanomatériaux, il est bien établi que lorsqu'on diminue la taille d'une particule magnétique en dessous d'une certaine taille critique, où la paroi de Bloch ne peut plus se former, la particule devient monodomaine. Herzer a également observé qu'il existe une taille critique des grains pour les alliages à base de fer, dont la coercivité ne dépend pas de la taille des grains. Il a fourni une explication à ce phénomène collectif en se basant sur la théorie de l'anisotropie aléatoire (Herzer 2007).

I.7 Broyage mécanique

Deux termes fréquemment employés dans la littérature anglo-saxonne pour décrire le processus de broyage réactif haute énergie sont "mécanosynthèse" et "broyage mécanique". La mécanosynthèse proprement dite constitue un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires

(Mechanical alloying). Parallèlement à la mécanosynthèse directe, le broyage mécanique (Mechanical milling) implique le confinement de poudres (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène.

I.7.1 Principe du broyage

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins vigoureusement une poudre et des billes à l'intérieur d'une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre subissent alternativement des déformations plastiques, des fractures et des recollages les uns aux autres, entraînant un mélange des différents constituants. La taille finale des agrégats de poudre est déterminée par le rapport entre les fréquences de fracture et de soudage (Fecht 1992). Ces trois phénomènes sont responsables de la formation d'une structure nanocristalline.

Au cours du broyage, la poudre subit des déformations plastiques sévères entraînant la formation de nombreux défauts ponctuels tels que des lacunes et des interstitiels, ainsi que des bandes de cisaillement composées de réseaux de dislocations (Fecht 1992). Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison pour former des sous-joints et, par conséquent, des sous-grains. Ce processus est appelé polygonisation des grains. La taille des sous-grains diminue pendant le processus de broyage jusqu'à ce que le matériau atteigne un état "stationnaire", caractérisé par des propriétés structurales stables telles que la taille des grains, le paramètre d'ordre à courte ou longue distance, la concentration d'éléments en solution, le taux de matériau amorphisé, etc., qui cessent de varier. Ces propriétés, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, dépendent des conditions expérimentales du broyage et de la composition chimique du matériau (Chen 1992).

Par ailleurs, le comportement d'un matériau pendant le broyage est lié à ses propriétés mécaniques. Ces dernières peuvent évoluer au fil du processus de broyage, entraînant ainsi des changements dans les conditions de broyage susceptibles de provoquer de nouvelles transformations de phases cycliques (Gaffet 1993). Si un matériau est fragile, les grains se fracturent facilement, produisant ainsi une poudre fine. En revanche, s'il est ductile, les grains s'aplatissent pour adopter une structure lamellaire qui s'affine progressivement au fil du temps, bien que la poudre reste grossière (Fecht 1992). Dans les deux cas, la structure finale de la poudre est similaire, composée d'agglomérats de sous-grains nanométriques fortement désorientés les uns par rapport aux autres.

I.7.2 Mécanismes de broyage mécanique à haute énergie

Comme évoqué précédemment, le broyage à haute énergie est un procédé où la génération de chocs conduit à une séquence de fractures et de soudures des grains de poudre à des températures relativement modérées. Cette méthode implique le broyage simultané de deux matériaux, A et B. Initialement, il se produit une fragmentation des particules selon divers mécanismes jusqu'à atteindre une taille limite. L'un des deux constituants se fragmente plus rapidement, dans ce cas le constituant B, qui atteint sa taille de fragmentation limite avant A (*Figure I.4*).

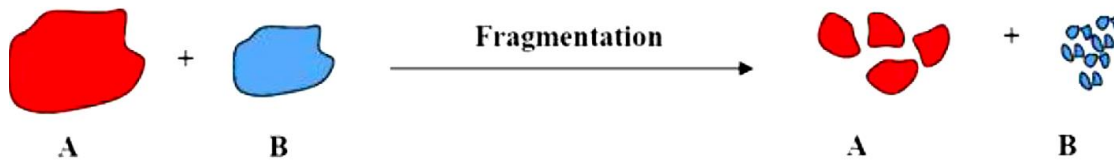


Figure I.4: Schéma du phénomène de fragmentation lors du broyage.

Pendant le processus de broyage d'un mélange de poudres ductiles A et B, les particules, regroupées en petits paquets entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres, subissent des fractures, et les différents fragments résultants sont constamment ressoudés entre eux. Ces séquences successives de fracture et de soudage entraînent un échange continu de matière entre les particules au cours du traitement mécanique (*Figure I.5*).

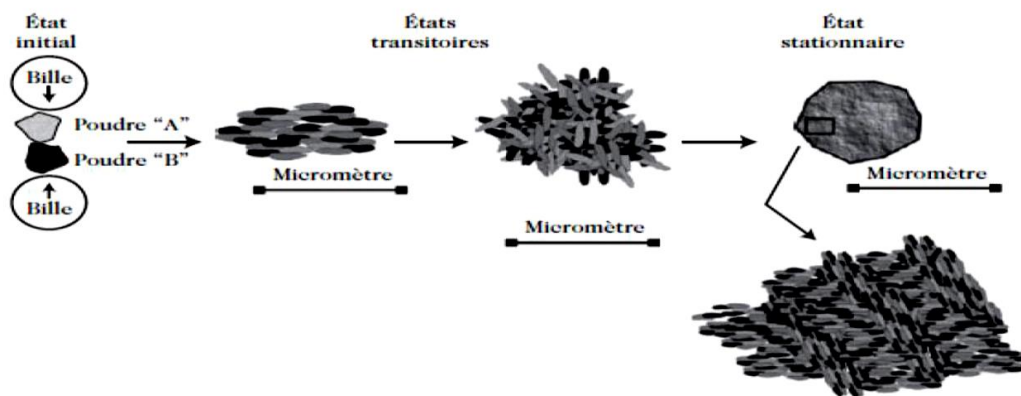


Figure I.5 : Différentes étapes de l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.

Les fines particules du constituant B vont, en raison des forces interparticulaires, tendre à adhérer aux particules plus grosses. À mesure que le broyage se poursuit, les divers stades d'agglomération se manifesteront : le simple soudage entre deux particules ou plus, suivi du stade d'enrobage des particules, et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra, entre autres, de l'affinité des produits et de la durée de l'opération.

I.7.3 Formation de nanomatériaux par broyage mécanique

Le broyage mécanique haute énergie a connu un développement important en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux, notamment aux matériaux métastables. C'est un processus qui implique un grand nombre de phénomènes et fait intervenir plusieurs paramètres qui influent sur la nature du produit final. L'échange de matière entre particules est assuré par les phénomènes répétés de fracture et de soudage, conduisant à un mélange intime des éléments de départ. Le mélange à l'échelle atomique est assuré par la diffusion à froid (à température ambiante) des atomes solutés dans le réseau cristallin du solvant à travers les défauts cristallins créés durant l'action mécanique. De nouvelles phases amorphes, des composés métalliques ou des solutions solides peuvent être formés. La différence entre les autres procédés et le broyage mécanique réside dans le fait que dans ce dernier, les transformations de phases ont lieu dans un processus dynamique sous l'effet continu de la chaleur générée par les chocs de déformation et des déformations mécaniques (Fecht et al. 1990).

I.7.4 Transformation de phase

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

Pendant le broyage à haute énergie, des transformations de phases peuvent survenir (Michel 1993). Ces transformations découlent généralement des chocs mécaniques qui se produisent lors du broyage. Il est pertinent de noter qu'en fonction des conditions expérimentales choisies, une phase amorphe, cristalline ou quasi-cristalline peut se former directement par une réaction à l'état solide. La nature de la phase formée dépend de l'intensité du broyage et de la température pendant le processus de broyage (Oehring 1990).

I.7.5 Transformations allotropiques

Sous l'influence des sollicitations mécaniques, des phases métastables peuvent être induites. Des phases à haute température ou à haute pression ont été générées par broyage mécanique dans des conditions ambiantes normales. Ainsi, les transformations allotropiques du fer pur, du cobalt pur (Huang et al. 1996, Bentayeb et al. 2005, Moumeni et al. 2004, 2005), de l'oxyde de zircon ZrO₂, et bien d'autres ont été obtenues par broyage mécanique.

I.8 Le système étudié Fe-Co-Ni

I.8.1. Les éléments purs

Le fer, le nickel et le cobalt sont étroitement positionnés dans le tableau périodique de Mendeleïev et partagent une configuration électronique identique. Ces trois éléments manifestent une propriété ferromagnétique, et leurs alliages présentent également un comportement ferromagnétique.

Le tableau I.3 synthétise les principales propriétés des divers éléments du système Fe-Co-Ni étudié.

Tableau I.3 : Propriétés physiques du fer, du cobalt et du nickel.

Propriété	Elément		
	Fer	Cobalt	Nickel
Numéro atomique	26	27	28
Masse atomique (u)	55,845	58,93	58,71
Rayon atomique (nm)	0,140	0,125	0,124
Electronégativité	1,83	1,88	1,8
Température de fusion (°C)	1538	1495	1453
Structure magnétique	A Tc = 771°C, transition ferromagnétique/ paramagnétique	A Tc = 1121°C, transition ferromagnétique/ paramagnétique	Ferromagnétique

I.8.2. Le système Fe-Co

Le fer et le cobalt sont miscibles en toutes proportions. À des températures élevées dépassant 1000 °C, le fer- γ et le cobalt forment une solution solide complète de type CFC (phase γ), comme illustré dans le diagramme d'équilibre du système Fe-Co (*Figure I.6*). À des températures plus basses, en dessous de 730 °C, le fer et le cobalt forment une solution solide continue de type CFC pour des concentrations allant de 0 à 80 at.% Co et de type CFC pour plus de 90 at.% Co. La transition ordre-désordre induit la transformation de la structure ordonnée de type B2 en la structure désordonnée de type A2. Le paramètre cristallin a_0 mesure 2,851 Å pour l'alliage ordonné et 2,549 Å pour l'alliage désordonné.

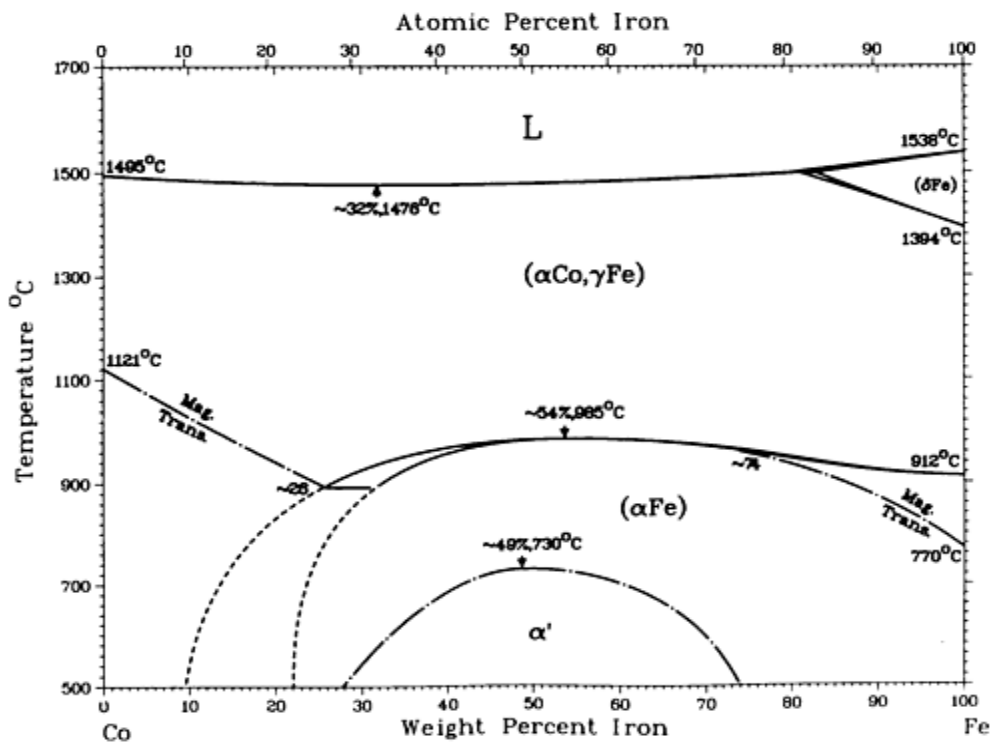


Figure I.6: Diagramme de phase Fe-Co (Binary alloys Phase Diagrams 1996).

I.8.3. Le système Fe-Ni

Le diagramme de phase Fe-Ni présenté sur la figure I.7 exhibe deux zones avec des solutions solides, un eutectoïde et un composé intermétallique (le Ni_3Fe) à température ambiante.

- Pour les alliages avec une concentration en nickel inférieure à 27% en masse, la

structure est cubique centrée.

- Pour des concentrations en nickel plus élevées, la structure devient cubique à faces centrées.

L'apparition de la structure ordonnée à longue portée L1 (structure de type Cu_3Au) pour la composition Ni_3Fe en dessous de $500 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ revêt une grande importance pour les propriétés magnétiques des alliages Ni-Fe. Pour induire l'ordre et la formation de cette structure, des traitements thermiques prolongés et des refroidissements extrêmement lents sont nécessaires, correspondant à une cinétique très lente. Au-dessus de la température de mise en ordre, les alliages à proximité de Ni_3Fe présentent un ordre à courte portée, avec une cinétique très rapide.

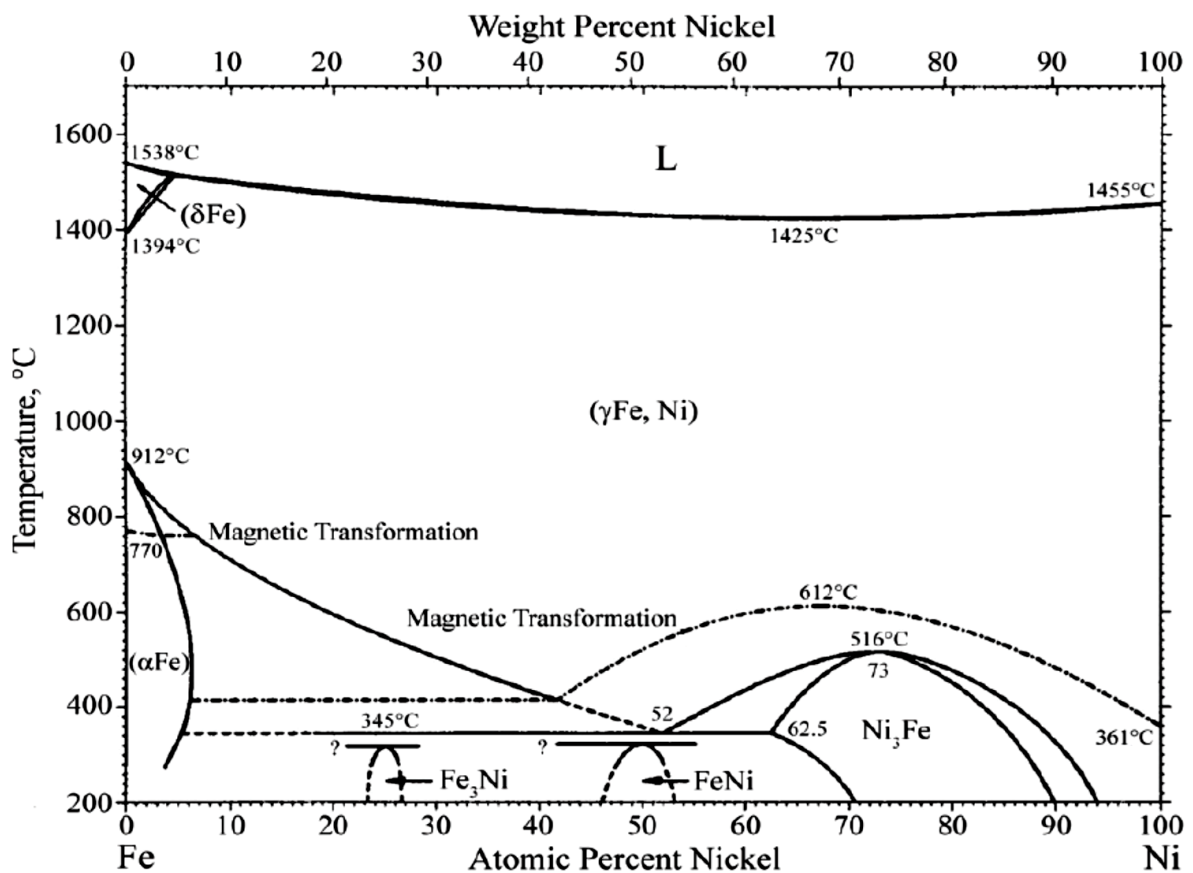


Figure I.7 : Diagramme de phase Fe-Ni (Binary alloys Phase Diagrams 1996).

I.8.4. Le système Ni-Co

Le diagramme d'équilibre du système binaire Co-Ni est exposé sur la figure I.8. Le cobalt et le nickel sont miscibles en toutes proportions et forment des solutions solides substitutives à travers l'ensemble du domaine de concentration. L'intervalle de solidification est

limité à quelques degrés seulement, de sorte que le liquidus et le solidus semblent se confondre sur le diagramme. L'hystérésis de la transformation martensitique $\alpha \leftrightarrow \varepsilon$ augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel. La transformation, tant lors du chauffage que du refroidissement, n'est jamais complète, et l'équilibre n'est jamais pleinement atteint, rendant cette région du diagramme relativement imprécise. La solubilité maximale du nickel dans le cobalt HC pourrait atteindre 40%.

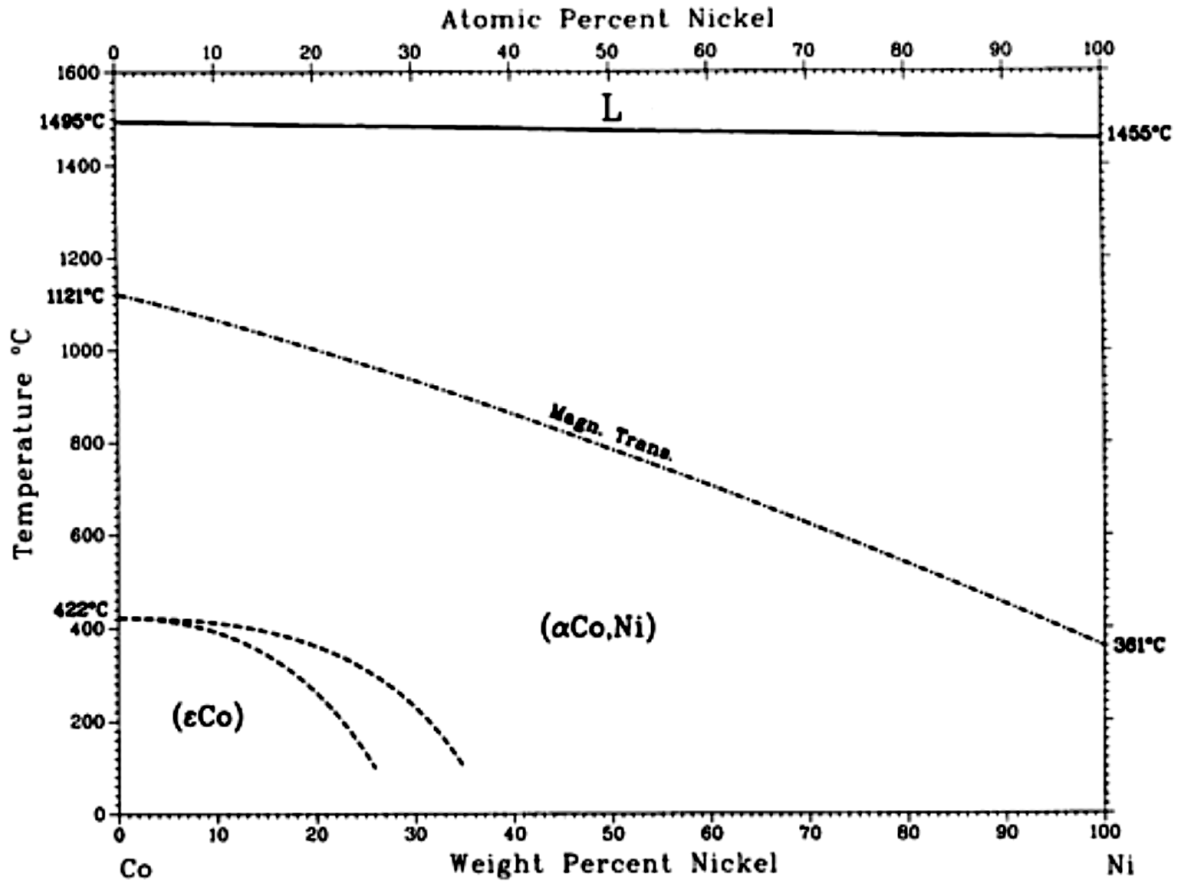


Figure I.8 : Diagramme de phase Ni -Co (Binary alloys Phase Diagrams 1996).

La structure cristallographique des alliages cobalt-nickel obtenus par broyage mécanique, en fonction des pourcentages de nickel, démontre une transition d'un réseau HC pour des faibles teneurs en nickel. La transition entre deux structures se réalise à travers une région biphasique située entre (15 et 40) % massique de nickel. Cette région est plus restreinte par comparaison avec les alliages obtenus par fusion et varie en fonction de l'intensité du broyeur. La région biphasique est constituée d'un mélange de phases présentant une structure cubique à faces centrées et une structure hexagonale compacte.

I.8.5. Le système Fe-Co-Ni

Les alliages ternaires de métaux de transition Fe-Co-Ni sont fréquemment employés dans l'industrie et la technologie. L'exploration de leurs caractéristiques revêt une importance significative, car elle nous offre la possibilité de saisir et anticiper leurs comportements fondamentaux dans divers contextes. Le diagramme de phase du système Fe-Co-Ni, illustré sur la figure I.9, met en évidence la présence de plusieurs phases.

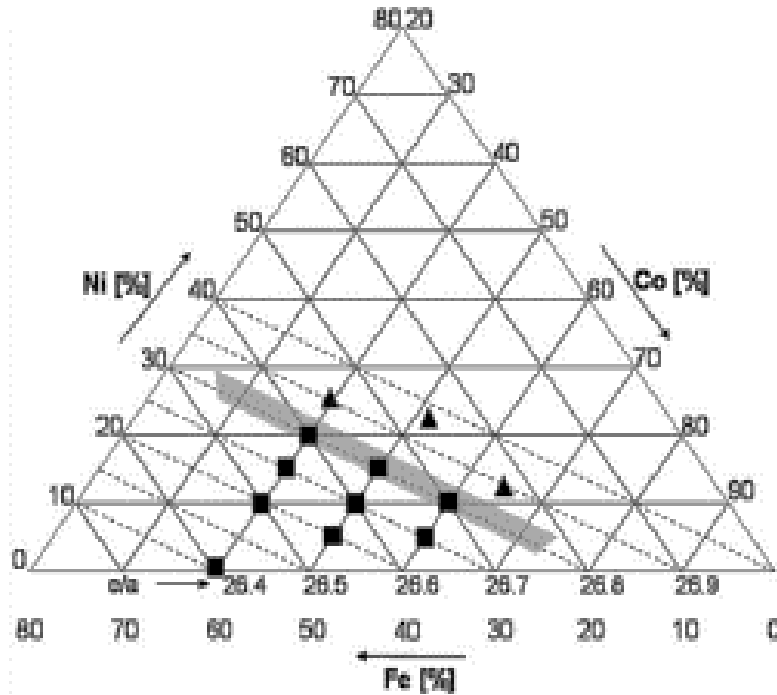


Figure I.9 : Diagramme d'équilibre du système Fe Co Ni (Binary alloys Phase Diagrams 1996).

I.8.6. Travaux antérieurs

Les alliages à base de fer ont été intensivement examinés en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Les alliages Fe-Ni-Co ont été élaborés à l'aide de diverses méthodes, notamment le broyage mécanique haute énergie, et ont été l'objet de multiples investigations. Le ternaire Fe-Co-Ni démontre d'excellentes propriétés magnétiques. Sa stabilité à des températures élevées ouvre la voie à diverses applications, notamment en tant que matériaux magnétiques pour le stockage d'informations. L'incorporation du Ni aux alliages Fe-Co améliore diverses propriétés telles que la résistivité électrique et la perméabilité.

Différentes études ont étudié l'impact du broyage mécanique sur l'incorporation du Ni et du Co dans la matrice de Fe. Lors du broyage mécanique des poudres $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}$, $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{30}$ et $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{40}$, il a été observé la formation de trois solutions solides $\text{Co}(\text{Fe},\text{Ni})$, $\text{Ni}(\text{Co},\text{Fe})$ et $\text{Fe}(\text{Co},\text{Ni})$ après 7h de broyage (Betancourt-Cantera et al. 2020). Les valeurs respectives de l'aimantation à saturation à température ambiante sont de l'ordre de 140, 130 et 110 Am^2/Kg .

Daly et al. ont élaboré l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}$ par broyage mécanique haute énergie. Ils ont observé, après 100h de broyage, la formation des deux solutions solides à savoir $\text{Fe}(\text{Co},\text{Ni})$ et une solution riche en Co type CFC (Daly et al. 2020). Ce résultat a été confirmé par l'analyse Mössbauer. Les tailles des cristallites de ces solutions solides sont de l'ordre de 47 nm et 87 nm, respectivement. Il a également été rapporté que la valeur du champ coercitif diminue avec l'augmentation du temps de broyage.

L'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}$, préparé par Raanaei et al., montre la formation d'une seule solution solide avec une taille des cristallites de l'ordre de 18,7 nm après 32h de broyage (Raanaei et al. 2016). Ils ont observé une diminution du champ coercitif et une augmentation de l'aimantation rémanente après 16 h de broyage.

Dans l'étude réalisée par Reddy et al., les résultats DRX du composé $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{35}\text{Ni}_{30}$, élaboré par la technique de réduction chimique, ont montré l'existence d'une phase de structure CFC avec un paramètre cristallin de l'ordre de 0,35562 nm (Reddy et al. 2021). La micrographie en balayage électronique (MEB) de cette phase présente une forme sphérique. L'aimantation à saturation est de l'ordre de 80 uem/g.

H. Ahmadian Baghbaderani et al. ont élaboré le mélange de poudres $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Ni}_{10}$ mettant en évidence la formation d'une solution solide de structure CC après 35h de broyage ayant un paramètre cristallin de l'ordre de 0,28513 nm. Ils ont observé la diminution du champ coercitif avec l'augmentation du temps de broyage et ont trouvé une aimantation à saturation de l'ordre de 186 uem/g (Ahmadian Baghbaderani et al. 2012).

II.1 Préparation des Poudres

Les mélanges de poudres nanostructurées $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{47,5}\text{Ni}_{2,5}$ et $\text{Fe}_{47,5}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{2,5}$, désignés respectivement Fe50 et Fe47,5, ont été préparés en utilisant des poudres élémentaires de fer (pureté de 99,9%, granulométrie de 6-8 μm), de cobalt (pureté de 99,9%, granulométrie de 2-5 μm), et de nickel (pureté de 99,9%, granulométrie de 4-5 μm). Cette préparation a été réalisée au moyen d'un broyeur planétaire à haute énergie de type Fritsch P7, dans une atmosphère d'argon (*Figure II.1*). Ce processus a impliqué deux jarres et 5 billes en acier et s'est déroulé à température ambiante avec une vitesse de rotation d'environ 400 trs/min, un rapport massique billes/poudre de 8:1 et divers temps de broyage (1h, 3h, 6h, 12h, 24h et 48h). Afin de prévenir une augmentation démesurée de la température dans les jarres, l'opération a été interrompue durant 15 minutes après chaque demi-heure.



Figure II. 1 : Broyeur planétaire Fritsch P7 (Girona, Espagne).

II.2 Techniques de caractérisation

Les échantillons broyés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à énergie dispersive de rayons X (EDX), spectrométrie Mössbauer (SM), diffraction de rayons X (DRX), analyse calorimétrique différentielle (DSC) et magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

II.2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie non destructive qui génère des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en exploitant l'interaction électron-matière. Cette méthode implique un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons, provoquant l'émission de certaines particules en réponse. Ces particules sont ensuite analysées par divers détecteurs, permettant ainsi la reconstruction d'une image tridimensionnelle de la surface.

La progression morphologique et l'analyse EDS des poudres pendant le processus de broyage ont été observées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) de modèle DSM Zeiss 960A (Girona, Espagne). Ce microscope offre une résolution comprise entre 25 et 4 nm, un grossissement allant de 4 à 300 000 fois, et fonctionne sous une tension de 20 kV (*Figure II.2*).



Figure II. 2 : MEB type DSM 960A Zeiss (Girona, Espagne).

II.2.2 Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X demeure la méthode prédominante pour examiner la formation des phases par broyage mécanique, caractériser la structure et étudier les propriétés microstructurales. Les expérimentations ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type "PANanalytical Empyrean" équipé d'une anticathode en cobalt, avec une longueur d'onde de $\lambda_{Co} = 0,178897$ nm. Les diffractogrammes X ont été enregistrés en géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) sur une plage angulaire de 25 à 80° en 2θ , avec un pas de 0,02° (**Figure II.3**).

Les diffractogrammes X ont été ajustés à l'aide de la méthode de Rietveld en utilisant le programme MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) qui permet une caractérisation moyenne du matériau (Lutterotti 2000).



Figure II.3 : Diffractomètre type "PANanalytical Empyrean" (LM2S- Annaba, Algérie).

II.2.2.1 Méthode d'affinement des diffractogrammes X

Par broyage mécanique, on génère habituellement des particules avec une taille d'environ quelques nanomètres, entraînant une largeur significative des pics de diffraction. Pour pallier ces problèmes expérimentaux, il est envisageable de simuler de manière exhaustive les diagrammes en utilisant un affinement structural par la méthode de Rietveld.

La méthode de Rietveld est une technique d'analyse en diffraction des rayons X sur poudre, mise au point en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Elle permet d'ajuster les paramètres de maille, le taux d'occupation, le facteur de Debye-Waller, les positions atomiques, les coefficients de la fonction représentant le bruit de fond, ainsi que les paramètres décrivant la largeur et la forme des pics de diffraction. Cette méthode implique la comparaison des profils des pics expérimentaux avec ceux générés par une fonction des intensités intégrées, par la minimisation des moindres carrés de l'équation suivante :

$$M = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (\text{II.1})$$

où Y_i et Y_{ci} sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurée et calculée à l'étape i ; W_i est le poids statistique associé à chaque intensité Y_i . La minimisation de la fonction M permet de déterminer les paramètres de déplacement associés (exprimés de manière isotrope ou anisotrope) ainsi que les positions des atomes dans la maille. Il est également possible d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques.

Les quantités les plus fréquemment employées pour l'affinement des diffractogrammes X sont ;

- ❖ Le facteur de profil R_P

$$R_P = \frac{\sum_i (Y_i - Y_{ci})}{\sum_i Y_i} \quad (\text{II.2})$$

- ❖ Le facteur de profil pondéré R_{WP}

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i W_i Y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

❖ Le facteur de Bragg R_{Bragg}

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_i |I_K - I_{Kc}|}{\sum_i KI_K} \quad (\text{II.4})$$

où I_K et I_{Kc} sont les intensités intégrées mesurée et calculée du pic de Bragg k , respectivement. Le test statistique de l'ajustement, noté χ ou g.o.f (goodness of fit), devrait converger vers 1 pour indiquer un affinement réussi.

$$\chi^2 = \frac{R_{\text{WP}}}{R_{\text{exp}}} \quad (\text{II.5})$$

Avec ;

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - P}{\sum_i W_i Y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

où N et P sont, respectivement, les nombres de points mesurés et de paramètres affinés. Ces paramètres évaluent la qualité globale de l'affinement en considérant simultanément le bruit de fond, la forme des pics et les intensités des raies de diffraction.

La méthode de Rietveld demande une quantité significative d'informations initiales relatives à l'échantillon et aux conditions expérimentales (groupe d'espace de chaque phase, nombre de phases, positions atomiques dans chaque phase, paramètres de maille approximatifs de chaque phase, facteurs d'agitation thermique de chaque atome, etc.).

II.2.3 Spectrométrie Mössbauer

Afin d'approfondir notre compréhension du comportement magnétique et structural des poudres, nous avons envisagé d'adopter une approche Mössbauer pour l'analyse des poudres broyées. La spectrométrie Mössbauer constitue une méthode permettant de caractériser le degré d'oxydation et l'environnement local des noyaux sondés. Cependant, elle est restreinte à quelques isotopes présents dans des composés solides, tels que le nickel, l'étain, le fer et le zinc dont le noyau atomique possède un spin non nul. Par conséquent, elle s'avère particulièrement bien adaptée à l'étude d'échantillons à base de fer, tels que nos poudres Fe-Co-Ni.

L'effet Mössbauer implique l'émission et l'absorption résonantes des rayons gamma sans recul. Le phénomène de résonance gamma nucléaire se manifeste lorsque, lors de la désexcitation d'un noyau émetteur S (atome source), un photon gamma est émis et absorbé par un noyau absorbeur A (atome cible) identique. Ce processus conduit le noyau absorbeur A à entrer dans un état excité (**Figure II.4**) (Dupeyrat, 2005). La distribution spectrale des photons

émis et absorbés, notée $N(E\delta)$, est représentée par une lorentzienne ayant une largeur énergétique Γ , communément appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité (Eymer et al., 2006) :

$$N(E\delta) = \frac{1}{4} \left[\frac{\Gamma}{(E-E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right] \quad (\text{II.7})$$

Avec $E_0 = E_e - E_f$;

E_0 : énergie de transition ;

E_f : énergie de l'état fondamental ;

E_e : énergie de l'état excité.

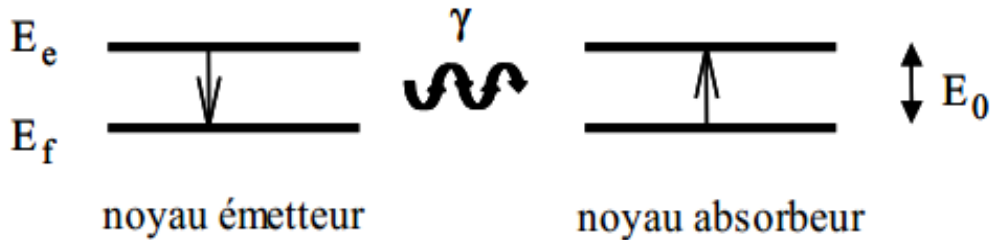


Figure II.4 : Absorption résonante.

L'efficacité de cet effet est quantifiée par une fraction f d'atomes de fer sondés, également connue sous le nom de facteur Lamb-Mössbauer ou facteur d'absorption sans recul. Cette fraction dépend de la température de Debye du cristal, qui reflète la rigidité des liaisons atomiques, ainsi que de la température de mesure. Il est à noter que la fraction f augmente à mesure que la température (T) diminue. Dans le contexte d'un solide isotopique, la fraction f peut être exprimée comme suit (Kuzmann 2011) :

$$F = e^{-K^2 \langle X^2 \rangle} \quad (\text{II.8})$$

Où $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ désigne le module du vecteur d'onde du rayonnement δ et $\langle X^2 \rangle$ la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau par rapport à sa position d'équilibre.

En réalité, un phénomène appelé l'énergie de recul entrave l'obtention de l'absorption nucléaire résonante. Lorsqu'un atome libre au repos émet un photon δ , le noyau recule, ce qui entraîne une diminution de l'énergie du photon émis par rapport à l'énergie de transition

nucléaire. Cette différence doit être corrigée par l'effet Doppler. Ainsi, il est nécessaire de faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser différentes résonances, ce qui est réalisé en utilisant l'effet Doppler pour déplacer la source par rapport à la cible à une vitesse v .

II.2.3.1 Interactions hyperfines

Lorsqu'un noyau atomique, initialement à son état fondamental, absorbe un photon et se trouve ainsi dans un état excité, trois types d'interactions hyperfines fondamentales se produisent :

- Une interaction monopolaire électrique, qui conduit au déplacement isomérique.
- Une interaction quadripolaire électrique, responsable de la séparation quadripolaire.
- Une interaction dipolaire magnétique, à l'origine de l'éclatement magnétique.

II.2.3.2 Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique, caractérisé par une unique raie d'absorption, résulte d'une interaction électrostatique découlant de la probabilité non négligeable que le nuage électronique pénètre à l'intérieur du volume occupé par les charges nucléaires dans le noyau de l'atome, supposé sphérique. Cette interaction provoque des translations des niveaux nucléaires fondamental et excité par des quantités ΔE_f et ΔE_e .

Mesuré sur un spectre Mössbauer, le déplacement isomérique (DI) correspond à l'écart entre le milieu de la raie d'absorption et la vitesse zéro. Il est exprimé en mms^{-1} et sa valeur donne des informations sur l'état de valence, l'électronégativité, l'état d'oxydation d'un atome Mössbauer, et d'autres propriétés connexes.

II.2.3.3 Séparation quadripolaire

Cette interaction, déterminée par les deux raies, résulte d'un gradient de champ électrique qui agit sur le moment quadripolaire du noyau atomique, engendré par l'asymétrie de la distribution de charges électroniques dans la couche de valence de l'atome, ainsi que par l'asymétrie de la distribution des charges électriques autour du noyau. Cette interaction électrique a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux énergétiques nucléaires. Dans le cas du noyau ^{57}Fe , l'état fondamental ($I = 1/2$) demeure inchangé, tandis que le premier état excité ($I = 3/2$) est scindé en deux niveaux décalés par rapport à la position initiale.

Cette interaction reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale autour de l'atome Mössbauer. Elle fournit des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome, la conductivité, les structures de défauts des solides, la structure locale de l'atome Mössbauer, et d'autres propriétés connexes.

II.2.3.4 Eclatement magnétique.

Il existe six raies, et cette interaction résulte de l'induction magnétique hyperfine (B_{hf}) générée au niveau du noyau par son environnement électronique, à laquelle peut se superposer une induction magnétique externe (B_{app}). La somme totale de ces inductions est désignée sous le terme d'induction magnétique effective (B_{eff}). Cette valeur est généralement calculée pour des états magnétiques ordonnés tels que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme ou l'antiferromagnétisme. L'interaction du moment magnétique nucléaire μ avec cette induction B_{eff} est appelée interaction dipolaire magnétique. Pour l'état de spin $I > 0$, elle lève complètement la dégénérescence du niveau nucléaire par effet Zeeman avec des variations d'énergie.

Cette interaction provoque la levée complète de la dégénérescence de chaque état de spin. Dans le cas du ^{57}Fe (avec des valeurs de spin I égales à $1/2$ et $3/2$), l'état excité se divise en quatre sous-niveaux, tandis que l'état fondamental se divise en deux sous-niveaux. Conformément aux règles de sélection, cela permet l'existence de six transitions possibles, ce qui se manifeste dans le spectre Mössbauer comme un sextuplet Zeeman (*Figure II.5*).

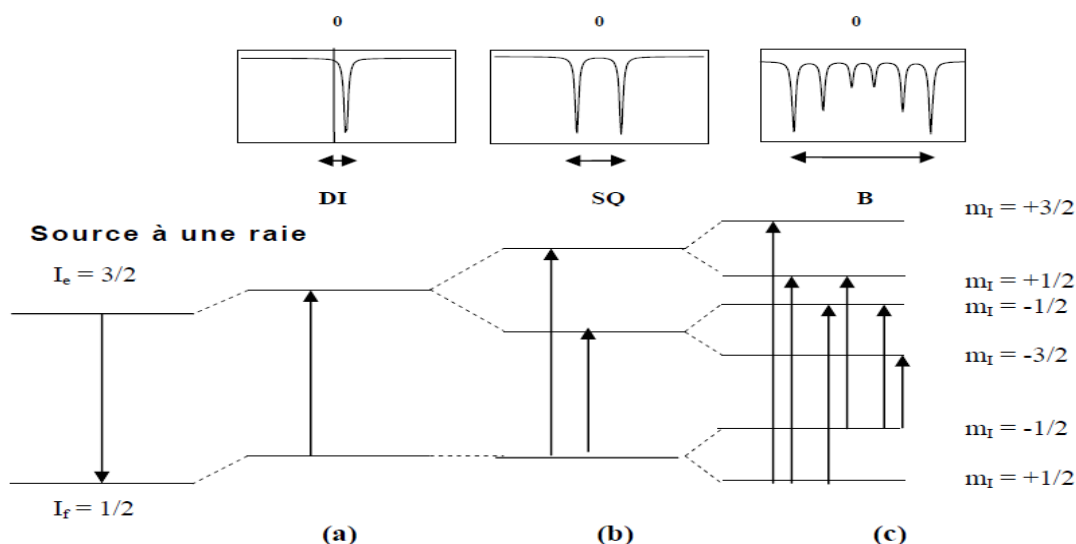


Figure II.5 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des interactions hyperfines dans le cas du ^{57}Fe sur le spectre Mössbauer.

L'ajustement des spectres Mössbauer est réalisé au moyen du logiciel MOSFIT (Varret et al. 1986). Ce programme permet de régler les paramètres hyperfins de chaque contribution

au spectre global en minimisant la différence d'aires entre les spectres théorique et expérimental, par le biais de la méthode des moindres carrés. Les paramètres hyperfins tels que le champ hyperfin (B_{hf}), le déplacement isomérique (DI), le déplacement quadripolaire (2ε) ou la séparation quadripolaire (SQ) ainsi que la largeur de raie (Γ), sont estimés et traités comme des paramètres indépendants et ajustables.

II.2.3.5 Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer

L'enregistrement des spectres Mössbauer a été réalisé au moyen d'un spectromètre conventionnel à accélération constante en géométrie de transmission (**Figure II.6**) à l'université du Maine - Le Mans (France). La source utilisée est du ^{57}Co diffusé dans une matrice de Rhodium. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante ($T = 300\text{ K}$). L'accumulation est faite sur 512 canaux à vitesse croissante puis décroissante dans le domaine de vitesse $[-V, +V]$ mm/s, ce qui donne deux spectres symétriques, qui sont ensuite repliés l'un sur l'autre par rapport au canal du milieu.

L'ajustement des spectres expérimentaux est effectué à l'aide du programme MOSFIT (Varret and Teillet 1986) qui permet d'ajuster les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global par minimisation de la différence d'aires des spectres théorique et expérimental, par la méthode des moindres carrés. Les spectres Mössbauer ont été ajustés par plusieurs modèles (Alleg 1999).

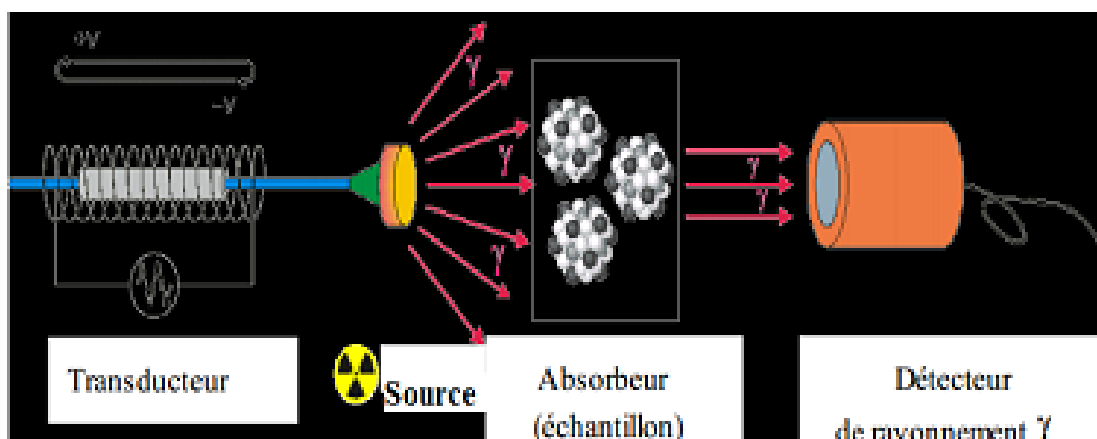


Figure II.6 : Montage du spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission.

II.2.4 Mesures magnétiques

Afin de compléter l'analyse des caractéristiques magnétiques et structurales des poudres nanostructurées obtenues par broyage, des mesures magnétiques ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de modèle LakeShare (*Figure II.7*). Ce magnétomètre VSM vise à déterminer, en fonction du champ magnétique appliqué, les propriétés magnétiques des poudres notamment les cycles d'hystérésis, le champ coercitif (H_c), l'aimantation à saturation (M_s) et l'aimantation rémanente (M_r).

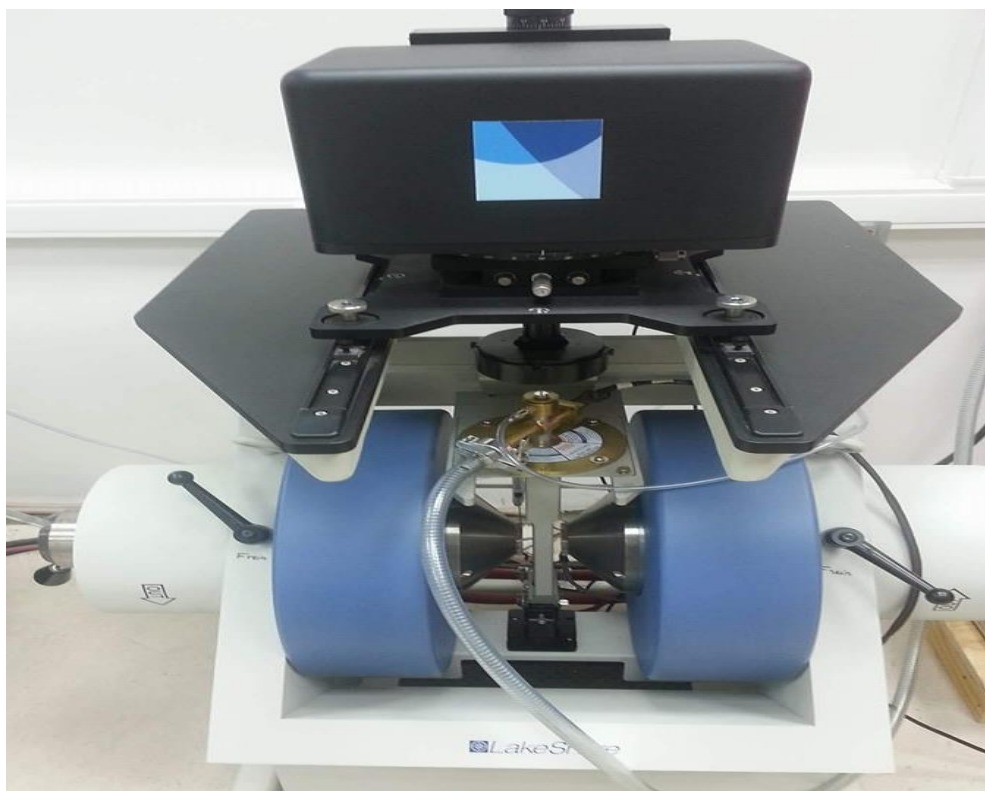


Figure II.7 : Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) (LM2S, Annaba-Algérie).

Le dispositif expérimental se compose d'un électro-aimant et d'un système mécanique conçu pour induire des vibrations à l'échantillon placé dans l'entrefer de l'électro-aimant. Des bobines de mesure, judicieusement positionnées dans cet entrefer, permettent d'enregistrer la variation du flux magnétique engendrée par le mouvement de l'échantillon. Les paramètres de

fréquence et d'amplitude de vibration de l'échantillon restent constants. En ajustant l'intensité du champ magnétique généré par l'électro-aimant, il devient possible de cartographier la réaction du matériau magnétique au champ appliqué, représentée sous la forme d'un cycle d'hystérésis.

II.2.5 Analyse calorimétrique différentielle

Pour examiner les variations des propriétés des poudres broyées ($\text{Fe}_{50}\text{Co}_{47,5}\text{Ni}_{2,5}$ et $\text{Fe}_{47,5}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{2,5}$) en fonction de la température, des mesures de calorimétrie différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry en anglais) ont été effectuées. Cette technique permet de quantifier la variation du flux thermique émis ou absorbé par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température dans une atmosphère contrôlée.

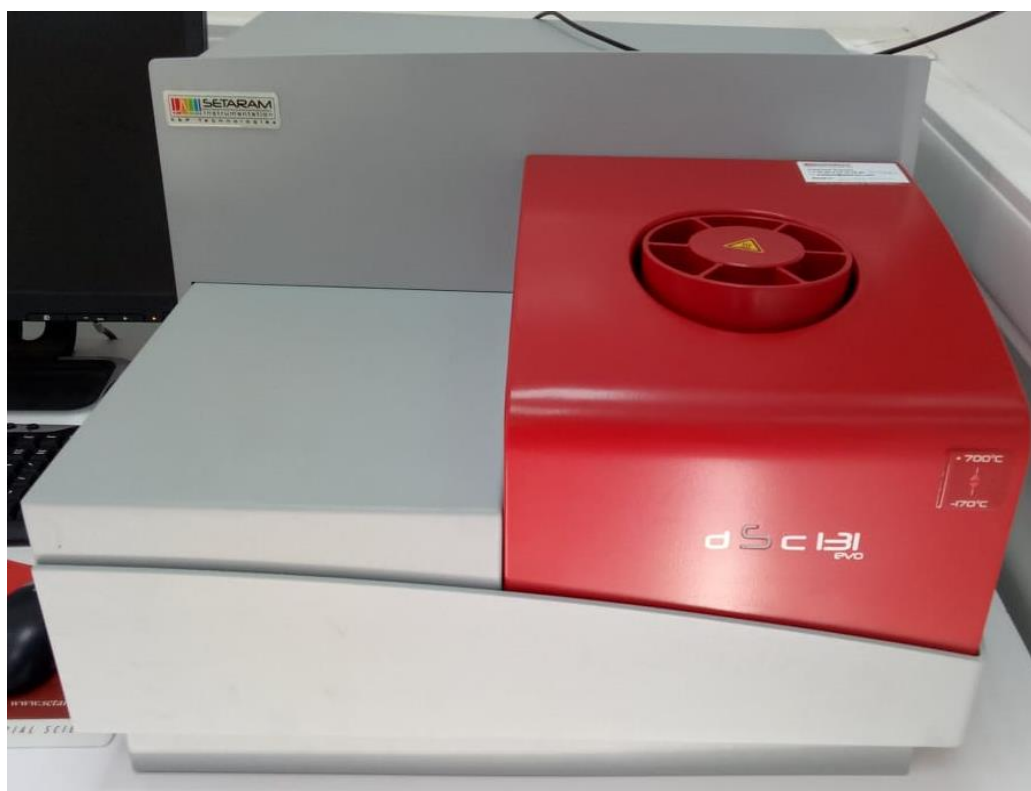


Figure II.8: DSC LabsysEvo (LM2S, Annaba–Algérie).

À l'aide de la DSC, la température d'un échantillon est mesurée et comparée à celle d'une référence qui ne subit pas de transformations dans l'intervalle de température sélectionné. Cette méthode offre des informations durant la phase de chauffe d'un matériau, notamment sur les transformations impliquant absorption ou dégagement de chaleur, telles que les transitions

magnétiques ordre-désordre (température de Curie) et cristallographiques (changements de phases, réaction de mise en ordre, recristallisation).

Les mesures thermiques des échantillons ont été effectuées à l'aide d'un appareil Labsys Evo (LM2S, Annaba–Algérie) sous atmosphère d'argon, dans une plage de températures de 25 à 700°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min (*Figure II.8*).

III. 1 Etude morphologique

Le broyage mécanique haute énergie provoque un changement drastique de la morphologie des poudres dû à des déformations plastiques sévères qui introduisent plusieurs types de défauts de cristal tels que les dislocations, les lacunes, les défauts d'empilement ainsi que les joints de grains. Durant le processus de broyage, les particules de poudres déformées seront soumises à une grande énergie de collision. Sous l'effet de ces collisions, elles sont alternativement aplaties par un processus de micro-forgeage, soudées, fracturées puis les fragments sont ressoudés entre eux. Au cours des premiers stades de broyage, les poudres sont molles et ont tendance à s'agglomérer par soudage à froid et à former des particules. Par ailleurs, la formation de microstructures est régie par une compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage où l'équilibre entre eux est généralement atteint pour les longs temps de broyage.

L'évolution morphologique des particules de poudres des mélanges Fe_{47,5} et Fe₅₀ est montrée sur les figures III.1 et III.2, respectivement. Durant les premières heures du broyage, les particules du Fe et du Ni, qui sont ductiles, se déforment plastiquement et sont aplaties par les forces de compression provenant des collisions entre la poudre, les billes et les parois de la jarre. Cependant, le cobalt, qui est fragile, aura plutôt tendance à se fracturer et se souder. Le processus de micro-forgeage conduit à un amas de particules, qui sont percutées à plusieurs reprises par les billes avec une énergie cinétique élevée, et provoque ainsi un changement dans la forme des particules individuelles. Les fragments de Co deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance, et les éléments fragiles possèdent alors une solubilité dans la matrice ductile. La compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage conduit à la présence de grosses et fines particules de poudre. Ces dernières présentent des formes et des tailles irrégulières qui sont liés à la prédominance du phénomène de soudage. Cette prédominance est aussi confirmée par le fait que le Fe et le Ni possèdent des structures cubiques à faces centrées (cfc) qui ont une forte tendance à former des agglomérats lors du processus de broyage d'une part et leur grande ductilité d'autre part. Par conséquent, de grosses particules se forment par agglomération après 1, 3 et 12 h de broyage en plus d'une réduction importante de la poudre due à l'adhérence des particules de poudre aux outils de broyage. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les particules de Co intègrent progressivement les particules ductiles de Fe et de Ni formant ainsi des solutions solides. Le broyage prolongé jusqu'à 48 h montre la présence d'un grand nombre de fines particules qui peut être attribuée à la prédominance du phénomène de fracture. Par ailleurs, la distribution hétérogène de la taille et

de la forme des particules est vraisemblablement liée au fait que l'équilibre entre la fracture et le soudage est difficile à atteindre même après 48 h de broyage.



Figure III.1 : Micrographies MEB du mélange de poudre Fe47,5 broyé pendant différents temps.

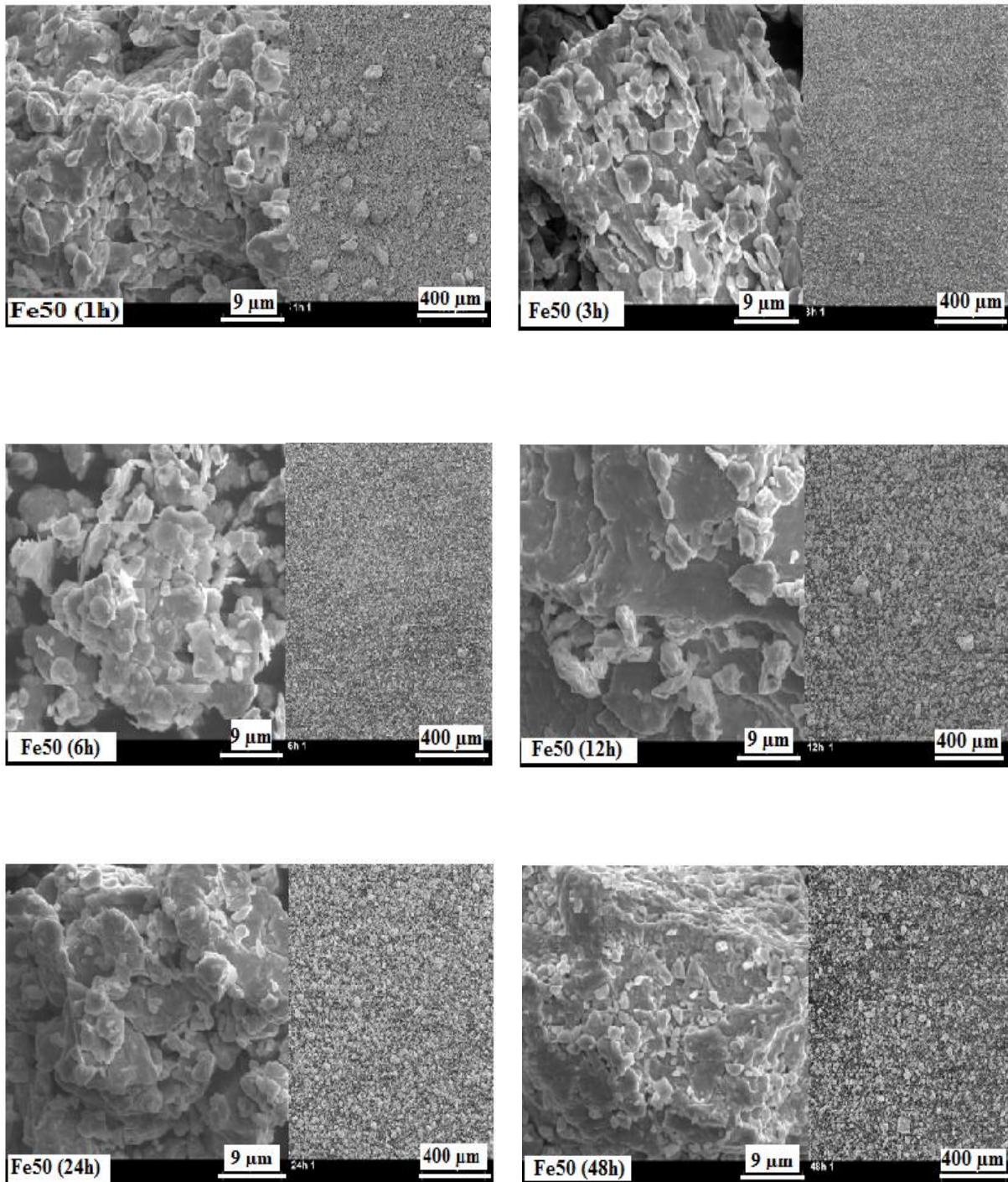


Figure III.2 : Micrographies MEB du mélange de poudre Fe50 broyé pendant différents temps.

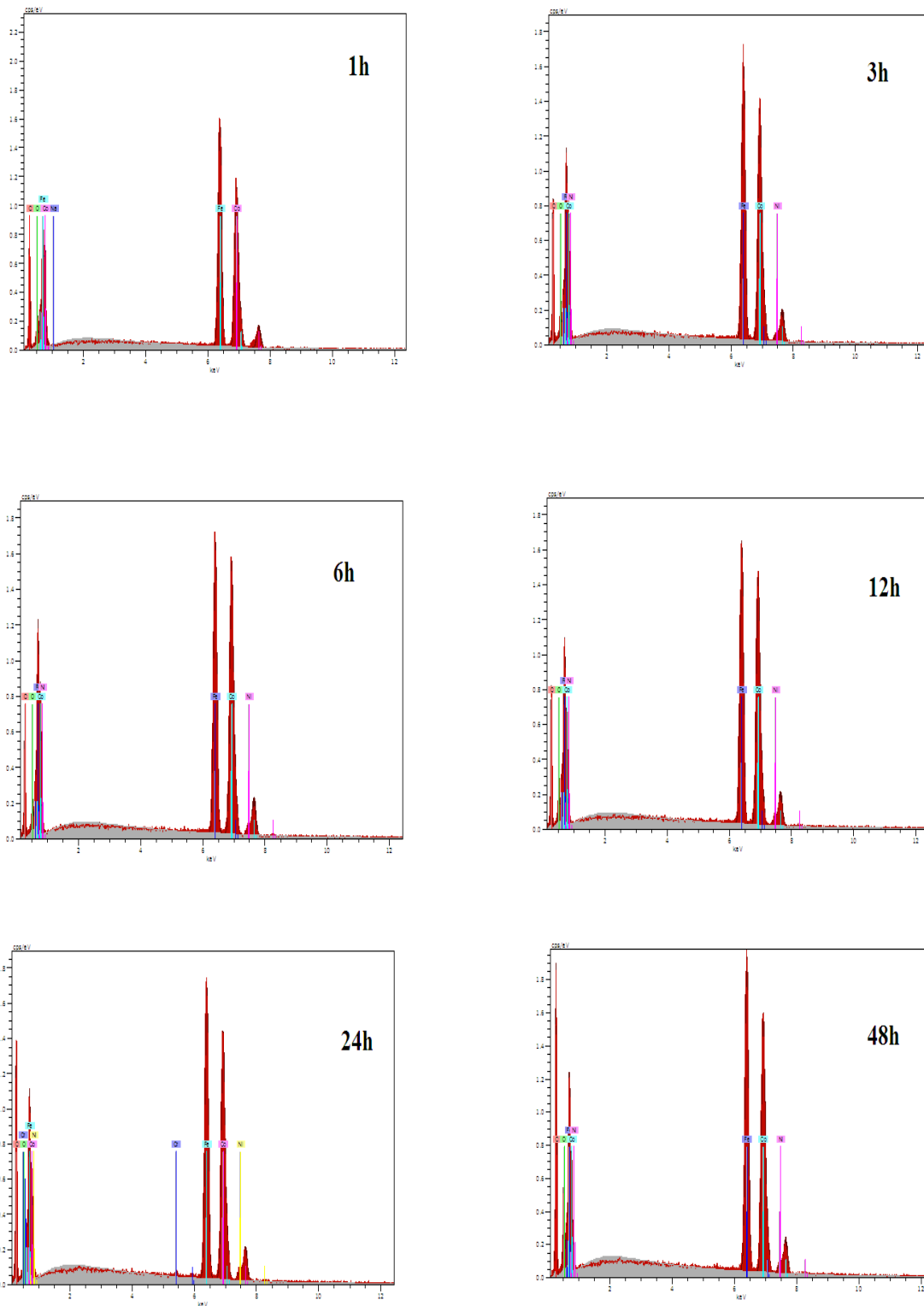
L'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), couplée au MEB, a été effectuée sur les échantillons dans le but de comparer leurs compositions chimiques nominales à celles mesurées et de vérifier, ainsi, l'existence de tous les éléments Fe, Ni et Co dans les mélanges de poudres (*Figure III.3 et III.4*). Les résultats obtenus confirment la présence des éléments initiaux dans chaque particule de poudre après 1 h de broyage. Pour le composé $Fe_{47,5}Co_{50}Ni_{2,5}$, l'alliage obtenu présente des petites fluctuations par rapport à la composition élémentaire. Cependant, l'échantillon $Fe_{50}Co_{47,5}Ni_{2,5}$ exhibe une hétérogénéité de la composition (*Tableau III.1*). Par ailleurs, une composition similaire est obtenue pour les deux composés après 48 h de broyage.

Tableau III.1 : Pourcentages d'analyse EDS des mélanges de poudres $Fe_{47,5}$ et Fe_{50} .

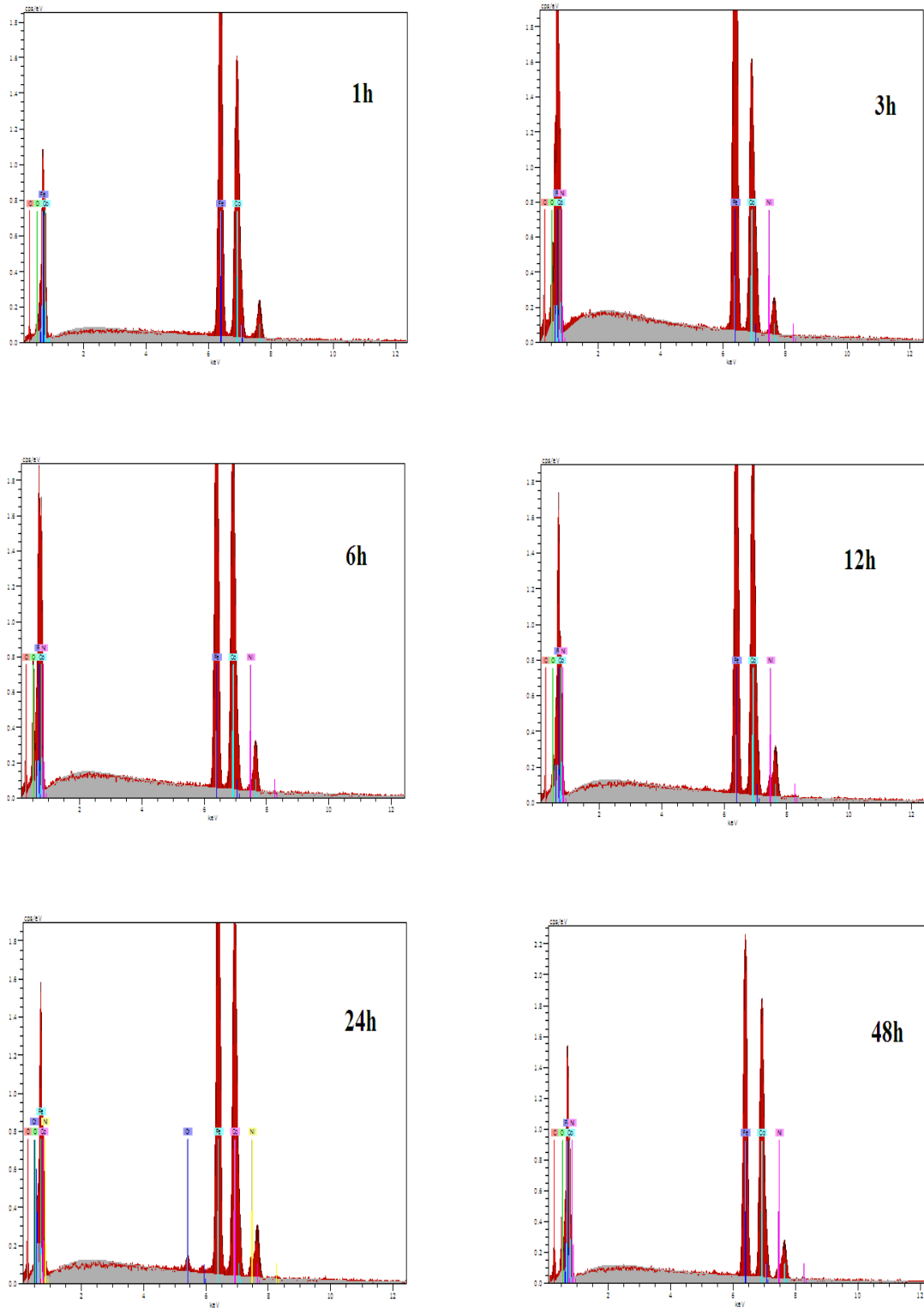
Echantillon	Élément	Temps de broyage (h)				
		1	3	12	24	48
Fe47,5	Fe	51,00	47,87	45,55	46,46	46,73
	Co	49,00	50,00	51,82	50,82	50,60
	Ni	0,0	2,13	2,63	2,72	2,67
Fe50	Fe	52,83	60,00	46,65	48,33	46,79
	Co	47,17	38,35	50,35	48,83	50,44
	Ni	0,0	1,65	3,00	2,84	2,77

III.2 Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction de rayons X demeure la technique de base pour l'étude structurale des solides quel que soit leur forme : massif ou poudre. Il est, donc, possible de réaliser une identification des phases en présence, d'analyser l'évolution des composés dans des conditions particulières : température, atmosphère contrôlée, pression donnée etc. En outre, la simulation des diagrammes de diffraction de rayons X s'est avérée intéressante pour extraire l'information structurale, microstructurale et texturale, contenue dans le diffractogramme de rayons X. Elle peut être appliquée aux composés dont la taille des domaines cristallins est petite ou bien aux matériaux très désordonnés présentant de nombreux défauts.



Figures III.3 : Spectres EDS du mélange de poudres Fe47,5 après différents temps de broyage.



Figures III.4 : Spectres EDS du mélange de poudres Fe50 après différents temps de broyage.

Le processus de mélange des poudres élémentaires des échantillons Fe47,5 et Fe50 et par conséquent le mécanisme de formation ainsi que les changements structuraux qui ont pris place, au cours du broyage mécanique haute énergie, sont suivis à travers l'évolution des diffractogrammes X en fonction du temps de broyage (*Figure III.5*). Il faut noter que les pics de diffraction des éléments purs sont difficilement distinguables en raison de leurs structures similaires. Les deux diagrammes de diffraction exhibent la présence de deux étapes principales avant et au-delà de 12 h de broyage. Toutefois, l'émergence d'un nouveau pic dans le mélange Fe50, après 48h de broyage, peut être attribuée à la formation de l'oxyde de fer Fe₃O₄ au cours du processus de broyage.

Pour l'échantillon Fe47,5, la première étape de broyage peut être décrite par la réduction de l'intensité des pics de diffraction et leur léger élargissement, tandis que l'échantillon Fe50 montre une augmentation de l'intensité des pics de diffraction et leur déplacement vers les bas angles après 3 h de broyage, suivi d'une réduction de l'intensité maximale des pics après 6 h de broyage. La variation de l'élargissement et de la hauteur des pics de réflexions de Bragg peut être liée à la réduction de la taille des cristallites, à l'augmentation des contraintes internes à l'échelle atomique ainsi qu'à l'introduction de différents défauts structuraux tels que les lacunes, les dislocations et les joints de grains. La deuxième étape, au-delà de 12h de broyage, est caractérisée par un élargissement important des pics de diffraction et un déplacement de leurs positions. La présence d'un pic gaussien, symétrique et large, peut être attribuée à la formation de structures fortement désordonnées après 12 et 24 h de broyage pour les échantillons Fe50 et Fe47,5, respectivement. Le broyage prolongé jusqu'à 48 h entraîne des changements structuraux traduits par la variation de l'intensité, de la position et de l'élargissement des pics de diffraction. L'augmentation de l'intensité des pics de diffraction peut être originaire de l'élévation de la température. Généralement, la température des poudres durant le processus de broyage peut être élevée en raison : i)- de la déformation mécanique sévère résultant de l'énergie cinétique des outils de broyages tels que les billes et ii)- des processus exothermiques apparaissant lors du broyage tels que les dislocations et les annihilations (Reed-Hill et al 1992 ; Suryanarayana et al 2004). Dans l'étude Fe₅₀Co₅₀, la disparition des pics du Co et l'élévation de la température, qui ont eu lieu pour des broyages prolongés, ont été attribués à la distribution des différentes tailles des billes ou à l'ajout du Ni (Delshad Chermahini et al 2009).

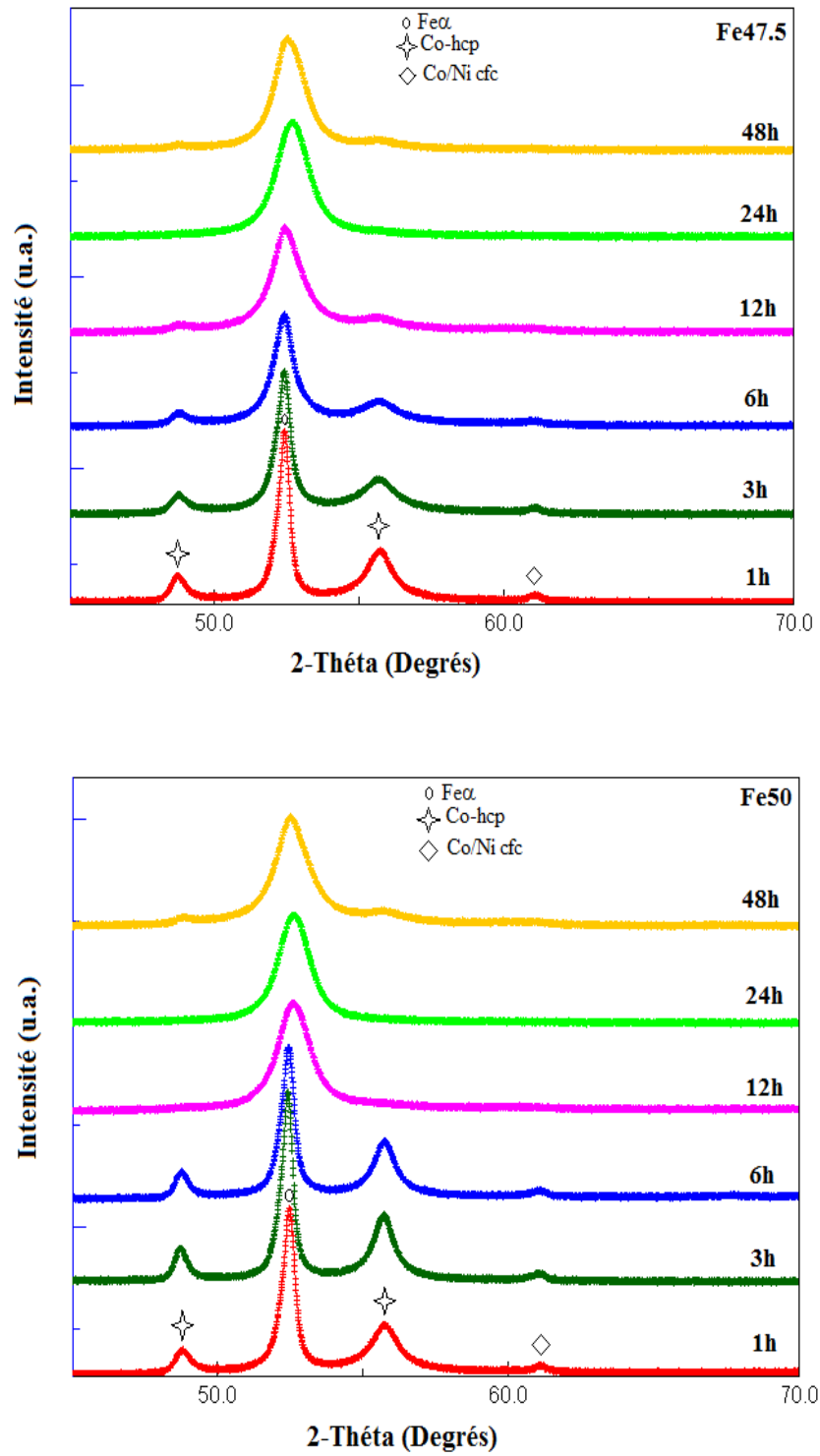


Figure III.5 : Evolution des diffractogrammes de rayons X des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

La figure III.6 illustre l'évolution du déplacement et de l'élargissement du principal pic de diffraction en fonction du temps de broyage. L'origine du décalage du pic peut être associée à la présence de Co et de Ni (Zhou et al. 2019). Après 6h de broyage, le déplacement du pic vers la droite peut être expliqué par le changement du paramètre cristallin avec le temps de broyage.

Par conséquent, selon la loi de Bragg, le déplacement du pic vers les grands angles est dû à la diminution du paramètre cristallin. On remarque que jusqu'à 3h de broyage, les pics du $Fe\alpha$ ont des intensités élevées et leurs largeurs sont assez étroites. Après 6 h de broyage, les pics de diffraction sont devenus élargis en raison de l'affinement et de l'existence de contraintes hétérogènes. Pour un broyage prolongé jusqu'à 48 h, l'élargissement du pic principal est significatif ce qui n'est pas le cas pour sa position qui reste quasiment inchangeable. Ceci traduit un changement dans la taille des cristallites et/ou les contraintes internes.

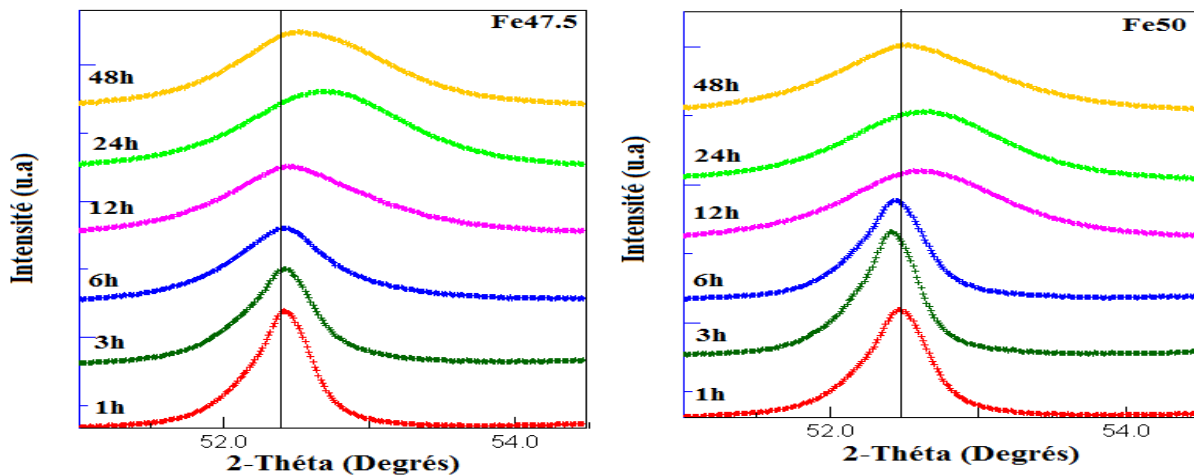


Figure III.6 : Evolution du principal pic de diffraction des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

Les affinements Rietveld des diffractogrammes des deux mélanges Fe47,5 et Fe50 sont effectués avec l'introduction de trois phases : le $Fe\alpha$ de structure cubique centrée (groupe d'espace $Im-3m$ et paramètre cristallin $a_0 = 0,2866 \text{ nm}$), le Co de structure cubique à faces centrées (groupe d'espace $Fm-3m$ et paramètre cristallin $a_0 = 0,3545 \text{ nm}$) et le Co hexagonal compact (groupe d'espace $P63/mmc$ et paramètres cristallins $a_0 = 0,2507 \text{ nm}$ et $c_0 = 0,4069 \text{ nm}$).

Durant le premier stade de broyage (avant 12 h de broyage), les diffractogrammes de rayons X des deux mélanges Fe47,5 et Fe50 présentent les mêmes pics de Bragg qui sont caractéristiques des phases suivantes : type $Fe\alpha$, Co-cfc et type Co-hcp (**Figures III.7 et III.8**)

avec une diminution de leurs tailles des cristallites et un léger changement des paramètres cristallins par rapport à ceux des éléments purs. Ceci traduit un début de réaction entre le Fe, le Co et le Ni. La disparition complète des pics de diffraction du Co-cc (ou Ni-cfc), au-delà de 6h de broyage, est probablement due à son état métastable et aussi à la pénétration du Co et du Ni dans le réseau du Fe conduisant à la formation de la solution solide type Fe.

La deuxième étape, au-delà de 12h de broyage, montre la disparition de la phase type Co-hcp après 24 h de broyage qui pourrait être attribuée à sa très faible fraction volumique et/ou à sa faible taille de cristallites. Par ailleurs, l'apparition de nouveaux pics de diffraction peut être due au mélange des éléments Fe, Co et Ni à l'échelle atomique entraînent la formation de trois solutions solides : la phase type Fe riche en Fe de même paramètre cristallin $a = 0,2862 \text{ nm}$ pour les deux échantillons, la SS Fe(Co) de paramètre cristallin $a = 0,2841 \text{ nm}$ pour le mélange Fe47,5 et $a = 0,2852 \text{ nm}$ pour le mélange Fe50, et la SS Co-hcp riche en Co de paramètres cristallins $a = 0,2503 \text{ nm}$; $c = 0,4076 \text{ nm}$ et $a = 0,2506 \text{ nm}$; $c = 0,4065 \text{ nm}$ pour les mélanges Fe47,5 et Fe50 respectivement à partir de 48 h de broyage. En effet, la formation de solutions solides désordonnées est attribuée au fait que le Fe, le Co et le Ni possèdent des rayons atomiques très similaires ($R_{\text{Fe}} = 0,126 \text{ nm} > R_{\text{Co}} = 0,125 \text{ nm} > R_{\text{Ni}} = 0,124 \text{ nm}$) et des enthalpies de mélange négatives : $\Delta H_{\text{Fe-Co}} = -1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Co-Ni}} = -6 \text{ kJ/mol}$, et $\Delta H_{\text{Fe-Ni}} = -6 \text{ kJ/mol}$ (Azzaza et al. 2015). Par ailleurs, le broyage mécanique provoque généralement de fortes déformations qui se produisent à travers les défauts cristallins tels que les dislocations, les défauts d'empilement et une augmentation de la fraction volumique des joints de grains. Par conséquent, l'existence des défauts structuraux augmente la diffusivité des éléments solutés dans la matrice.

Les solutions solides formées dans les mélanges Fe47,5 et Fe50 sont différentes de celles rapportées dans l'étude de l'alliage Fe₅₀Co₅₀ où une seule phase cubique centrée a été observée (Azzaza et al. 2006). De même, les structures cfc sont habituellement obtenues dans les alliages Fe-Co-Ni élaborés par broyage mécanique haute énergie (Prasad et al. 2015).

Dans les alliages Co-Fe-Ni avec une teneur en Ni élevée (30-40 wt%) élaborés par broyage mécanique haute énergie, il a été observé la formation de trois solutions solides de structure cubique à faces centrées : Fe(CoNi), Co(FeNi) et Ni(FeCo) après 7h de broyage (Prasad et al. 2015). En outre, une seule solution solide de structure cubique à faces centrée a été obtenue dans l'étude des poudres broyées Fe₄₀Co₃₀Ni₃₀ (Paul et al. 2020).

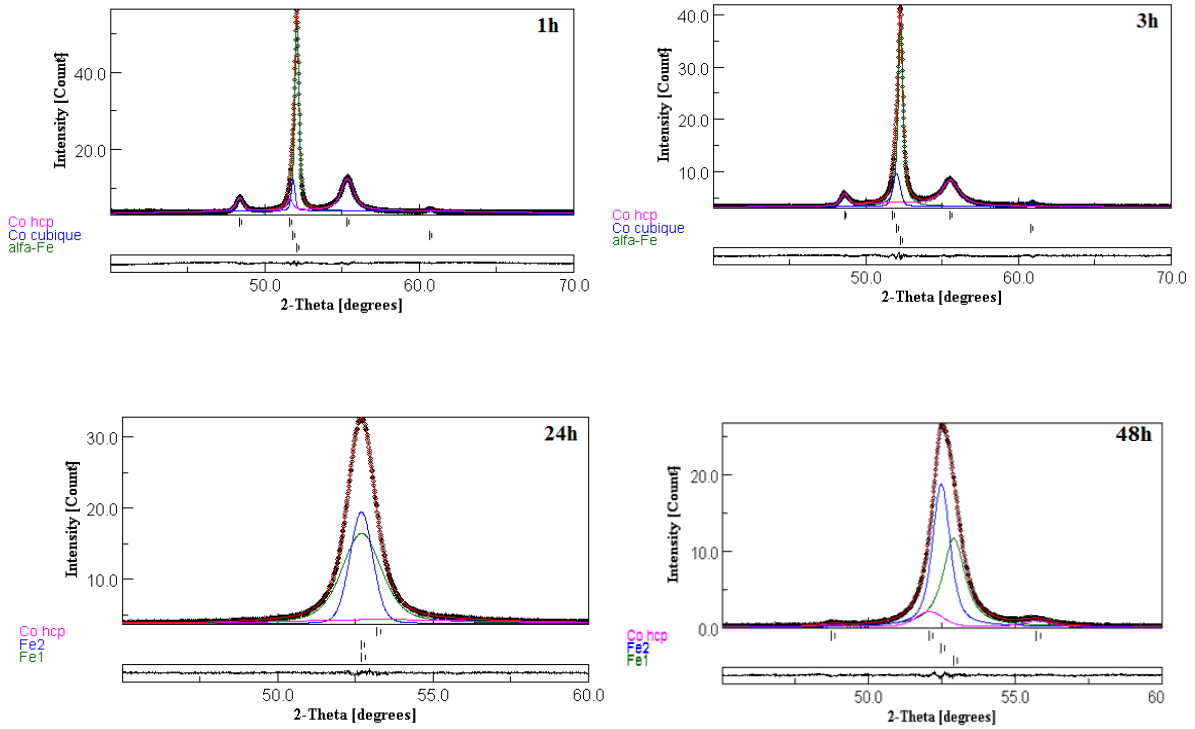


Figure III.7 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres Fe_{47,5} broyé pendant 1h, 3h, 24h et 48h.

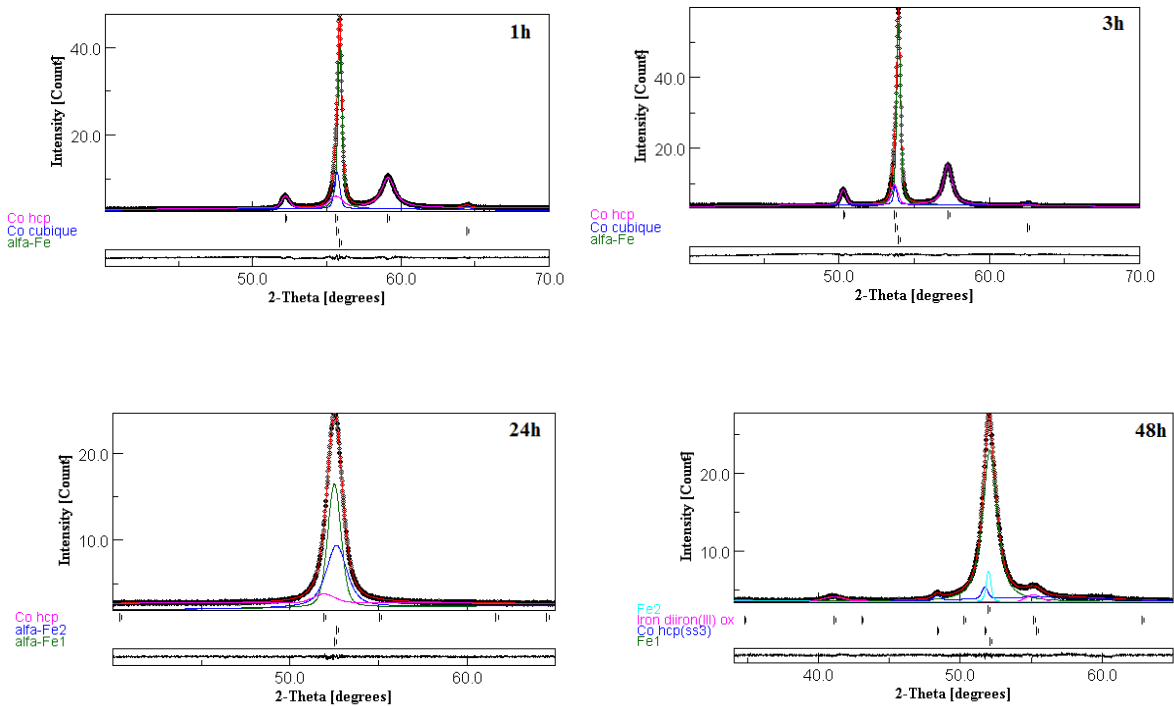


Figure III.8 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres Fe₅₀ broyé pendant 1h, 3h, 24h et 48h.

L'élaboration des mélanges de poudres Fe₅₀Co₂₅Ni₂₅ dans un broyeur planétaire P7 avec un rapport massique billes/poudre de 2:1 a conduit à la formation de deux phases à savoir : une phase Fe(Co,Ni) et une autre riche en Co de structure cfc avec une taille des cristallites de l'ordre de 87 nm et 47 nm, respectivement (Dally et al. 2021).

Prasad et al. ont montré qu'une solution solide sursaturée Fe(Co, Ni) est formée par broyage mécanique haute énergie de poudres élémentaires dans l'équiatomique FeNiCo après 25 h de broyage. La formation de cette solution solide est liée à la dissolution du Co et du Ni dans le réseau cristallin du Fe (Prasad et al. 2015). La taille des cristallites et le taux de microdéformations sont de l'ordre de 19,26 nm et 0,43 % respectivement. Par ailleurs, d'autres études réalisées sur le broyage des alliages Fe₅₀Co₃₀Ni₂₀ (Raanaei et al. 2016) et Fe₄₅Co₄₅Ni₁₀ (Baghbaderani et al. 2012) ont montré également la formation d'une seule solution solide Fe(Co, Ni) après 32 h et 35 h de broyage, respectivement. En outre, d'autres travaux sur le composé FeNiCo élaboré par d'autres techniques d'élaboration autre que le broyage mécanique ont aussi reporté la formation d'une seule solution (Toparli et al. 2013 ; Chokprasombat et al. 2011).

III.2.1 Etude structurale

Durant le broyage mécanique haute énergie, les particules de poudre sont sujettes aux déformations plastiques sévères qui sont capables de créer différents types de défauts dans les réseaux cristallins tels que les lacunes, les interstices, les joints de grains, les dislocations, etc. Avec la progression du processus de broyage, le nombre de défauts dans l'un des réseaux du composé à étudier peut augmenter et les atomes solutés tendent à migrer vers les zones défectueuses, ce qui favorise l'expansion et l'augmentation conséquente du paramètre cristallin. Durant les stades intermédiaires du broyage mécanique haute énergie, les fortes déformations mécaniques sont accompagnées par des imperfections structurales qui résultent en l'expansion ou la compression du réseau cristallin de chaque phase. Au stade final du broyage, les phénomènes répétés de fracture, soudage, ressoudage et désagrégation engendrent des défauts continus et des imperfections cristallines aux particules de poudre.

Les paramètres cristallins (*a*, *b* et *c*) et leurs déviations relatives, exprimées par :

$$\Delta = \frac{a-a_0}{a_0} ; \Delta = \frac{b-b_0}{b_0} ; \Delta = \frac{c-c_0}{c_0}$$

par rapport à ceux d'un cristal parfait (a_0 , b_0 et c_0) des différentes solutions solides obtenues dans les deux mélanges Fe47,5 et Fe50 sont déduits de l'affinement Rietveld et résumés dans les *tableaux III.2 et III.3* respectivement.

Tableau III.2 : Variation des paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X du mélange Fe47,5 en fonction du temps de broyage.

Temps (h)	Phases	a (nm) $\pm 10^{-4}$	Δa (%)	c (nm) $\pm 10^{-4}$	Δc (%)	$\langle L \rangle$ (nm) ± 2	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) $\pm 10^{-3}$	Proportions (%) ± 1
1	Type Fe α	0,2863	0,1	-	-	58	0,4	56
	Type Co-hcp	0,2508	-0,04	0,4069	-0,02	82	0,9	40
	Co/Ni cfc	0,3527	0,05	-	-	67	1,4	4
3	Type Fe α	0,2861	-0,2	-	-	51	0,5	54
	Type Co-hcp	0,2509	0,07	0,4056	0,3	71	0,3	43
	Co/Ni cfc	0,3524	0,06	-	-	64	1,0	3
12	Type Fe α	0,2864	-0,08	-	-	17,5	1,4	53
	Type Co-hcp	0,2506	-0,04	0,4057	-0,3	25	0,59	14
	Fe(Co)	0,2840	-0,9	-	-	37	0,35	33
24	Type Fe α	0,2862	0,01	-	-	27	2,6	41
	Fe(Co)	0,2853	0,04	-	-	29	0,19	59
48	Type Fe α	0,2862	-0,1	-	-	30	2,8	35
	Type Co-hcp	0,2503	-0,2	0,4076	0,2	44	0,66	3
	Fe(Co)	0,2841	-0,8	-	-	17	0,15	62

La variation du paramètre cristallin de la solution solide Fe α , en fonction du temps de broyage, est très faible pour les deux échantillons (*Figure III.9*). Ainsi, les paramètres cristallins des deux mélanges présentent un comportement différent durant la première étape de broyage. Au-delà de 12 h de broyage, c'est la même tendance qui est observée où les paramètres atteignent une valeur identique de l'ordre de 0,2862 nm après 48 h de broyage. La distorsion du réseau cristallin du Fe α , qui atteint une valeur de l'ordre de -0,07% pour Fe47,5 et -0,17% pour Fe50, est due aux déformations plastiques subies par les mélanges de poudres lors du processus de broyage et/ou à la substitution des atomes de Fe par ceux du Co et/ou du Ni qui possèdent des rayons atomiques relativement petits. En outre, les atomes de cobalt pourraient

diffuser plus rapidement dans le réseau de Fe que ceux du Ni. Les coefficients d'autodiffusion du Co et du Ni à 498 K sont très similaires et de l'ordre de 10^{-38} et 10^{-37} m²/s respectivement (Huang et al.2021). Ainsi, ils ne peuvent pas expliquer quel élément diffuse plus rapidement que l'autre. Par ailleurs, en raison du nombre réduit de systèmes de glissement de la structure hcp, le Co est beaucoup plus fragile et donc plus sujet à la fragmentation que le Ni pendant le processus de broyage. Par conséquent, le point de fusion est le facteur principal pour déterminer le pourcentage de mélange d'un élément.

Tableau III.3 : Paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X du mélange Fe50.

Temps (h)	Phases	a (nm) ±10 ⁻⁴	Δa (%)	c (nm) ±10 ⁻⁴	Δc (%)	<L>(nm) ± 2	<σ ² > ^{1/2} (%) ± 10 ⁻³	Proportions (%) ± 1
1	Type Feα	0,2861	0,2	-	-	76	0,6	54
	Type Co-hcp	0,2504	0,1	0,4064	0,09	93	0,43	42
	Co/Ni cfc	0,3529	0,4	-	-	38	0,25	4
3	Type Feα	0,2864	0,06	-	-	73	1,2	51
	Type Co-hcp	0,2506	0,04	0,4066	0,05	61	0,8	45
	Co/Ni cfc	0,3525	0,06	-	-	36	0,27	4
12	Type Fe α	0,2863	0,1	-	-	27	3,3	51
	Type Co-hcp	0,2505	0,07	0,4052	0,4	16	0,48	10
	Fe(Co)	0,2857	0,3	-	-	68	0,24	39
24	Type Fe α	0,2862	0,1	-	-	34	4,6	42
	Fe(Co)	0,2859	0,2	-	-	37	2,1	58
48	Type Fe α	0,2862	0,1	-	-	32	4,9	20
	Type Co-hcp	0,2506	0,04	0,4065	0,07	27	0,61	7
	Fe(Co)	0,2852	0,5	-	-	25	1,7	71
	Fe ₃ O ₄	0,837	0,3	-	-	94	0,57	2

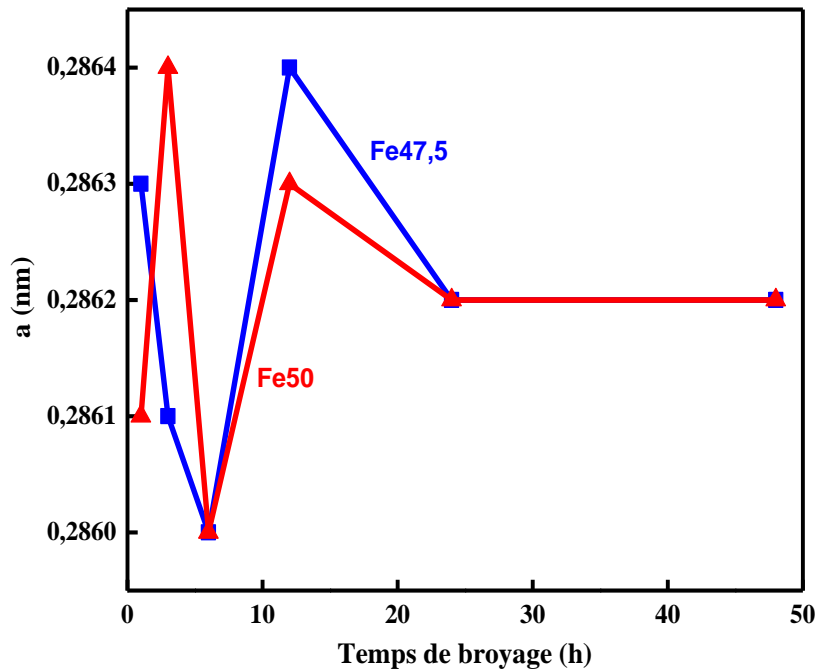


Figure III.9 : Evolution du paramètre cristallin de la SS type Fea des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50, en fonction du temps de broyage.

Dans le cas de la solution solide type Co-hcp, le paramètre de maille a augmente, en fonction du temps de broyage, alors que le paramètre c et le rapport c/a diminuent par rapport à ceux des éléments initiaux. La contraction du réseau cristallin est minimale après 6h et 12 h de broyage pour Fe47,5 et Fe50, respectivement. Le changement du réseau cristallin, qui est décrit par une dilatation ou une compression du réseau, peut être attribué à l'apparition d'un grand nombre de défauts ponctuels à l'intérieur des cristallites de tailles nanométriques en raison de leur solution énergétique très élevée.

Le paramètre cristallin de la solution solide FeCo de structure cubique centrée, qui se forme après 12 h de broyage, augmente puis diminue et atteint une valeur de l'ordre de 0,2852 nm et 0,2841 nm après 48 h de broyage pour les échantillons Fe50 et Fe47,5, respectivement (**Figure III.10**). Cette variation est probablement attribuée à un changement de la composition de cette phase qui peut être liée au désordre induit par la présence des défauts triples. Néanmoins, il faut rappeler que les mécanismes mis en jeu pour l'augmentation et la diminution du paramètre cristallin sont différents selon qu'il s'agit d'un désordre induit par un anti-site ou par les défauts triples, respectivement (Di et al. 1992).

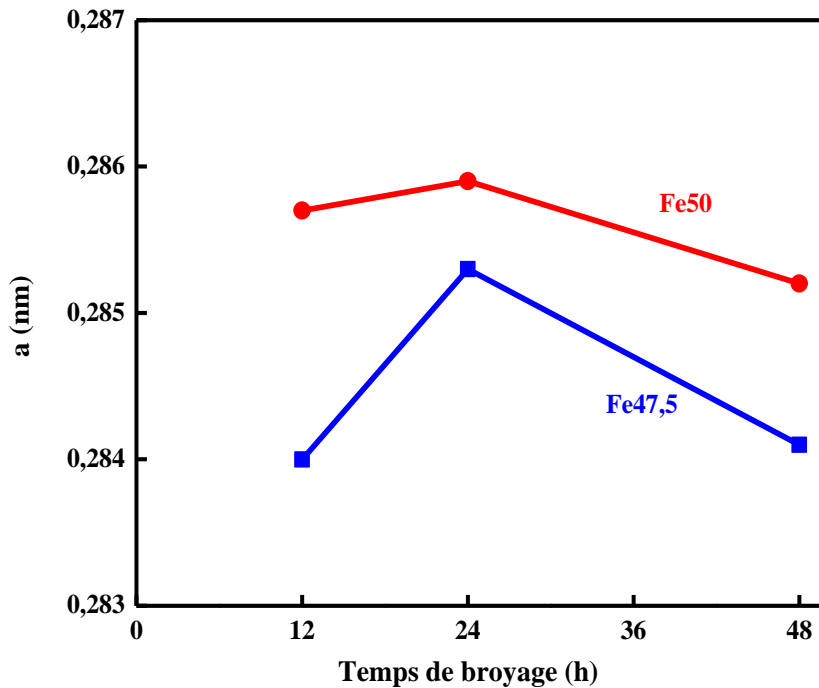


Figure III.10 : Evolution du paramètre cristallin de la SS type Fe(Co) des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50, en fonction du temps de broyage.

Dans les alliages Co-Fe-Ni avec une teneur en Ni élevée (30-40 wt%) élaborés par broyage mécanique haute énergie, il a été observé la formation de trois solutions solides de structure cubique à faces centrées après 7h de broyage : Fe(CoNi), Co(FeNi) et Ni(FeCo) avec des paramètres cristallins respectifs de l'ordre de 0,35796 nm, 0,35781 nm, et 0,35861 nm (Betancourt-Cantera et al. 2020). En outre, une seule solution solide de structure cubique à faces centrée avec un paramètre cristallin de l'ordre de 0,3885 nm a été obtenue dans l'étude des poudres broyées Fe₄₀Co₃₀Ni₃₀ (Paul et al. 2021). Par ailleurs, l'étude du composé broyé Fe₅₀Co₂₅Ni₂₅ a montré que le paramètre cristallin de la solution solide sursaturée Fe(Co, Ni) est de l'ordre de 0,2854 nm après 100 h de broyage (Daly et al. 2021).

III.2.2 Etude microstructurale

Le broyage mécanique haute énergie est un processus dans lequel les phénomènes simultanés de fracture, soudage et ressoudage engendrent de fortes déformations plastiques conduisant, ainsi, à une structure extrêmement fine à l'échelle nanométrique et fortement désordonnée ainsi qu'à une distorsion du réseau cristallin. Ces deux effets entraînent

l'élargissement des pics de diffraction et la diminution conséquente de leur hauteur. La variation de la taille des cristallites de la solution solide type $Fe\alpha$ des deux mélanges Fe47,5 et Fe50 présente un comportement identique (**Figure III.11**). Durant la première étape de broyage, la taille des cristallites diminue rapidement puis augmente légèrement au-delà de 12h de broyage.

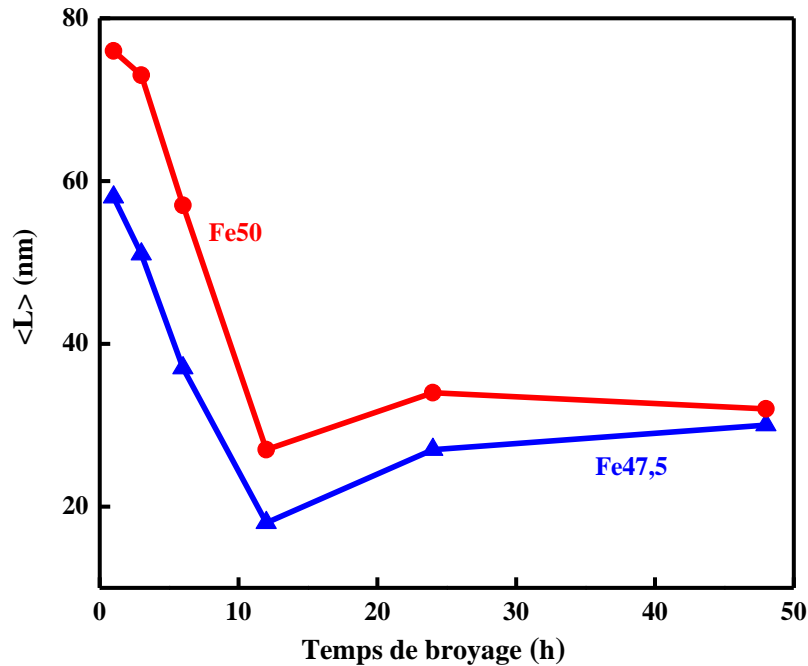


Figure III.11 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$ de la SS type $Fe\alpha$ des mélanges Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

Cette diminution s'est produite en raison de l'annihilation et de la recombinaison des dislocations résultant en la formation de sous-grains nanostructurés. La fracture et le soudage à froid sont susceptibles d'affiner les grains en formant de nouveaux grains à partir des fragments de gros grains à l'interface de soudage. Néanmoins, les cristallites de l'échantillon Fe47,5 sont plus petites que celles de l'échantillon Fe50. La taille moyenne des cristallites des solutions solides formées varie entre 16 et 93 nm (**Tableaux III.2 et III.3**). Par ailleurs, on observe que la taille des cristallites de la solution solide Co-hcp augmente légèrement après 48h de broyage et atteint des valeurs respectives de l'ordre de 44 et 27 nm pour Fe47,5 et Fe50 (**Figure III.12**). Cette augmentation fortuite peut être attribuée à la ductilité des poudres initiales et/ou à une élévation locale de la température.

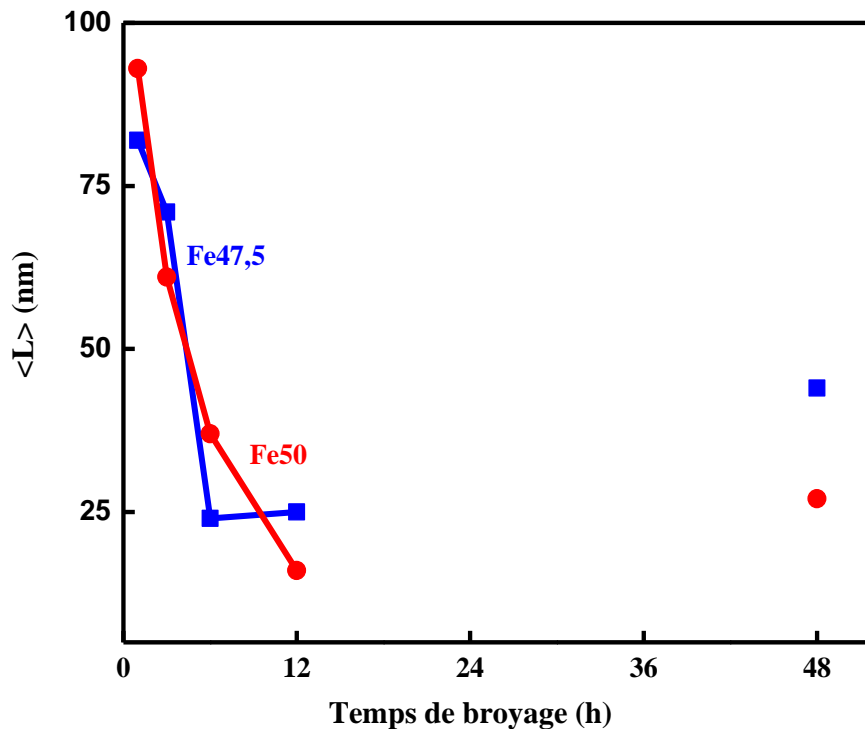


Figure III.12 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$ de la SS Co-hcp des mélanges Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

Parallèlement, il est observé des fluctuations du taux de microdéformations des particules de poudre qui dérivent de la distribution des contraintes internes. Ces dernières sont attribuées à la forte densité des défauts tels que les défauts d'empilement et aux autres formes de désordre atomique. Les valeurs du taux de microdéformations des différentes phases formées varient entre 0,15% et 1,4% pour l'échantillon Fe47,5 et entre 0,24% et 4,9% pour l'échantillon Fe50. La figure III.13 montre la variation du taux de micro-déformations de la solution solide type $Fe\alpha$ en fonction du temps de broyage. On remarque que le taux de micro-déformations du mélange Fe50 est plus important que celui du mélange Fe47,5. L'augmentation des contraintes lors du processus de broyage peut être assignée à une disparité entre les poudres. Une autre raison pour cette augmentation est l'élévation de la fraction aux joints de grains, la déformation mécanique et la densité des dislocations qui résultent des déformations plastiques sévères.

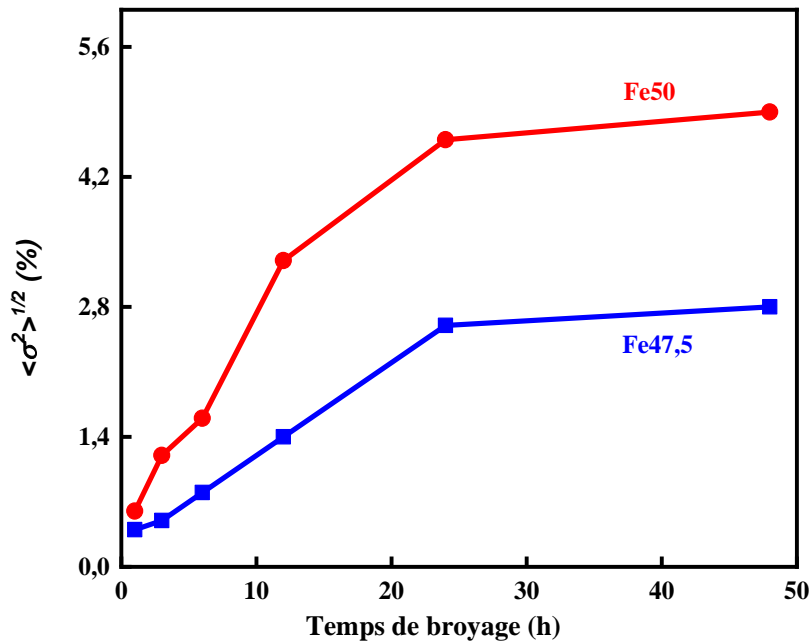


Figure III.13 : Evolution du taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, de la SS type Fe α des mélanges Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

III.2.3 Proportions des phases

Les proportions relatives des solutions solides formées lors du processus de broyage sont illustrées sur la figure III.14. On remarque que les deux échantillons présentent le même comportement. Ainsi, les fractions volumiques des solutions solides type Fe α , type Co-hcp et FeCo sont presque similaires jusqu'à 24 h de broyage mais différent au-delà. Par ailleurs, la fraction volumique de la solution solide FeCo augmente, en fonction du temps de broyage, au détriment de celles des structures type Fe α et type Co-hcp. Cela indique que la réaction débute principalement entre les poudres élémentaires de Fe et de Co.

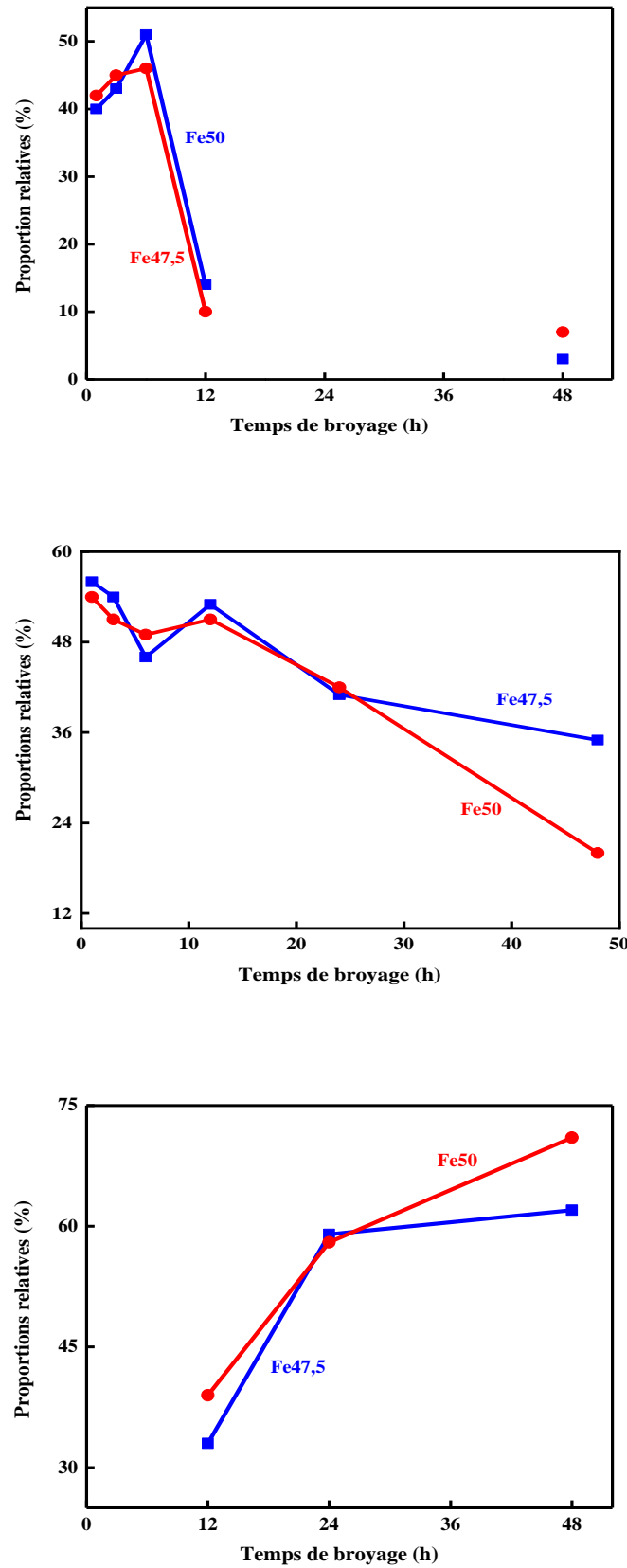


Figure III.14 : Variation des proportions relatives des SS Type type Fe_x, Fe(Co) et Co-hcp en fonction du temps de broyage.

III.3. Analyse hyperfine

III.3.1 Introduction

La spectrométrie Mössbauer, en tant que technique d'investigation locale, est un outil d'étude très fructueux et un instrument compétitif précieux dans le domaine de l'application et du contrôle. Elle est donc très employée dans l'étude des propriétés physiques et chimiques des corps solides cristallisés ou amorphes. Son principe repose sur le phénomène de résonance nucléaire et s'applique à des matériaux solides cristallins, nanostructurés et amorphes. C'est une méthode qui permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde. Elle complète les techniques de diffraction et apporte des informations importantes principalement quand les structures cristallographiques complexes donnent lieu à des chevauchements des larges pics de Bragg. Cette technique prend, alors, en compte les joints de grains alors qu'ils contribuent au bruit de fond pour la diffraction de rayons X. Par ailleurs, l'effet Mössbauer, qui est un phénomène d'absorption résonnante sans recul des rayons γ par les noyaux de certains atomes tels que ^{113}Sn et ^{57}Fe , étudie les niveaux d'énergie nucléaire par l'intermédiaire des transitions induites entre eux. Le spectre Mössbauer se présente comme la superposition de pics plus ou moins nombreux et plus ou moins résolus dont les caractéristiques peuvent constituer une "fiche d'identité" du matériau étudié.

La sensibilité de la spectrométrie Mössbauer à l'ordre à courte distance plutôt qu'à l'ordre à longue distance constitue un avantage limité pour les matériaux fortement défectueux produits par le broyage mécanique haute énergie. En effet, les spectres Mössbauer sont moins sensibles à la réduction de la taille des particules et aux fortes concentrations de défauts. Néanmoins, une investigation minutieuse peut apporter des informations sur la composition des phases individuelles, l'homogénéité, l'ordre, le désordre, etc.

Appliquée à l'étude de certains systèmes obtenus par broyage mécanique haute énergie, la spectrométrie Mössbauer offre des possibilités uniques d'investigation telles que le mélange de deux métaux par broyage mécanique haute énergie qui peut se faire suivant plusieurs réactions. Par exemple, le mécanisme de formation de Ni_3Fe par broyage mécanique peut se produire : (i) soit par la dissolution du Ni dans le Fe ; (ii) soit par la dissolution du Fe dans le Ni ; (iii) soit par une réaction au voisinage de l'interface (Meeves *et al.* 1994). La spectrométrie Mössbauer est un moyen efficace pour distinguer ces différentes possibilités. Pour la dissolution

du nickel dans la matrice du fer, malgré qu'elle ne puisse être détectée directement par spectrométrie Mössbauer, elle est identifiée à travers l'augmentation du champ hyperfin du fer due à la présence d'atomes de nickel qui résulte en un épaulement à champ hyperfin fort sur le spectre Mössbauer du Fe α . Quant à la dissolution du fer dans le nickel, les impuretés fer dans le réseau cristallin du nickel sont connues pour avoir un champ hyperfin de l'ordre de 27 T. Donc, l'absence de composantes à champs magnétiques hyperfins supérieurs à 33 T et de 27 T signifie que la réaction se produit près de l'interface Fe/Ni après l'interdiffusion d'une quantité significative des atomes de fer et de nickel.

En conclusion, la substitution des atomes de fer par d'autres atomes étrangers provoque une perturbation à la fois de la densité de spin et de charge aux sites du fer qui conduit à des changements dans le champ magnétique hyperfin et dans le déplacement isomérique par rapport au champ magnétique hyperfin et au déplacement isomérique du fer pur. Ces changements peuvent être évalués par les incréments ΔB_1 , ΔB_2 , ΔDI_1 et ΔDI_2 provoqués par la présence d'impuretés comme premiers (nn) et seconds (nnn) plus proches voisins, respectivement. Ces paramètres, caractéristiques d'un atome donné mais non dépendants de sa concentration, reflètent un effet bien localisé.

III.3.2. Analyse des spectres Mössbauer

En raison de sa sensibilité, la spectrométrie Mössbauer a été utilisée pour suivre la variation de l'environnement local en ^{57}Fe pendant le processus de broyage des mélanges de poudres Fe_{47,5} et Fe₅₀. La variation de la forme des spectres Mössbauer en fonction du temps de broyage indique la progression du mélange métallique des poudres élémentaires Fe, Co et Ni à l'échelle atomique (*Figures III.15 et III.16*). De plus, les spectres Mössbauer révèlent que le processus d'alliage et les environnements locaux de ^{57}Fe sont différents pour les deux échantillons confirmant, ainsi, les résultats de la diffraction des rayons X. En effet, l'élargissement des raies spectrales et leur déplacement vers des valeurs de champ hyperfin élevées jusqu'à 24 et 12 h de broyage pour les mélanges respectifs Fe_{47,5} et Fe₅₀, peuvent être liés à la formation d'une solution solide suite à la diffusion des atomes de Co et Ni dans la matrice du Fe. Après 48 h de broyage, le rétrécissement des spectres Mössbauer pourrait être lié au changement du voisinage local du Fe et à la formation des environnements riches en Co. Par ailleurs, l'existence du doublet au centre de tous les spectres Mössbauer caractérise la transition vers un état paramagnétique. Ce dernier peut être attribué aux oxydes de Fe (Vasquez-Mansilla et al. 1999) et son aire relative varie entre 2 et 4 %.

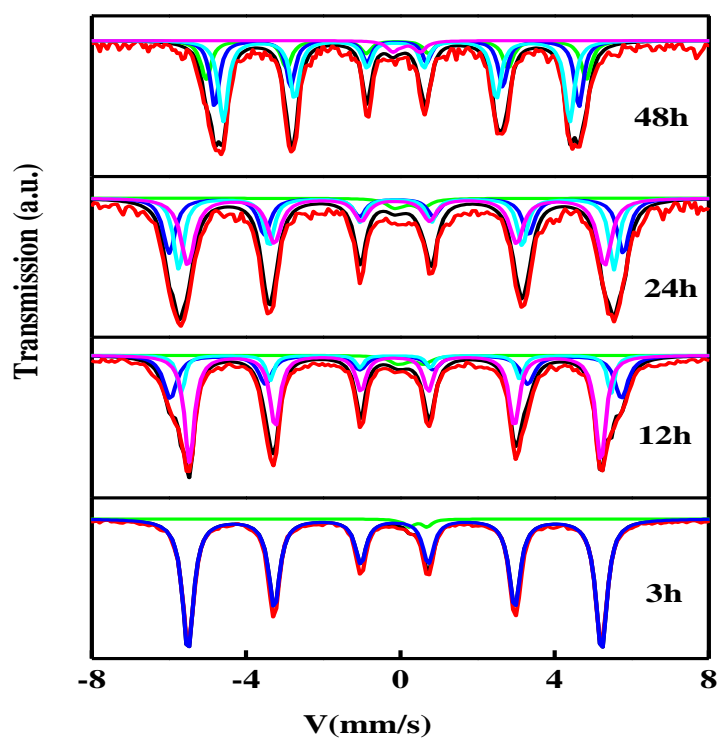


Figure III.15 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, des mélanges de poudres Fe_{47,5}.

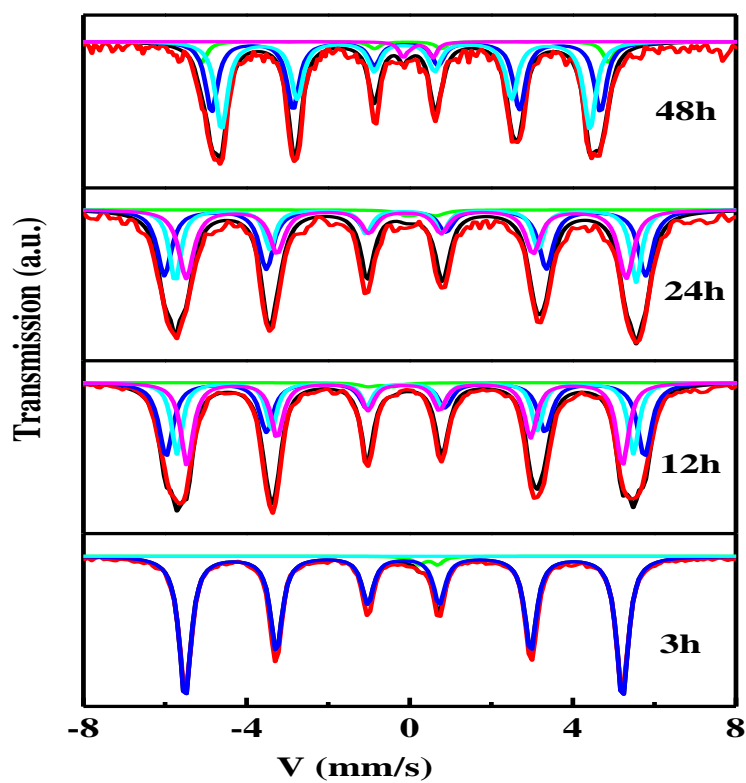


Figure III.16 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, des mélanges de poudres Fe₅₀.

La forme et l'allure des spectres Mössbauer a requis l'utilisation d'un seul modèle d'ajustement. Ainsi, tous les spectres des deux échantillons ont été ajustés à l'aide d'un certain nombre de composantes indépendantes qui varie suivant l'allure de chaque spectre à savoir un ou trois sextuplets et un doublet paramagnétique.

Les effets de la déformation plastique sévère et la réduction de la taille des cristallites lors du processus de broyage sont à l'origine de la présence du doublet paramagnétique. En effet, ces effets peuvent conduire à une structure désordonnée et donc à un enrichissement de la matrice principale en Co et Ni sachant que la présence d'un atome de Co ou de Ni au voisinage de l'atome de Fe augmente le champ hyperfin. Les défauts structuraux introduits induisent alors une grande variété de nombres d'espacements et de distributions angulaires des proches voisins autour des atomes de Fe. En effet, l'existence de la contribution paramagnétique peut être causée par la fragmentation progressive des particules nanométriques puis la décomposition de l'ordre magnétique.

Les paramètres hyperfins tels que le champ magnétique hyperfin, B , le déplacement isométrique, DI , la séparation quadripolaire, SQ , la largeur de raie (Γ) et l'aire relative sont rassemblés dans les tableaux III.4 et III.5 pour les deux échantillons Fe47,5 et Fe50, respectivement.

Les spectres Mössbauer des deux mélanges broyés jusqu'à 3 h ont été ajustés à l'aide d'une composante spectrale caractéristique du fer α et d'un doublet paramagnétique. Les résultats de l'ajustement de ces deux spectres montrent que le sextuplet de champ hyperfin, $B \sim 33,1$ T, et de déplacement isométrique nul ($DI = 0$ mm/s) est relatif au fer non encore mélangé avec les autres éléments de poudres et confirment ainsi les résultats de la diffraction de rayons X. A ce stade du broyage, les particules de poudre sont seulement fracturées, déformées et agglomérées. Toutefois, la valeur de la séparation quadripolaire, qui est de l'ordre de 0,01 mm/s traduit l'effet des déformations plastiques sévères qui provoquent une distorsion du réseau cristallin du fer avec l'affinement de la taille des cristallites. Quant aux largeurs de raies, on constate que leurs valeurs sont nettement supérieures à celles du spectre standard du Fe où $\Gamma = 0,19$ mm/s. Cet élargissement significatif est caractéristique des matériaux ferromagnétiques désordonnés et indique que l'environnement local de chaque atome de Fe n'est pas identique. De plus, le cobalt a pour effet d'élargir les raies externes du spectre Mössbauer et les déplacer vers les grandes vitesses ou champs forts.

Tableau III.4 : Paramètres hyperfins du mélange de poudres Fe47,5.

Temps	Phases	Site	B(T) ±0,02	DI (mm/s) ±0,02	2ε (mm/s) ±0,02	Γ(mm/s) ±0,02	Relative area ±1(%)
3h	Doublet Fe	SS1	00	0,58	0,45	0,30	2,5
		SS2	33,1	0,00	0,01	0,36	97,5
12h	Doublet	SS1	00	0,041	0,61	0,5	3,0
	Fe1(ss1)	SS2	36,1	0,04	-0,02	0,42	28,3
	Fe2(ss2)	SS3	34,4	0,02	0,02	0,24	14,7
	Fe2(ss3)	SS4	32,8	0,01	0,01	0,32	54,0
24h	Doublet	SS1	00	0,35	0,64	0,5	3,0
	Fe1(ss1)	SS2	36,4	0,05	-0,01	0,38	28,0
	Fe2(ss2)	SS3	34,8	0,04	0,02	0,32	30,0
	Fe2(ss3)	SS4	33,3	0,03	0,02	0,44	39,0
48h	Doublet	SS1	00	0,27	0,61	0,5	4,0
	Fe1(ss1)	SS2	30,4	0,06	-0,03	0,32	22,0
	Fe2(ss2)	SS3	29,1	0,06	0,00	0,28	32,0
	Fe2(ss3)	SS3	27,7	0,04	0,02	0,30	42,0

Tableau III.5 : Paramètres hyperfins du mélange de poudres Fe50.

Temps	Phases	Site	B (T) ±0,02	DI (mm/s) ±0,02	2ε (mm/s) ±0,02	Γ(mm/s) ±0,02	Aire relative ±1(%)
3h	Doublet Fe	SS1	00	0,58	0,45	0,30	2,5
		SS2	33,1	0,00	0,01	0,34	97,5
12h	Doublet	SS1	00	-0,53	0,61	0,50	2,0
	Fe1(ss1)	SS2	36,2	0,05	-0,01	0,40	36,0
	Fe2(ss2)	SS3	34,5	0,03	0,02	0,32	26,0
	Fe2(ss3)	SS4	32,9	0,02	0,02	0,36	36,0
24h	Doublet	SS1	00	0,44	0,64	0,5	2,0
	Fe1(ss1)	SS2	36,4	0,05	-0,03	0,42	36,5
	Fe2(ss2)	SS3	34,9	0,03	0,04	0,32	26,5
	Fe2(ss3)	SS4	33,3	0,05	0,03	0,44	35,0
48h	Doublet	SS1	00	0,34	0,67	0,25	3,0
	Fe1(ss1)	SS2	30,8	0,05	-0,07	0,32	7,0
	Fe2(ss2)	SS3	29,4	0,05	-0,001	0,26	43,25
	Fe2(ss3)	SS3	27,9	0,02	0,03	0,36	46,75

Pour les broyages prolongés jusqu'à 48 h, le meilleur ajustement des spectres Mössbauer des deux échantillons est réalisé à l'aide de trois sextuplets et un doublet paramagnétique. Cependant, il est montré la présence de deux domaines avec $B > 33 \text{ T}$ et $B < 33 \text{ T}$, qui est probablement lié au mélange des atomes élémentaires de Fe, Co et Ni à l'échelle atomique à travers l'interdiffusion du Fe et du Co. Les grandes valeurs des champs hyperfins ($B > 33 \text{ T}$) peuvent être attribuées aux sites du Fe avec 2 à 4 atomes de Co comme plus proches voisins puisque le champ magnétique hyperfin augmente d'environ 0,8 T si un atome de Co est premier ou deuxième plus proche voisin (nn) de l'atome de Fe (Alleg et al.2000). Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus pour les alliages Fe-Co riches en Fe préparés par broyage mécanique (Alleg et al.2008). Par ailleurs, les valeurs du champ magnétique hyperfin inférieures à 33 T ($B = 30,4 ; 29,1 \text{ et } 27,7 \text{ T}$) peuvent être associées avec une matrice riche en Co où les atomes de Fe sont entourés par plus d'atomes de Co dans les premières couches de coordination. Ce résultat concorde bien avec celui de la diffraction de rayons X. L'échange des positions atomiques entre les atomes de Co et de Fe, pendant le processus de broyage, conduisent à une variation du voisinage des atomes de Co, et le regroupement est favorisé avec de plus en plus d'atomes de Co entourant un atome de Co.

III.3.3. Variation des paramètres hyperfins moyens

Le champ hyperfin et le déplacement isomérique sont deux propriétés nucléaires qui sont étroitement liées et qui peuvent varier en fonction de la structure cristalline et de la composition chimique d'un matériau.

Le champ hyperfin est une mesure de l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le champ magnétique local créé par les électrons de la structure cristalline. Le déplacement isomérique, quant à lui, est une mesure de la déviation du spectre de résonance magnétique nucléaire par rapport à la fréquence de résonance d'un noyau dans un matériau de référence. Cette déviation peut être causée par la distribution inhomogène des charges électroniques autour du noyau.

En général, une augmentation du champ hyperfin peut être associée à une diminution du déplacement isomérique et vice versa. Cela est dû au fait que le champ hyperfin est directement lié à l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le champ magnétique local créé par les électrons de la structure cristalline. Plus le champ hyperfin est élevé, plus l'interaction est forte, ce qui peut perturber la distribution des charges électroniques autour du noyau et donc réduire le déplacement isométrique. Par exemple, dans certains cas, une

augmentation du champ hyperfin peut être associée à une augmentation du déplacement isomérique, en raison de la structure cristalline spécifique du matériau ou de l'interaction avec d'autres atomes dans l'alliage. En outre, d'autres facteurs tels que la température et la pression peuvent également affecter les propriétés hyperfines et le déplacement isométrique.

La variation des paramètres hyperfins moyens en fonction du temps de broyage est caractéristique de la progression des mélanges Fe_{47,5} et Fe₅₀ à l'échelle atomique. Les comportements du champ hyperfin moyen et du déplacement isométrique moyen peuvent être corrélés aux changements des densités de spin et de charge dans le cas du champ hyperfin et du déplacement isométrique respectivement. Le changement du champ magnétique hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, en fonction du temps de broyage, révèle un comportement différent jusqu'à 24 h de broyage pour les deux échantillons puis une tendance similaire après 48 h de broyage (**Figure III.17**). En effet, le champ $\langle B \rangle$ augmente jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 34,6 T après 12 h de broyage pour l'échantillon Fe₅₀ et 33,6 T après 24 h pour l'échantillon Fe_{47,5}. Après 48 h de broyage, une valeur de l'ordre de 27,8 T est observée pour les deux mélanges. Les faibles valeurs de $\langle B \rangle$ comparées à celles obtenues lors du broyage mécanique de l'alliage binaire Fe₅₀Co₅₀ (Moumeni et al.2005) pourraient être attribuées à l'ajout du Ni et / ou à la présence d'une petite quantité de l'oxyde de fer paramagnétique. D'après la courbe de Slater-Pauling du système d'alliages Fe-Co, l'augmentation du champ hyperfin de la phase FeCo est en accord avec le fait que dans les alliages Fe-Co le champ hyperfin augmente avec l'augmentation du nombre et de la concentration des atomes de Co. Il atteint un maximum pour 25-30 %. Tandis que, pour une concentration en cobalt comprise entre 40 et 70 at.%, la présence d'un atome de cobalt comme premier ou second plus proche voisin diminue le champ hyperfin de 0,55 T que ce soit pour les alliages ordonnés ou désordonnés (Frackowiak 1990 ; Alleg 1999). Cette diminution a été expliquée par le fait que dans ce domaine de concentration, la substitution des atomes de fer par plus d'atomes de cobalt entraîne une augmentation du nombre de spins up (\uparrow) des électrons s identiques. Par conséquent, les atomes de Fe pourraient être entourés de 4 atomes de Co comme plus proches voisins jusqu'à 24 h mais avec plus d'atomes de Co après 48 h de broyage.

Par ailleurs, le déplacement isométrique $\langle IS \rangle$ augmente linéairement jusqu'à environ 0,048 et 0,053 mm/s, après 24 h de broyage pour les échantillons Fe_{47,5} et Fe₅₀, respectivement, et diminue légèrement après 48 h de broyage (**Figure III.18**). En effet, il est connu que la présence d'un atome de Co ou de Ni au voisinage immédiat de l'atome de Fe augmente le déplacement isométrique de 0,01 (Hamdeh et al. 1989) et 0,07 mm/s,

respectivement. L'électronégativité des éléments de transition 3d augmente en partant de gauche à droite dans le tableau périodique des éléments ; par conséquent, le transfert de charge aux atomes de Fe diminue comme dans le cas du Co et Ni, d'où l'augmentation du déplacement isomérique au niveau des atomes de Fe. La combinaison d'une diminution de la charge au niveau des atomes de Fe et l'augmentation du déplacement isomérique suggèrent que les éléments 4s jouent un rôle majeur dans ce processus. Toutefois, avec les éléments de transition 4d (cas du Nb) et 5d, les choses sont différentes et compliquées (Azzaza 2012).

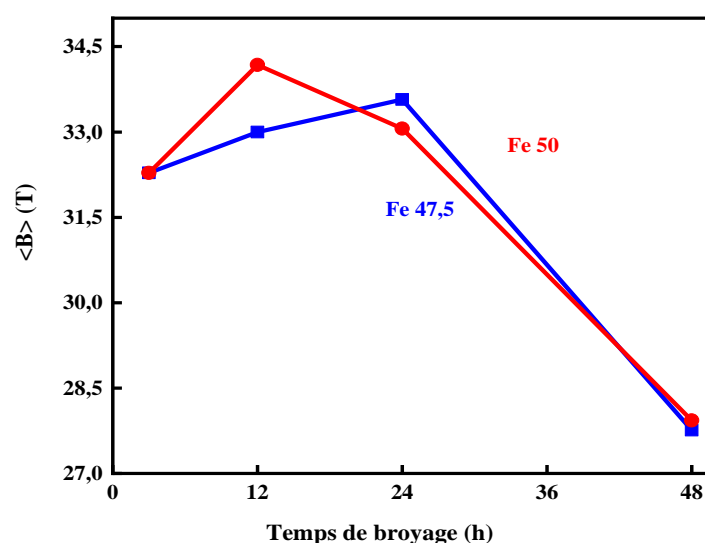


Figure III.17 : Variation du champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, en fonction du temps de broyage.

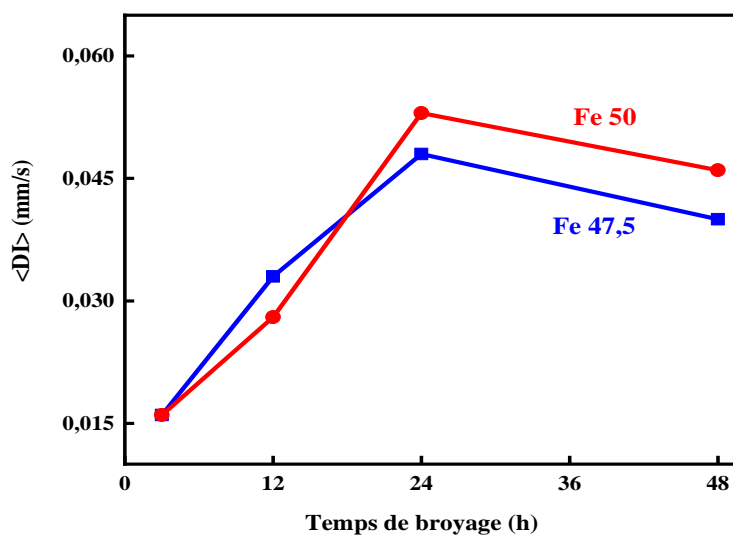


Figure III.18 : Variation du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, en fonction du temps de broyage.

III. 4 Conclusion

Le processus de formation des mélanges de poudre Fe_{47,5} et Fe₅₀ élaborés par broyage mécanique haute énergie a été suivi par microscope électronique à balayage (MEB), diffraction de rayons X et spectrométrie Mössbauer.

Les morphologies des mélanges de poudres sont différentes et dépendantes du temps de broyage. Durant les premiers stades de broyage, la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage conduit à la présence de grosses et fines particules de poudre. Le broyage prolongé jusqu'à 48 h montre la présence d'un grand nombre de fines particules qui peut être attribuée à la prédominance du phénomène de fracture. La distribution hétérogène de la taille et de la forme des particules est vraisemblablement liée au fait que l'équilibre entre la fracture et le soudage est difficile à atteindre même après 48 h de broyage. Les affinements Rietveld des diagrammes de diffraction des deux échantillons Fe_{47,5} et Fe₅₀ ont montré la présence de trois structures : i) type Fe, ii) Fe(Co) de structures cubiques centrées et iii) type Co de structure hexagonale. La taille moyenne des cristallites des différentes phases varie entre 17 - 44 nm pour les deux échantillons et pour des broyages prolongés (24h et 48 h). L'analyse par spectrométrie Mössbauer des deux composés a révélé l'existence des champs hyperfins forts ($B > 33$ T) et faibles ($B < 33$ T) confirmant, ainsi, la formation des environnements riches en Fe et en Co.

IV.1 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux ont suscité un grand intérêt ces dernières années, en raison de leur potentiel pour une grande variété d'applications technologiques. Les nanomatériaux, qui ont une taille typique de quelques nanomètres à quelques micromètres, présentent des propriétés physiques et chimiques distinctes de celles des matériaux de taille macroscopique. Dans le domaine du magnétisme, cette petite taille peut entraîner des propriétés magnétiques uniques qui peuvent être utilisées pour des applications telles que la mémoire magnétique, les capteurs, la commutation magnétique et l'énergie. Dans cette optique, cette introduction vise à examiner les propriétés magnétiques des nanomatériaux, y compris la magnétisation, la coercivité, la perméabilité, la magnétostriction et la sensibilité magnétique. Cette analyse permettra de comprendre comment ces propriétés sont influencées par la taille, la forme et la structure des nanomatériaux, et comment elles peuvent être exploitées pour des applications technologiques avancées.

Pour caractériser du point de vue magnétique un matériau, il est donc nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué. A la transition ferromagnétique, le cristal se décompose en domaines magnétiques, aimantés dans des directions différentes. La région de l'espace dans laquelle tous les moments magnétiques sont orientés selon une même direction s'appelle un domaine (de Weiss) et les limites entre ces domaines, des parois (de Bloch). Si un matériau ferromagnétique est placé dans un champ H extérieur, les parois vont se déplacer de manière à renforcer le champ H extérieur. Si H augmente beaucoup, le domaine favorablement orienté occupera tout le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La réponse de l'échantillon à un champ magnétique se traduit par le cycle d'hystérésis qui donne les caractéristiques magnétiques d'un échantillon. C'est à partir de cette courbe qu'on peut remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c).

Le champ coercitif est une propriété importante des matériaux magnétiques qui détermine leur résistance à la démagnétisation et leur utilisation dans les applications magnétiques. Il peut être affecté par la température, la composition chimique et la structure cristalline du matériau magnétique. Les matériaux avec un champ coercitif élevé sont considérés comme des aimants durs, tandis que les matériaux avec un champ coercitif faible sont considérés comme des aimants doux. Par ailleurs, l'aimantation à saturation est une propriété des matériaux magnétiques qui représente la valeur maximale de l'aimantation que peut atteindre un matériau et qui affecte leur utilisation dans les applications électromagnétiques

et de stockage de l'information. Les matériaux magnétiques avec une forte susceptibilité magnétique auront une aimantation à saturation plus élevée que les matériaux avec une faible susceptibilité magnétique.

IV.1.1 Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis magnétiques décrivent la relation entre l'induction magnétique (ou l'aimantation) d'un matériau et le champ magnétique externe appliqué à ce matériau. Lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à un champ magnétique externe, l'induction magnétique du matériau augmente proportionnellement au champ magnétique appliqué. Cependant, lorsque le champ magnétique est réduit à zéro, l'induction magnétique ne revient pas immédiatement à zéro, mais elle persiste à une valeur appelée rémanence. Pour annuler complètement l'induction magnétique, un champ magnétique inverse, appelé champ coercitif, doit être appliqué. Les cycles d'hystérésis magnétiques sont utilisés pour caractériser les matériaux ferromagnétiques, tels que leur coercivité, leur perméabilité et leur rémanence, ce qui permet de sélectionner les matériaux les plus appropriés pour des applications spécifiques.

La variation des cycles d'hystérésis des deux échantillons Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage est représentée sur la figure IV.1. On remarque que tous les cycles sont fermés, saturés et de forme sigmoïdale. De telles courbes sont généralement obtenues dans les composés nanostructurés qui possèdent de petits domaines magnétiques. Les petites pertes sont habituellement des propriétés requises dans les matériaux magnétiques doux. Elles peuvent être attribuées au piégeage des parois des domaines magnétiques par les défauts (Stern, et al. 2006 ; Kartout, et al. 2013).

Le changement des propriétés magnétiques des matériaux nanostructurés comme l'aimantation à saturation (M_s), la coercivité intrinsèque (H_c) et l'aimantation rémanente (M_r) est généralement dû à la microstructure (taille des cristallites, morphologie des particules, défauts structuraux, etc.) et à une grande fraction d'atomes situés aux joints de grains et aux interfaces.

IV.1.2 Champ coercitif

Le champ coercitif, H_c , est l'excitation qu'il faut produire pour annuler le champ magnétique dans le matériau ferromagnétique. Il peut être affecté par les défauts structuraux tels que les joints de grains et les dislocations. Le champ coercitif dépend de la taille et de la forme des grains, des énergies internes ainsi que de la densité des dislocations. Sa valeur dépend aussi de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, d'anisotropie de forme et de la

magnétostriction.

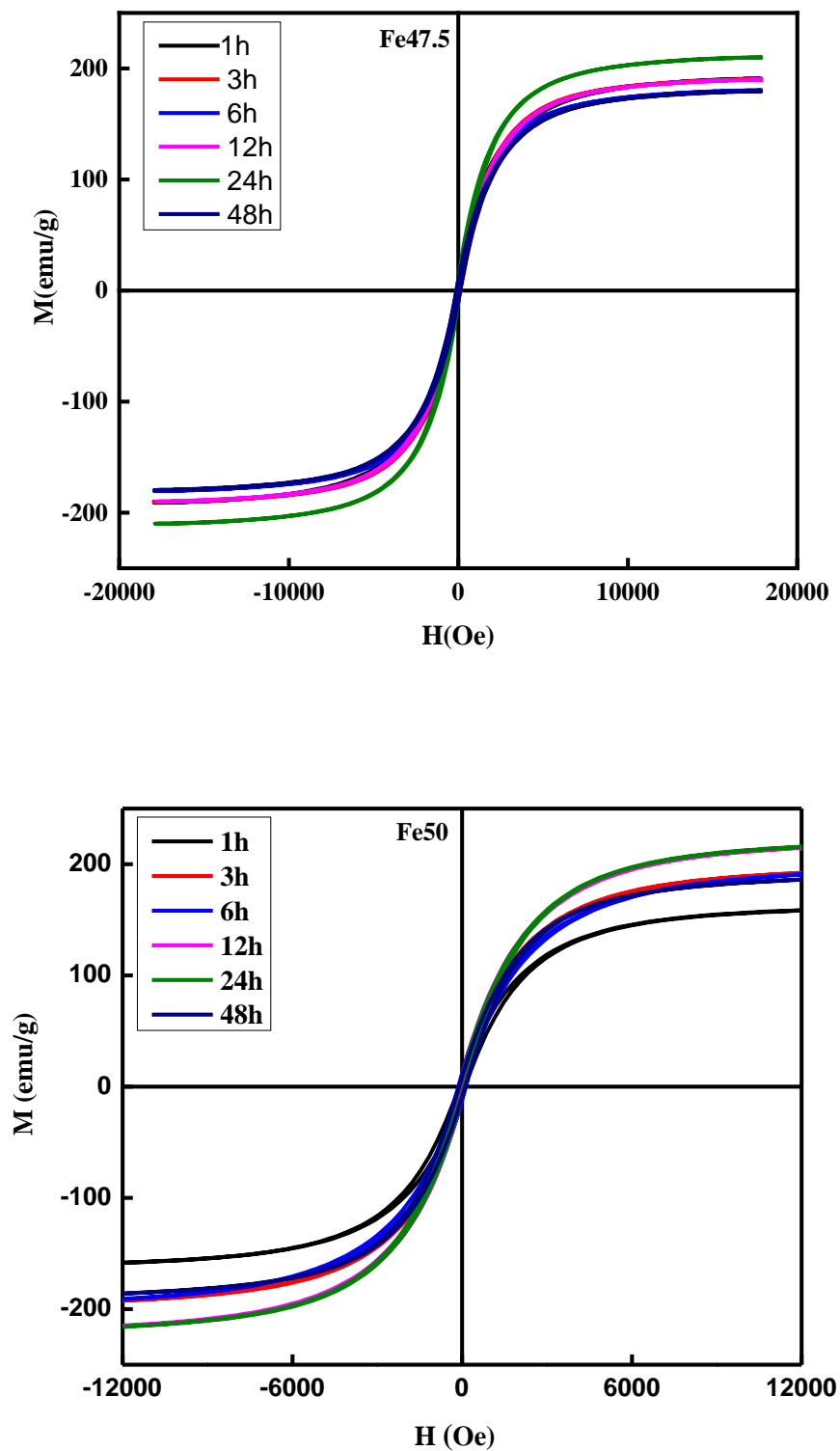


Figure IV.1 : Evolution des cycles d'hystérésis des mélanges de poudres Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

La figure IV.2 montre la variation du champ coercitif des mélanges de poudre Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage. L'évolution de la coercitivité intrinsèque, H_c , en fonction du temps de broyage exhibe un comportement différent jusqu'à 12 h de broyage puis une tendance similaire pour les longs temps de broyage (jusqu'à 48 h). Pour l'échantillon Fe50, H_c augmente de 95,97 à 129,63 Oe entre 1h et 6 h de broyage, diminue après 12 h de broyage jusqu'à une valeur de l'ordre de 76 Oe puis augmente une seconde fois jusqu'à 105 Oe après 48 h de broyage. Cependant, H_c diminue jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 82 Oe après 12 h de broyage puis augmente jusqu'à 117,69 Oe environ après 48 h de broyage pour l'échantillon Fe47,5.

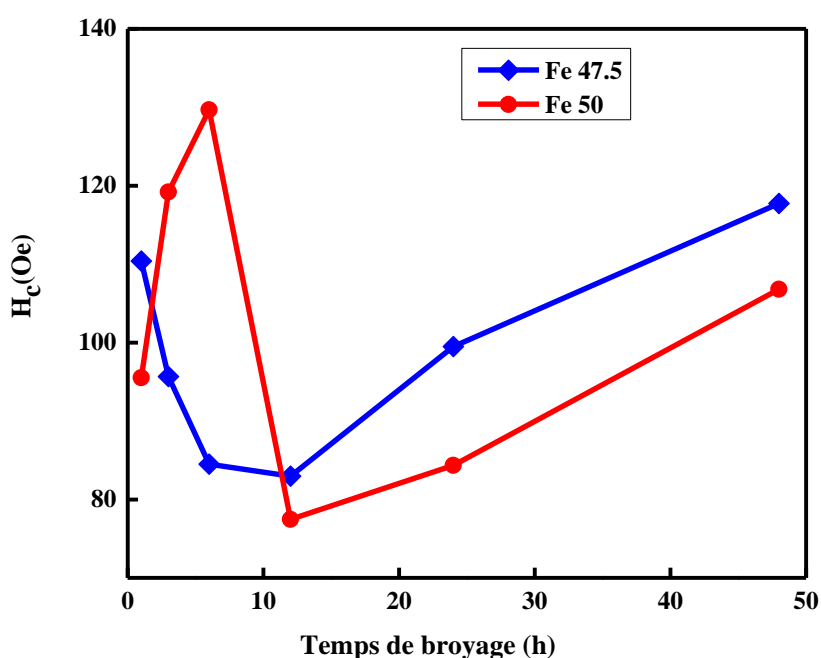


Figure IV.2 : Variation du champ coercitif, H_c , des mélanges de poudre Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

L'augmentation de H_c est probablement liée à plusieurs facteurs tels que les contraintes internes, les défauts structuraux et la non - sphéricité de la forme de poudre. En outre, les précipités, les joints de grains et les phases désordonnées agissent comme des sites d'épinglage pour le mouvement de la paroi du domaine magnétique conduisant à l'augmentation de la coercitivité. Néanmoins, la diminution de H_c pourrait être une conséquence de l'affinement de la taille des cristallites qui réduit l'anisotropie magnétocristalline. Par ailleurs, ce stade est caractérisé par une diminution de la fraction volumique du Co-hcp d'où une réduction de

l'anisotropie magnétocristalline. On rappelle que les structures hcp ont une anisotropie magnétocristalline plus élevée que les structures cubiques (Weller, et al. 1994).

IV.1.3 Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques et dépend de leur composition et de leur structure cristalline. Certains matériaux, tels que le fer, le cobalt et le nickel, présentent des propriétés magnétiques élevées et atteignent facilement une aimantation à saturation lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique suffisamment fort. Lorsque l'aimantation d'un matériau atteint la saturation, l'application d'un champ magnétique supplémentaire ne provoque pas d'augmentation significative de l'aimantation. À ce stade, le matériau est dit être "saturé" et ne peut plus être magnétisé davantage. Cette propriété est souvent utilisée dans de nombreuses applications pratiques, telles que la fabrication d'aimants permanents et de dispositifs magnétiques. Il convient de noter que tous les matériaux magnétiques n'atteignent pas nécessairement l'aimantation à saturation de la même manière. Certains matériaux ont une aimantation à saturation plus élevée que d'autres en raison de leur structure cristalline ou de leurs propriétés magnétiques intrinsèques. Par ailleurs, Il est important de noter que l'impact du broyage mécanique sur l'aimantation à saturation peut varier en fonction du matériau magnétique spécifique et des conditions de broyage. Différents matériaux peuvent réagir différemment au processus de broyage, et les paramètres de broyage tels que la durée, l'intensité et les conditions d'élaboration peuvent également influencer les résultats. Cependant, en général, on s'attend à ce que l'aimantation à saturation diminue plutôt qu'augmente avec le broyage mécanique à haute énergie.

La figure IV.3 montre la variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction du temps de broyage. Il est observé un comportement différent pour les deux échantillons jusqu'à 24 h de broyage, puis une même tendance pour les temps de broyage plus longs. En effet, M_s augmente de 160 à 220 emu/g après 12 h de broyage ensuite elle demeure constante jusqu'à 24 h de broyage, puis elle diminue après 48 h de broyage pour l'échantillon Fe50. Nonobstant, M_s diminue de 190 emu/g (après 1 h) à 180 emu/g (après 6 h) ensuite elle augmente jusqu'à 210 emu/g après 24 h de broyage puis diminue jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 180 emu/g après 48 h pour l'échantillon Fe47,5. Ces fluctuations, qui sont en accord avec les résultats de la diffraction des RX et de la spectrométrie Mössbauer, sont probablement liées à l'effet de la substitution de Ni par les atomes de Fe et de Co au cours du processus de mélange. L'augmentation de M_s durant les premières heures de broyage, pour le mélange Fe50, peut être attribuée à la formation de la solution solide Fe(Co, Ni) et également au transfert de charge

entre les atomes ferromagnétiques (Betancourt-Cantera, et al. 2020). Il a été reporté qu'avec un rapport atomique approprié de la solution solide Fe(Co, Ni), le moment magnétique est augmenté, alors qu'une grande quantité de Co et de Ni réduit le moment magnétique (Yuping, et al. 2014). L'augmentation de M_s a été également obtenue dans une étude sur le binaire Fe₅₀Co₅₀ (Rizal, et al. 2013).

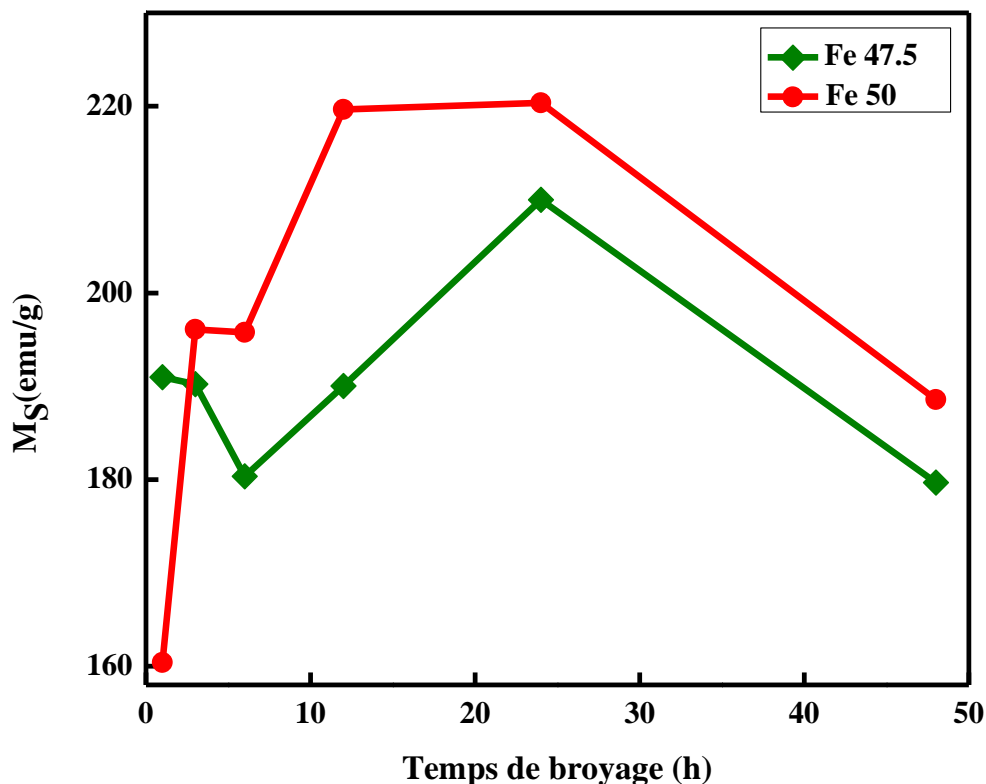


Figure IV.3 : Variation de l'aimantation à saturation, M_s , des mélanges de poudre Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

Par ailleurs, la diminution de M_s possède plusieurs origines telles que : i) la réduction du moment magnétique induit par la modification de la configuration électronique des plus proches voisins des atomes magnétiques de Fe. Par conséquent, la réduction de M_s peut être liée principalement à la diminution de la coordination des plus proches voisins des atomes magnétiques du Fe due à la présence des atomes de Co et/ou de Ni sachant que le moment du Fe, qui est de l'ordre de $2,2 \mu_B$, est supérieur à ceux du Co et du Ni qui possèdent des valeurs respectives de l'ordre de $1,7 \mu_B$ et $0,6 \mu_B$ (Chen 1977) ; ii) Le broyage mécanique peut entraîner la formation de défauts tels que les dislocations, les joints de grains ou les amorphisations dans le matériau. Ces défauts peuvent perturber l'alignement des moments magnétiques et réduire

l'aimantation à saturation ; iii) Le broyage mécanique génère de la chaleur en raison des forces et des frictions impliquées. Cette chaleur peut affecter les propriétés magnétiques du matériau notamment son aimantation à saturation. Des températures élevées peuvent entraîner une désorganisation des moments magnétiques, entraînant ainsi une diminution de l'aimantation à saturation ; iv) l'oxydation des échantillons ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) lors de la manipulation des poudres. En effet, après le processus de broyage, les oxydes de fer peuvent être placés dans la région des joints de grain entraînant une réduction du champ magnétique hyperfin. Ce résultat a été observé dans plusieurs études antérieures (Pikula, et al. 2008 ; Raanaei, et al. 2016).

IV.1.3 Aimantation rémanente réduite

Le rapport M_r/M_s est un paramètre important pour évaluer les propriétés magnétiques d'un matériau. Il fournit une indication de la rémanence relative du matériau par rapport à son potentiel d'aimantation à saturation. Il mesure donc la capacité du matériau à conserver une aimantation significative par rapport à son aimantation maximale possible. Le cycle d'hystérésis se caractérise par les valeurs de l'aimantation rémanente, M_r , le champ coercitif, H_c , et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation, M_r/M_s . Ce dernier est un paramètre important pour évaluer les propriétés magnétiques d'un matériau. Il mesure donc la capacité du matériau à conserver une aimantation significative par rapport à son aimantation maximale possible. Il est utilisé pour la détermination de l'énergie magnétique. Les matériaux destinés à la mémorisation doivent présenter une aimantation rémanente suffisante donc le rapport M_r/M_s doit tendre vers 1. La figure IV.4 représente la variation du rapport M_r/M_s en fonction du temps de broyage. On remarque que M_r/M_s exhibe le même comportement que le champ coercitif, H_c , pour les deux échantillons. Ses valeurs varient entre 0,035 et 0,061 mais demeurent inférieures à 0,1. Cela signifie que les deux échantillons produits sont multidomaines par rapport à ceux des modèles basés sur le mouvement des parois de Bloch et des particules ferromagnétiques anisotropes uniaxiales orientées aléatoirement ($\sim 0,5$) (Stoner, et al. 1948).

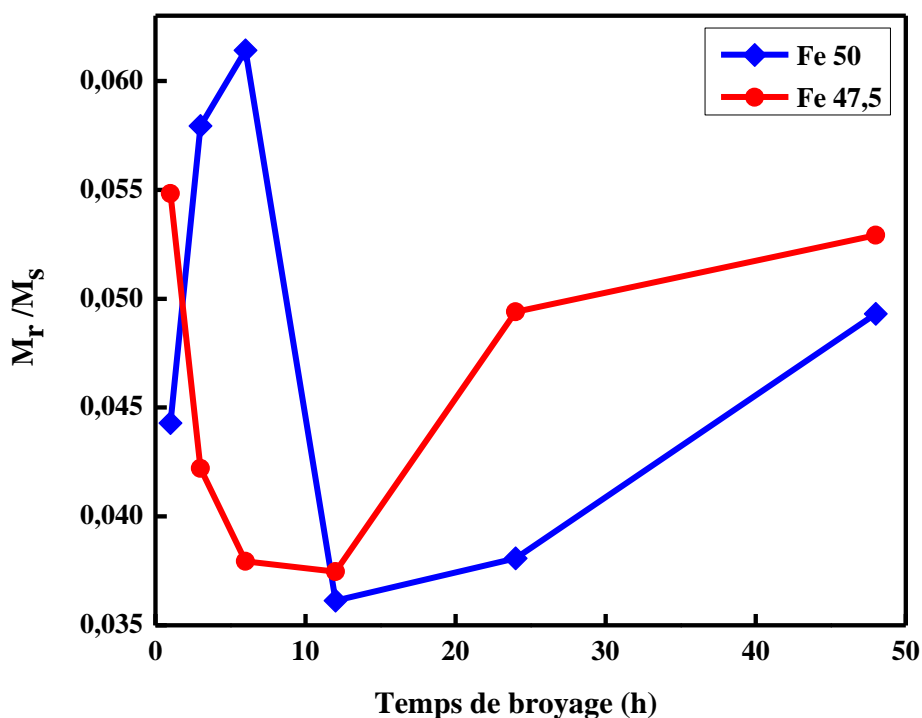


Figure IV.4 : Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s , des mélanges de poudre Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

IV.2 Analyse thermique

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique utilisée en science des matériaux pour mesurer les variations de chaleur dans un échantillon en fonction de la température. Elle offre une mesure rapide et simple des propriétés thermiques des échantillons, ce qui en fait un outil précieux pour étudier les réactions chimiques et les transitions de phase qui se produisent dans les poudres broyées proposant ainsi une meilleure compréhension des propriétés thermiques des matériaux. Lorsque des poudres sont soumises à un broyage mécanique haute énergie, des changements structuraux et des réactions chimiques peuvent se produire en raison de l'apport d'énergie mécanique. La DSC permet de détecter et de quantifier ces changements thermiques en mesurant les variations de chaleur associées aux transitions thermiques. Lorsque des réactions ou des transitions de phases se produisent dans les poudres broyées, elles entraînent des variations de chaleur qui sont enregistrées par la DSC sous forme de pics exothermiques ou endothermiques sur le thermogramme. L'analyse DSC des poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie permet de caractériser les transitions de phase,

les réactions chimiques, les changements de stabilité ou d'autres modifications thermiques. Cela peut fournir des informations précieuses sur les mécanismes de transformation des poudres broyées ainsi que sur les propriétés thermiques des matériaux résultants.

L'évolution des courbes DSC des poudres Fe_{47,5} et Fe₅₀ en fonction du temps de broyage est montrée sur les figures IV.5 et IV.6. On observe que les deux échantillons présentent des tendances similaires lors du chauffage et du refroidissement pour toutes les durées de broyage. Lors du chauffage, l'analyse DSC révèle la présence d'un large pic exothermique qui s'étale sur le domaine de températures 200 à 600 °C, suivi de deux pics endothermiques centrés autour de 705 à 716 °C et 870 à 980 °C. Quant au refroidissement, seules deux réactions exothermiques sont observées vers 870 à 915 °C et 700 à 708 °C. La réaction exothermique large, généralement obtenue lors du premier chauffage des poudres broyées, est probablement liée à la relaxation des contraintes, au rétablissement et à la relaxation structurale. Elle reflète également l'état désordonné des poudres induit par l'accumulation des défauts structuraux tels que les lacunes, les interstices, les dislocations et les joints de grains. Par ailleurs, les pics endothermiques peuvent être attribués à la transformation $\alpha \rightarrow \alpha'$ (premier pic) et à la transition de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ de la solution solide type Fe(Co) (second pic). De plus, le premier et le second pic exothermiques observés lors du refroidissement peuvent être attribués respectivement aux transformations ordre-désordre $\gamma \rightarrow \alpha$ et $\alpha' \rightarrow \alpha$ de la solution solide Fe(Co). Il est bien connu que l'alliage Fe₅₀Co₅₀ subit un changement de structure du type A2 désordonné (α -cc) vers le type α' -CsCl B2 ordonné en dessous de 730 °C. Cette transition se produit uniquement par un réarrangement des atomes sur les mêmes sites de réseau sans changement de composition. Un comportement similaire a été rapporté par une étude sur les poudres Fe₅₀Co₅₀ obtenues par broyage mécanique (Azzaza, et al. 2006) et les alliages équiatomiques Fe-Co (Turgut, et al. 1997).

La Figure IV.7 montre la variation des températures de transformation désordre-ordre $\alpha \rightarrow \alpha'$ ($T_{\alpha \rightarrow \alpha'}$) et ordre-désordre $\alpha' \rightarrow \alpha$ ($T_{\alpha' \rightarrow \alpha}$) des échantillons Fe_{47,5} et Fe₅₀ en fonction du temps de broyage. La transformation désordre-ordre $\alpha \rightarrow \alpha'$ s'étale dans le domaine de températures 705 à 716 °C pour l'échantillon Fe_{47,5} et 704 à 709 °C pour le mélange Fe₅₀ (**Figure IV.7**). Quant à la transformation ordre-désordre $\alpha' \rightarrow \alpha$, elle se situe, lors du refroidissement, aux alentours de 700-708 °C et 699-710 °C pour les poudres Fe_{47,5} Fe₅₀ respectivement. Ces légères différences peuvent être liées à l'état structural et microstructural des poudres broyées. En effet, la courbe DSC des poudres broyées Fe₅₀, après 48 h, montre la présence de deux pics aux alentours de 702 °C et 748 °C pour la transformation désordre-ordre,

avec des énergies de l'ordre de 1,75 et 1,55 J/g respectivement. De plus, les valeurs des températures sont inférieures à celles obtenues (~ 724 °C) dans l'étude du binaire $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ par broyage mécanique (Azzaza, et al. 2006). Des températures désordre-ordre plus élevées (~ 734 °C) et des températures ordre-désordre (~ 728 °C) ont été rapportées pour les nanoparticules $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ préparées par la méthode de l'arc au carbone de Kratschmer-Huffman (Turgut, et al. 1997).

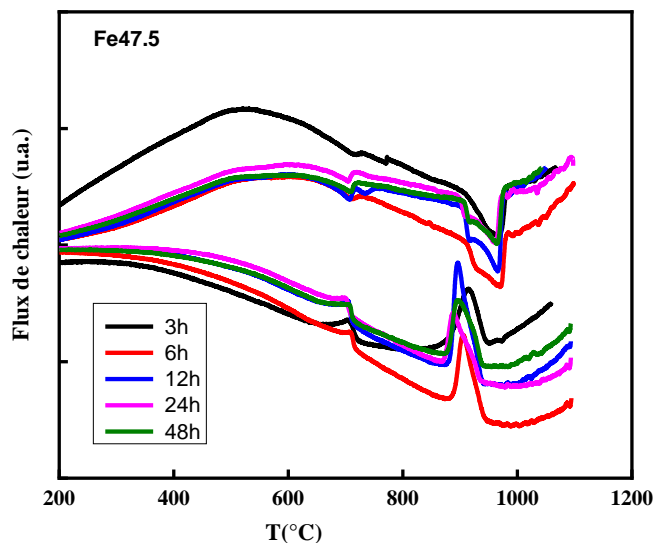


Figure IV.5 : Courbes DSC lors du chauffage et du refroidissement du mélange $\text{Fe}_{47,5}$.

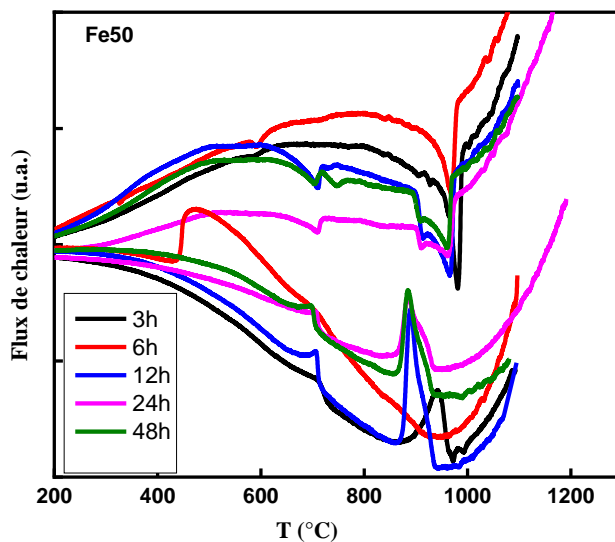


Figure IV.6 : Courbes DSC lors du chauffage et du refroidissement du mélange Fe_{50} .

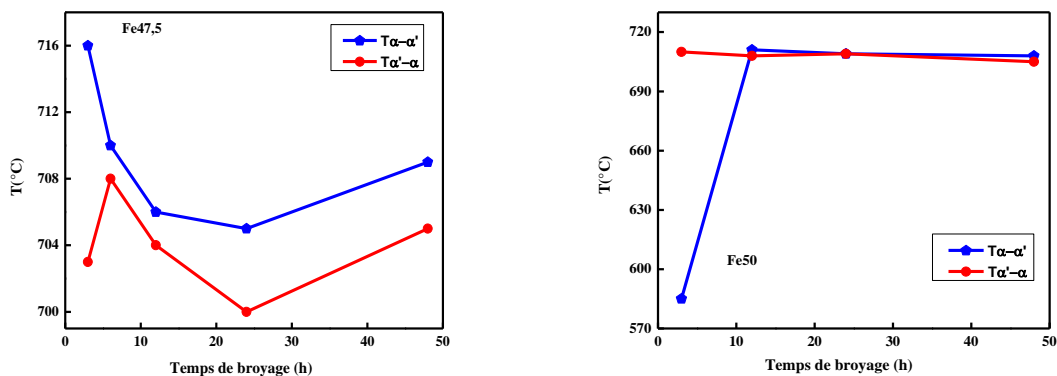


Figure IV.7 : Transformations de phase désordre-ordre et cc vers cfc cc en fonction du temps de broyage pour les deux échantillons Fe47,5 et Fe50.

La transition de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ est représentée en fonction du temps de broyage sur la figure IV.8. L'existence de deux pics superposés confirme les résultats de la diffraction des rayons X concernant la formation de deux solutions solides Fe(Co, Ni) riche en fer et Fe(Co, Ni) riche en Co. Les températures de transition sont situées dans les domaines 909 - 916 °C et 961-970 °C pour le mélange Fe47,5, et dans les domaines 904 - 912 °C et 960 - 980 °C pour l'échantillon Fe50. Les températures de la transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ sont légèrement inférieures à celles de la transition de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ pour les deux alliages. Des valeurs comparables de l'ordre de 982 °C et 950 °C pour la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ ont été rapportées pour les poudres Fe₅₀Co₅₀ obtenues par broyage mécanique (Azzaza, et al. 2006) et les nanoparticules d'alliage Fe_{0,5}Co_{0,5} revêtues de carbone (Turgut, et al.1998) respectivement. Des températures de transition $\alpha \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'ordre de 932,26 °C et 908,49 °C, respectivement, ont été obtenues dans l'étude des nanoparticules de Fe_{0,5}Co_{0,5} (Turgut, et al. 1998). Ces divergences sont probablement liées aux conditions de préparation et/ou à la substitution de Ni par les atomes de Fe et de Co.

IV.3 Traitement thermique

Les effets du traitement thermique sur le matériau peuvent inclure la modification de la structure cristalline, la transformation des phases, la relaxation des contraintes internes, la recristallisation, la diffusion atomique, etc. L'analyse d'un diffractogramme de RX après un traitement thermique permet de comprendre les changements structuraux et les transformations de phases qui se sont produites dans le matériau en fonction des conditions de traitement thermique appliquées.

La figure IV.9 montre l'effet du traitement thermique sur la microstructure des échantillons Fe47,5 et Fe50 broyés pendant 48 h. Le pic principal du diagramme de diffraction du composé Fe50 présente un léger décalage vers la gauche et une intensité plus faible par rapport à celui de l'échantillon Fe47,5.

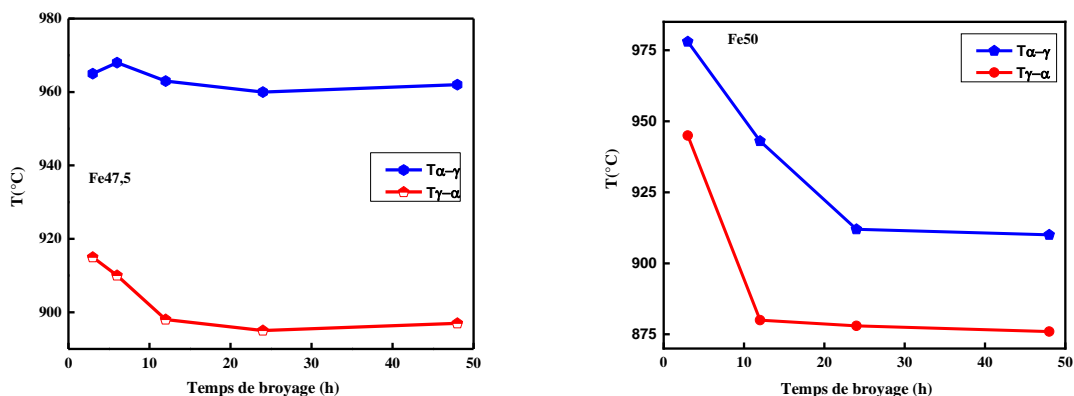


Figure IV.8 : Transformations de phase ordre-désordre cfc vers cc en fonction du temps de broyage pour les deux échantillons Fe47,5 et Fe50.

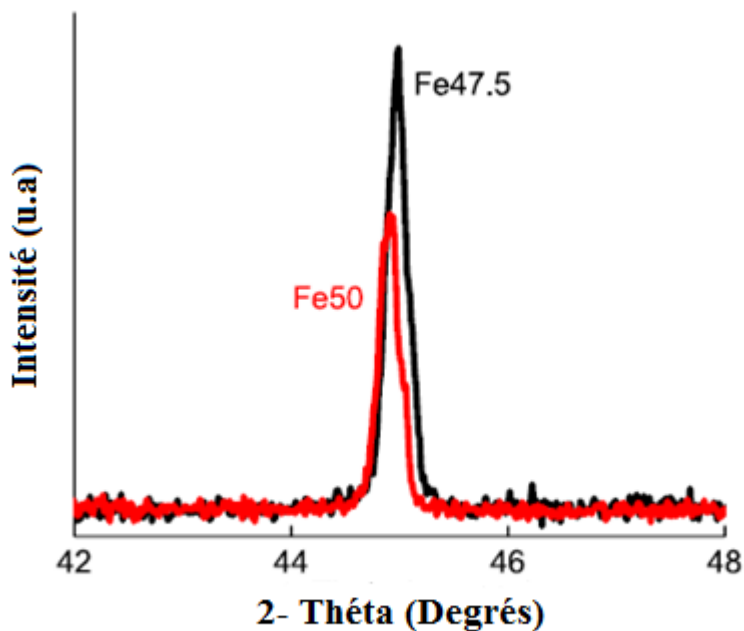


Figure IV.9 : Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons Fe47,5 et Fe50 broyés pendant 48h après traitement thermique.

Les résultats de l'affinement Rietveld des deux diffractogrammes sont illustrés dans le Tableau IV.1. Pour les deux échantillons, on constate la formation de deux solutions solides de structure cubique centrée : type Fe(Co, Ni) riche en Fe et Fe(Co). Toutefois, les paramètres de maille, les tailles moyennes des cristallites et les fractions volumiques sont différents pour les deux échantillons. En effet, la taille des cristallites augmente mais reste à l'échelle nanométrique. Dans le cas de l'échantillon Fe50, les paramètres de maille augmentent d'environ 0,06 % pour la solution solide riche en Fe et de 0,21 % pour la solution Fe(Co) et quant à l'échantillon Fe47,5, ils augmentent d'environ 0,41 % pour les deux solutions solides dans le cas de l'échantillon Fe47,5. La fraction volumique de la solution solide Fe(Co) augmente de 62 à 72 % pour l'échantillon Fe47,5 alors qu'elle diminue de 74 à 65 % pour l'échantillon Fe50. Le traitement thermique du composé Fe₅₀Co₃₀Ni₂₀ broyé pendant 32 et 48 h a permis de mettre en évidence la présence des phases cristallines des éléments constitutifs accompagnées d'oxyde de fer Fe₃O₄ (Raanaei, et al. 2016).

Tableau IV.1 : Paramètres cristallins, tailles moyennes et fractions volumiques déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes X des échantillons Fe47,5 et Fe50 après traitement thermique.

Composition	phases	a(nm) ±10 ⁴	<L> (nm) ±2	Fraction volumique (%) ±2
Fe47,5	Fe(Co)	0,2853	54	72
	Type Fe(Co,Ni)	0,2874	41	28
Fe50	Fe(Co)	0,2858	42	65
	Type Fe(Co,Ni)	0,2864	39	35

IV.4 Mesures magnétiques après traitement thermique

Les effets spécifiques du traitement thermique sur les propriétés magnétiques peuvent dépendre de nombreux facteurs tels que la composition chimique des poudres, le traitement thermique appliqué (température, durée, taux de refroidissement, etc.) et les conditions expérimentales. Le traitement thermique peut induire une recristallisation des grains magnétiques, permettant ainsi une réorganisation de la structure cristalline. Cela peut influencer les propriétés magnétiques. Par conséquent, une caractérisation détaillée de ces dernières après le traitement thermique, telle que la mesure de l'aimantation, de la coercivité et de la rémanence,

est généralement nécessaire pour évaluer l'impact précis du traitement thermique sur les poudres broyées.

L'effet du traitement thermique sur les propriétés magnétiques des poudres broyées Fe47,5 et Fe50 a été étudié par VSM, comme le montre la figure IV.10. Les cycles d'hystérésis exhibent un comportement ferromagnétique pour les deux échantillons, où les valeurs de Ms, Hc, Mr et du rapport Mr/Ms dépendent du temps de broyage. Ces dernières sont comparées à leurs homologues obtenues avant DSC dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Aimantation à saturation, Ms ; champ coercitif, Hc ; aimantation rémanente, Mr ; et le rapport Mr/Ms des échantillons Fe47,5 et Fe50 avant et après traitement thermique.

Echantillon	Temps de broyage (h)	Avant DSC				Après DSC			
		Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	Mr/Ms	Ms (emu /g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	M/Ms
<i>Fe47,5</i>	3	190,20	95,68	8,02	0,042	210,43	48,90	3,64	0,017
	6	180,36	84,49	6,84	0,038	214,35	38,50	3,04	0,014
	12	190,02	82,95	7,11	0,037	212,95	57,04	5,18	0,024
	48	179,66	117,45	9,50	0,053	215,34	45,22	4,25	0,019
<i>Fe50</i>	3	196,08	119,10	11,36	0,057	213,68	35,54	4,18	0,020
	12	219,67	77,45	7,93	0,036	209,00	52,96	4,70	0,022
	24	220,35	84,34	8,39	0,038	219,50	43,35	2,98	0,013
	48	188,59	109,46	9,29	0,049	200,87	42,90	3,66	0,018

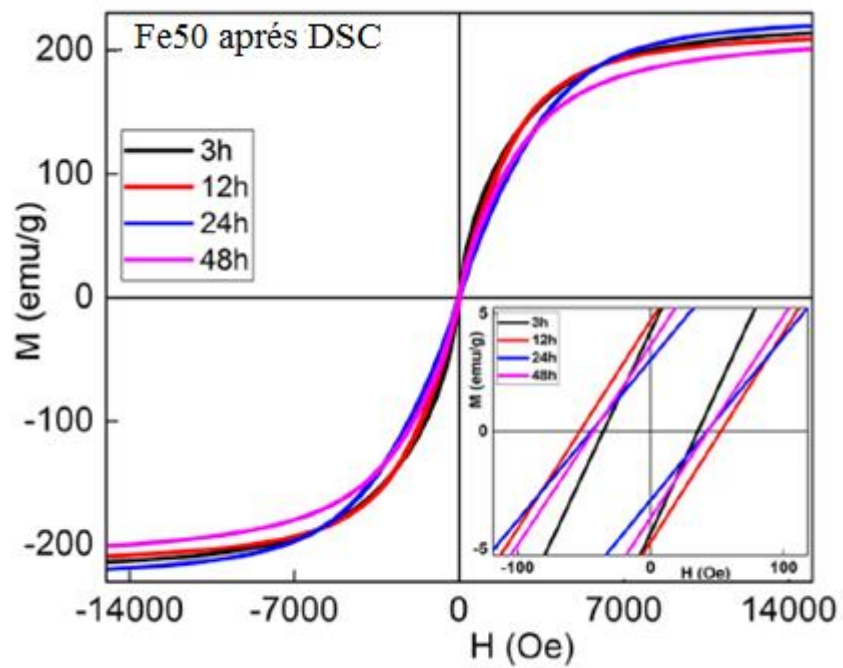
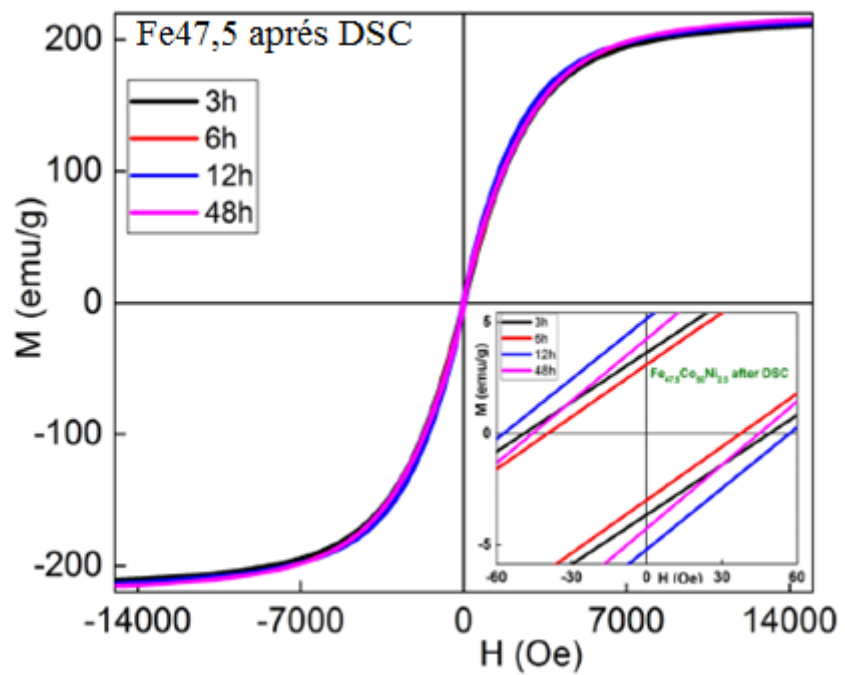


Figure IV. 10 : Cycles d'hystérésis des échantillons Fe47,5 et Fe50 après traitement thermique.

La figure IV.11 montre la variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction du temps de broyage pour les deux mélanges Fe47,5 et Fe50 traités thermiquement où il est observé un comportement différent. En effet, pour l'échantillon Fe47,5, M_s demeure presque constante aux alentours de 210 à 215 emu/g ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon Fe50 où elle varie de 200 à 219,5 emu/g. La divergence dans les valeurs de M_s peut être liée à la composition chimique de l'environnement atomique local dans les solutions solides et à leurs structures électroniques (Tableau IV.2). En outre, le transfert de charge entre les atomes ferromagnétiques (Fe, Co et Ni) favorise l'augmentation de M_s des échantillons traités thermiquement par rapport à ceux non traités (Karimi, et al. 2011). Cette augmentation peut être attribuée à l'arrangement atomique, à l'élévation à la fois de la taille des grains ferromagnétiques et de l'ordre ferromagnétique puisque les déformations plastiques diminuent. En effet, ces déformations accumulées dans le matériau, telles que les dislocations et les joints de grains déformés, peuvent se réorganiser ou se dissoudre pendant le traitement thermique. Cela conduit à une diminution des défauts et des déformations plastiques, ce qui favorise une récupération de la structure cristalline.

Il a été rapporté que l'augmentation de M_s dans les poudres $Fe_{50}Co_{30}Ni_{20}$ broyées et traitées provient de la grande taille des phases cristallines ferromagnétiques ainsi que de la diminution des contraintes et des défauts (Raanaei, et al. 2016).

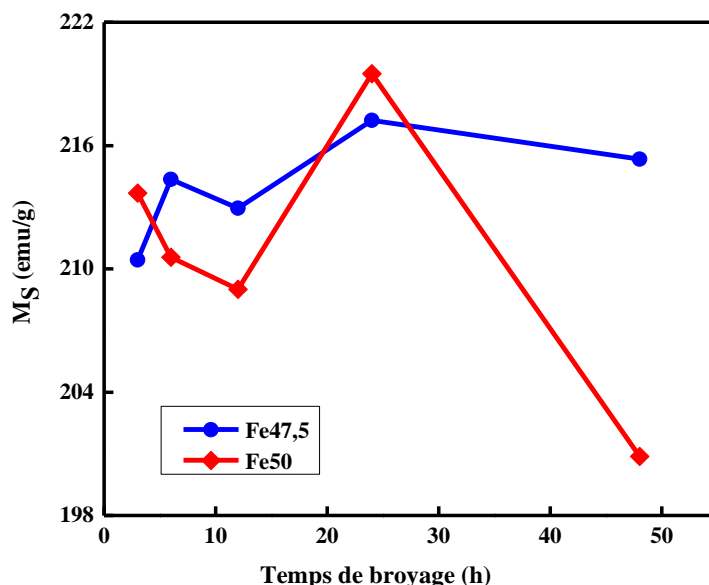


Figure IV.11 : Variation de l'aimantation à saturation, M_s , des mélanges de poudre traités Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

L'évolution du champ coercitif, H_c , avec le temps de broyage des échantillons traités Fe47,5 et Fe50 est montrée sur la figure IV.12. On constate une même tendance où H_c diminue, augmente puis diminue encore une fois jusqu'à atteindre des valeurs respectives 45,22 et 42,90 Oe pour Fe47,5 et Fe50 après 48h de broyage. En comparant ces valeurs avec celles des mélanges non traités, on observe une réduction significative de H_c qui peut être due au recouvrement, à l'augmentation de la taille des cristallites permettant une rotation plus libre de l'aimantation, à la relaxation des contraintes internes et à la réduction des défauts cristallins tels que les dislocations (Tableau IV.2). La disparition de la structure Co hcp qui génère une réduction de l'anisotropie magnétocristalline peut également être une autre cause de la diminution de H_c . Ainsi, il est connu que les structures hcp ont une anisotropie magnétocristalline plus élevée que les structures cubiques (Weller et al. 1994). En effet, dans le cas des fils de Co de structure hcp, les mesures magnétiques ont révélé la présence d'une anisotropie magnétocristalline assez significative (Popa et al 2004). En outre, la réduction du nombre de défauts cristallins dans les échantillons recuits rend plus facile le mouvement des parois de domaines magnétiques, ce qui se traduit par une rotation plus accessible du vecteur magnétique. Le traitement thermique peut également favoriser la croissance de grains plus gros et plus réguliers, ce qui peut réduire le champ coercitif en améliorant l'orientation des domaines magnétiques.

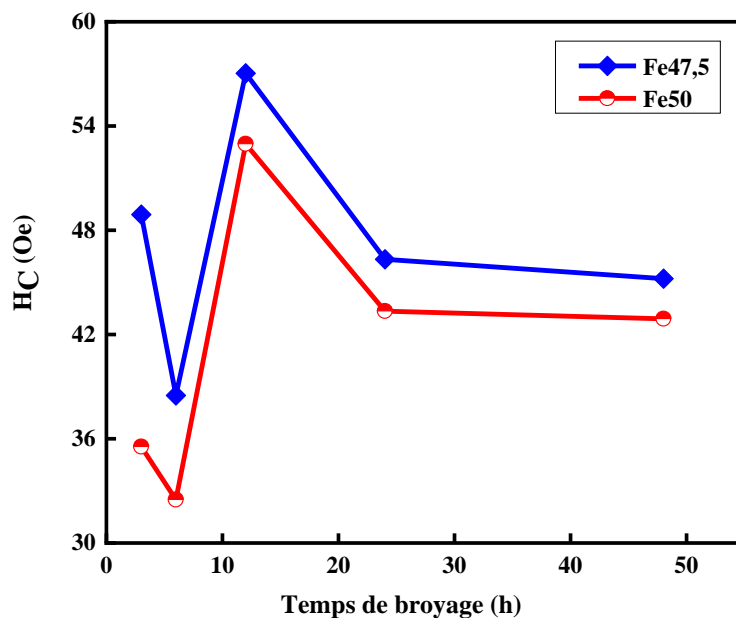


Figure IV.12 : Variation du champ coercitif, H_c , des mélanges de poudre traités Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

Une augmentation importante de M_s et une réduction de la coercivité, H_c , ont été observées dans les poudres $Fe_{65}Co_{35}$ broyées pendant 32 h en fonction de la température de recuit (Nam et al. 2014). Le traitement thermique du composé $Fe_{50}Co_{30}Ni_{20}$ broyé pendant 32 et 48 h a permis de mettre en évidence la présence des phases cristallines des éléments constitutifs accompagnées d'oxyde de fer Fe_3O_4 .

La figure IV.13 illustre la variation de l'aimantation rémanente, M_r/M_s , des poudres traitées Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage. Par comparaison avec les poudres non traitées, on remarque que les valeurs de M_r/M_s sont nettement plus faibles (Tableau IV.2). Cette diminution peut être liée à la libération de micro-contraintes et à l'énergie des parois de domaines lors du traitement thermique. Les valeurs de M_r/M_s sont toutes inférieures à 0.1 et les poudres traitées thermiquement sont, par conséquent, multidomaines.

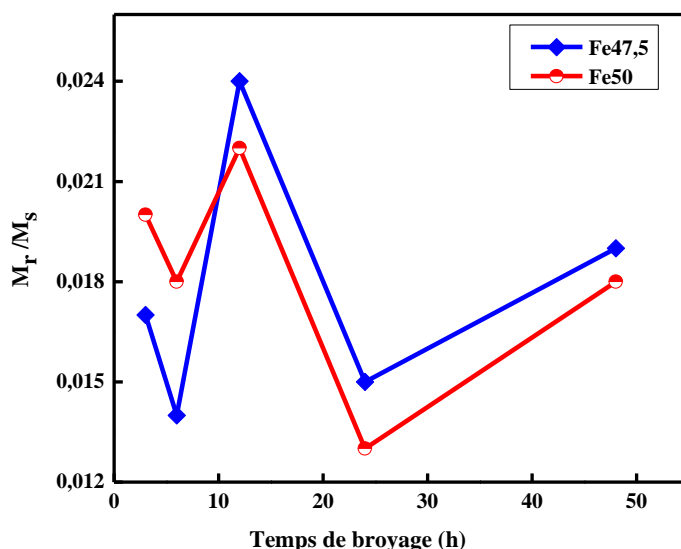


Figure IV.13 : Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s , des mélanges de poudre traités Fe47,5 et Fe50 en fonction du temps de broyage.

IV. 5 Conclusion

L'évolution du comportement magnétique et thermique des échantillons Fe47,5 et Fe50 a été suivie par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Pour les deux échantillons, l'aimantation à saturation présente un comportement différent jusqu'à 24 h de broyage puis une tendance similaire jusqu'à 48 h de broyage. Quant à la

coercivité, sa variation est différente jusqu'à 12 h de broyage puis identique après 24 h de broyage. Les courbes DSC présentent plusieurs pics endothermiques et exothermiques qui traduisent les processus de transformations de phases, de relaxation structurale et de transitions magnétiques. L'ajout de 2,5 % de Ni réduit les températures de transformation de phase désordonnée-ordonnée ($T_{\alpha \rightarrow \alpha'}$) et $\alpha \rightarrow \gamma$ ($T_{\alpha \rightarrow \gamma}$). La structure des échantillons broyés et traités thermiquement se compose de deux phases à savoir : type α -Fe de structure cubique ($a = 0,2864 - 0,2874 \text{ nm}$) et Fe(Co) ($a = 0,2853 - 0,2858 \text{ nm}$) avec des tailles des cristallites de l'ordre de 39 à 54 nm. Après traitement thermique, l'aimantation à saturation augmente jusqu'à 201 à 220 emu/g et la coercivité diminue jusqu'à 35 à 57 Oe. Les valeurs de M_r/M_s montrent que les poudres broyées et traitées sont toutes multidomaines.

Conclusion générale

Ce travail apporte une contribution scientifique expérimentale à l'étude des propriétés morphologiques, structurales, magnétiques et thermiques des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{47,5}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{2,5}$ et $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{47,5}\text{Ni}_{2,5}$ élaborées par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires de Fe, Co et Ni. L'objectif de notre présent travail est d'étudier l'effet de la substitution d'une faible teneur en Ni (2,5%) pour le fer et le cobalt dans les poudres broyées sur la microstructure, la structure, les propriétés hyperfines et magnétiques. La stabilité thermique des poudres broyées et l'effet des changements structuraux et microstructuraux pendant le traitement thermique sur les propriétés magnétiques sont également étudiés. Les poudres broyées ont été caractérisées respectivement par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction de rayons X (DRX), spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et analyse calorimétrique différentielle (DSC).

L'étude de la morphologie des poudres $\text{Fe}_{47,5}$ et Fe_{50} a montré que la compétition entre la fracture et le soudage conduit à la présence de grosses et fines particules de poudres. L'irrégularité de la forme et la taille des particules, au début du processus de broyage, est liée à la prédominance du phénomène de soudage tandis que pour les longs temps de broyage, la présence d'un grand nombre de petites particules peut être attribuée à la prédominance du phénomène de fracture. L'hétérogénéité de la taille des particules correspond au fait que l'équilibre entre la fracture et le soudage ne peut pas être atteignable même après 48 h de broyage.

L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction X des deux échantillons montre la formation de trois structures après 12h de broyage à savoir : la phase type Fe riche en Fe, la solution solide Fe(Co) et la solution solide Co-hcp riche en Co avec différents paramètres de maille. Néanmoins, les cristallites de l'échantillon $\text{Fe}_{4,5}$ sont plus petites que celles de l'échantillon Fe_{50} . La taille moyenne des cristallites des solutions solides formées varie entre 16 et 93 nm. La spectrométrie Mössbauer confirme les résultats de la DRX en montrant l'existence de champs magnétiques hyperfins forts ($B > 33$ T) et faibles ($B < 33$ T) révélant la formation d'environnements riches en Fe et Co dans les deux échantillons. Par ailleurs, l'aimantation à saturation présente un comportement différent

jusqu'à 24 h de broyage puis une tendance similaire jusqu'à 48 h de broyage atteignant des valeurs de l'ordre de 180 et 190 uem/g pour Fe47,5 et Fe50 respectivement. Quant à la coercivité, sa variation est différente jusqu'à 12 h de broyage puis identique au-delà avec des valeurs respectives de l'ordre de 112 et 105 Oe pour Fe47,5 et Fe50 après 48 h de broyage.

Les courbes DSC des poudres broyées présentent plusieurs pics exothermiques et endothermiques qui indiquent une complexité des processus de transformations structurales et microstructurales mises en jeu au cours des traitements thermiques. L'ajout de 2,5 % de Ni conduit à la diminution des températures de transformation désordonnée-ordonnée ($T_{\alpha \rightarrow \alpha'}$) et $\alpha \rightarrow \gamma$ ($T_{\alpha \rightarrow \gamma}$). Les mélanges obtenus sont thermiquement stables. En outre, l'analyse Rietveld des poudres broyées pendant 48 h et traitées thermiquement révèle la présence de deux phases à savoir : type Fe- α de structure cubique centrée ($a = 0,2864 - 0,2874 \text{ nm}$) et Fe(Co) ($a = 0,2853 - 0,2858 \text{ nm}$) avec des tailles des cristallites respectives de l'ordre de 39 à 54 nm. Après traitement thermique, la coercivité diminue jusqu'à 35 à 57 Oe alors que l'aimantation à saturation augmente jusqu'à 201 à 220 uem/g. Les valeurs de M_r/M_s montrent que les poudres broyées et traitées sont toutes multidomaines.

Comme perspectives, il serait souhaitable de bien étudier l'effet de l'ajout du Ni dans l'alliage équiatomique Fe-Co en préparant d'autres composés avec différentes teneurs en Ni.

Références bibliographiques

Ahmad, S., Tripathy, D.B. & Mishra, A. *Sustainable Nanomatériaux*, (2016). *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.

Ahmadian Baghbaderani, S. Sharafi, M. Delshad Chermahini, *Powder Technology* 230 (2012) 241–246.

Alleg, S. (1999). *Etude par spectrométrie Mössbauer de la décomposition de phase dans l'alliage Fe-31,8Cr-12,2Co* (Doctorat d'état), Université Badji Mokhtar-Annaba Algérie.

Azzaza, S., Alleg, S., Moumeni, H., Nemamcha, A., Rehspringer, J. & Greneche, J. (2006). *Magnetic properties of nanostructured ball-milled Fe and Fe₅₀Co₅₀ alloy*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 7257.

Azzaza, S. (2009). *Propriétés microstructurales et magnétiques d'un alliage nanostructuré à base de FeCo*. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.

Azzaza, S., Alleg, S. & Suñol, J.-J. (2015). *Microstructure characterization and thermal stability of the ball milled iron powders*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 1037-1046.

Azzaza, S., Hadeif, F., Chater, R., Abbas, H., Zerniz, N., Benmoussa, A. & Bououdina, M. (2016). *Structural and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed and Oxidized FeBased Powder Mixtures*. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 1583-1592.

Benkassam, S. (2007). *Thèse doctorat, Université Paul Verlaine de Metz France*.

Bensebaa, N., Alleg, S., Bentayeb, F., Bessais, L. & Greneche, J. (2005). *Microstructural characterisation of Fe–Cr–P–C powder mixture prepared by ball milling*. *Journal of alloys and compounds*, 388, 41-48.

Bensebaa, N., Loudjani, N., Alleg, S., Dekhil, L., Suñol, J., Al Sae, M. & Bououdina, M. (2014). *XRD analysis and magnetic properties of nanocrystalline Ni₂₀Co₈₀ alloys*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 349, 51-56.

Clavel, Y. (2006). *Nanomatériaux : un potentiel énorme pour les produits industriels*, revue de salon international des microtechniques, France.

Chikazumi, S. (2005). *Physics of ferromagnetism*, Editeur, Oxford Science publications.

Dekhil, L., Alleg, S., Bououdina, M., Sunol, J. & Greneche, J. (2015). *Phase transformations and magnetic properties of ball-milled Fe-6P-1.7 C powders*. *Advanced Powder Technology*, 26, 519-526.

Dung, N. H., Zhang, L., Ou, Z. Q. & Brück, E. (2012a). *Magnetoelastic coupling and magnetocaloric effect in hexagonal Mn-Fe-P-Si compounds*. *Scripta Materialia*, 67, 975-978.

Felcher, G., Smith, F., Bellavance, D. & Wold, A. (1971). *Magnetic structure of iron monophosphide*. *Physical Review B*, 3, 3046.

Flecht, H. J. (1995). *Nano. Mater.* 6, 33.

Gleiter, H. (1989). *Nanocrystalline materials*, *Progress Mater. Sci.* 33, 223-315.

Suryanarayana, C. (1995). *Nanocrystalline materials*, *International Mater. Reviews.* 40, 41-64.

Gleiter, H. (1989). *Int. Rev. J-, Prog. Mater. Sci.* 33, 224.

Gaffet, E. (2004). *Elaboration des NanoMatériaux*.

Hu, Y., Zeng, L., Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S. & Chen, G. (2015). *Spectral mapping of thermal conductivity through nanoscale ballistic transport*. *Nature nanotechnology*, 10, 701.

Herzer, G. (1997). *Nanocrystalline soft magnetic alloys*, dans: *Handbook of magnetic materials*. 10, 415-462.

Ibasetta, N. (2007). *Thèse doctorat; Institut National Polytechnique de Toulouse France*.

Ibrir, M. (2011). *Etude de couches amorphes et nanocristallines à caractère magnétique*. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Aannaba-Algérie.

Johnson, W.A. & Mehl, R.F. (1939). *Reaction Kinetics in Progresses of Nucleation and Growth*. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 135, 416-442.

Koch, C.C. (2007). *Rev. Mater. Sci.* 19 121-143.

- Kartout, S. (2013). *Propriétés magnétiques et structurales du composé $Fe_{73,5}Si_{13,5}Nb_3B_9Cu_1$* . (Doctorat), Université du 20 aout 55-Skikda-Algérie.
- Lutterotti, L. (2000). MAUD program, CPD, Newsletter (IUCr) No. 24. 2000.
- Laveissière, S. (2008). *(Recherches dans les domaines de la production et de l'utilisation sécurisées des nanomatériaux ; applications aux nouvelles technologies de l'énergie)*, CEA Grenoble France.
- Lu, k. (1996). *Mater. Sci. Eng. R.* 16 161-221.
- Makino, A. Suzuki, K. Inoue, A. and Masumoto, T. (1991). *Mater. Trans. JIM*, 32, 551.
- Pękała, M., Oleszak, D., Jartych, E. & Żurawicz, J. (1999). *Structural and magnetic study of crystalline $Fe_{80}Ni_{20}$ alloys with nanometer-sized grains. Journal of non-crystalline solids*, 250, 757-761.
- Rietveld, H. (1969). *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Suryanarayana, C. Al-Aqeeli. N. (2013). *Mechanically alloyed nanocomposites, Prog. Mat. Sci.* 58, 383–502.
- Stern, E. A. Siegel, R W Newville, M. P. Sandres, G. et Haskel, D. (1995). *Phys. Rev. Lett.* 75, 3874.
- Stern, M. & Geary, A. L. (1957). *Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. Journal of the electrochemical society*, 104, 56-63.
- Shen, T., Schwarz, R. & Thompson, J. (2005). *Soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline materials. Physical Review B*, 72, 014431.
- Souilah, S., Alleg, S., Djebbari, C., Bensalem, R., & Suñol, J. J. (2012). *Magnetic and microstructural properties of the mechanically alloyed $Fe_{57}Co_{21}Nb_7B_{15}$ powder mixture. Materials Chemistry and Physics*, 132, 766-772.
- Souilah, S. (2012). *Propriétés magnétiques et stabilité thermique de l'alliage nanostructuré $Fe_{57}Co_{21}Nb_7B_{15}$* . (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.
- Tebib, W. (2009). *Caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe-8P élaboré par broyage haute énergie*. (Doctorat), Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.
- Varret, F., & Teillet, J. (1986). *Mosfit Program. Université du Maine, France*.

Wu, Y. & Han, M. (2016). Electrodeposited Fe-P nanowire arrays in hard-anodic aluminum oxide templates with controllable magnetic properties by thermal annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 783-789.

Wang, G. F., Zhao, Z. R., Song, L. & Tegus, O. (2013). Peculiar influence of Mn/Fe ratio on the magnetic and magnetocaloric properties of $Mn_{2-x}Fe_xP_{0.6}Si_{0.25}Ge_{0.15}$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 554, 208-213.

Yang, W., Liu, H., Dun, C., Zhao, Y., Dou, L. & Dou, L. (2012). Variations of the permeability with annealing conditions for Fe-based nanocrystalline alloys. *Materials & Design (1980-2015)*, 36, 428-431.

Zhao, Z., Liu, L., Zhang, S., Yu, T., Li, F. & Yang, G. (2017). Phase diagram, stability and electronic properties of an Fe-P system under high pressure: a first principles study. *RSC Adv.*, 7, 15986-15991.