

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University  
Université Badji Mokhtar – Annaba

Faculté des Sciences

Département de Physique



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية العلوم

قسم: الفيزياء

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

## Doctorat

Spécialité : PHYSIQUE

Filière : Matière Condensée et ses Applications

Thème :

**Etude des propriétés structurales et magnétiques de l'alliage nanostructuré binaire Fe-Sb synthétisé par mécanosynthèse**

Réalisée par :

**GUEMMOUD Nassima**

**Devant le jury composé de :**

Président : BELKHIR Hafid	Prof.	Université Badji Mokhtar - Annaba
Directeur de thèse : HAFS Ali	MCA	Université Chadli Bendjedid-El Tarf
Co-Directeur de thèse LABIDI Salima	Prof.	Université Badji Mokhtar - Annaba
Examineur : KADRI Mohamed Taher	Prof	Université Badji Mokhtar - Annaba
Examineur : KABIR Abdenour	Prof	Université 20 Août 1955 - Skikda
Examineur : SEFARDJELLA Hocine	MCA	Université 20 Août 1955 - Skikda

Année 2023-2024

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers Dr Prof Hafs Ali mon directeur de thèse, Mme Labidi Salima ma Co-directrice de thèse pour leurs soutiens indéfectibles, leurs guidances précieuses et leurs conseils éclairés tout au long de cette étude. Leurs expertises, leurs dévouements et leurs patients ont été essentiels à la réalisation de ce travail.

Je souhaite également remercier chaleureusement les membres de jury, en particulier professeur BELKIR Hafid d'avoir accepté de consacrer leur temps à expertiser de ce travail et pour leurs précieuses remarques et suggestions.

Je suis également reconnaissant envers université Badji Mokhtar Sidi Amar Annaba partenaires de recherche pour leur soutien moralement et physiquement qui ont grandement facilité la réalisation de cette thèse. en personnellement les directeurs et les membres des laboratoires comme suit : LNCTS , LEREC ,département de physique et LERICA département d'électronique ,département de physique d'université Chadli Benjedid El TAREF .Je remercié les membres de groupes L3M-Annaba , le Dr S.LEMBOUB ,M.MITTRI et H.ZEDOURI pour les prise de photos MEB et leurs mesures EDX à l'école des mines .

Leur contribution a été inestimable et grandement enrichi cette expérience de recherche.

## Dédicace

A la mémoire de mon cher père Lahmadi,

Tu as été toujours ma source d'inspiration, mon soutien inébranlable et mon guide dans la vie. Même si tu n'es plus physiquement présent, ton esprit continue de m'accompagner à chaque étape.

Cette thèse est dédiée à toi pour ta sagesse infinie, ton amour inconditionnel et ta foi en mes capacités. Que ton âme repose en paix, et que cette modeste contribution à la connaissance soit un hommage à ton héritage et à ton amour éternel

A ma mère Ben Maiche Aicha

Ta force, ton amour et ta foi en été mes piliers tout au long de ce parcours de doctorat. Cette thèse est le fruit de ton dévouement et de ton soutien indéfectible. Merci d'avoir été ma source d'inspiration et ma grande admiratrice.

A mes frère et sœurs Kamel, Djamel, Samir, Noura, Naima, Abdelkader, Khaled

Votre soutien inconditionnel et vos encouragements ont été une source de motivation inestimable. Cette thèse est dédiée à notre lien indéfectible et à notre amour fraternel qui m'ont guidé à travers les hauts et les bas de cette aventure.

A les épouses de mes frères, et sœur : Fatima Zohra, Samira, Nassima, Sabrina, ouissam et Abdel razak et leur enfants : Nour el Houda, Safa, Rayane, Marawa, zen Eddine, Fares, Seif Eddine, Islam, Amina, Amira, Aumima, Arridj, Lamise.

A mes tantes et oncles et leur fils et filles a toute ma grande famille.

A mes enseignants en particulier Dr Hafs Ali mon encadreur, Dr Labidi Salima mon co-encadreur, Dr Rehamnia Rabeh directeur de labo LNCTS, Dr Galden, Dr Dibeli, Dr Ben slime, Dr Amara Et a tous les enseignant qui mon étudier et mon aidé de Loing et de proche.

Votre expertise, votre passion et votre engagement ont façonné ma trajectoire académique.

Merci d'avoir partagé votre savoir d'avoir été mentors exceptionnels.

Cette thèse témoigne de l'impact profond que vous avez eu sur ma formation et mon développement personnel.

Je suis également reconnaissant envers université Badji Mokhtar Sidi Amar Annaba

Institut de science département de physique laboratoire de recherche pour leur soutien financement et matériel, qui ont grandement facilité la réalisation de cette thèse

A mes collègue et amis : Rakkeche, Gharbi, Moindre, Laoua et tous les autre

Votre amitié, Votre collaboration et vos discussions enrichissante sont rendu ce parcours encore plus mémorable .Cette thèse et le fruit de notre camaraderie, et je suis reconnaissant d'avoir eu la chance de partagé cette expérience avec vous.

Enfin que cette dédicace soit un témoignage de ma gratitude éternelle envers ceux qui ont contribué à cette réalisation

# *Résumé*

Cette étude est consacrée à l'effet du temps de broyage sur l'évolution de phase, la microstructure et les propriétés magnétiques de l'alliage nanostructuré Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> (wt. %) produit par broyage mécanique. Le processus de synthèse a été réalisé en utilisant un broyage à billes à haute énergie, avec des durées de broyage variant de 0 à 36 heures. Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X ont mis en évidence la formation de la phase de solution solide  $\alpha$ -Fe (Sb) après 12 heures de broyage. Cette phase a été caractérisée par une augmentation progressive du paramètre de réseau, atteignant environ 0,2870 nm après 36 heures de broyage. De plus, une réduction significative de la taille des grains a été observée, atteignant environ 18,16 nm, accompagnée de microdéformations estimées à environ 0,19 %.

Les transformations morphologiques des particules de poudre pendant le broyage ont été analysées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Au début, nous avons observé une coexistence de particules de différentes tailles et formes, ce qui suggère des mécanismes de fragmentation et d'agglomération simultanés pendant le processus de broyage. L'observation d'une distribution plus uniforme de la forme des particules avec l'augmentation du temps de broyage suggère une évolution dans les mécanismes de transformation des particules. Après 36 heures, cette régularisation des formes de particules laisse entendre que les processus de fracture et de soudage ont atteint un équilibre relatif. À ce stade, les particules peuvent avoir tendance à présenter une taille moyenne ou une forme globalement similaire, indiquant ainsi une stabilisation de leur morphologie. Les analyses élémentaires de Fe et Sb réalisées à l'aide de la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) ont apporté une validation supplémentaire aux résultats obtenus par diffraction des rayons X (XRD), ce qui renforce la compréhension de l'évolution vers la formation d'alliages.

L'étude des propriétés magnétiques par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) offre des informations essentielles sur le comportement magnétique de la poudre de Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> (wt. %) après broyage. L'analyse VSM permet une détermination précise et une discussion des paramètres magnétiques clés tels que la magnétisation à saturation, la coercivité et la rémanence en fonction du temps de broyage.

**Mots clés:** Alliage Fe-Sb; Mécanosynthèse ;  $\alpha$ -Fe (Sb); Diffraction des Rayons X; Microscopie électronique à balayage; VSM.

# *Abstract*

This study investigates the impact of milling time on the phase evolution, microstructure, and magnetic properties of nanostructured Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> (wt. %) alloy produced through mechanical alloying. The use of high-energy ball milling, with milling durations ranging from 0 to 36 hours, was employed for synthesis. Results from X-ray diffraction analysis, conducted via the MAUD program utilizing the Rietveld method, revealed the formation of the  $\alpha$ -Fe (Sb) solid solution phase after 12 hours of milling. This phase was characterized by an increase in lattice parameter to approximately 0,2870 nm after 36 hours of milling. Additionally, there was a notable reduction in particle size to around 18,16 nm, accompanied by microdeformations reaching approximately 0,19 %.

The morphological changes of powder particles during milling were examined using Scanning Electron Microscopy (SEM). The morphological changes of powder particles during grinding were investigated through scanning electron microscopy (SEM). Initially, there was a coexistence of particles with various sizes and shapes, indicating concurrent fragmentation and agglomeration mechanisms throughout the grinding process. The observation of a more uniform distribution of particle shape as grinding time increases implies a shift in the particle transformation mechanisms. After 36 hours, this regularization of particle shapes indicates that the processes of fracture and welding have reached a relative equilibrium. At this point, particles may tend to display a similar average size or shape overall, signaling a stabilization of their morphology. Elemental maps of Fe and Sb obtained through Energy Dispersive X-ray (EDX) experiments confirmed the results obtained by X-ray diffraction (XRD), supporting the evolution of alloy formation.

The study of magnetic properties by vibrating sample magnetometer (VSM) provides valuable insights into the magnetic behavior of the milled Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> (wt%) powder. VSM analysis allows for the accurate determination and discussion of key magnetic parameters such as saturation magnetization, coercivity, and remanence as a function of milling time.

**Keywords:** Fe-Sb alloy ; Mechanical alloying ;  $\alpha$ -Fe (Sb) ; X-ray diffraction, Electron microscopy, VSM.

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى التحقيق في تأثير زمن الطحن على تطور الطور، البنية الدقيقة، والخصائص المغناطيسية لسبيكة النانوية  $Fe_{90}Sb_{10}$  (بالوزن %) التي تم إنتاجها من خلال الطحن ميكانيكي عالي الطاقة خلال زمن من 0 إلى 36 ساعة للتخصير.

كشفت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية، باستخدام برنامج مود تشكل الطور المحلول الصلب بعد 12 ساعة من الطحن. تميز هذا الطور  $Fe(Sb)$  ريتفولد بزيادة في معامل الشبكة البلورية ليصل إلى 0.2870 نانومتر بعد 36 ساعة من الطحن. بالإضافة إلى ذلك لوحظ انخفاض كبير في حجم الجسيمات ليصل إلى حوالي 18.16 نانومتر، مع حدوث تشوهات ميكروية بلغت حوالي 0.19%.

تم دراسة التغيرات الشكلية لجسيمات المسحوق أثناء الطحن باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح MEB في البداية، كان هناك تواجد مشترك للجسيمات ذات أحجام وأشكال مختلفة، مما يشير إلى وجود آليات التكسير وتجمع متزامنة خلال عملية الطحن. لوحظ توزيع أكثر انتظاماً لشكل الجسيمات مع زيادة زمن الطحن، مما يدل على تغيرات في آليات تحول الجسيمات بعد 36 ساعة، يشير هذا التنظيم في أشكال الجسيمات إلى عمليات الكسر واللحام قد وصلت إلى التوازن نسبي في هذه المرحلة، قد تميل الجسيمات إلى إظهار حجم أو شكل متوسط متشابهة بشكل عام، مما يشير إلى الاستقرار في شكلها. أكدت الخرائط العناصر لكل من الحديد والأنتيمون التي تم الحصول عليها من خلال التجارب الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) النتائج التي تم الحصول من حيود الأشعة السينية (DRX)، مما يدعم تطور تكوين السبيكة.

توفر الدراسة الخصائص المغناطيسية باستخدام مقياس المغناطيسية ذو العينة المهتزة (VSM) رؤى قيمة حول السلوك المغنطيسي لمسحوق  $Fe_{90}Sb_{90}$  (بالوزن %) المطحون. يسمح تحليل VSM بتحديد الدقيق ومناقشة المعلومات المغناطيسية الرئيسية مثل مغنطة التشبع، والمقاومة المغناطيسية، والمغنطة المتبقية كدالة لزمن الطحن.

الكلمات المفتاحية: Fe-Sb، الطحن الميكانيكي؛  $\alpha-Fe(Sb)$ ؛ حيود الأشعة السينية؛ المجهر الإلكتروني؛ VSM.

## LISTE DES FIGURES

N° des Figures	Titres	Pages
-------------------	--------	-------

### CHAPITRE I

Figure I.1	Finesse extrême caractéristique des nanomatériaux, mettant en lumière leur taille nanostructurée et leur échelle nanométriques	8
Figure I.2	Les nanomatériaux peuvent être regroupés selon leur forme et leur structure géométrique spécifique	11
Figure I.3	Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux élaborées.	12
Figure I.4	Schéma illustrant le fonctionnement de la méthode de condensation par gaz inerte, introduite par Gleiter en 1989.	13
Figure I.5	Schéma met en évidence les divers produits qui peuvent être obtenus grâce à cette méthode .	14
Figure I.6	Schéma offre une visualisation de la manière dont ce concept fonctionne, mettant en lumière la fusion de la mécanique et de la synthèse pour produire des résultats novateurs et distinctifs.	15
Figure I.7	Illustre différent types de nano –objets, notamment (a) les nanoparticules, (b) les nanotubes et (c) les nanofeuillets.	17
Figure I.8	Typologie des matériaux : (a) Agrégats, (b) Agglomérats, (c) Nanocomposites, (c) Nanoporeux.	18
Figure I.9	La variation du taux d'atomes présents en surface en relation avec le nombre total d'atomes formant la nanoparticule.	23
Figure I.10	Schéma illustratif d'une nanostructure à trois dimensions, montrant une connexion entre les grains cristallisés à travers des joints de grains présentant des caractéristiques topologiques et chimiques différentes	25

Figure I.11	Illustration du concept de broyage mécanique, démontrant la création d'agrégats par des impacts mécaniques.	29
Figure I.12	Evolution de la poudre élémentaire au cours du broyage	31
Figure I.13	Broyeur Attriteur : (a) illustration du principe de fonctionnement, (b) modèle 1-S.	39
Figure I.14	Schéma d'un broyeur vibratoire type SPEX 8000.	40
Figure I.15	Broyeur planétaire, modèle Retsch PM 400 (également connu sous le nom de Pulvérisette 7) un équipement utilisé dans la mécanosynthèse des alliages.	41
Figure I.16	Représentation du déplacement du bol et des billes à l'intérieur lors du broyage.	42
Figures I.17	Représentation des mouvements relatifs entre la jarre de broyage et le disque solaire.	43
Figure I.18	Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement.	45
Figures I.19	Mouvement de l'électron autour du noyau.	47
Figure I .20	Schéma explicatif du diamagnétisme à l'échelle microscopique.	48
Figure I.21	(a) Schéma illustratif du paramagnétisme (b) Variation thermique de $1/\chi$ .	50
Figure I.22	Sans l'influence d'un champ magnétique appliqué, les moments magnétiques des atomes dans un matériau ferromagnétique s'alignent de manière aléatoire, créant un état de désordre magnétique (à gauche). Cependant, en présence d'un champ magnétique externe, ils s'ordonnent alignés (à droite), induisant une magnétisation macroscopique.	50

Figure I.23	Graphique illustrant la variation de la susceptibilité magnétique $\chi$ en fonction des changements de température.	51
Figure I.24	Illustration schématique du couplage antiparallèle pour les deux sous-réseaux d'un matériau antiferromagnétique (a), accompagné de la variation de l'aimantation (b) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température(c)	52
Figure I.25	Illustration visuellement la disposition des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique (a), ainsi que la variation de l'aimantation avec la température (b).	53
Figure I.26	Cycle hystérésis typique.	54
Figure I.27	Courbes d'hystérésis pour les matériaux magnétiques, illustrant (a) ceux à caractère doux et (b) ceux à caractère dur.	56
Figure I.28	Magnétisation d'un matériau ferromagnétique : (a) début de l'aimantation, (b) pendant l'aimantation, et (c) saturation.	58
Figure I.29	Changement du champ coercitif en relation avec la taille des domaines cristallins.	59
Figure I.30	Schéma illustrant le modèle d'anisotropie aléatoire.	60
Figure I.31	Diagramme des phases du système Fe-Sb.	64

## CHAPITRE II

Figure II.1	Boite à gants.	74
Figure II.2	Le broyeur planétaire Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), largement réputé, est un équipement incontournable dans la mécanosynthèse des alliages.	76
Figure II.3	Vue d'ensemble des poudres produites à divers durées broyage.	78

Figure II.4	Diffractomètre Bruker D8 Advance.	79
Figure II.5	Illustre le diagramme conceptuel d'un tube de Coolidge doté d'une ouverture latérale.	81
Figure II.6	Représentation schématique illustre visuellement comment les rayons X sont diffractés par la structure cristalline et comment cette diffraction est utilisée pour analyser et déterminer la structure cristalline du matériau.	82
Figure II.7	Illustration de la configuration du goniomètre en mode $\theta - \theta$ : Schéma du goniomètre employé pour les expériences b) Principe de fonctionnement du goniomètre en mode $\theta - \theta$ .	83
Figure II.8	Point des données, profils gaussiens, lorentziens et pseudo-Voigt.	87
Figure II.9	Cadre principal du programme MAUD, [Capture le 04.01.2024].	91
Figure II.10	La caractérisation des échantillons d'alliages a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de la série Quanta 250-FEI, qui était équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).	94
Figure II.11	Les signaux issus de l'interaction entre le faisceau primaire et la surface de l'échantillon.	95
Figure II.12	(a) électrons secondaires, (b) électrons rétrodiffusés, (c) rayon X.	98
Figure II.13	Illustration simplifiée du concept de mesure par VSM (Vibrating Sample Magnetometry).	100
Figure II.14	Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENCE de modèle EV7.	101

## CHAPITRE III

Figure III.1	Spectre de diffraction des rayons X (XRD) d'un échantillon de Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> non broyé à 0 heure.	106
Figure III.2	L'évolution des diffractogrammes de rayons X de la poudre Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> en fonction de la durée de broyage.	107
Figure III.3	Evolution du pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage.	109
Figure III.4	Variation de la proportion des phases formées en fonction du temps de broyage déduit du raffinement de Rietveld.	113
Figure III.5	Diffractogramme X du mélange de poudre Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> non broyé avant le raffinement par la méthode de Rietveld (utilisant MAUD).	114
Figure III.6	La déconvolution du pic (110) réalisée sur l'échantillon préalablement non broyé avant le processus de raffinement de Rietveld.	115
Figure III.7	La déconvolution du pic (110) effectuée sur l'échantillon non broyé après l'achèvement du raffinement de Rietveld.	115
Figure III.8	Les ajustements de Rietveld des spectres des échantillons d l'alliage Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> représentés par les figures (a) 0h, (b) 2h, (c) 4h,(d) 8h ,ont été réalisés à l'aide du logiciel MAUD.	117
Figure III.9	Les ajustements de Rietveld des spectres des échantillons d'alliages Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> , représentés sur les figures (a) 12h , (b) 16h ,(c) 25 et (d) 36h , ont été réalisés à l'aide du logiciel MAUD	119
Figure III.10	Evolution du paramètre cristallin $\langle a \rangle_{cc}$ des échantillons Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> en fonction du temps de broyage.	124
Figure III.11	L'évolution du paramètre cristallin de la phase Sb rhomboédrique	125
Figure III.12	L'évolution des paramètres microstructuraux des poudres de l'alliage Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> en fonction de temps de broyage.	127

Figure III.13	L'ajustement linéaire de l'évolution de la taille des grains	129
Figure III.14	L'évolution de la densité des dislocations sur différents plans cristallins [hkl] en fonction de la durée du processus de broyage mécanique	133
Figure III.15	Image MEB montrant la morphologie de l'alliage Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> avant broyage	135
Figure III.16	Les micrographies par Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'échantillon non broyé offrent une visualisation détaillée de la morphologie des composants élémentaires, tels que le fer (Fe) , et l'antimoine (Sb).	136
Figure III.17	Micrographie MEB de poudre Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> après 2 heures de broyage	137
Figure III.18	Micrographie MEB de poudre Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> après 4 heures de broyage	138
Figure III.19	Micrographie MEB de poudre Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> après 8 heures de broyage	139
Figure III.20	Micrographie MEB de poudre Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> après 12 heures de broyage	140
Figure III.21	Micrographie MEB de poudre Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> après (a) 16 heures de broyage (b) 25 heures de broyage.	141
Figure III.22	Micrographie MEB de poudre Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> après 36 heures de broyage	142
Figure III.23	Micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) et tracés de spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) des mélanges de poudres Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> pour (a) Fer (Fe) et (b) Antimoine (Sb) à 0 heure (non broyé).	144
Figure III.24	Micrographies MEB et tracés EDX des mélanges de poudres Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> après 2h, 4h, 8h et 12h de broyage.	146
Figure III.25	Micrographies MEB et tracés EDX des mélanges des poudres Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> après 16 h, 25 h et 36 h de broyage.	147

Figure III.26	L'évolution des boucles d'hystérésis pour différents échantillons de $Fe_{90}Sb_{10}$ en fonction de temps de broyage.	150
Figure III.27	Boucle d'hystérésis pour l'échantillon non broyé de $Fe_{90}Sb_{10}$ .	152
Figure III.28	Boucle d'hystérésis pour l'échantillon de $Fe_{90}Sb_{10}$ broyé pendant 2 heures.	152
Figure III.29	Boucles d'hystérésis pour l'alliage $Fe_{90}Sb_{10}$ pour différentes périodes de broyage : (a) 4 heures et (b) 8 heures.	153
Figure III.30	Boucles d'hystérésis pour l'alliage $Fe_{90}Sb_{10}$ pour différentes périodes de broyage : (a) 12 heures (b) 16 heures.	154
Figure III.31	Boucles d'hystérésis pour l'alliage $Fe_{90}Sb_{10}$ pour différentes périodes de broyage : (a) 25 heures et (b) 36 heures.	155
Figure III.32	Variation du champ coercitif ( $H_C$ ) du mélange des poudres $Fe_{90}Sb_{10}$ en fonction du temps de broyage.	156
Figure III.33	Variation de l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) du mélange des poudres $Fe_{90}Sb_{10}$ en fonction du temps de broyage.	158
Figure III.34	Variation de l'aimantation $M_s$ du mélange des poudres $Fe_{90}Sb_{10}$ en fonction du temps de broyage	160
Figure III.35	Variation de rapport $M_r/M_s$ du mélange de poudre $Fe_{90}Sb_{10}$ en fonction de temps de broyage	162
Figure III.36	Variation du constante d'anisotropie $K$ du mélange de poudres $Fe_{90}Sb_{10}$ en fonction de temps de broyage	165
Figure III.37	Graphique de l'aimantation initiale (vierge) à température ambiante des poudres $Fe_{90}Sb_{10}$ , broyées pendant 0, 2, 4, 8, 12, 16, 25 et 36 heures, commençant à $H=0$ pour les échantillons démagnétisés	167

## LISTE DES TABLEAUX

N° des Tableaux	Titres	Pages
-----------------	--------	-------

### CHAPITRE I

Tableau I.1	Quelques caractéristiques de Fe et Sb	62
-------------	---------------------------------------	----

### CHAPITRE II

Tableau II.1	Paramètres de broyage d'alliage Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub>	77
--------------	---	----

### CHAPITRE III

Tableau III.1	Caractéristiques physicochimiques de Fe et Sb	110
Tableau III.2	Les facteurs de qualité R après les affinements Rietveld des spectres XRD	121
Tableau III.3	Les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon non broyé Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub>	123
Tableau III.4	Les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon broyé Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub>	131
Tableau III.5	Variation de la composition chimique des poudres Fe-Sb au fil des différentes durées de broyage.	145
Tableau III.6	Caractéristique magnétiques des échantillons de Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> soumis à divers temps de broyage	151

## Liste des symboles

$\text{Å}$  : Angstrom

$a$  : Paramètre cristallin

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

$B$ ,  $B_{hyp}$  : champ hyperfin

cc : Cubique Centré

cfc : Cubique à face Centré

cm : Centimètre

$^{\circ}\text{C}$  : degré Celsius

$d$  : la distance réticulaire

$D$  Taille des cristallites

DRX : Diffraction des Rayons X

DI : Déplacement isométrique

$e$  : Microdéformation

Fe : Fer

$H$  : Champ magnétique appliqué

$H_c$  : Champ coercitif

$H_s$  : Champ de saturation

HT : haute tension

K : Kelvin

$K$  : constant de Scherrer (0,9)

Kr : Chrome

$\mu\text{m}$  : Micromètre

$\mu_m$  : Moment magnétique atomique

$\mu \Omega$  : micro ohme

$\Omega$  : vitesse angulaire

$\omega$  : une vitesse dans la direction opposée.

MEB : microscope électronique à balayage

$M$  : Aimantation

$M_s$  : Aimantation de saturation

$M_r$  : Aimantation

nm : Nanomètre

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

Oe : Oersted l'unité «électromagnétique » d'excitation magnétique ou champ magnétique

Pm : Pico mètre

P(B) : Distribution du champ hyperfin

RX : Rayons X émis.

Sb : antimoine

S : Siemens

Tr,Trs : Tour

Tc : Température de Curie

% : Pourcentage

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

$\theta$  : Angle de diffraction de Bragg.

UV : Ultra-Violet

$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  : Taux de microdéformations

$\mu_e$  : Perméabilité

SQ : Séparation quadripolaire

VSM : Magnétomètre à Echantillon Vibrant

W : watt

# Table des matières

Matière	Pages
<b>Introduction générale</b> .....	2
Références bibliographiques.....	6

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction .....	7
I.1. Les nanomatériaux .....	7
I.1.1. Définition .....	7
I.1.2. Catégories de nanomatériaux .....	8
I.1.2.1. Nanomatériaux inorganiques .....	9
I.1.2.2. Nanomatériaux organiques .....	9
I.1.3. Catégorisation des nanomatériaux .....	10
I.1.3.1. Les nanomatériaux de dimension 0.....	10
I.1.3.2. Les nanomatériaux de dimension 1.....	10
I.1.3.3. Les nanomatériaux de dimension 2.....	10
I.1.3.4. Les nanomatériaux de dimension 3.....	10
I.1.4. Les techniques de production des matériaux .....	11
I.1.4.1. Plan physique .....	13
I.1.4.2. Plan chimique .....	14
I.1.4.3. Les techniques mécaniques.....	15
I.1.5. Diverses catégories des nanomatériaux.....	16
I.1.5.1. Les nano-objets .....	16

I.1.5.2. Les matériaux nanostructurés .....	17
I.1.6. Propriétés des nanomatériaux : .....	19
I.1.6.1. Propriétés physiques .....	19
I.1.6.2. Propriétés mécaniques .....	20
I.1.6.3. Propriétés électriques .....	22
I.1.6.4. Propriétés magnétiques .....	22
I.1.7. Source de la variation des propriétés.....	22
I.1.8. Impact des joints de grains dans les nanomatériaux.....	24
I.1.9. Domaine d'application des nanomatériaux .....	25
I.1.9.1. Nanoparticules métalliques .....	25
I. 1.9.2. Nanotubes de carbone .....	25
I.1.9.3. Nanoparticules de dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	26
I.1.9.4. Nanoparticules de silice ( SiO <sub>2</sub> ).....	26
I.1.9.5. Nanomatériaux polymères .....	26
I.1.9.6. Nanoparticules magnétiques .....	26
I.1.9.7. Graphène .....	26
I.2. La mécanosynthèse (broyage à haute énergie) .....	27
I.2.1. Historique .....	27
I.2.2. Principe de broyage.....	28
I.2.3. Mécanismes de formation.....	30
I.2.3.1. Stade Primaire.....	30
I.2.3.2. Stade Intermédiaire .....	30
I.2.3.3. Stade Final.....	30
I.2.3.4. Stade Complet.....	30
I.2.4. Les divers assemblages de poudres.....	31
I.2.4.1. Les combinaisons de poudres ductiles-ductiles .....	31
I.2.4.2. Les combinaisons de poudres ductiles-fragiles.....	32

I.2.4.3. Les combinaisons de poudres fragiles-fragiles .....	32
I.2.5. Les variables fondamentales influençant la mécanosynthèse .....	33
I.2.5.1. L'énergie du broyeur.....	33
I.2.5.2. Le rapport masse bille/masse poudre.....	33
I.2.5.3. Le niveau d'occupation (billes+jarre) .....	34
I.2.5.4. Temps du procédé de broyage.....	35
I.2.5.5. Broyage continu ou séquentiel.....	35
I.2.5.6. L'atmosphère de broyage.....	37
I.2.5.7. La température de broyage .....	37
I.2.5.8. La contamination .....	37
I.2.6. Différents types de broyeurs mécaniques .....	38
I.2.6.1. Broyeur attriteur.....	38
I.2.6.2. Broyeur vibratoire .....	39
I.2.6.3. Broyeur planétaire.....	40
I.2.7. Principe de fonctionnement du broyeur planétaire PM 400 .....	41
I.2.7.1. Influence du type de broyage.....	44
I.2.7.2. Intensité d'un broyeur planétaire .....	45
I.3. Notions générales de magnétisme.....	46
I.3.1 Origine du magnétisme dans la matière.....	47
I.3.2. Différents types de magnétisme présents dans la matière .....	47
I.3.2.1. Diamagnétisme.....	48
I.3.2.2. Paramagnétisme.....	49
I.3.2.3. Ferromagnétisme.....	50
I.3.2.4. Antiferromagnétisme.....	51
I.3.2.5. Ferrimagnétisme.....	52
I.3.3. Cycles d'hystérésis .....	53
I.3.4. Classification des matériaux ferromagnétiques selon leur cycle d'hystérésis....	55

I.3.4.1. Matériaux magnétiques doux.....	55
I.3.4.2. Matériaux magnétiques durs .....	56
I.3.5. Anisotropie magnétique .....	56
I.3.6. Les nanomatériaux magnétiques.....	58
I.3.7. Relation entre les nanomatériaux et le magnétisme .....	58
I.3.7.1. Théorie de l'anisotropie stochastique .....	60
I.4. Le système étudiés de l'alliage Fe-Sb.....	61
I.4.1. Etude des différentes propriétés des systèmes étudiés.....	61
I.4.1.1. Fer métallique.....	61
I.4.1.2. Antimoine.....	62
I.4.2. Diagramme de phases du système binaire FeSb.....	64
I.5. Conclusion du chapitre I.....	65
Références bibliographiques du chapitre I .....	66

## **Chapitre II : Procédure expérimentale**

Introduction.....	73
II. 1. L'élaboration .....	73
II.1.1 Préparation des échantillons .....	73
II.1.2. Conditions de broyage sous atmosphère contrôlée (utilisation d'une boîte à gants).....	74
II.1.3. Elaboration des échantillons à travers le processus de broyage.....	75
II. 1.3.1. Description du broyeur planétaire PM 400.....	75
II. 1.3.2. Conditions expérimentales.....	76
II.2 Analyse des Echantillons.....	78
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	79
II. 2.1.1. Fondements de diffraction des rayons X.....	79

II.2.1.2. Description de diffractomètre équipé d'une anticathode de cuivre....	83
II.2.2. Raffinement Rietveld.....	84
II.2.2.1. Présentation de la technique Rietveld .....	84
II.2.2.2. Facteurs d'ajustement employés dans les raffinements de Rietveld....	87
II.2.2.3. Raffinement de Rietveld à l'aide du logiciel MAUD.....	90
II.2.2.3.1. Logiciel MAUD.....	90
II.2.2.4. Analyse microstructurale.....	91
II.2.3. Microscopie électronique à balayage .....	93
II.2.3.1 Principe de fonctionnement .....	94
II.2.3.2. Types d'interaction électron-matière.....	95
II.2.3.2.1 Les électrons secondaires.....	95
II.2.3.2.2 Les électrons rétrodiffusés.....	96
II.2.3.2.3. Les rayons X.....	97
II.2.4. Analyse magnétique par magnéto­métrie à échantillon vibrant (VSM).....	98
II.2.4.1. Principe de la technique.VSM.....	99
II.2.4.2. Caractéristique de l'appareil VSM.....	100
II.3. Conclusion du chapitre II.....	102
Références bibliographiques du chapitre II.....	103

## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

Introduction.....	105
III.1. Evolution des profils de diffraction des rayons X (XRD).....	105
III.1.1. Mécanisme de formation de solution solide FeSb.....	109
III.1.2. Affinements Rietveld à l'aide du logiciel MAUD.....	113
III.1.3. Investigation structurale et microstructurale par diffraction des rayons X ...	122

III.1.3.1. Paramètre cristallin.....	123
III.1.3.2. Paramètres microstructuraux .....	126
III.1.3.2.1. Taille des grains.....	127
III.1.3.2.2. Microdéformations.....	129
III.1.3.3. Défauts structurels.....	130
III.1.3.3.1. Densité de dislocations.....	131
III.2. Etude morphologique d'un alliage Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> broyé mécaniquement.....	134
III.2.1. Morphologie par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	134
III.2.2. Résultats de l'analyse de composition des poudres par EDX (spectroscopie de dispersion d'énergie) .....	143
III.3. Etude magnétiques d'un alliage Fe <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub> broyé mécaniquement.....	147
III.3.1. Cycles d'hystérésis.....	148
III.3.2. Etudions l'évolution du champs coercitif en fonction du temps de broyage..	156
III.3.3. Etudions l'évolution de l'aimantation rémanente en fonction de temps de broyage.....	158
III.3.4. Etudions l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage .....	159
III.3.5. Etudions l'évolution du rapport de rémanence ( $M_r/M_s$ ) en fonction du temps de broyage.....	161
III.3.6. Etudions l'évolution de la constante d'anisotropie magnétocristalline (K) en fonction du temps de broyage .....	163
III.4. Conclusion du chapitre III.....	170
Référence bibliographiques du chapitre III.....	171
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>179</b>



*Introduction générale*

## *Introduction générale*

Au cours des deux dernières décennies, l'intérêt pour les matériaux nanostructurés, également désignés sous les termes de matériaux nanocristallins ou nanomatériaux, a considérablement augmenté [1]. Leur attrait réside généralement dans leurs propriétés physiques, qui surpassent fréquemment celles des matériaux massifs de composition similaire. Cette domination est le résultat de la taille nanométrique des cristaux et de l'abondance d'interfaces, pouvant atteindre jusqu'à 50 % de la structure. Ces caractéristiques confèrent aux matériaux des propriétés physico-chimiques uniques, ouvrant ainsi de nouveaux horizons d'applications dans divers domaines technologiques tels que le magnétisme, l'électronique, l'optique, et bien d'autres [2].

L'étude des matériaux magnétiques nanocristallins a suscité une attention soutenue en raison de leurs propriétés remarquables. Ces caractéristiques se différencient nettement de celles observées dans les matériaux microcristallins équivalents. Leur apparition est étroitement liée à la composition et à la configuration nanostructurée du matériau [3-5]. Il est communément admis que la taille des grains influe directement sur les propriétés magnétiques du matériau. Par exemple, des grains plus petits peuvent favoriser une magnétisation plus homogène et une augmentation de la densité de domaines magnétiques peut avoir un impact significatif sur les propriétés magnétiques, entraînant des améliorations telles qu'une aimantation plus élevée [6-8].

Diverses approches ont été adoptées pour la fabrication d'alliages nanocristallins. Parmi ces méthodes figurent la condensation en phase vapeur [9], la réaction sous plasma d'hydrogène [10], la solidification rapide [11], ainsi que le broyage mécanique à haute énergie, également connu sous le nom de mécanosynthèse. Cette dernière technique, en particulier, se révèle être une méthode hors équilibre puissante pour produire des matériaux avancés avec des propriétés remarquables [12].

Il est essentiel de souligner que le broyage mécanique à haute énergie est une méthode puissante et efficace pour la fabrication de matériaux nanocristallins et l'ajustement des propriétés des matériaux à l'échelle nanométriques. Sa large gamme d'applications et son

potentiel pour la conception de nouveaux matériaux en font une technique indispensable dans le domaine de la nanotechnologie et de la science des matériaux. Cette méthode novatrice cherche à diminuer la taille des particules d'un matériau en utilisant une énergie mécanique considérable, ce qui permet de créer des matériaux nanocristallins ou nanomatériaux avec des propriétés uniques et améliorées [13].

Cette thèse se concentre principalement sur la synthèse de l'alliage binaire  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  par le biais du broyage haute énergie, en utilisant différentes durées de broyage, après avoir réalisé une analyse approfondie des propriétés. Une analyse des profils des raies de diffraction des rayons X est effectuée en utilisant la méthode de Rietveld, ce qui permet d'obtenir une précise détermination de la structure cristalline de l'alliage. Cette approche fournit des informations détaillées sur les phases présentes, leur composition, leur taille de grain et leur orientation cristallographique, ce qui est essentiel pour comprendre les propriétés structurales de l'alliage. De manière simultanée, une étude morphologique des poudres a été réalisée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). L'utilisation de cette approche a révélé des données importantes sur la morphologie des particules de poudre et sur les phases formées tout au long du processus de broyage haute énergie. Ces observations revêtent une importance capitale pour la compréhension des mécanismes de formation des matériaux nanocristallins. En comprenant mieux comment les particules se transforment et interagissent pendant le broyage, nous pouvons optimiser les conditions de synthèse pour obtenir des matériaux présentant des propriétés spécifiques adaptées à différentes applications. A terme, cette compréhension détaillée des mécanismes de formation des matériaux nanocristallins aboutira finalement à la conception des matériaux plus performants et plus adaptés aux exigences de divers domaines, tels que l'électronique, la catalyse ou les matériaux structuraux.

L'exploration approfondie des propriétés magnétiques à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) a joué un rôle essentiel dans notre étude, nous permettant de suivre macroscopiquement le processus de formation de l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  à mesure que la durée de broyage évolue. Cette analyse détaillée a fourni des aperçus précieux sur la manière dont les propriétés magnétiques du matériau évoluent tout au long du processus de fabrication. En observant l'aimantation à saturation, le champ coercitif et l'aimantation rémanente, nous avons pu identifier les changements significatifs dans le comportement magnétique du composé, établissant ainsi des liens entre les conditions de broyage et les

propriétés magnétiques finales du matériau. Cette connaissance approfondie nous permet d'optimiser les méthodes de synthèse pour obtenir des matériaux avec des caractéristiques magnétiques spécifiques, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles avancées dans des domaines tels que l'électronique et les technologies de l'énergie.

La thèse élaborée dans le contexte de cette étude est structurée comme suit : elle débute par une introduction générale, suivie de trois chapitres détaillés, et se conclut par une synthèse dans la conclusion générale.

Le premier chapitre de la thèse offre une vue d'ensemble des nanomatériaux, mettant en lumière leur classification et fournissant une description détaillée des processus de fabrication, en mettant particulièrement l'accent sur la voie mécanique telle que la mécanosynthèse ou le broyage haute énergie. Cette partie permet de comprendre les diverses méthodes utilisées pour produire des nanomatériaux, en soulignant l'importance grandissante de l'approche mécanique pour son aptitude à produire de manière efficiente et contrôlée des matériaux nanostructurés. En outre, la discussion explore en détail les propriétés magnétiques, la classification des matériaux magnétiques et les paramètres caractérisant le comportement magnétique des nanomatériaux, constituant ainsi le sujet principal de ce chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré principalement à une description minutieuse de la technique expérimentale employée pour obtenir l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  (% en poids) à l'échelle nanométrique. Nous exposons en détail l'équipement utilisé pour l'analyse les échantillons broyés à diverses durées de broyage. Nous mettons en lumière l'approche de raffinement Rietveld, une technique avancée utilisée en cristallographie pour analyser les structures cristallines à partir de données de diffraction. Cette partie vise à fournir une compréhension approfondie des outils et des méthodes utilisés dans cette étude, jetant ainsi les bases nécessaires pour une analyse approfondie des caractéristiques structurales, morphologiques et magnétiques des alliages nanostructurés  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ .

Dans le troisième chapitre, nous entreprenons une analyse structurale et microstructurale détaillée de l'alliage binaire  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  en appliquant la méthode de raffinement Rietveld aux profils de diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode nous offre l'opportunité d'explorer en détail la structure cristalline de l'alliage, en identifiant les phases présentes, leur composition et leurs arrangements atomiques.

Parallèlement, nous utilisons la microscopie électronique à balayage (MEB) pour mener des investigations morphologiques approfondies. Cette méthode nous permet d'inspecter de manière approfondie la morphologie des particules et les propriétés de surface des échantillons, ce qui enrichit notre connaissance des caractéristiques physiques et structurales des poudres nanocristallines. De plus, nous analysons la variation magnétique des échantillons selon la durée de broyage en employant l'analyse VSM (Magnétomètre à Échantillon Vibrant). Dans l'ensemble, l'utilisation de ces techniques nous permet d'acquérir une compréhension approfondie des propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des poudres  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  ouvrant ainsi la voie à des applications potentielles dans divers domaines technologiques.

Chaque chapitre est suivi d'une conclusion qui récapitule les principaux résultats obtenus et met en évidence leurs implications dans le contexte de la recherche. Les références bibliographiques utilisées sont également fournies à la fin de chaque chapitre pour permettre une traçabilité et une crédibilité des sources utilisées dans l'étude.

Enfin, la thèse se clôt par une conclusion générale qui synthétise l'ensemble des résultats obtenus à travers les différents chapitres. Cette conclusion offre une vue d'ensemble des contributions de la recherche, mettant en évidence les avancées réalisées, les questions restantes et les perspectives futures.

## **Références bibliographiques d'introduction générale**

- [1] A.Hafs, T. Hafs, D. Berdjane, L.Yandjah, N. Hasnaoui, Magnetic Properties, Phase Evolution, and Microstructure of Fe<sub>90</sub>Nb<sub>10</sub> Powder Mixtures, *J Supercond Nov Magn* (2024). <https://doi.org/10.1007/s10948-024-06740-7>
- [2] G. Wexler, The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. *Proceedings of the Physical Society*, 1966, 89(4), 927.  
**DOI 10.1088/0370-1328/89/4/316**
- [3] H. M. Kalos, P. A. Whitlock, Monte Carlo methods. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [4] J. Liu, J. Huang, L. Hao, H. Liu, X. Li, SnO<sub>2</sub> nano-spheres/graphene hybrid for high performance lithium ion battery anodes. *Ceramics International*, 2013, 39(8) 8623.  
**DOI 10.1016/j.ceramint.2013.04.037**
- [5] D. Zhang, K. Ye, Y. Yao, F. Liang, T. Qu, W. Ma, B. Yang, Y. Dai, T. Watanabe, controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber, *Carbon*, 2019, 142, 278–284.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.062>
- [6] Q. Wu, W. Wongwiriyanan, J.H. Park, S. Park, S. J. Jung, T. Jeong, S. Lee, Y. H. Lee, Y. J. Song, In situ chemical vapor deposition of graphene and hexagonal boron nitride heterostructures, *Curr. Appl. Phys*, 2016, 16, 1175–1191.  
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.04.024>
- [7] Hongtao Cui, Yongmei Feng, Wanzhong Ren, Tao Zeng, HongyingLv and Yanfei Pan «Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles», *Recent Patents on Nanotechnology*, 2009, 3, 32-41. **DOI: 10.2174/187221009787003302**
- [8] D. Zhang, S. Wei, G. Zhanhu, Electrospun Polyacrylonitrile Nanocomposite Fibers Reinforced with Magnetic Nanoparticles, *Materials Research Society.Symp. Proc*, 2010,1240, 10-16. **DOI: 10.1557/PROC-1240-WW10-06**
- [9] Q. Zhang, Synthesis of a MoS<sub>2</sub>@ MWNT nanostructure with enhanced field emission and electrochemical properties. *RSC Advances*, 2013, 3(27) 10994.  
**DOI: 10.1039/C3RA41239C**
- [10] D. Minoli, *Nanotechnology applications to telecommunications and networking*. John Wiley & Sons, 2005.
- [11] Patrick Ochin, *La Solidification Rapide : Relation élaboration, microstructure et propriétés d'un alliage*, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est,2010.
- [12] N. Hasnaouia, A. Hafs, T. Hafs, F. Bendjedaa, Structural, microstructural characterisation and magnetic properties of nanocrystalline Fe-10 wt% Pb alloy powders

synthesised by mechanical alloying process, J Alloys Compd, 2022, 899,163338.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163338>

[13] A. Hafs, T. Hafs, D. Berdjane, L. Yandjah, N. Hasnaoui, Investigating on Structural, Microstructural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe<sub>60</sub>Al<sub>35</sub>Mg<sub>5</sub> Alloy Synthesised by High-Energy Ball Milling, Trans Indian Inst Met 76, 3447–3454 (2023).

<https://doi.org/10.1007/s12666-023-03029-6>



*Chapitre I*

*Synthèse bibliographique*

## Chapitre I

# Synthèse bibliographique

### Introduction

Les nanomatériaux sont le point de rencontre entre science et technologie, offrant un potentiel infini grâce à leur échelle distincte au niveau nanométrique. Leurs propriétés uniques ont ouvert la voie à des avancées révolutionnaires dans divers domaines, de l'électronique à la médecine.

Dans le premier chapitre, nous présentons l'essentiel de notre recherche bibliographique visant à regrouper plusieurs aspects essentiels. Tout d'abord, nous abordons les notions fondamentales concernant les nanomatériaux, leur classification, leurs caractéristiques uniques et leurs applications diverses. Nous examinons également les principales méthodes de synthèse des nanomatériaux. De plus, nous proposons un rappel sur les matériaux magnétiques, qu'ils soient doux, durs ou destinés à l'enregistrement magnétique.

Nous consacrons une section à la méthode de fabrication, la mécanosynthèse, qui est employée pour produire les alliages en poudre, en mettant l'accent sur les paramètres expérimentaux influençant les propriétés des alliages obtenus.

Pour clore ce chapitre, nous offrons un aperçu complet des propriétés physiques de l'alliage binaire Fe-Sb, mettant en lumière les aspects clés qui seront au cœur de notre travail.

### I.1. Les nanomatériaux

#### I.1.1. Définition

Les nanomatériaux représentent une classe particulièrement intrigante de matériaux en raison de leur dimension à l'échelle nanométriques. Leur structure peut être mono ou polyphasé, avec des cristallites dont la taille est inférieure à 100 nm [1], ce qui leur confère des propriétés uniques et souvent améliorées par rapport à leurs homologues à plus grande échelle [2]. La petite taille des grains dans les nanomatériaux entraîne une concentration élevée d'atomes le

long des joints de grains, ce qui influence fortement leurs propriétés. En effet, les matériaux nanostructurés exhibent des propriétés physiques, mécaniques et magnétiques améliorées par rapport à leurs homologues à grains macroscopiques. Ces progrès découlent principalement de la réduction de la taille des grains, provoquant des phénomènes quantiques et un accroissement de la surface particulière, conduisant ainsi à des performances accrues dans diverses applications. La figure I.1 met en évidence la dimension infime des nanomatériaux, soulignant ainsi leur caractère nanostructuré et leur échelle nanométriques.



**Figure I.1 :** Finesse extrême caractéristique des nanomatériaux, mettant en lumière leur taille nanostructurée et leur échelle nanométrique [3].

### I.1.2. Catégories de nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être catégorisés en deux grandes familles distinctes, en fonction de leur structure et de leur composition.

### **I.1.2.1. Nanomatériaux inorganiques**

Les nanomatériaux inorganiques, regroupant des éléments non organiques comme les métaux, les polymères, les nanotubes de carbone et autres, forment une vaste gamme de matériaux aux propriétés spécifiques. Ces propriétés sont souvent associées à leur taille nanométrique, leur composition chimique et leur structure cristalline, ces éléments influençant leurs caractéristiques physiques et leurs applications potentielles. Les nanomatériaux inorganiques présentent une diversité de propriétés telles que la résistance mécanique, la capacité d'absorption, la conductivité thermique et la luminescence, ce qui les rend utiles dans une multitude de domaines d'application. Par exemple, les nanoparticules d'or sont couramment utilisées en nanomédecine et en nanocatalyse, tandis que les nanotubes de carbone sont prisés pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles.

### **I.1.2.2. Nanomatériaux organiques**

Les nanomatériaux organiques sont constitués d'éléments organiques, principalement de l'oxygène et du soufre. Ce groupe comprend des configurations également les polymères conducteurs, les nanocristaux de cellulose et les nanoparticules de polymères. Les propriétés spécifiques des nanomatériaux organiques se manifestent de manière significative, en particulier dans les secteurs de l'électronique flexible et de la médecine régénérative. En guise d'illustration, les nanocristaux organiques, ou quantum dots organiques, sont utilisés comme marqueurs fluorescents en biologie et en optoélectronique.

Ces deux grandes familles de nanomatériaux se distinguent par leur composition chimique fondamentale. Les nanomatériaux inorganiques sont principalement constitués d'éléments non organiques, tandis que les nanomatériaux organiques sont dérivés de composés carbonés organiques. Toutefois, il convient de souligner que dans de nombreuses applications, ces deux familles peuvent interagir et être combinées pour tirer parti des avantages des deux types de nanomatériaux. Cette convergence entre les nanomatériaux inorganiques et organiques ouvre la voie à de nouvelles possibilités en nanotechnologie, en biotechnologie et dans d'autres domaines de recherche et d'exploration.

### **I.1.3. Catégorisation des nanomatériaux**

La catégorisation des nanomatériaux selon leur taille (figure I.2) [4-6] est une approche essentielle pour comprendre comment la taille et la structure à l'échelle nanométrique influencent leurs propriétés et leur utilisation.

#### **I.1.3.1. Les nanomatériaux de dimension zéro (0D)**

Les nanomatériaux de dimension 0 (0D) sont des structures limitées à des dimensions extrêmement petites, généralement inférieures à quelques nanomètres dans toutes les orientations. Parmi ces exemples, on compte également les points quantiques utilisés dans dispositifs optoélectroniques comme les écrans et les capteurs, les nanoparticules métalliques appliquées en catalyse, biotechnologie, ou en médecine pour les traitements ciblés et les nanoréseaux. Du fait de leur confinement dimensionnel, les nanomatériaux 0 D présentent des propriétés spécifiques liées à leur taille et à leur composition chimique. Ils sont largement utilisés en nanotechnologie, en optoélectronique et en biologie pour leurs propriétés optiques et électroniques exceptionnelles.

#### **I.1.3.2. Les nanomatériaux de dimension un (1D)**

Les nanomatériaux 1D s'étendent dans une seule dimension tandis que les deux autres dimensions sont restreintes. Parmi les illustrations fréquentes, on retrouve les nanofeuillets et les nanofils. Les nanomatériaux 1D affichent des propriétés telles qu'une conductivité élevée, une résistance mécanique exceptionnelle et une grande surface spécifique, ce qui les rend précieux dans des domaines tels que l'électronique, la mécanique et la catalyse.

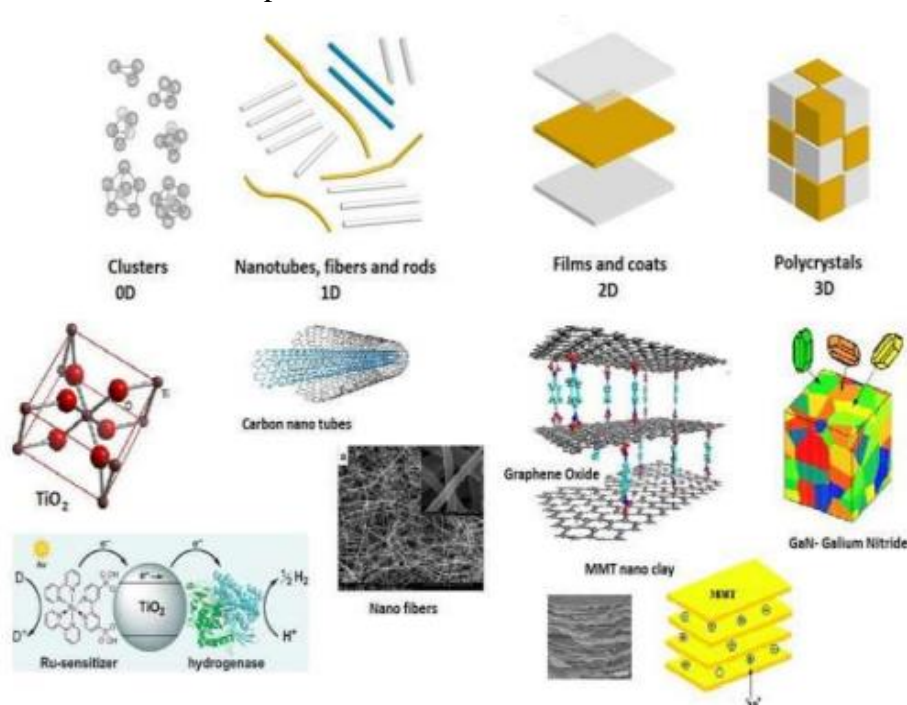
#### **I.1.3.3. Les nanomatériaux de dimension deux (2D)**

Les nanomatériaux 2D sont étendus dans deux dimensions et limités dans la troisième. Le graphène est l'exemple le plus emblématique de nanomatériau 2D. Ces matériaux ont des propriétés uniques, comme une excellente conductivité électrique, une transparence élevée et des propriétés mécaniques exceptionnelles. Ils sont utilisés dans l'électronique flexible, l'optoélectronique et d'autres domaines émergents.

#### **I.1.3.4. Les nanomatériaux de dimension trois (3D)**

Les nanomatériaux 3D sont confinés dans les trois dimensions. Cela inclut les nanopoudres et les nanocomposites. Bien qu'ils aient une structure en trois dimensions, leur taille nanométrique leur confère des propriétés particulières. Les nanomatériaux 3D sont fréquemment employés dans l'industrie des matériaux pour améliorer les caractéristiques telles que la réactivité chimique, la conductivité électrique et la résistance mécanique.

La catégorisation basée sur la dimensionnalité éclaire sur la manière dont la structure spatiale des nanomatériaux influence leurs caractéristiques. Plus la dimensionnalité diminue, les effets liés à leur taille et à leur structure deviennent plus prononcés. Cela ouvre la voie à des applications spécifiques dans divers domaines, de l'électronique avancée à la médecine, en passant par les matériaux haute performance.



*Figure I. 2 : Les nanomatériaux peuvent être regroupés selon leur forme et leur structure géométrique spécifique [7].*

#### I.1.4. Les techniques de production de nanomatériaux

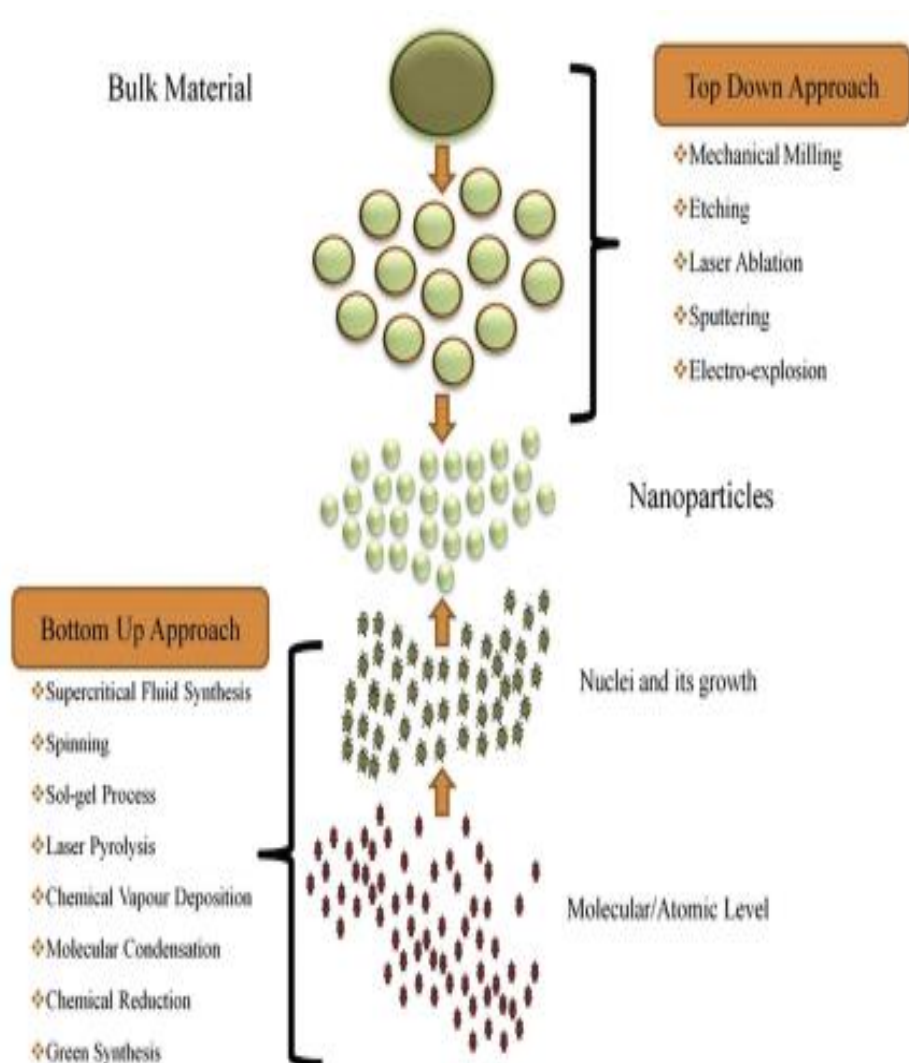
La fabrication de nano-objets et de nanomatériaux peut suivre deux approches principales : la "top-down" et la "bottom-up" (figure I.3). Chacune de ces approches présente des avantages et des inconvénients spécifiques, et elles sont souvent utilisées en combinaison pour produire des nanostructures complexes. Voici un aperçu de ces deux approches :

### - Approche Descendante "Top-Down"

La méthode "bottom-up" consiste à assembler de manière contrôlée et auto-organisée des composants élémentaires tels que des atomes, des molécules ou des agrégats pour former des structures plus élaborées. Cette approche permet d'édifier des nano-objets à partir d'atomes, de molécules ou d'agrégats, ce qui confère un contrôle précis sur la structure des matériaux élaborés.

### -Approche Ascendante "Bottom-Up"

L'approche "bottom-up" repose sur l'auto-assemblage des matériaux pour former des nanostructures. Cela peut être réalisé en utilisant des réactions chimiques, des forces intermoléculaires ou des processus biologiques. Les nanomatériaux se forment à partir de molécules et d'ions discrets.



**Figure I .3 :** Les deux méthodes de production des nanomatériaux élaborées [8].

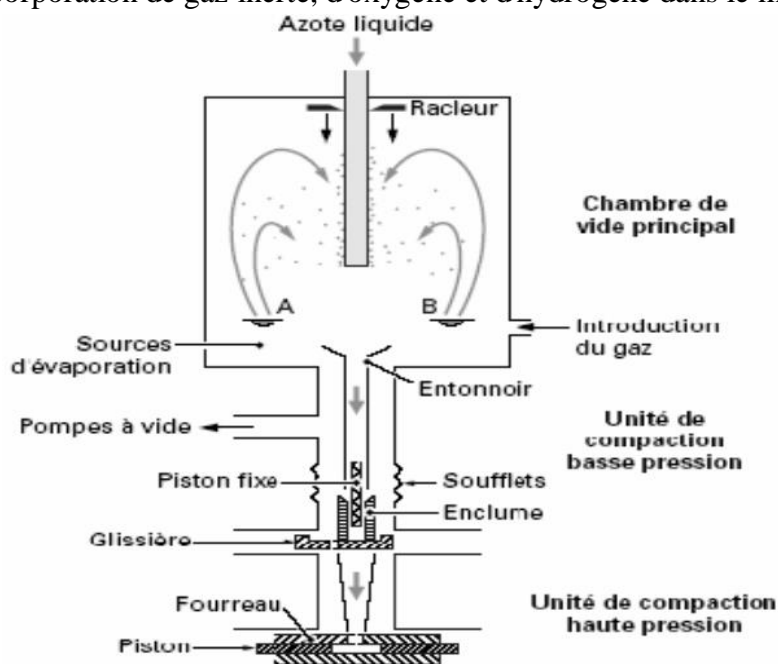
Dans l'approche top-down, les principes physiques, mécaniques et chimiques utilisés sont essentiellement liés à la conception du produit dans ses grandes lignes, puis à l'itération pour se concentrer sur des détails de plus en plus fins.

### I.1.4.1. Plan physique

L'approche top-down dans le domaine physique consiste à partir d'une vision globale pour décomposer progressivement les éléments en structures plus petites et détaillées, offrant ainsi un contrôle précis sur la création et la fabrication de matériaux à des dimensions diminuées.

Les techniques de la méthode top-down en physique impliquent l'utilisation de diverses techniques pour concevoir un produit en se concentrant d'abord sur les grandes lignes, puis en se penchant progressivement sur des éléments de plus en plus petits. Ce procédé est fréquemment employé dans divers secteurs d'activité tels que les circuits intégrés et les nanotechnologies. Elle vise à contrôler et manipuler la matière au niveau atomique et moléculaire, avec des applications étendues comme la diffusion de médicaments, l'amélioration des panneaux solaires et l'évolution des méthodes d'emballage alimentaire.

La méthode de condensation par gaz inerte, introduite par Gleiter en 1989 [9], est illustrée dans la figure I.4. Malgré ses avantages, cette technique comporte des inconvénients, notamment l'incorporation de gaz inerte, d'oxygène et d'hydrogène dans le matériau final.

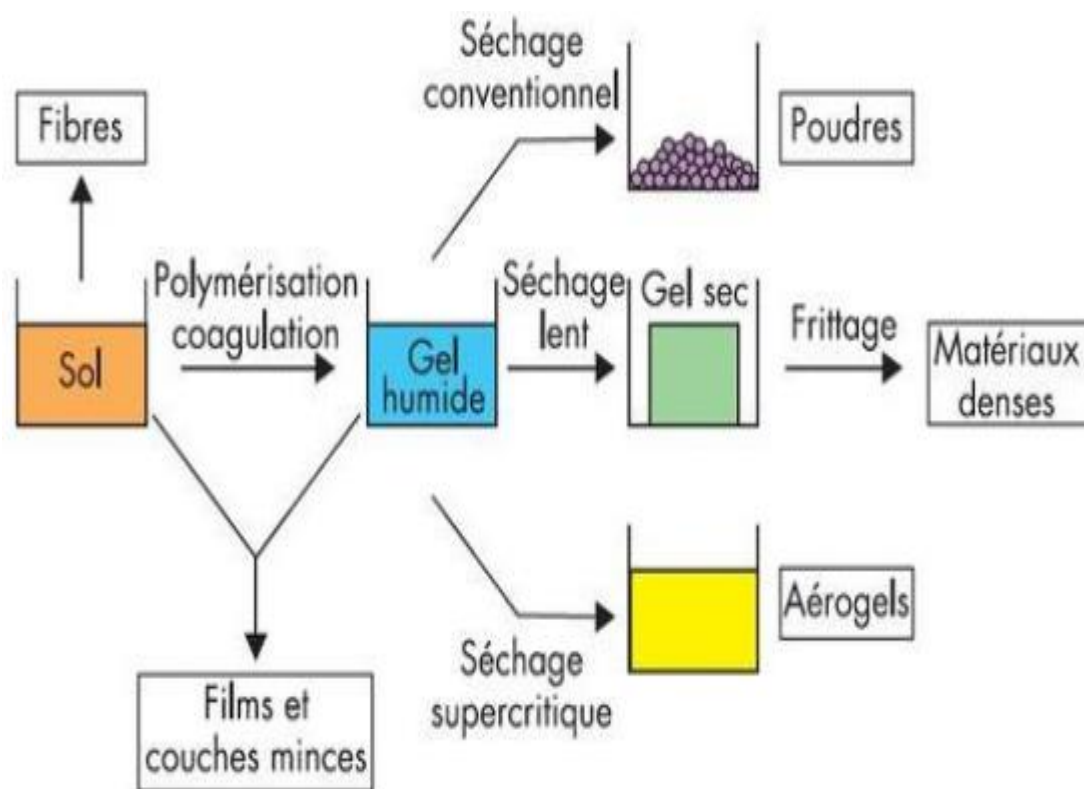


**Figure I.4 :** Schéma illustrant le fonctionnement de la méthode de condensation par gaz inerte, introduite par Gleiter en 1989[9].

### I.1.4.2. Plan chimique

Les méthodes de synthèse chimique sont essentielles pour la production des nanomatériaux implique l'utilisation de méthodes telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), les procédés sol-gel et les réactions en solution, largement adoptés dans ce domaine.

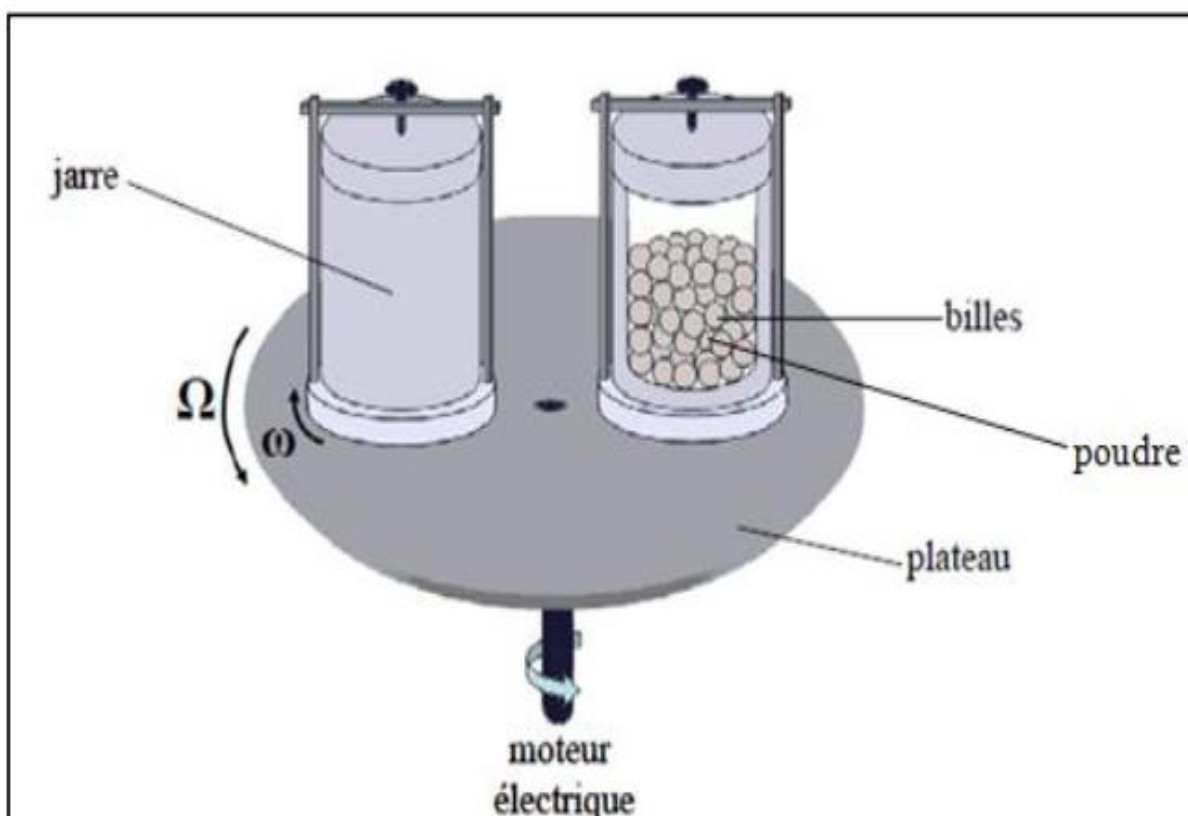
La figure I.5 représente le processus sol-gel, une technique de fabrication de matériaux permettant la production de substances d'une pureté exceptionnelle et homogénéité, tout en offrant un contrôle précis sur la morphologie des objets synthétisés. Elle repose sur la transformation d'un système liquide appelé "sol" en un état colloïdal appelé "gel" par des réactions d'hydrolyse et de condensation [10,11]. Ce procédé, développé depuis plusieurs décennies, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, permettant ainsi d'obtenir des matériaux amorphes ou cristallins par recuit thermique ultérieur.



*Figure I.5 : Schéma met en évidence les divers produits qui peuvent être obtenus grâce à cette méthode.*

### I.1.4.3. Les techniques mécaniques

L'utilisation de forces physiques pour créer des nanostructures est en effet une caractéristique des méthodes mécaniques d'élaboration des nanomatériaux. La mécano-synthèse (figure I.6) est une méthode qui implique le broyage mécanique pour fabriquer des matériaux dotés d'une nanostructure. Cette méthode permet de fusionner des solides à une échelle nanométrique, générant ainsi des matériaux polycristallins monophasés ou multiphasés. Elle utilise des broyeurs tels que l'Attriteur et le broyeur horizontal pour réduire les cristallites à une taille nanométrique, favorisant la formation de matériaux nanostructurés. Des études ont montré que l'utilisation de la mécano-synthèse peut améliorer les performances mécaniques des matériaux, comme le montrent les pâtes cimentaires préparées avec cette méthode. En outre, la mécano-synthèse peut induire diverses réactions chimiques, transformations structurales, et introduire des défauts dans les matériaux élaborés, offrant ainsi une approche novatrice pour la synthèse de nanomatériaux



**Figure I.6 :** Schéma offre une visualisation de la manière dont ce concept fonctionne, mettant en lumière la fusion de la mécanique et de la synthèse pour produire des résultats novateurs et distinctifs.

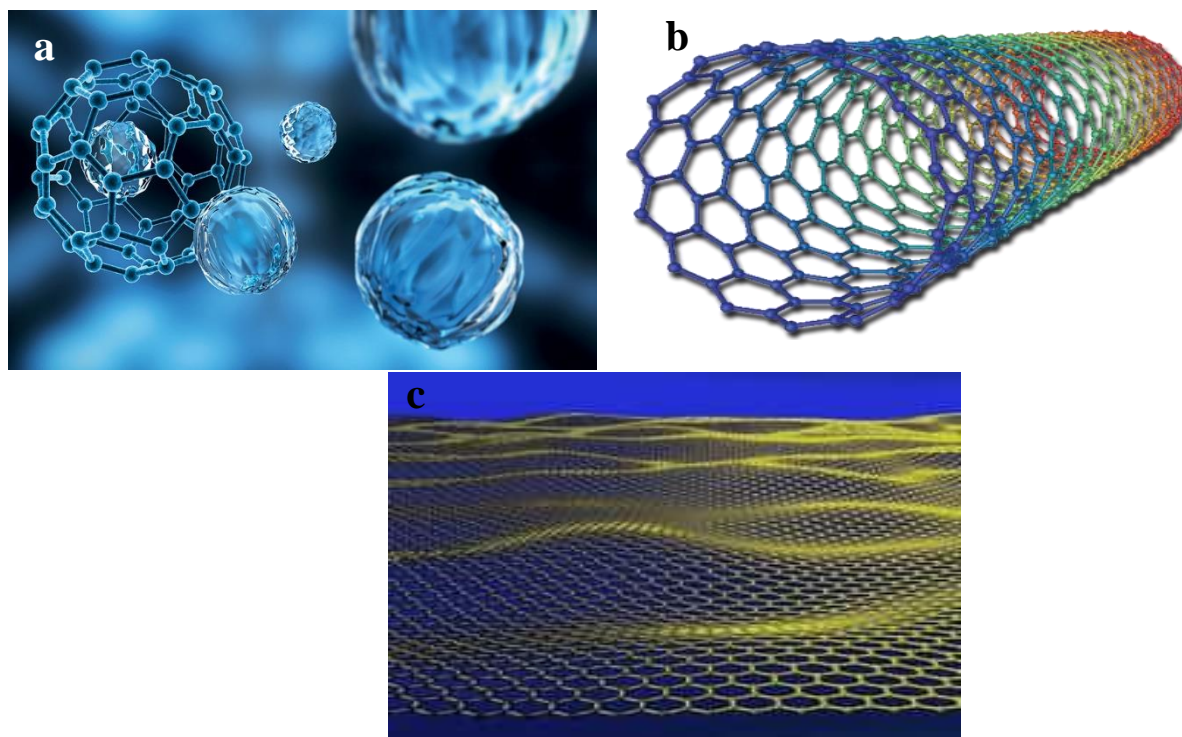
### I.1.5. Diverses catégories des nanomatériaux

Les nanomatériaux se déclinent en diverses catégories, chacune exhibant ses propres traits distinctifs et trouvant des applications spécifiques. Voici un survol des principales familles de nanomatériaux :

#### I.1.5.1. Les nano-objets

Les nano-objets sont des structures qui possèdent une, deux ou trois dimensions externes à une échelle nanométrique, c'est-à-dire entre 1 et 100 nanomètres. Ils peuvent être classés en trois catégories principales en fonction de leurs dimensions (figure I.7) :

- **Nanoparticules (0D - Zéro dimension) :** Les nanoparticules sont des nano-objets qui se caractérisent par le fait que leurs trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique. Elles sont essentiellement des particules en trois dimensions à l'échelle nanométrique. Elles peuvent revêtir différentes formes, telles que des particules, des feuilles, des tubes et des sphères, proposant ainsi une diversité de structures à l'échelle nanométrique (figure I.7 (a)).
- **Nanofibres, nanotubes, nanofilaments (1D - Une dimension) :**  
Les nanofibres, nanotubes et nanofilaments sont classés comme des objets nanométriques unidimensionnels (1D) (figure I.7 (b)). Plus précisément, les nanofibres, nanotubes et nanofilaments relèvent de la classification 1D, qui fait référence à des nano-objets où deux dimensions sont à l'échelle nanométrique. Ces structures sont des composants essentiels des nanomatériaux et jouent un rôle crucial dans diverses applications en raison de leurs propriétés et structures distinctes.
- **Nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes (2D - Deux dimensions) :**  
Nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes sont des nano-objets ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique, tandis que les deux autres dimensions sont considérablement plus importantes (figure I.7 (c)). Ces structures bidimensionnelles présentent des propriétés uniques liées à leur confinement quantique et à leur taille nanométrique. Ils sont utilisés dans divers domaines, notamment en nanotechnologie, pour former des structures 2D avec des applications potentielles.



*Figure I.7 : Illustre différents types de nano-objets, notamment (a) les nanoparticules, (b) les nanotubes et (c) les nanofeuillets. [12]*

### I.1.5.2. Les matériaux nanostructurés

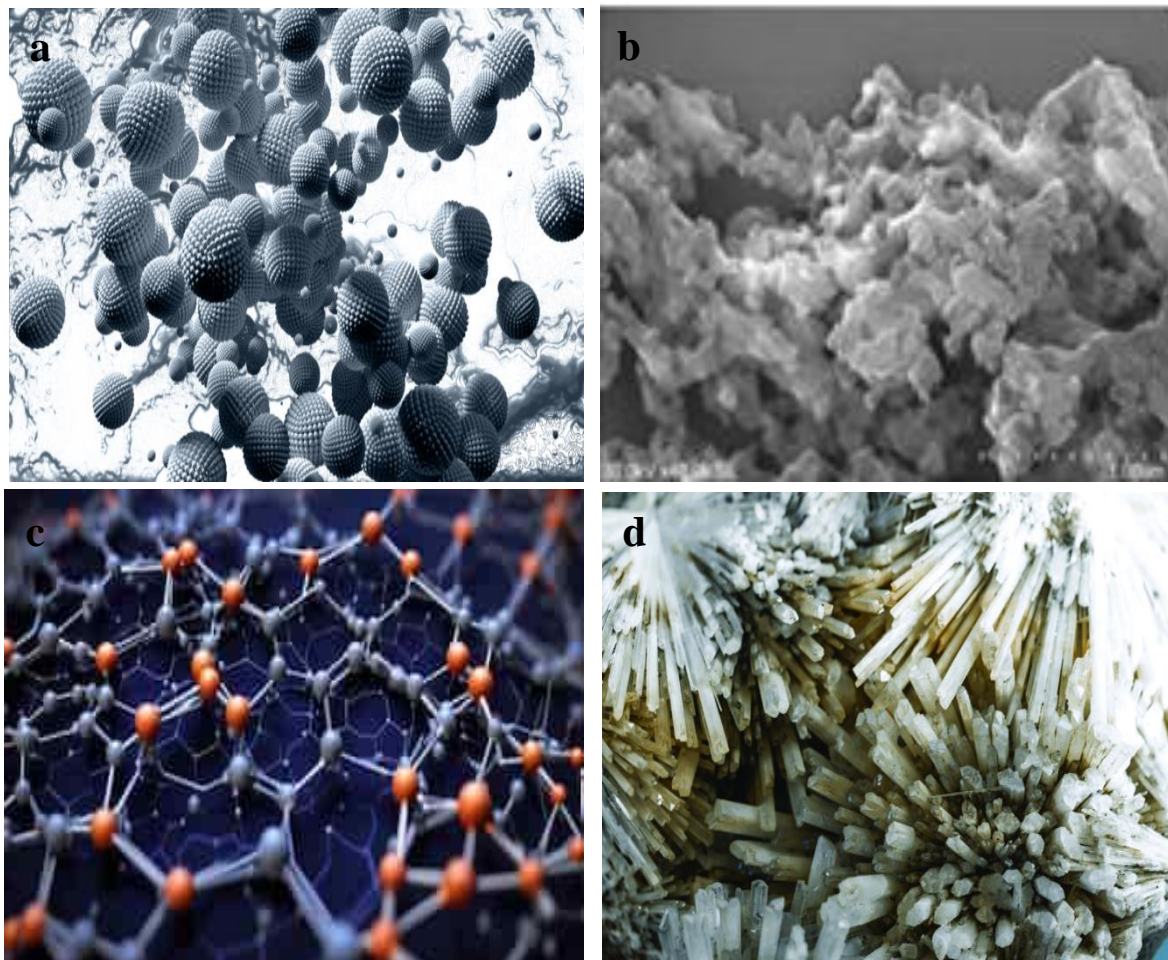
Les matériaux nanostructurés se distinguent par leur organisation à l'échelle nanométrique, que ce soit au niveau de leur structure interne ou de leur surface, ce qui implique que l'agencement des atomes ou des molécules à l'intérieur du matériau ou à sa surface est conçue ou modifiée à cette échelle. Parmi les matériaux nanostructurés, diverses familles peuvent être identifiées (voir figure I.8) :

- **Agrégats et agglomérats de nano-objets** : Il convient de souligner que les nano-objets individuels, tels que les nanoparticules, peuvent former des agrégats ou des agglomérats (figure I.8 (a) et (b)). Ces agrégats sont des regroupements de nanoparticules qui peuvent se produire naturellement en raison de forces d'attraction entre les nanoparticules. La taille des agrégats ou des agglomérats peut être sensiblement supérieure à 100 nanomètres.
- **Nanocomposites** : Les nanocomposites sont des matériaux multiphasés ou hybrides qui combinent deux matériaux ou plus, dont au moins un est un nanomatériau, pour créer un matériau solide où l'une des phases a des dimensions inférieures à 100 nanomètres (figure I.8 (c)). L'objectif est d'améliorer les propriétés du matériau de base

en exploitant les caractéristiques spécifiques des nano-objets. Les nanocomposites trouvent des applications dans divers domaines, de la fabrication d'équipements sportifs à l'industrie aérospatiale, l'aérospatiale, les soins de santé, etc.

- **Matériaux nanoporeux** : Les matériaux nanoporeux sont caractérisés par la présence de pores à l'échelle nanométrique (figure I.8 (d)). Ces nanopores peuvent être utilisés pour stocker ou libérer des substances, pour la filtration sélective.

Ces différentes catégories de matériaux nanostructurés illustrent comment la manipulation et la conception à l'échelle nanométrique peuvent donner lieu à une variété de propriétés et d'applications, que ce soit par la formation de structures agrégées, l'incorporation de nano-objets dans une matrice, ou la création de nanopores pour des fonctionnalités spécifiques.



*Figure I.8* : Typologie des matériaux nanostructurés : (a) Agrégats, (b) Agglomérats, (c) Nanocomposites, (d) Nanoporeux [12].

## I.1.6. Propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux présentent une vaste gamme de propriétés physiques, mécaniques et électriques qui diffèrent de manière significative de celles des matériaux à l'échelle macroscopique en raison de leur taille nanométrique.

### I.1.6.1. Propriétés physiques

Les nanomatériaux présentent des propriétés physiques distinctes, résultant de leur petite taille, qui les différencient des matériaux conventionnels. La réduction de la taille des grains pour les amener à des dimensions proches de celles des défauts cristallins est d'une importance capitale dans le domaine des matériaux. Cette approche ouvre des opportunités uniques pour améliorer les caractéristiques et les performances des matériaux. Les défauts cristallins, tels que les dislocations, les joints de grains et les limites de grains, jouent un rôle fondamental dans la détermination des propriétés des matériaux, incluant leur résistance mécanique, leur conductivité électrique et leur capacité de diffusion [13].

Une caractéristique cruciale des nanomatériaux réside dans la proportion considérable d'atomes situés aux interfaces entre les grains.

**Réduction de la taille des grains** : Avec une réduction de la taille des grains, le nombre de joints de grains augmente, ce qui renforce leur influence sur les caractéristiques mécaniques du matériau. Ces interfaces peuvent entraver le déplacement des dislocations, impactant ainsi la plasticité du matériau.

**Effets quantiques** : À l'échelle nanométrique, les effets quantiques deviennent apparents, influençant les niveaux d'énergie électronique. Cela se traduit par des propriétés optiques et électroniques uniques, telles que la quantification des niveaux d'énergie, qui est à la base des diodes électroluminescentes à semi-conducteurs.

**Rapport surface-volume élevé** : Les nanomatériaux possèdent une grande surface spécifique par unité de volume, ce qui signifie que la proportion d'atomes situés à la surface est considérable. Cette caractéristique a un impact majeur sur la réactivité chimique et l'adsorption de gaz ou de liquides.

**Modifications des propriétés magnétiques** : La diminution de la taille des grains dans les nanomatériaux magnétiques peut modifier la configuration de spin, engendrant des

caractéristiques magnétiques différentes de celles des matériaux en vrac. Ces attributs offrent des opportunités dans le secteur du stockage des informations magnétiques.

**Propriétés optiques avancées** : Les nanomatériaux peuvent présenter des propriétés optiques avancées, telles que la plasmonique de surface, qui modifie l'interaction avec la lumière et trouve des applications dans la détection de molécules, les capteurs et les dispositifs d'imagerie.

### I.1.6.2. Propriétés mécaniques

Les nanomatériaux se démarquent des matériaux composites traditionnels par leurs propriétés mécaniques améliorées, attribuées à leur rapport surface/volume élevé et à leur facteur de forme important. Leur utilisation dans une variété de domaines découle de leurs caractéristiques mécaniques supérieures, telles que la résistance, la dureté, l'élasticité, la ductilité et la résistance à la fatigue. Les nanomatériaux sont également utilisés pour améliorer les performances des produits en termes de légèreté et de résistance.

**La limite élastique** : La limite élastique, notée ( $R_e$ ), représente le seuil au-delà duquel un matériau commence à se déformer de manière permanente sous contrainte, et cette limite est influencée par la structure cristalline du matériau, notamment la taille de ses grains. Souvent exprimée par la loi de Hall-Petch, cette relation est une théorie fréquemment employée en métallurgie physique pour expliquer comment la limite d'élasticité dépend de la taille des grains.

La formulation classique de la loi de Hall-Petch est la suivante :

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd_g^{1/2} \quad \text{I.1}$$

Où :  $\sigma_y$  est la limite d'élasticité.  $\sigma_0$  et  $K$  sont des constantes spécifiques au matériau.

$d$  est le diamètre moyen des grains.

Selon la loi de Hall-Petch, l'amélioration des propriétés mécaniques, en particulier la limite d'élasticité, est largement attribuable à la diminution de la taille des grains. Plus les grains sont petits, plus la limite d'élasticité a tendance à augmenter.

Cependant, il est souligné que cette corrélation présente des limites. En effet, pour les métaux purs, leurs alliages et les intermétalliques, des recherches ont démontré que lorsque la taille des grains diminue de manière significative (inférieure à 10 nm), la diminution de cette taille n'affecte pas de manière significative les propriétés mécaniques. En outre, pour des dimensions de grains dépassant environ 100 nm, la croissance de la limite d'élasticité ralentit. Par conséquent, la loi de Hall-Petch n'est pas applicable à une échelle nanométrique extrêmement réduite [14-16]. Cette réduction de l'impact de la taille des grains à l'échelle nanométrique peut s'expliquer par le comportement des dislocations, des défauts cristallins responsables de la déformation plastique, rencontrent moins d'obstacles à leur propagation dans des matériaux avec des grains très petits. Ainsi, à une échelle de grains inférieure à 10 nm, ces obstacles deviennent négligeables en comparaison des autres mécanismes qui influent sur la limite d'élasticité.

**La dureté** : Des recherches ont montré que la résistance des métaux et des alliages métalliques nanocristallins, élaborés à l'aide du processus de broyage mécanique, est intrinsèquement liée à deux facteurs : la dimension des cristallites et le degré de microdéformations [17,18]. Plus précisément, pour une taille de cristallites donnée, la robustesse du matériau connaît une augmentation proportionnelle à l'accroissement du taux de microdéformations [19]. Cette augmentation de la robustesse a été constatée dans le cas des nanomatériaux élaborés à travers des techniques telles que la mécanosynthèse et l'électrodéposition. Dans le cas du cuivre et du palladium nanocristallins, préparés par condensation et caractérisés par des grains d'une plage de dimensions allant de 3 à 50 nm, la robustesse a connu une croissance significative, se situant entre un facteur de 2 à 5 fois [20].

**La ductilité** : La ductilité se réfère à la capacité d'un matériau à subir de multiples déformations plastiques sans se fissurer ni se briser. L'attrait des nanomatériaux réside dans leur capacité à associer une résistance accrue avec une excellente ductilité, offrant ainsi la voie à des perspectives prometteuses en termes de formabilité et d'applications soumises à des contraintes [21,22].

**Résistance à la corrosion** : La présence de nombreux défauts compromet souvent la résistance à la corrosion des matériaux nanostructurés, généralement issus des processus de fabrication. Cette résistance est essentielle pour les applications en environnements agressifs

et à haute température. En plus des propriétés chimiques du matériau, les défauts comme la porosité et les impuretés jouent un rôle majeur dans le déclenchement de la corrosion.

### **I.1.6.3. Propriétés électriques**

La résistivité électrique des matériaux à l'échelle nanométrique présente des caractéristiques particulières qui sont influencées par la taille et la structure des matériaux. À cette dimension, les propriétés électriques des matériaux peuvent varier considérablement de celles observées à des échelles plus grandes. Plusieurs études et modélisations ont été réalisées pour comprendre ces phénomènes [23].

### **I.1.6.4. Propriétés magnétiques**

La taille des nanomatériaux influence leurs propriétés magnétiques. Plus spécifiquement, les propriétés des nanoparticules d'oxyde de fer présentent différentes propriétés en fonction de leur taille : elles sont super-paramagnétiques pour des tailles inférieures à environ 20 nm, ferrimagnétiques pour des tailles intermédiaires entre 20 et 80 nm, et multi-domaines pour des tailles supérieures à 80 nm. En réduisant la taille des grains à l'échelle nanométrique, il devient possible de manipuler et d'optimiser les caractéristiques magnétiques des matériaux de manière innovante. Ceci ouvre la voie à la création de matériaux magnétiques sur mesure pour des applications spécifiques.






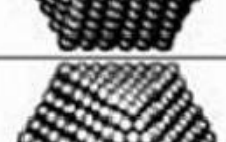
L'utilisation de nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ouvert de nouvelles perspectives en matière de champs coercitifs et de saturation changeante, un progrès inatteignable avec les matériaux conventionnels. La réduction de la taille des grains a un impact significatif sur le comportement magnétique des matériaux [24, 25].

### **I.1.7. Source de la variation des propriétés**

La différence essentielle des propriétés entre les matériaux massifs et les nanomatériaux provient principalement de la quantité accrue d'atomes présents à la surface et aux interfaces à l'échelle nanométrique. En effet, lorsque les particules diminuent de taille, la densité d'atomes par gramme augmente de manière exponentielle : une réduction de 100 nanomètres à 1 nanomètre multiplie cette densité par un facteur de 100 [26].

La Figure I.9 illustre la corrélation entre le pourcentage d'atomes à la surface d'une nanoparticule et le nombre total d'atomes qui la composent. Dans certains cas de nanomatériaux

obtenus par des procédés de type "**top-down**" (où les nanomatériaux sont générés en réduisant des matériaux de plus grande taille), il y a également des atomes présents aux interfaces, et leur distribution atomique diffère considérablement de celle du réseau cristallin [26].

	Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52
	561	45
	1415	35

*Figure I.9 : La variation du taux d'atomes présents en surface en relation avec le nombre total d'atomes formant la nanoparticule. [26]*

Les nanostructures sont des structures de taille intermédiaire entre les structures microscopiques et moléculaires, avec au moins une dimension comprise entre 0,1 et 100 nanomètres. La composition des matériaux nanostructurés est souvent caractérisée par deux composants principaux : une phase cristalline et une phase désordonnée également désignée sous le terme de joint de grain [27,28]. En diminuant la taille des grains, une partie importante

d'atomes de ces matériaux se retrouve concentrée à l'interface. La proportion volumique d'atomes ( $V_g$ ) en question est approximativement :

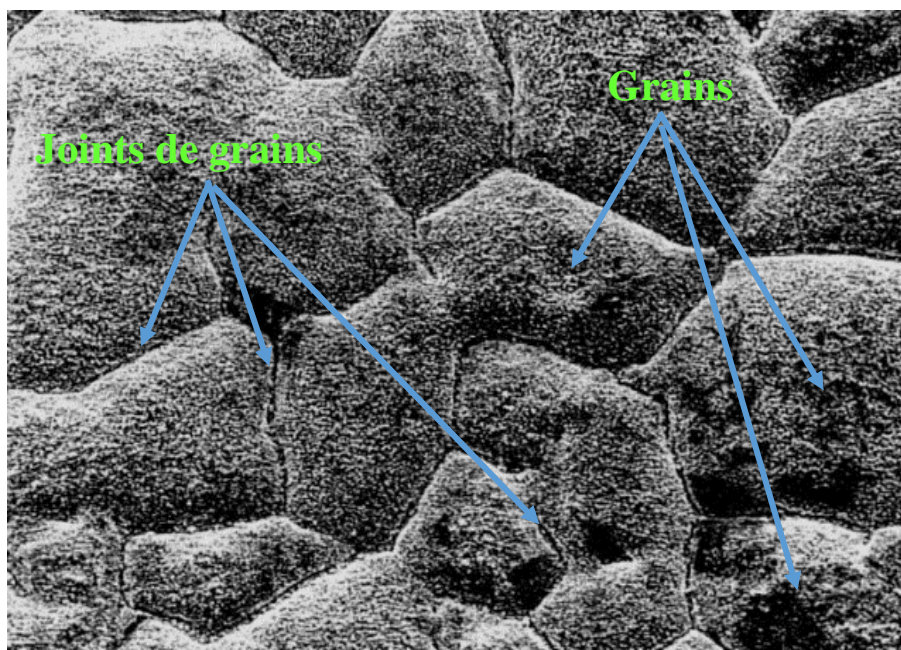
$$V_g = \frac{1}{D \times d_{\text{moy}}} \quad (\text{I.2})$$

Où  $D$  représente la dimensionnalité du matériau (par exemple, 1 pour les nanoparticules, 2 pour les films minces, 3 pour les matériaux volumiques), et  $d_{\text{moy}}$  correspond à la taille moyenne des grains.

Dans le contexte des matériaux nanostructurés, où la taille des grains est diminuée à dimension nanométrique, la proportion volumique d'atomes à l'interface peut être considérable, ce qui a un impact significatif sur les propriétés du matériau [29, 30].

### **I.1.8. Impact des joints de grains dans les nanomatériaux**

Les joints de grains dans les nanomatériaux ont un impact significatif sur les propriétés mécaniques et physiques des matériaux (figure I.10). Ils sont à l'origine de défauts et de processus de diffusion, tels que la diffusion le long des joints de grains (fluage de Coble) et l'accumulation de défauts. La configuration des joints de grains est déterminée par la taille des cristaux et la technique de production des nanomatériaux. Les joints de grains sont caractérisés par deux types d'arrangements atomiques : une structure totalement désordonnée ou une structure positionnée sur les sites du réseau cristallin. Les atomes aux joints de grains peuvent adopter différentes structures, en fonction de la technique de fabrication des nanomatériaux [31]. La disposition des joints de grains peut également influencer sur le processus d'accumulation des défauts libres, qui peuvent migrer vers les puits et engendrer une ségrégation d'espèces chimiques [31].



*Figure I.10 : Schéma illustratif d'une nanostructure à trois dimensions, montrant une connexion entre les grains cristallisés à travers des joints de grains présentant des caractéristiques topologiques et chimiques différentes [32].*

### **I. 1.9. Domaine d'application des nanomatériaux**

Les nanomatériaux sont divers et se présentent sous différentes formes, chacune avec ses propriétés et ses applications spécifiques. Voici une répartition des domaines d'application en fonction des principaux types de nanomatériaux :

#### **I. 1.9. 1. Nanoparticules métalliques**

**Médecine** : Utilisées pour la délivrance de médicaments ciblée, l'imagerie médicale et la thérapie photothermique.

**Catalyse** : Catalyseurs pour des réactions chimiques plus efficaces.

**Électronique** : Composants électroniques, conducteurs imprimables.

#### **I. 1.9.2. Nanotubes de carbone :**

**Matériaux composites** : Renforcement de matériaux polymères, matériaux composites avancés.

**Électronique** : Transistors, capteurs, batteries.

### I. 1.9. 3. Nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) :

**Cosmétiques** : Ces nanoparticules sont également utilisées dans les crèmes solaires pour leur capacité à absorber les rayons ultraviolets.

**Dépollution** : Utilisées pour dégrader les polluants organiques dans l'eau et l'air.

**Photocatalyse** : Utilisées pour décomposer les contaminants dans l'environnement.

### I. 1.9. 4. Nanoparticules de silice (SiO<sub>2</sub>) :

**Médecine** : Utilisées pour la délivrance de médicaments, l'imagerie médicale et la création de biomatériaux.

**Alimentation** : Utilisées pour créer des emballages alimentaires intelligents et des revêtements antimicrobiens.

**Revêtements** : Utilisées dans les revêtements autonettoyants et les revêtements hydrophobes.

### I. 1.9.5. Nanomatériaux polymères :

**Électronique** : Utilisés dans les écrans flexibles, de diodes électroluminescentes organiques (OLED), de dispositifs de mémoire stable.

**Énergie** : Employés dans des usages comme les supercondensateurs, les appareils de conversion et de stockage d'énergie.

### I. 1.9.6. Nanoparticules magnétiques :

**Médecine** : Utilisées pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et la délivrance ciblée de médicaments.

**Séparation** : Utilisées dans la séparation magnétique de particules.

**Énergie** : Utilisées dans la production d'électricité à partir de mouvements mécaniques, comme dans les générateurs magnétiques à énergie cinétique. En outre, elles peuvent être utilisées dans des dispositifs de refroidissement magnétique pour améliorer l'efficacité énergétique des systèmes de climatisation et de réfrigération.

### I. 1.9.7. Graphène

**Électronique** : Transistors, capteurs, dispositifs électroniques avancés.

**Matériaux composites** : Utilisé pour renforcer les composites, améliorer leur conductivité.

**Énergie** : Utilisé dans les dispositifs de conversion d'énergie, tels que les cellules à combustible, les matériaux absorbants pour la décontamination de l'air, les membranes osmotiques pour le dessalement de l'eau de mer.

Ces illustrations démontrent comment les divers types de nanomatériaux sont adaptés à des domaines d'application spécifiques en raison de leurs propriétés uniques. Cependant, il existe de nombreuses autres variations et combinaisons possibles qui continuent d'inspirer de nouvelles innovations dans de multiples secteurs.

## **I.2. La mécanosynthèse (broyage à haute énergie)**

La mécanosynthèse représente une méthode de production utilisée en métallurgie des poudres pour créer des alliages ou produit des compositions fines en réduisant des poudres en particules plus petites à l'aide de procédés mécaniques. Elle opère par une série d'étapes impliquant des ruptures et des liaisons résultant de l'impact mécanique. En outre, le broyage peut être utilisé pour mélanger de façon élémentaire deux ou plusieurs matériaux, à réaliser des mélanges à une échelle très subtile, voire pour créer des alliages à l'état solide, une pratique que l'on nomme mécanosynthèse.

### **I.2.1. Historique**

La technique de mécanosynthèse, également connue sous le nom de "Mechanical Alloying" en anglais, a été mise au point par John Benjamin et son équipe au sein du Paul D. Merica Research (International Nickel Company - INCO) aux alentours de 1966. Cette méthode a résulté de nombreuses années de recherche visant à fusionner les avantages du durcissement par précipitation et du broyage mécanique afin de créer des matériaux dotés de propriétés améliorées.

Afin de générer des matériaux à la fois d'une grande valeur commerciale et d'un intérêt scientifique considérable, la mécanosynthèse est une technique de broyage à haute énergie largement utilisée.

Un exemple illustrant son utilité est la formation d'une phase amorphe par broyage mécanique à haute énergie, réalisée à partir du composé intermétallique Y-Co en 1981. De même, le système Ni-Nb a été élaboré à partir de poudres élémentaires broyées en 1983. Ces réalisations témoignent de l'efficacité de la mécanosynthèse dans la création de matériaux novateurs aux propriétés exceptionnelles.

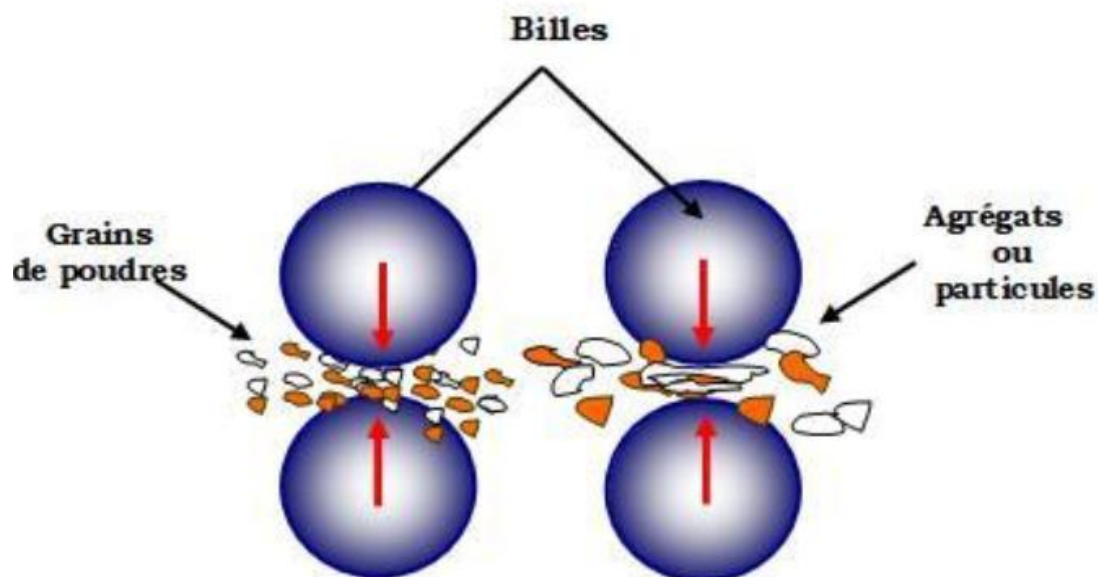
## I.2.2. Principe du broyage

Le principe du broyage repose sur la transformation physique des matériaux, visant à réduire leur taille ou à modifier leur structure. Le broyage peut être réalisé selon diverses méthodes, mais son essence demeure la même : appliquer une force mécanique pour déformer, fracturer ou fragmenter les particules.

L'une des approches les plus significatives est le broyage mécanique haute énergie. Dans cette méthode, la matière à traiter, souvent sous forme de poudre, est placée dans des jarres en compagnie de billes qui agissent comme agents de transfert d'énergie. Les jarres sont fermées hermétiquement et placées dans un dispositif mécanique capable de leur donner un mouvement dans plusieurs directions. Lorsque le système est activé, Les jarres effectuent des mouvements le long des trois axes spatiaux, transmettant ainsi de l'énergie aux billes.

Pendant le processus de broyage, les particules de poudre peuvent se retrouver prises entre deux billes ou entre une bille et les parois de la jarre. Sous l'effet de l'énergie fournie par le broyeur, ces particules sont fusionnées, fracturées et à nouveau fusionnées à plusieurs reprises. En cas de mélange de deux ou plusieurs produits, ceux-ci se mêleront et s'aggloméreront pendant le broyage pour former un produit final sous forme de poudre (voir figure I.11).

Les impacts des collisions entre les billes jouent un rôle crucial dans la mécanosynthèse, car ils affectent les processus de diffusion et les caractéristiques mécaniques de la poudre produite. La méthode de type mécanique macroscopique, qui consiste à étudier les collisions entre les billes et la poudre, a été utilisée pour comprendre les mécanismes de la mécanosynthèse



*Figure I. 11 : Illustration du concept de broyage mécanique, démontrant la création d'agrégats par des impacts mécaniques.*

Effectivement, les processus de transformation induits par le mélange de poudres ont un impact majeur sur la composition et la structure fondamentale de la poudre. En règle générale, on peut classer ces phénomènes de transformation en cinq catégories différentes :

**Soudure à froid de la poudre** : Ce processus nécessite que des liaisons se forment entre les particules de poudre sans nécessiter d'élévation significative de température. La soudure à froid survient généralement lorsque les particules subissent une déformation plastique sous l'influence de forces mécaniques, conduisant à une adhérence interparticulaire.

**Formation d'une structure lamellaire** : Ce phénomène se caractérise par la création de couches parallèles, ou lamelles, à l'intérieur du matériau résultant du mélange de poudres. Cette structuration lamellaire peut influencer les propriétés mécaniques, thermiques, et électriques du matériau final.

**Diffusion des éléments d'une phase dans l'autre** : La migration des éléments entre les diverses phases de la poudre contribue à l'homogénéisation chimique du matériau. Ce phénomène est souvent crucial pour obtenir des propriétés uniformes dans tout le matériau et pour favoriser des réactions chimiques spécifiques.

**Homogénéisation** : Ce processus vise à uniformiser la composition chimique du mélange de poudres. Il garantit une distribution équitable des constituants, favorisant ainsi la cohérence des caractéristiques tout au long du matériau final.

**Diminution de la taille des cristallites :** La diminution de la taille des cristallites est associée à la réduction de la taille des cristaux constituant le matériau. Ce processus peut découler de la rupture des cristaux existants ou de la création de nouveaux cristaux plus petits, ce qui altère les caractéristiques structurelles du matériau.

### **I.2.3. Mécanismes de formation**

Les événements de transformation qui se déroulent au sein de la poudre peuvent être divisés en quatre étapes distinctes, chacune correspondant à une phase spécifique du processus.

#### **I.2.3.1. Stade Primaire**

Cette phase initiale englobe les étapes préparatoires visant à conditionner la poudre avant toute transformation significative (figure I.12). Cela peut inclure des processus tels que le broyage initial, le mélange de différentes poudres, et d'autres procédés préliminaires visant à créer des conditions optimales pour la suite du traitement.

#### **I.2.3.2. Stade Intermédiaire**

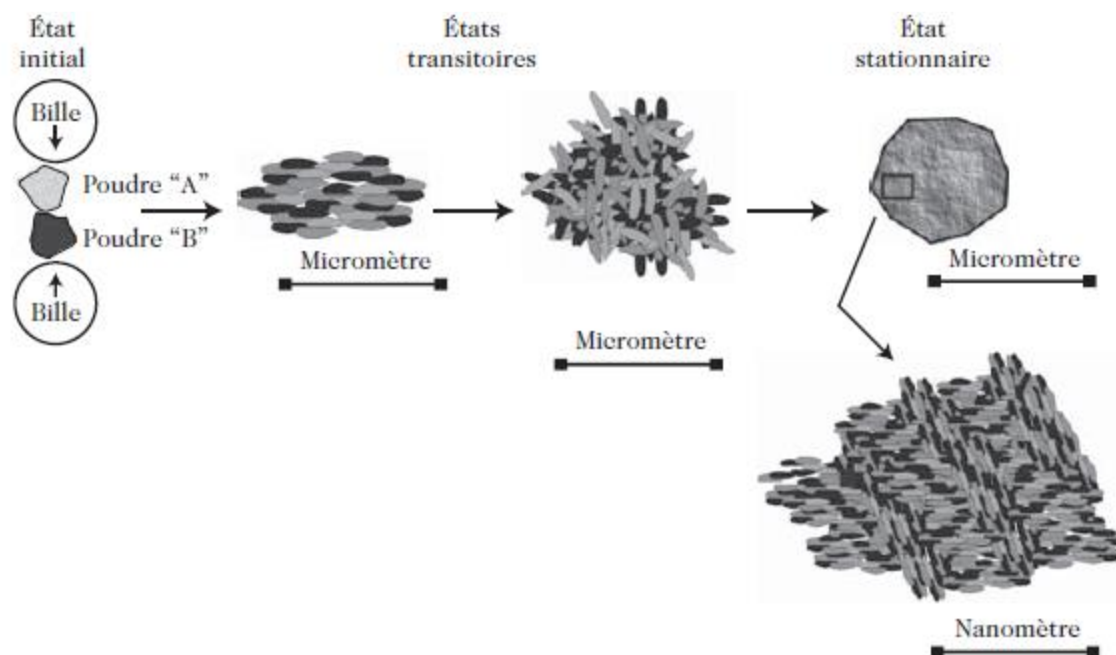
À ce stade, des conditions spécifiques sont introduites pour stimuler les mécanismes de transformation. Il s'agit d'une phase où les changements commencent à se manifester, mais le processus de transformation n'est pas encore complet. Des forces mécaniques, thermiques, ou d'autres stimuli peuvent être appliqués pour initier ces changements.

#### **I.2.3.3. Stade Final**

Cette phase représente le cœur du processus de transformation des poudres. Pendant cette phase, les mécanismes de transformation atteignent leur apogée, et les caractéristiques souhaitées du matériau final commencent à émerger. Ce stade se caractérise par l'application de divers mécanismes tels que la déformation plastique, la rupture, la soudure, ainsi que d'autres processus déterminés par la nature spécifique de la poudre. Ces processus concourent à façonner de la poudre dans sa forme finale, garantissant que les propriétés souhaitées sont solidement établies.

### I.2.3.4. Stade Complet

Enfin, ce stade marque l'achèvement du processus de transformation. Les changements structurels et compositionnels ont atteint leur maximum, et le matériau a été consolidé dans sa nouvelle forme. Cette phase finale garantit que les propriétés souhaitées sont solidement établies.



*Figure I. 12 : Evolution de la poudre élémentaire au cours du broyage [33].*

### I.2.4. Les divers assemblages de poudres

Les combinaisons de poudres jouent un rôle essentiel dans divers processus, notamment dans le domaine de la mécanosynthèse, qui consiste en la fabrication d'alliages par broyage mécanique. On peut classer ces combinaisons en fonction des propriétés des matériaux qui les constituent.

#### I.2.4.1. Les combinaisons de poudres ductiles-ductiles

Les combinaisons de poudres ductiles-ductiles sont cruciales pour la mécanosynthèse, une procédure de fabrication novateur. Selon les recherches de Benjamin en 1976, pour former des alliages avec succès, il est crucial d'avoir au moins 15% d'un composant ductile dans le mélange. La ductilité des particules est une condition sine qua non, car elle favorise le

phénomène de soudage à froid, permettant une liaison solide entre les matériaux sans nécessiter de chaleur excessive.

Les mélanges de poudres ductiles-ductiles sont utilisés au début du processus de broyage dans la mécanosynthèse. Les particules s'aplatissent pour former des structures lamellaires, et au fil du temps, l'épaisseur de ces lamelles diminue, ce qui rend la soudure plus complexe. Une homogénéisation adéquate des poudres est obtenue après une période prolongée de broyage.

À ce stade avancé, la diffusion joue un rôle crucial dans la mécanosynthèse en permettant la migration d'atomes entre les particules, favorisant ainsi la formation d'une structure métallique homogène. Cette étape est essentielle pour garantir le succès du processus de mécanosynthèse en produisant un alliage doté des propriétés mécaniques et physiques souhaitées. L'élévation de la température et la diminution des distances de diffusion entre les couches constituent des éléments essentiels pour accélérer le processus de diffusion et aboutir à une structure métallique homogène, ce qui constitue un indicateur de la réussite du processus de mécanosynthèse pour les combinaisons de poudres ductiles-ductiles [34,35].

#### **I.2.4.2. Les combinaisons de poudres ductiles-fragiles**

Se caractérisent par la combinaison de particules ductiles et de particules fragiles. Les alliages traditionnels à dispersion d'oxyde appartiennent à cette catégorie, mettant en œuvre la dispersion d'oxydes fragiles au sein de matrices ductiles [36-38].

Dans les combinaisons de poudres ductiles-fragiles, les particules ductiles s'aplatissent tandis que les particules fragiles se fragmentent durant le processus de broyage. Les morceaux de particules céramiques s'incorporent et se retrouvent piégés dans les particules ductiles à mesure que la durée de broyage s'allonge. En cas d'insolubilité des particules fragiles dans la matrice ductile, une dispersion fine de la phase fragile dans la matrice ductile se forme, tel que dans les superalliages à base de nickel renforcés par une dispersion d'oxyde [39]. L'élévation de la température et la diminution des distances de diffusion entre les couches sont des éléments déterminants pour accélérer le processus de diffusion et obtenir une structure métallique homogène, indiquant la réussite du processus de mécanosynthèse pour les combinaisons de poudres ductiles-fragiles.

### **I.2.4.3. Les combinaisons de poudres fragiles -fragiles**

Les combinaisons de poudres fragiles-fragiles posent des difficultés dans la formation d'alliages en raison de la nature réfractaire de certains matériaux fragiles. Le processus de broyage se contente de réduire la taille des particules sans véritablement mélanger les éléments. Néanmoins, des exceptions surviennent, et des alliages peuvent se former dans des systèmes fragiles-fragiles en introduisant une énergie thermique, comme cela a été observé dans les systèmes Si-Ge et Mn-Bi [40, 41]. Cette activation thermique peut surmonter l'obstacle du manque de ductilité et faciliter la formation d'alliages dans ces conditions spécifiques.

D'autre part, le broyage de mélanges intermétalliques fragiles a ouvert la voie à la synthèse de phases amorphes [42]. Au cours du broyage, les particules moins dures adoptent un comportement similaire aux particules ductiles à mesure que la taille des grains diminue, phénomène appelé "limite de fragmentation". Cela conduit à l'incorporation du composant le plus dur dans le composé le moins dur, favorisant ainsi la formation d'alliages ou de phases amorphes spécifiques, même dans des mélanges fragiles-fragiles. La mécanosynthèse, technique de broyage à haute énergie, favorise la production de poudres fines pour créer des alliages ou composites aux propriétés spécifiques en facilitant la diffusion des atomes entre les particules.

### **I.2.5. Les variables fondamentales influençant la mécanosynthèse**

La mécanosynthèse est un procédé complexe impliquant une multitude de paramètres qui échappent encore à une maîtrise complète et qui exercent une influence significative sur les propriétés de l'élément final. Certains des facteurs cruciaux qui influent sur la composition finale de la poudre incluent le type de broyeur, le contenant de broyage, la vitesse et la durée du broyage, le type de billes employées, le rapport entre la masse des billes et celle de la poudre, l'atmosphère et la température durant le broyage.

#### **I.2.5.1. L'énergie du broyeur**

La puissance d'un broyeur est un facteur important qui influence son efficacité énergétique. En général, un broyeur avec une puissance élevée permet d'obtenir plus rapidement le produit final. [43]. Cette énergie du broyeur influe également sur un autre paramètre essentiel : la vitesse de broyage. Lorsque cette vitesse est excessivement élevée, les billes ont tendance à adhérer aux parois sans influencer la poudre, entraînant ainsi une

augmentation de la température dans la jarre. Ces conditions ont des répercussions défavorables sur le produit final, notamment en en promouvant l'oxydation [35].

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

Le rapport masse bille/ masse poudre est un élément déterminant dans le broyage mécanique, car il affecte l'intensité et la fréquence des interactions entre les particules et les médias, ce qui a un impact sur la finesse du produit final. Le choix des médias de broyage et les propriétés du matériau broyé jouent également un rôle dans l'optimisation du processus de broyage pour la finesse souhaitée.

Une variation considérable caractérise le rapport bille/poudre, s'étendant de 1/1 à 220/1. Cette amplitude reflète la diversité des matériaux traités et des exigences spécifiques du processus de broyage. Un aspect crucial réside dans l'impact direct sur la cinétique de la réaction. Un rapport optimisé peut accélérer la formation des phases souhaitées dans les poudres broyées, minimisant ainsi les temps de broyage requis.

L'influence du rapport bille/poudre sur la durée du broyage est cruciale. Un juste équilibre entre ces deux éléments peut raccourcir les cycles de broyage, ce qui améliore l'efficacité globale du processus. Cette réduction du temps de broyage est particulièrement essentielle dans les applications où la rapidité de production est un impératif.

Parallèlement, le rapport bille/poudre a des implications directes sur la quantité de poudre produite. Un rapport élevé, tel que 50 :1 ou 100 :1, indique qu'une quantité relativement faible de poudre résulte du processus de broyage. Cette caractéristique peut être fondamentale dans des contextes où la préservation de la matière est une préoccupation primordiale.

Le choix du rapport bille/poudre est également étroitement lié à la capacité du broyeur. Les rapports de 10 :1 sont souvent privilégiés dans les broyeurs à faible capacité, tandis que des rapports plus élevés, tels que 50 :1 ou 100 :1, peuvent être adaptés aux broyeurs de grande capacité.

### **I.2.5.3. Le niveau d'occupation (billes + jarre)**

Le niveau d'occupation, combinant à la fois les billes et la jarre, dans le contexte du broyage mécanique, constitue un facteur critique influençant considérablement l'efficacité globale de cette méthode. Un équilibre délicat doit être maintenu, car un remplissage excessivement faible ou excessif peut compromettre les résultats du processus.

Le niveau d'occupation approprié est important pour l'efficacité du processus de broyage. Si le niveau d'occupation est trop bas, le taux de production peut diminuer en raison d'une interaction limitée entre les billes de broyage et la poudre. Le niveau de remplissage doit être suffisamment élevé pour assurer un flux régulier des billes et des particules de poudre doit être maintenu à l'intérieur de la jarre. Cependant, une surcharge risque de restreindre le mouvement libre des billes, réduisant ainsi l'énergie d'impact disponible pour le broyage. L'optimisation du taux de remplissage est cruciale, et il a été constaté que le meilleur compromis se situe généralement entre 50 % et 60 % du volume total de la jarre.

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

Le temps du procédé de broyage est crucial dans le processus global de fabrication, car elle détermine le temps nécessaire pour atteindre le produit final désiré. Plusieurs facteurs influent sur cette mesure, chacun jouant un rôle dans la cinétique du broyage et la qualité du produit obtenu.

Le type de broyeur utilisé est un déterminant majeur du temps de broyage, avec différentes machines offrant des performances diverses. La vitesse à laquelle les particules sont réduites en taille est également influencée par le mode d'interaction entre les billes et la poudre, que ce soit par des collisions élastiques ou par des frottements.

L'intensité de broyage, souvent liée au rapport masse bille/masse poudre, est un autre paramètre significatif. Un rapport optimisé peut accélérer le processus, réduisant ainsi le temps nécessaire pour atteindre la phase finale.

La température de broyage joue également un rôle, car elle peut affecter la cinétique des réactions impliquées dans le broyage. Des températures élevées peuvent accélérer le processus, mais il est important de surveiller et de contrôler la température pour éviter des effets indésirables.

Cependant, il est crucial de noter que prolonger le temps de broyage au-delà de ce qui est nécessaire peut entraîner une augmentation du niveau de contamination. Cela est particulièrement vrai dans les processus de broyage mécanique, où des matériaux indésirables peuvent être introduits par l'usure des billes ou des parties du broyeur. Il est donc recommandé de restreindre le temps de broyage à celle requise précisément pour obtenir les caractéristiques désirées du produit final.

### I.2.5.5. Broyage continu ou séquentiel

La décision d'opter pour un broyage continu ou séquentiel peut avoir des implications significatives sur le produit final obtenu. Ces deux approches présentent des caractéristiques distinctes qui influent sur la nature du processus de broyage et les propriétés du matériau résultant.

**Broyage continu** : Dans un processus de broyage continu, la mouture se déroule de manière ininterrompue, sans interruption prolongée. Cette méthode peut favoriser des conditions de broyage constantes, ce qui peut être bénéfique pour maintenir une température constante, un rapport masse bille/masse poudre optimal, et une intensité de broyage constante. Cependant, le broyage continu peut également conduire à une accumulation de chaleur, ce qui peut influencer les réactions chimiques impliquées et potentiellement entraîner des variations dans les propriétés du produit final.

**Broyage séquentiel** : Le broyage séquentiel, une méthode avancée, comprend des cycles de broyage suivis de périodes de repos. Cette approche présente plusieurs avantages significatifs. Tout d'abord, elle permet une dissipation efficace de la chaleur générée pendant les phases actives de broyage, ce qui contribue à éviter une augmentation excessive de la température du matériau. Ensuite, le broyage séquentiel offre une opportunité précieuse de contrôle fin du processus. Pendant les périodes de repos, les opérateurs peuvent surveiller attentivement l'évolution du matériau et ajuster les paramètres de broyage en conséquence. Cela permet d'optimiser la qualité du produit final et d'assurer une performance optimale du processus de broyage dans son ensemble.

Le broyage continu peut entraîner des transformations distinctes des matériaux par rapport à un processus séquentiel en raison des fluctuations de température, d'intensité de broyage et d'autres facteurs. L'étude de la cinétique du procédé est essentielle pour comprendre ces transformations et optimiser les conditions de broyage.

La sélection entre le broyage continu et séquentiel est dictée par les besoins propres au matériau à broyer, les objectifs du procédé, ainsi que la maîtrise des conditions de broyage. Chaque méthode comporte ses atouts et ses limites, et le choix optimal doit découler des exigences spécifiques de chaque contexte d'utilisation.

Il est important de noter que les matériaux adaptés à un broyage continu ou séquentiel ne sont pas exclusifs et peuvent varier en fonction des exigences spécifiques du processus. La sélection du matériau adéquat est déterminée par la taille initiale des particules, les propriétés physiques et chimiques du matériau, ainsi que les objectifs du processus.

### I.2.5.6. L'atmosphère de broyage

Le contexte atmosphérique durant le broyage est d'une importance capitale dans le processus de broyage mécanique, influençant non seulement la nature du produit final, mais aussi sa taille et ses caractéristiques. Le choix de l'environnement gazier est déterminé par les buts particuliers du processus et les propriétés intrinsèques du matériau à broyer.

**Gaz inertes (Ar, He) :** Les gaz inertes tels que l'argon (Ar) et l'hélium (He) sont souvent utilisés pour créer une atmosphère inerte pendant le broyage. Cela vise à éviter la contamination du matériau résultant. Cependant, des études ont révélé que l'utilisation de gaz inertes peut parfois introduire des défauts dans la poudre finale. De plus, ces gaz inertes peuvent être piégés dans le composé final, ce qui peut également affecter les propriétés du matériau.

**Air, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> :** L'utilisation d'air, d'azote (N<sub>2</sub>) ou d'hydrogène (H<sub>2</sub>) comme atmosphère de broyage peut avoir des effets spécifiques sur le produit final. Par exemple, l'oxygène de l'air peut favoriser la formation d'oxydes, tandis que l'azote peut être utilisé pour produire des nitrures. L'hydrogène peut être impliqué dans la formation d'hydrures. Le choix de ces gaz peut être lié aux propriétés souhaitées du matériau final.

**Environnement sec ou humide :** La mécanosynthèse peut être réalisée dans un environnement sec ou humide en fonction des besoins. Dans un environnement sec, on peut employer des gaz inertes ou réactifs.

### I.2.5.7. La température de broyage

La température de broyage est un élément crucial à considérer, car elle peut impacter la dégradation des matériaux, la cinétique de réaction, la finesse du produit final et même la qualité du processus de broyage. Cette température peut varier tout au long du processus de broyage et avoir des implications spécifiques sur les propriétés du matériau résultant.

### **I.2.5.8. La contamination**

La contamination représente en effet un défi majeur dans le processus de mécanosynthèse. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à la contamination des poudres, et il est crucial de les prendre en compte pour garantir la qualité des produits finaux.

### **I.2.6. Différents types de broyeurs mécaniques**

La mécanosynthèse fait appel à une variété de broyeurs mécaniques en laboratoire afin de diminuer la taille des matériaux et créer de nouveaux composés. Les broyeurs attriteurs, vibratoire et planétaires sont quelques-uns des exemples. Chacun de ces broyeurs présente des caractéristiques spécifiques qui les rendent adaptés à une gamme variée d'applications. Ci-dessous, une courte présentation de ces divers types de broyeurs :

#### **I.2.6.1. Broyeur attriteur**

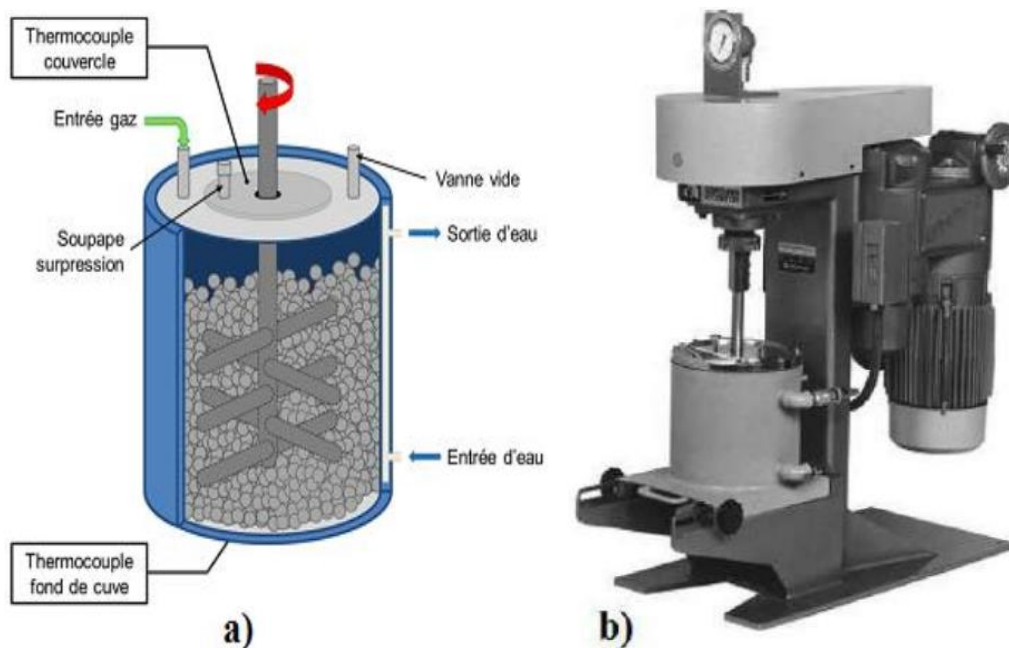
Le broyeur attriteur, tel qu'illustré dans la figure I.13, se compose d'un arbre central vertical en rotation, activant des billes à travers des palettes ou des barreaux. Cette configuration permet d'obtenir une capacité variée, s'étendant de  $3,8 \cdot 10^{-3}$  à  $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$ , répondant ainsi à une gamme de volumes de broyage adaptés aux échelles de laboratoire.

La zone d'opération cylindrique, définie par un diamètre  $D$  et une hauteur  $H$ , est cruciale pour le processus de broyage. Afin de maintenir des conditions idéales, les surfaces latérales sont refroidies en faisant passer de l'eau froide à travers une enveloppe. Ce refroidissement est essentiel pour éviter toute accumulation excessive de chaleur pendant le broyage.

Les billes, activées par les palettes cylindriques liées à l'arbre central, sont un élément essentiel du processus de broyage dans le broyeur attriteur. Grâce à une vitesse de rotation de l'axe atteignant jusqu'à 1000 tr/min, cet équipement offre une dynamique de broyage efficace [35].

Cet équipement se distingue également par son caractère peu énergétique malgré sa grande capacité, faisant de l'attriteur un choix pertinent pour la mécanosynthèse en laboratoire. La plage de capacité, allant de 0.5 à 40 kg de poudre, confère à cet attriteur une polyvalence remarquable pour répondre à diverses exigences expérimentales.

Le broyeur attriteur, avec sa conception spécifique, sa capacité variable et son refroidissement efficace, représente un outil précieux dans le contexte de la mécanosynthèse, il offre une grande flexibilité dans la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux.



**Figure I.13 :** Broyeur attriteur : a) illustration du principe de fonctionnement, b) modèle 1-S [44].

### I.2.6.2. Broyeur vibratoire

Un type courant de broyeur mécanique utilisé en mécanosynthèse est le broyeur vibratoire, qui fonctionne grâce à des vibrations à haute fréquence (20 Hz) générées par un cylindre contenant à la fois la matière à broyer sous forme de poudre et des billes. Parmi les modèles les plus populaires de broyeurs vibratoires, le SPEX 8000 se distingue par sa capacité à contenir de 2 à 4 billes et capable de traiter des quantités de poudre d'environ 10 grammes. Ce dispositif spécialisé excelle dans le processus de broyage, se caractérisant par une méthode unique basée exclusivement sur des chocs [45].

Le cylindre du broyeur, une fois activé, entre dans un mouvement vibrant intensif, générant une fréquence de 20 Hz. Cette vibration dynamique favorise des interactions actives entre la poudre à broyer et les billes situées dans le cylindre, stimulant ainsi le processus de broyage. Ces billes, métalliques ou céramiques, jouent un rôle clé en provoquant des collisions répétées avec la matière, amorçant ainsi le procédé de réduction de taille.

Le modèle SPEX 8000M peut manipuler des quantités de poudre d'environ 10 grammes et est conçu pour accueillir de 2 à 4 billes, ce qui en fait un choix idéal pour les applications de broyage à petite échelle. Le broyage en deux temps s'avère particulièrement rapide et permet d'obtenir des finesses de broyage élevées tout en ménageant l'échantillon, ce qui en fait un

choix idéal pour les applications de broyage à petite échelle. La figure I.14 offre une représentation graphique de la configuration et du fonctionnement caractéristiques de ce broyeur vibratoire.

Le mécanisme de broyage exclusivement basé sur des chocs confère au broyeur vibratoire une efficacité particulière dans le traitement des échantillons. Ce dispositif est utilisé dans un large éventail d'applications, allant de la recherche scientifique à la préparation d'échantillons pour des analyses précises, ainsi que dans la synthèse de matériaux. Grâce à sa capacité à produire des résultats homogènes et à son contrôle précis sur le processus, le broyeur vibratoire, et notamment le SPEX 8000, demeure un outil incontournable dans le domaine du broyage mécanique de haute performance.

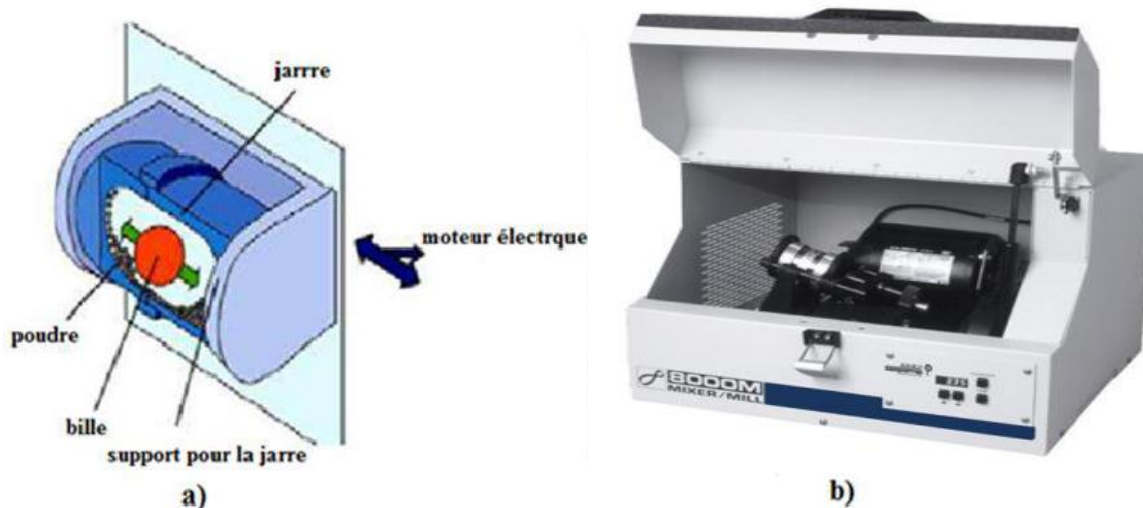


Figure I.14 : Schéma d'un broyeur vibratoire type SPEX 8000 [45].

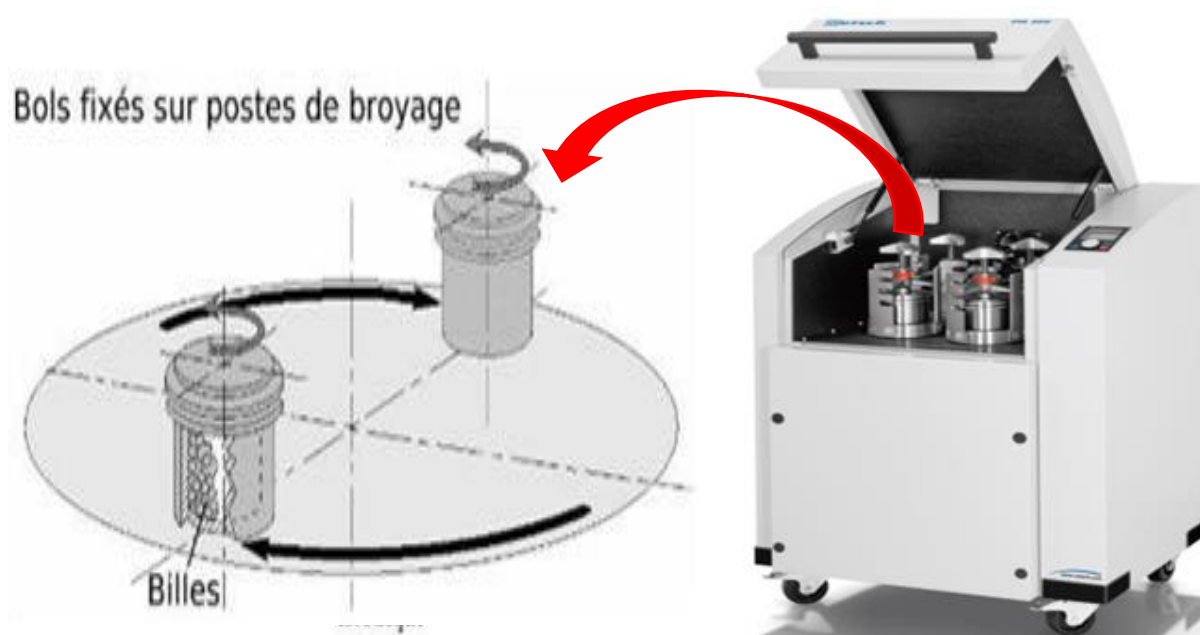
### I.2.6.3. Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire, doté d'un mécanisme ingénieux, repose sur la rotation d'un plateau sur lequel des jarres tournent dans le sens opposé, comme illustré dans la figure I.15. Cette configuration entraîne une diversité de mouvements, ce qui induit un frottement des billes contre les parois des récipients. Ce mécanisme engendre des interactions sophistiquées entre les poudres, exposées à des forces de frottement et d'impact.

Lorsque les billes entrent en contact avec les parois, les poudres sont exposées à des forces de frottement et sont ensuite éjectées violemment par la force centrifuge, les propulsant à nouveau contre la paroi opposée. Cette série de mouvements génère un environnement dynamique où les particules sont soumises à des forces mécaniques intenses, favorisant ainsi leur broyage progressif.

Il est intéressant de noter que, dans certaines circonstances, des réactions entre les poudres à broyer et les matériaux composant les récipients et les billes peuvent se produire. Pour prévenir de telles réactions non souhaitées, il est conseillé d'opter pour l'utilisation de jarres et de billes fabriquées à partir du même matériau que celui des matériaux à broyer. Plusieurs options de matériaux sont disponibles pour la fabrication des jarres et des billes, comprenant notamment l'acier, le carbure de tungstène, l'agate et la zircone [46].

La polyvalence des broyeurs planétaires réside dans leur capacité à s'adapter à une gamme diversifiée de matériaux, en fonction des propriétés spécifiques requises pour le procédé de broyage. Cette grande souplesse, combinée à la possibilité de choisir des matériaux de construction adéquats, fait du broyeur planétaire un outil précieux dans des domaines variés tels que la recherche en laboratoire, la synthèse de matériaux, et d'autres applications nécessitant un broyage fin et contrôlé.



**Figure I. 15** : Broyeur planétaire, modèle Retsch PM 400 (également connu sous le nom de Pulvérisette7), un équipement utilisé dans la mécanosynthèse des alliages.

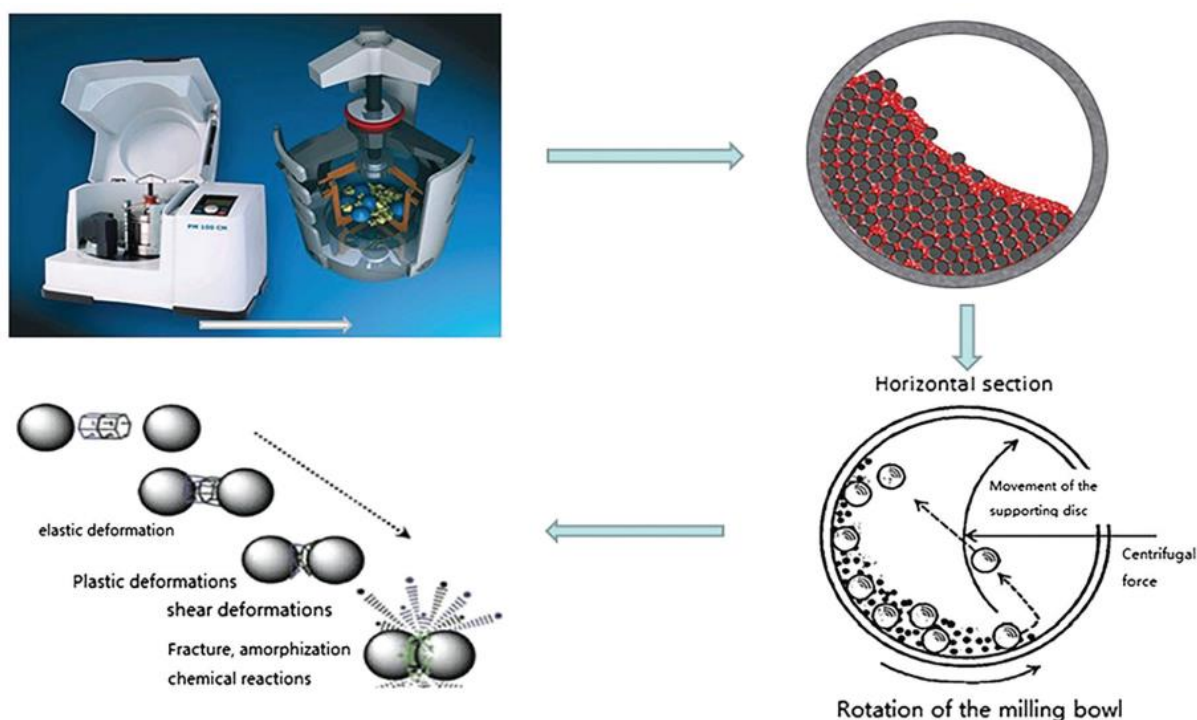
### I.2.7. Principe de fonctionnement du broyeur planétaire PM 400

Le broyeur planétaire PM 400 fonctionne selon un principe de fonctionnement ingénieux, mettant en œuvre la pulvérisation de l'échantillon principalement par les effets d'impact de billes à haute énergie cinétique. Dans cette configuration, la cuve de broyage,

abritant à la fois la poudre à traiter et les billes, est disposé sur un disque en rotation rapide. Le bol et les billes tournent simultanément en sens inverse. La configuration de mouvement résultante génère des effets de force centrifuge qui, à une certaine vitesse, provoquent le détachement de l'échantillon et des billes de la paroi interne du récipient. Ce décrochage relâche les composants à l'intérieur du bol, créant un environnement dynamique où les billes de broyage circulent à haute vitesse. Ces billes interagissent avec la poudre de façon diverse et continue, induisant des impacts dans toutes les orientations.

Les billes de broyage, entraînées par leur énergie cinétique significative, réalisent des actions accomplissent diverses opérations telles que la fragmentation, le concassage et la pulvérisation de la poudre. Ces impacts répétés garantissent une diminution efficace de la taille des particules, produisant ainsi un résultat homogène et finement broyé.

La figure II.16 illustre de manière visuelle cette configuration, illustrant en lumière le déplacement interne du bol de broyage et des billes, ainsi que les impacts de la force centrifuge qui jouent un rôle crucial dans le processus de pulvérisation. Le broyeur planétaire PM 400, en tirant parti de ces mécanismes, offre une performance de broyage exceptionnelle, adaptée à une variété d'applications en laboratoire, de la recherche scientifique à la préparation d'échantillons pour des analyses précises.



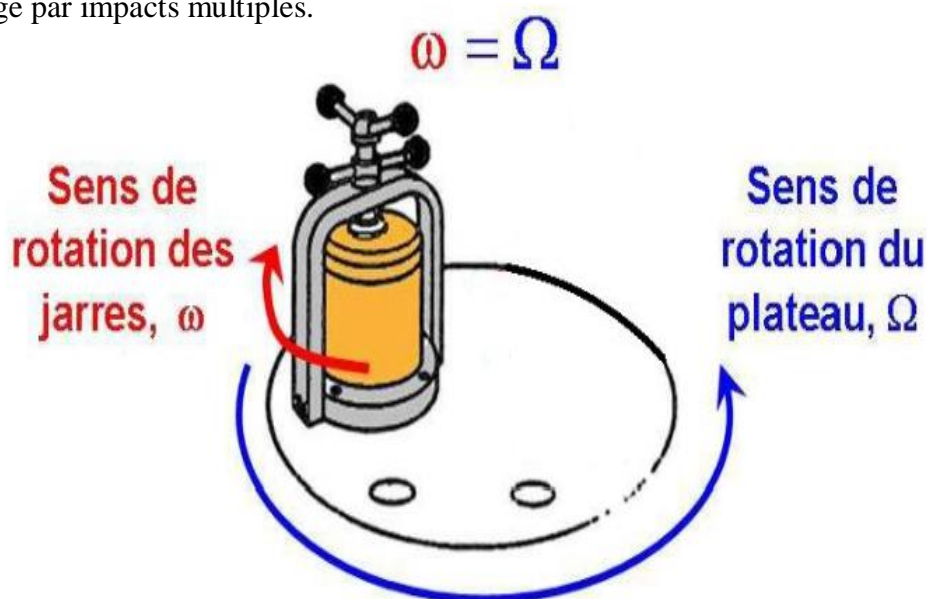
**Figure I.16 :** Représentation du déplacement du bol et des billes à l'intérieur lors du broyage.

La particularité distinctive d'un broyeur planétaire réside dans sa capacité à effectuer deux rotations combinées selon des axes verticaux spécifiques. Cette configuration est clairement illustrée dans la figure I.17. Le plateau du broyeur et les cuves de broyage, renfermant la poudre à traiter et les billes, effectuent des rotations synchronisées selon des axes verticaux, mais avec une particularité cruciale : les bols de broyage sont excentrés par rapport au centre du plateau.

Cette excentration des bols de broyage contribue à la création d'un mouvement dynamique dans le système. Les bols de broyage, positionnés en opposition sur leurs postes respectifs, sont agencés de manière à maintenir l'équilibre de l'appareil. Cela garantit une distribution uniforme des forces centrifuges générées pendant le fonctionnement du broyeur planétaire.

La vitesse de rotation est une variable clé dans le fonctionnement du broyeur planétaire. Elle peut être ajustée dans une plage allant de 100 tr/min à 800 tr/min, avec des pas de 10 tr/min. Cette flexibilité permet aux utilisateurs la possibilité d'ajuster la vitesse en fonction des propriétés spécifiques des matériaux à broyer et des exigences concernant la taille finale des particules.

Une caractéristique notable est que le plateau et la jarre tournent dans des directions opposées. Cette configuration intentionnelle de rotation opposée contribue à générer des forces centrifuges dans le système. Ces forces sont cruciales pour séparer de manière efficace l'échantillon et les billes de la paroi intérieure du bol de broyage, ce qui encourage le processus de broyage par impacts multiples.



**Figure I.17 :** Représentation des mouvements relatifs entre la jarre de broyage et le disque solaire.

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

L'influence du type de broyage de broyage dans un broyeur planétaire est intimement liée au ratio de vitesses entre la rotation de la jarre  $\omega$  et celle du plateau  $\Omega$ , qui tournent en sens contraire. Ce ratio de vitesses est un élément clé qui détermine le type de mouvement des billes et, par conséquent, l'énergie d'impact générée pendant le broyage.

À mesure que le rapport  $(\omega/\Omega)$  augmente en valeur absolue, l'énergie d'impact des billes augmente également, atteignant un maximum jusqu'à une valeur critique de ce rapport. Au-delà de ce point critique, l'énergie d'impact des billes diminue abruptement. Lorsque le rapport  $(\omega/\Omega)$  augmente, les billes traversent successivement un mouvement de cascade, suivi d'un mouvement de cataracte lorsque le rapport dépasse la valeur critique. Pendant le mouvement de cascade, les billes tombent en cascade à l'intérieur du bol, entrant en collision avec la poudre à broyer.

Lorsque le rapport  $(\omega/\Omega)$  augmente davantage, les billes sont plaquées contre la paroi du bol, perdant leur capacité à être projetées. Ceci entraîne une énergie d'impact très faible. Dans les essais pratiques, le rapport  $(\omega/\Omega)$  se maintient en dessous du rapport critique, comme illustré dans la figure I.18. En résultat, on observe une chute en cascade dans le déplacement des billes. Dans cette configuration, les méthodes de broyage employées sont principalement la percussion, où les billes frappent la poudre, et le frottement, résultant des interactions entre les particules et la paroi du bol [47].

Le contrôle du rapport  $(\omega/\Omega)$  dans un broyeur planétaire permet de moduler l'énergie d'impact des billes et, par extension, d'influencer les modes de broyage impliqués, tels que la percussion et le frottement. Cette capacité de réglage offre une flexibilité précieuse dans le processus de broyage, permettant d'optimiser les conditions pour obtenir les résultats souhaités en fonction des propriétés spécifiques des matériaux à traiter.

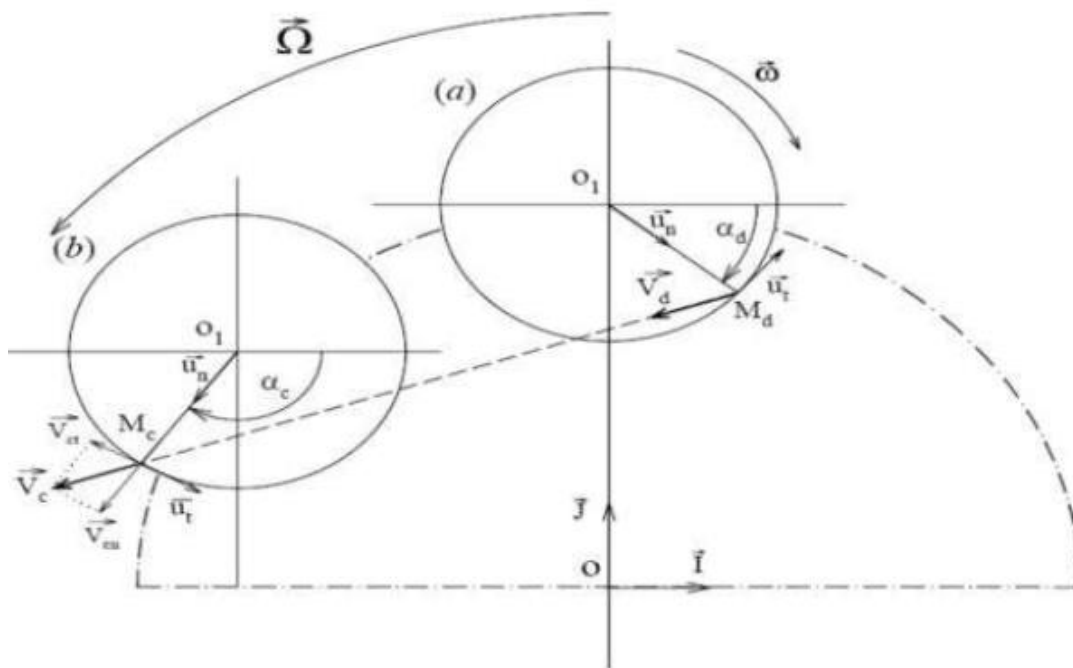


Figure 1.18 : Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement [48].

### 1.2.7.2. Intensité d'un broyeur planétaire

L'appréciation de l'intensité de broyage dans un broyeur planétaire a été établie au moyen d'analyses paramétriques spécifiques, menées dans le but de réguler cette intensité. Ce processus a été élaboré en considération d'un mode de broyage basé exclusivement sur des impacts, excluant ainsi les effets de frottement, dont la cinématique du système s'avère notablement plus complexe. M. Abdellaoui et ses collaborateurs [49] ont avancé la puissance injectée ( $P$ ) en tant que mesure représentative de cette intensité de broyage, exprimée en watts par gramme (W/g) :

$$P = \frac{E \times f}{m_p} \tag{I.1}$$

$$\text{Avec } E = \frac{1}{2} M_b \times V_{max}^2 \tag{I.2}$$

Où :  $E$  et  $f$  : sont respectivement l'énergie d'impact et la fréquence

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

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

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

### I.3. Notions générales de magnétisme

Le magnétisme, une branche fondamentale de la physique, explore les propriétés et les phénomènes associés aux matériaux magnétiques. Cette force mystérieuse, connue depuis l'Antiquité, continue de captiver la curiosité scientifique et de trouver des applications variées dans notre vie quotidienne.

À la base de toute étude sur le magnétisme se trouvent les aimants. Ces objets particuliers, souvent en forme de barre ou d'anneau, démontrent deux pôles distincts, nord et sud. Lorsqu'on rapproche des pôles opposés, ils s'attirent, tandis que des pôles similaires se repoussent. Cette interaction caractéristique forme la base du comportement magnétique. Un concept clé du magnétisme est la notion de champ magnétique. Chaque aimant crée un champ magnétique qui exerce une force sur d'autres objets magnétiques ou même sur des particules chargées. Ces champs magnétiques peuvent être visualisés comme des lignes de force s'étendant du pôle nord au pôle sud, créant une structure invisible mais influente autour de l'aimant.

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique externe, il peut devenir magnétique à son tour. C'est le phénomène de magnétisation, où les moments magnétiques des atomes individuels s'alignent dans la direction du champ appliqué. Certains matériaux conservent cette magnétisation même après la suppression du champ extérieur, ce qui les rend permanents, comme c'est le cas avec les aimants en ferrite ou en néodyme. Les aimants permanents sont utilisés dans une multitude d'applications, des dispositifs électroniques aux moteurs électriques.

#### I.3.1. Origine du magnétisme dans la matière

L'origine du magnétisme dans la matière est intimement liée aux moments magnétiques électroniques, qui jouent un rôle central en tant que principaux contributeurs au magnétisme atomique [50-52]. Le moment magnétique électronique englobe deux composantes distinctes, chacune ayant des origines bien définies. Le premier est le moment magnétique orbital, engendré par le déplacement des électrons le long de leur orbite autour du noyau atomique. Ce moment magnétique découle de la rotation des électrons autour du noyau, ce qui engendre un champ magnétique dans la matière, connu sous le nom de champ magnétique orbital. Le second est le moment magnétique de spin, qui est une propriété intrinsèque d'origine quantique [53].

Il découle de la rotation de l'électron sur lui-même et est en proportion directe avec le moment cinétique de spin de l'électron (figure I.19).

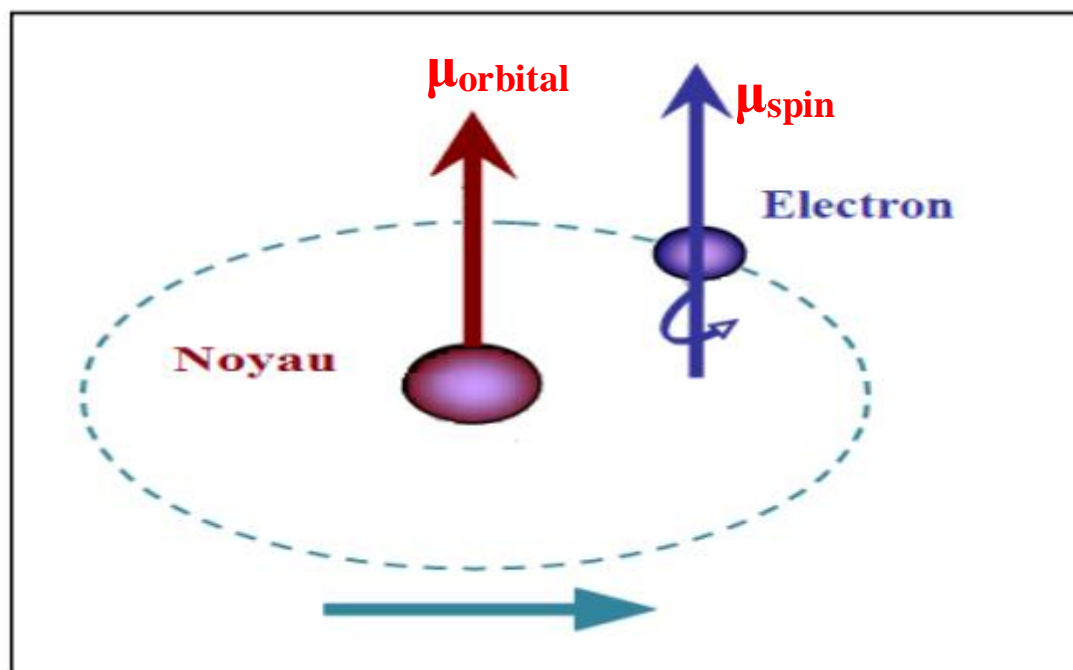


Figure I.19 : Mouvement de l'électron autour du noyau.

### I.3.2. Différents types de magnétisme présents dans la matière

Les différents types de magnétisme présents dans la matière peuvent être classés en trois principales catégories, selon la détermination du signe et de la valeur de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ), qui représente le rapport entre l'aimantation ( $M$ ) et le champ d'excitation appliqué ( $H$ )  $\chi = \frac{M}{H}$

L'aimantation est exprimée en  $A.m^{-1}$  ou en  $emu/cm^3$ , tandis que le champ d'excitation est exprimé en Tesla ou en Oersted.

- si  $\chi < 0$ , le matériau est diamagnétique.
- si  $\chi > 0$ , le matériau est para- ou ferromagnétique.

Les corps paramagnétiques ont une susceptibilité magnétique positive et très faible, de l'ordre de  $10^{-5}$ . Les corps diamagnétiques, quant à eux, ont une susceptibilité magnétique négative et encore plus faible, de l'ordre de  $10^{-5}$ . Les corps ferromagnétiques,

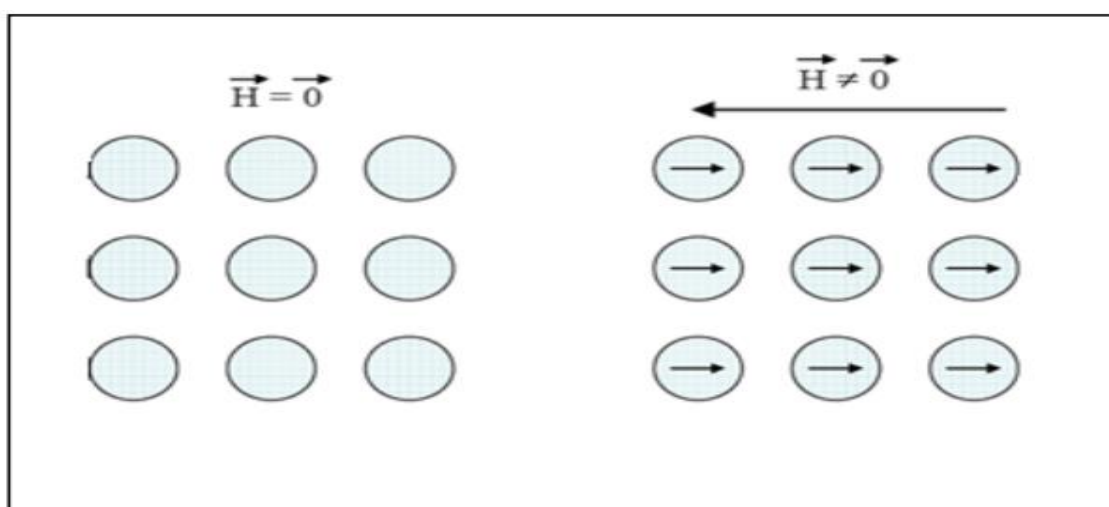
ferrimagnétiques et antiferromagnétiques ont des susceptibilités magnétiques positives et beaucoup plus grandes que celles des corps paramagnétiques, de l'ordre de  $10^2$  à  $10^3$ .

### I.3.2.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme, une propriété inhérente à toute la matière bien que souvent négligeable en raison de son effet très faible, se manifeste lorsque nous appliquons un champ magnétique extérieur  $H$ . Ce champ induit un mouvement additionnel des électrons dans la matière, générant un courant électrique induit qui produit un moment magnétique opposé au champ magnétique appliqué  $H$  (voir figure I.20).

Les substances diamagnétiques se distinguent par leur petite susceptibilité négative, une caractéristique indépendante de la température [54]. Ce comportement diamagnétique s'observe chez divers types de substances, parmi lesquelles on compte les gaz rares monoatomiques tels que l'hélium (He), le néon (Ne), l'argon (Ar), les gaz polyatomiques comme l'hydrogène ( $H_2$ ), l'azote ( $N_2$ ), ainsi que certains solides ioniques comme le chlorure de sodium (NaCl) [55, 56].

L'effet diamagnétique témoigne de la nature subtile des interactions entre les champs magnétiques externes et les courants induits dans la matière. Bien que l'effet diamagnétique soit généralement faible par rapport à d'autres formes de magnétisme, il constitue une composante importante de la compréhension globale des propriétés magnétiques des substances.



*Figure I.20 : Schéma explicatif du diamagnétisme à l'échelle microscopique.*

### I.3.2.2. Paramagnétisme

La théorie statistique classique du paramagnétisme, élaborée par Paul Langevin entre 1872 et 1946 [57], offre un cadre explicatif pour comprendre le comportement magnétique des matériaux paramagnétiques. Dans ces matériaux, les atomes ont des moments magnétiques permanents orientés de manière aléatoire dans toutes les directions et les interactions entre ces moments sont négligeables.

Les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une aimantation initiale nulle,  $M = 0$ , lorsque aucun champ magnétique appliqué  $H$  n'est présent. [58]. Lorsqu'un champ magnétique externe  $H$  est appliqué, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ, générant ainsi une aimantation non nulle dans le matériau. La susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques change selon la température, en accord avec la loi de Curie. Cette loi décrit la corrélation entre la susceptibilité magnétique et la température, démontrant que l'aimantation décroît avec l'élévation de la température (figures I.21 (a) et (b)) [59]. Ce phénomène est dû à l'agitation thermique qui perturbe l'alignement des moments magnétiques atomiques.

Quelques exemples de substances paramagnétiques comprennent :

- Les métaux alcalinoterreux tels que le baryum (Ba), le calcium (Ca), etc.
- Des éléments comme l'aluminium (Al), le tungstène (W), le magnésium (Mg), et le sodium (Na).

La susceptibilité positive des substances paramagnétiques en présence d'un champ magnétique offre une compréhension approfondie de leur comportement magnétique particulier, contribuant ainsi à notre connaissance des propriétés magnétiques des matériaux dans des conditions variées.

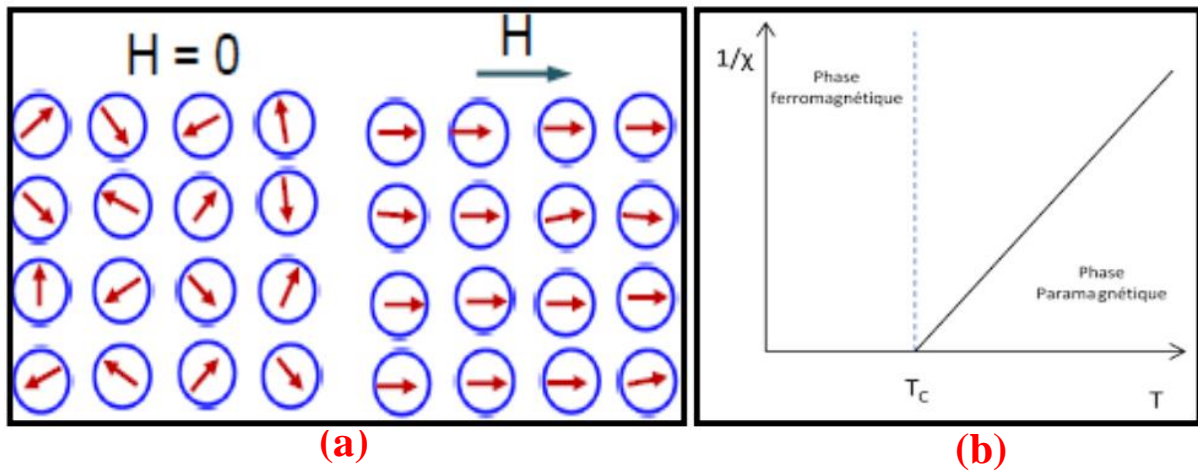


Figure I.21 : (a) Schéma illustratif du paramagnétisme (b) Variation thermique de  $1/\chi$

### I.3.2.3. Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme, phénomène magnétique caractéristique de certains matériaux, se manifeste par l'alignement spontané des moments magnétiques atomiques dans une direction commune, sous l'influence d'un champ magnétique externe (voir figure I.22). Cette alignement résulte d'interactions d'échange, incluant les champs moléculaires, comme stipulé dans le postulat énoncé par Pierre Weiss en 1907 [60].

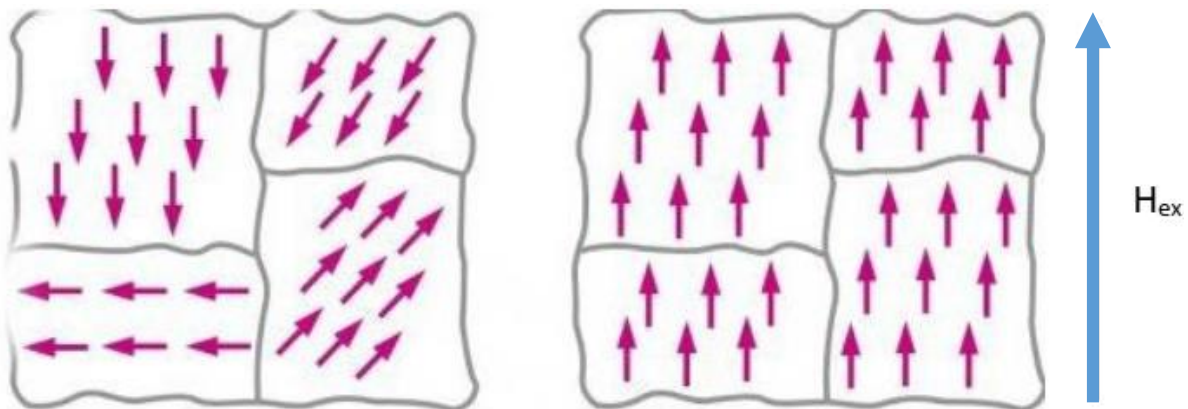
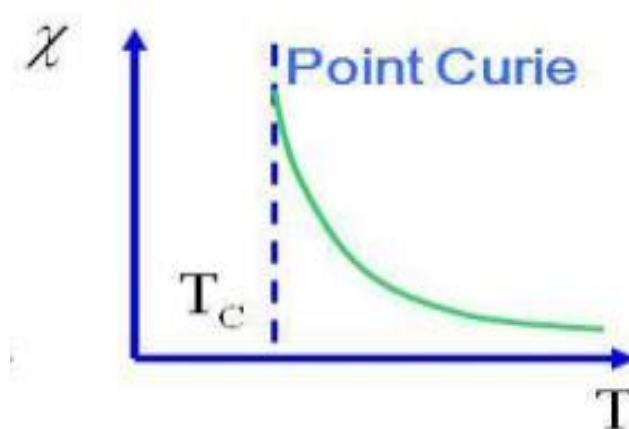


Figure I.22 : Sans l'influence d'un champ magnétique appliqué, les moments magnétiques des atomes dans un matériau ferromagnétique s'alignent de manière aléatoire, créant un état de désordre magnétique (à gauche). Cependant, en présence d'un champ magnétique externe, ils s'ordonnent alignés (à droite), induisant une magnétisation macroscopique.

Les matériaux ferromagnétiques se démarquent par leur aimantation spontanée, notée  $M$ , qui atteint sa valeur maximale,  $M_0$ , à une température nulle. Cette magnétisation intrinsèque persiste même en l'absence totale d'un champ magnétique externe ( $H=0$ ). De plus, ces substances présentent une propriété cruciale, la température de Curie ( $T_c$ ), à laquelle leur

susceptibilité magnétique devient infinie, comme illustré dans la figure I.23. En dessous de cette température critique, le matériau conserve une aimantation spontanée  $M$ . Lorsqu'un champ magnétique externe  $H$  est appliqué, les matériaux ferromagnétiques ont tendance à développer une aimantation significative. Les métaux de transition tels que le fer, le cobalt, le nickel, ainsi que leurs divers alliages, sont des exemples courants de matériaux ferromagnétiques.

Ces caractéristiques magnétiques jouent un rôle central dans divers domaines, allant de la fabrication d'aimants permanents à l'ingénierie des dispositifs électroniques.



**Figure I.23 :** Graphique illustrant la variation de la susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction des changements de température.

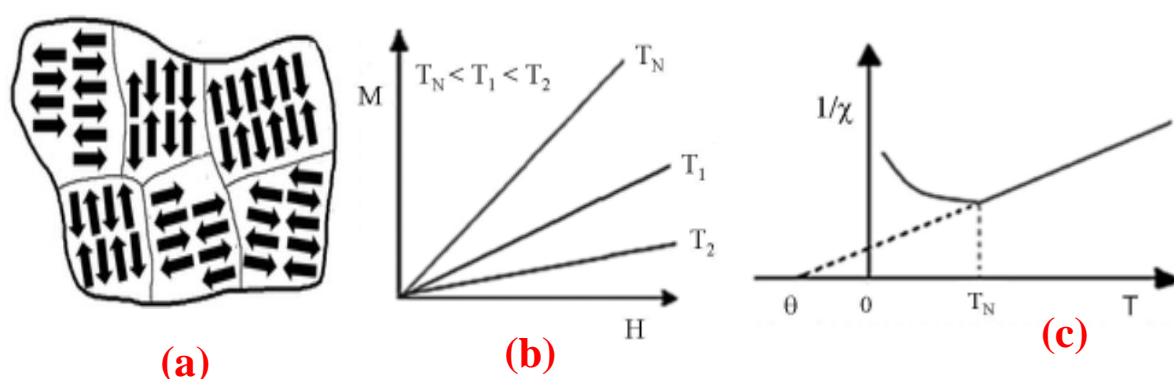
#### I.3.2.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont caractérisés par une interaction entre les moments magnétiques atomiques qui conduit à un alignement antiparallèle de ces moments dans deux réseaux magnétiques distincts (figure I.24 (a)) [61]. Ce comportement magnétique est dû à l'interaction d'échange entre les atomes ou ions voisins, qui favorise un alignement antiparallèle pour minimiser l'énergie du système.

Les matériaux antiferromagnétiques se distinguent par plusieurs caractéristiques uniques, telles qu'une rémanence nulle, l'absence d'hystérésis, ainsi qu'une susceptibilité faible et positive, laquelle varie de manière spécifique en fonction de la température. Ces propriétés sont illustrées dans la figure I.24 (b) et (c). Au-dessus d'une température critique connue sous le nom de température de Néel ( $T_N$ ), cette susceptibilité est régie par la loi de Curie-Weiss [61]. Au-dessus de la température de Néel, la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T_N + \theta} \quad (\text{I.3})$$

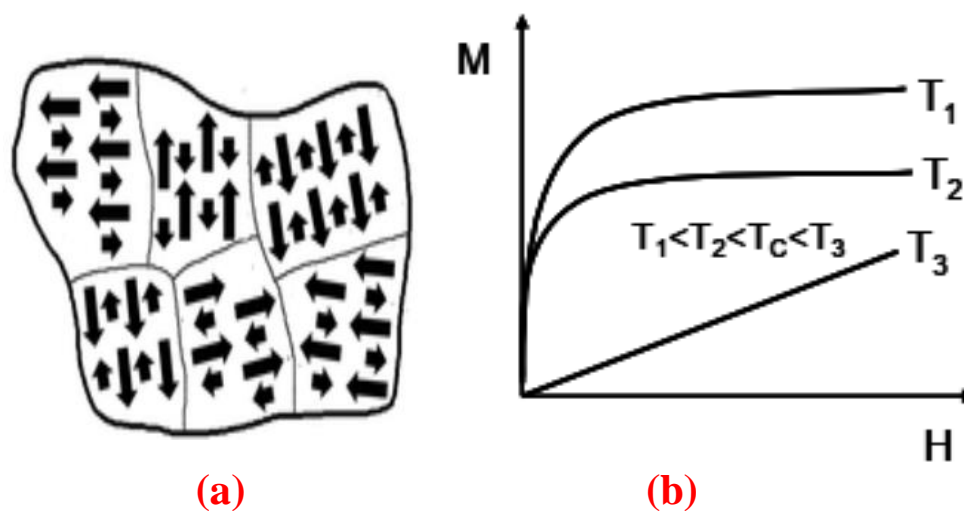
$C$  est une constante caractéristique du matériau,  $T$  est la température en kelvins, et  $\theta$  est la température de Curie-Weiss. Cette relation indique que la susceptibilité magnétique augmente à mesure que la température se rapproche de la température critique, révélant un comportement magnétique anormal dans cette région. En effet, la température de Curie-Weiss est souvent associée à une transition de phase magnétique, où le matériau passe d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique ou antiferromagnétique.



**Figure I.24.** Illustration schématique du couplage antiparallèle pour les deux sous-réseaux d'un matériau antiferromagnétique (a), accompagnée de la variation de l'aimantation (b) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (c) [61].

### I.3.2.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme représente une manifestation magnétique complexe remarquée dans certains matériaux, s'intercalant entre le magnétisme antiferromagnétique et le magnétisme ferromagnétique. Dans les matériaux ferrimagnétiques, il y a une différence dans les moments magnétiques entre les sous-réseaux A et B, et l'interaction d'échange est négative, similaire à celle observée dans les matériaux antiferromagnétiques. Toutefois, le comportement magnétique se caractérise par une aimantation spontanée semblable à des ferromagnétiques [62] (voir figure I.25 (a) et (b)).



**Figure I.25.** Illustre visuellement la disposition des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique(a), ainsi que la variation de l'aimantation avec la température(b) [60].

### I.3.3. Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis des matériaux représentent la corrélation entre l'aimantation ( $M$ ) et le champ magnétique appliqué ( $H$ ) lorsqu'un matériau est soumis à des cycles successifs d'aimantation et de désaimantation. Ces cycles illustrent les propriétés magnétiques du matériau, en particulier son comportement vis-à-vis de l'application et de la suppression d'un champ magnétique externe (voir figure I.26).

Le graphique d'hystérésis présente généralement une boucle fermée avec deux branches caractéristiques : la courbe d'aimantation montante (courbe avant) et la courbe d'aimantation descendante (courbe arrière). La région délimitée par ces deux courbes représente l'énergie convertie en chaleur lors des cycles d'aimantation.

Effectivement, dès la boucle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique, on peut définir plusieurs paramètres caractéristiques qui sont importantes pour comprendre son comportement magnétique. Voici quelques-unes de ces paramètres :

- **L'aimantation à saturation  $M_s$**

L'aimantation à saturation ( $M_s$ ) est un paramètre essentiel pour comprendre le comportement magnétique des matériaux. Cette valeur représente la magnétisation maximale que peut atteindre un matériau lorsque toutes ses orientations magnétiques sont conformes à la direction du champ magnétique extérieur.

- **Champ à saturation  $H_s$**

Le champ de saturation ( $H_s$ ) désigne l'intensité du champ magnétique externe nécessaire pour qu'un matériau atteigne sa magnétisation maximale. Il s'agit du niveau maximum de champ magnétique appliqué avant que le matériau ne soit saturé magnétiquement.

- **L'aimantation rémanente  $M_r$**

L'aimantation rémanente ( $M_r$ ) correspond à la magnétisation résiduelle d'un matériau une fois que le champ magnétique externe a été supprimé.

- **Le champ coercitif  $H_c$**

L'aimantation rémanente ( $M_r$ ) correspond à la magnétisation résiduelle d'un matériau une fois que le champ magnétique externe a été supprimé. Un  $H_c$  plus élevé indique une plus grande résistance à la démagnétisation.

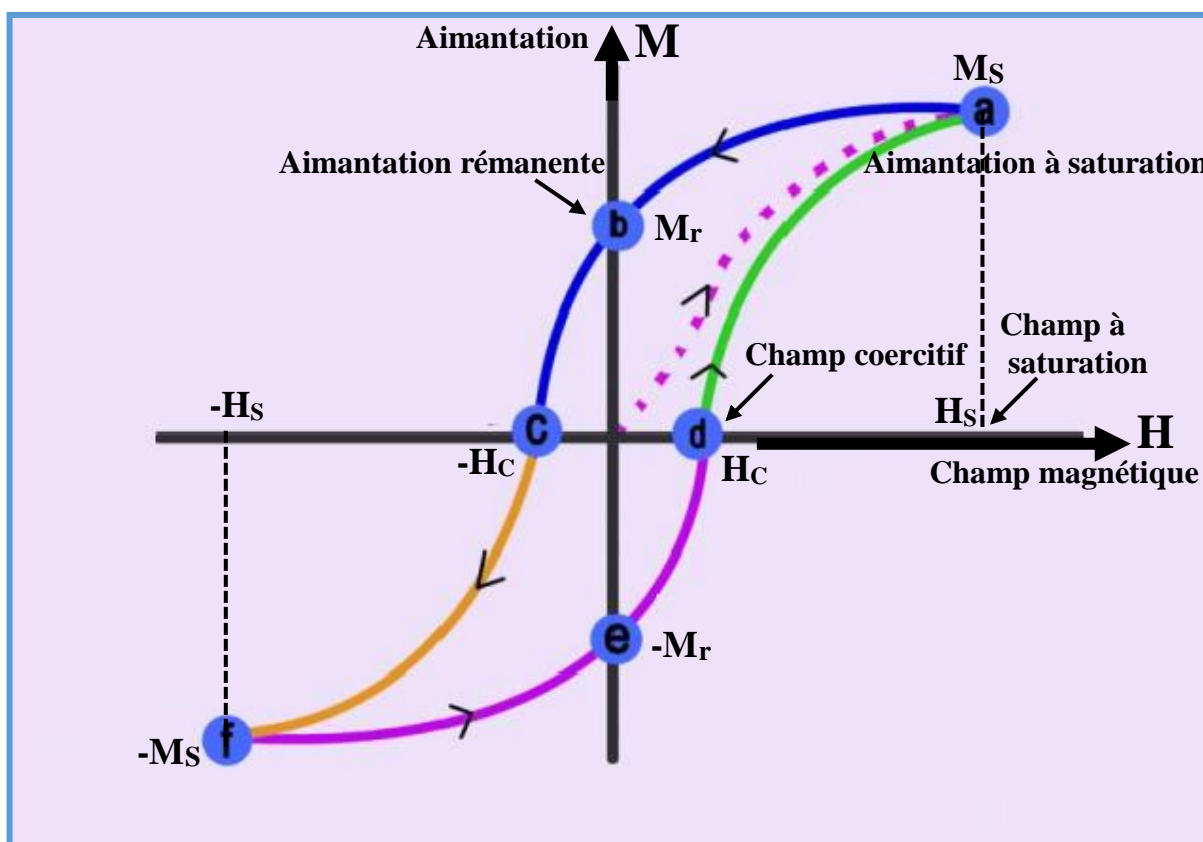


Figure I.26. Cycle d'hystérésis typique [63].

### **I.3.4. Classification des matériaux ferromagnétiques selon leur cycle d'hystérésis**

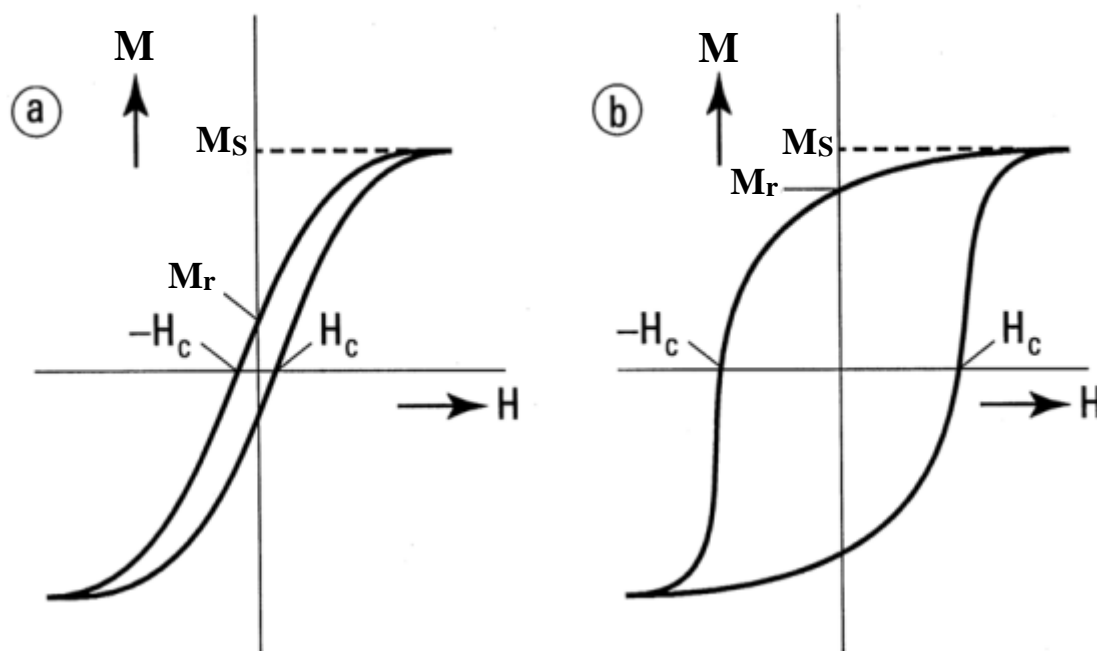
Les matériaux ferromagnétiques peuvent être divisés en deux catégories principales en fonction de leur cycle d'hystérésis (figure I.27) : les matériaux magnétiquement durs et les matériaux magnétiquement doux [64].

#### **I.3.4.1. Matériaux magnétiques doux**

Ces matériaux possèdent un cycle d'hystérésis étroit et se caractérisent par une coercivité relativement basse ( $H_c$ ), indiquant la facilité avec laquelle ils peuvent être démagnétisés (figure I.27 (a)). Ces matériaux présentent également une rémanence élevée ( $M_r$ ), qui représente l'aimantation résiduelle après démagnétisation. Ces propriétés, incluant la valeur spécifique de  $H_c$ , jouent un rôle crucial dans des applications telles que les transformateurs et les inducteurs.

#### **I.3.4.1. Matériaux magnétiques durs**

Ces matériaux présentent un cycle d'hystérésis large et bien défini, se démarquent par une coercivité ( $H_c$ ) significative, soulignant leur résistance à la démagnétisation (figure I.27 (b)). Ces matériaux exhibent également une magnétisation rémanente élevée ( $M_r$ ), illustrant l'aimantation résiduelle après la suppression du champ magnétique externe. Ces caractéristiques, en particulier la valeur spécifique de  $H_c$ , revêtent une importance cruciale dans diverses applications, telles que la fabrication d'aimants permanents pour les moteurs électriques. La capacité à maintenir une aimantation stable malgré des conditions variables confère à ces matériaux une utilité précieuse dans des domaines où la rétention magnétique est essentielle.



**Figure I.27.** Courbes d'hystérésis pour les matériaux magnétiques, illustrant (a) ceux à caractère doux et (b) ceux à caractère dur.

### I.3.5. Anisotropie magnétique

La variation du comportement magnétique d'un matériau en fonction de son orientation est définie par l'anisotropie magnétique. Ce phénomène est caractérisé par l'existence d'axes d'aimantation préférentiels, à la fois faciles et durs, avec deux directions privilégiées formant un angle de  $180^\circ$ . L'axe facile facilite une magnétisation uniforme dans les deux sens, soulignant ainsi la stabilité de l'aimantation le long de cette direction spécifique [65].

Pour illustrer davantage le concept d'anisotropie magnétique, considérons quelques exemples spécifiques. Dans le cas du fer cubique centré sur le corps (Fe-bcc), l'orientation privilégiée pour la magnétisation est l'axe [100]. À l'opposé, pour le nickel cubique à face centrée (Ni-fcc), l'axe [111] est identifié comme l'orientation la plus favorable pour l'aimantation. Ces orientations spécifiques démontrent comment la structure cristalline intrinsèque de chaque matériau influence son comportement magnétique global et met en évidence l'importance de l'anisotropie dans la compréhension de ces propriétés magnétiques.

L'anisotropie magnétique est déterminée par une fusion de facteurs internes et externes qui dictent l'orientation et la stabilité de l'aimantation dans un matériau donné. Parmi ces facteurs, l'anisotropie magnétocristalline se distingue par son lien avec la structure cristalline du

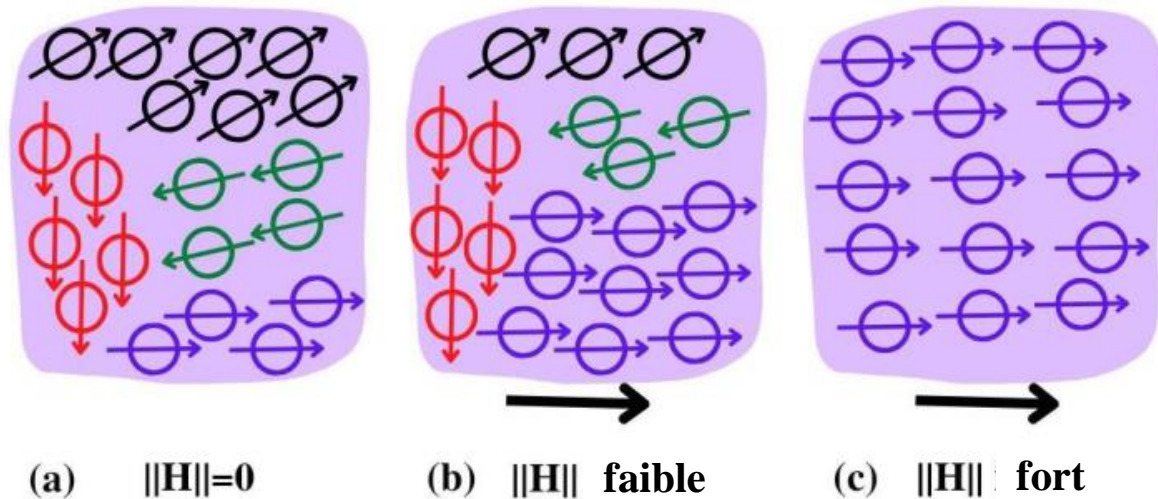
matériau. Lorsqu'un matériau présente une anisotropie magnétocristalline, cela signifie que la disposition et l'orientation des atomes ou des ions dans le réseau cristallin influencent directement la direction préférée de l'aimantation. Par conséquent, magnétiser le matériau dans une orientation différente de celle définie par sa structure cristalline nécessitera une quantité d'énergie plus élevée.

D'autre part, la géométrie et la structure physique du matériau sont étroitement liées à l'anisotropie de forme. Selon la géométrie du matériau, que ce soit des plaques minces, des particules ou d'autres configurations, la direction de l'aimantation peut être modifiée. Par exemple, un matériau sous forme de nanoparticules peut avoir des propriétés d'anisotropie différentes de celles d'un matériau sous forme de film mince, en raison de leur géométrie distincte.

Enfin, la magnétostriction est un phénomène où la structure cristalline ou moléculaire du matériau se déforme en réponse à un champ magnétique. Cette déformation peut, à son tour, influencer les propriétés magnétiques du matériau, y compris son anisotropie.

### **I.3.6. Les nanomatériaux magnétiques**

Lorsque l'on considère des dimensions à l'échelle nanométrique, les particules magnétiques subissent une transformation vers un état monodomaine [66], comme illustré dans la figure I.29. Dans cet état, une seule orientation magnétique prédomine à travers toute la particule. La dynamique de la magnétisation au sein d'un domaine monodomaine est étroitement liée à divers paramètres intrinsèques, notamment l'anisotropie magnétique et la morphologie distinctive de la particule. Un phénomène notable survient lorsque la taille des particules atteint et décroît jusqu'à un seuil critique : la coercivité, qui représente la résistance d'un matériau à la démagnétisation, commence à diminuer. Cette réduction significative de la coercivité conduit à l'émergence de propriétés superparamagnétiques, où les particules peuvent facilement changer leur orientation magnétique en réponse à de petites variations du champ magnétique externe. Ce phénomène a des implications profondes pour les applications à l'échelle nanométrique, notamment dans le domaine du stockage de données et de la nanotechnologie.



**Figure 1.28.** Magnétisation d'un matériau ferromagnétique : (a) début de l'aimantation, (b) pendant l'aimantation, et (c) saturation

### I.3.7. Relation entre les nanomatériaux et le magnétisme

Un domaine d'intérêt croissant depuis plusieurs années est le lien entre les nanomatériaux et le magnétisme, en grande partie grâce au développement du nanomagnétisme et de l'électronique de spin. L'exploration des propriétés magnétiques des nanomatériaux a été grandement enrichie, dévoilant de nouvelles caractéristiques telles que des champs coercitifs et de saturation, des gammes qui étaient auparavant inexplorées avec les matériaux conventionnels.

Il y a environ deux décennies, les fondements de la théorie du champ coercitif ont été posés. Il est désormais accepté que les mécanismes derrière le champ coercitif sont variés. Dans les années 40, Becker a formulé une relation reliant la taille moyenne des grains, notée  $\langle D \rangle$ , et le champ coercitif, qui est couramment exprimée par l'équation suivante [67] :

$$H_c = \frac{C}{D} \quad (\text{I.4})$$

Où :  $C$ , représente une constante spécifique du matériau.

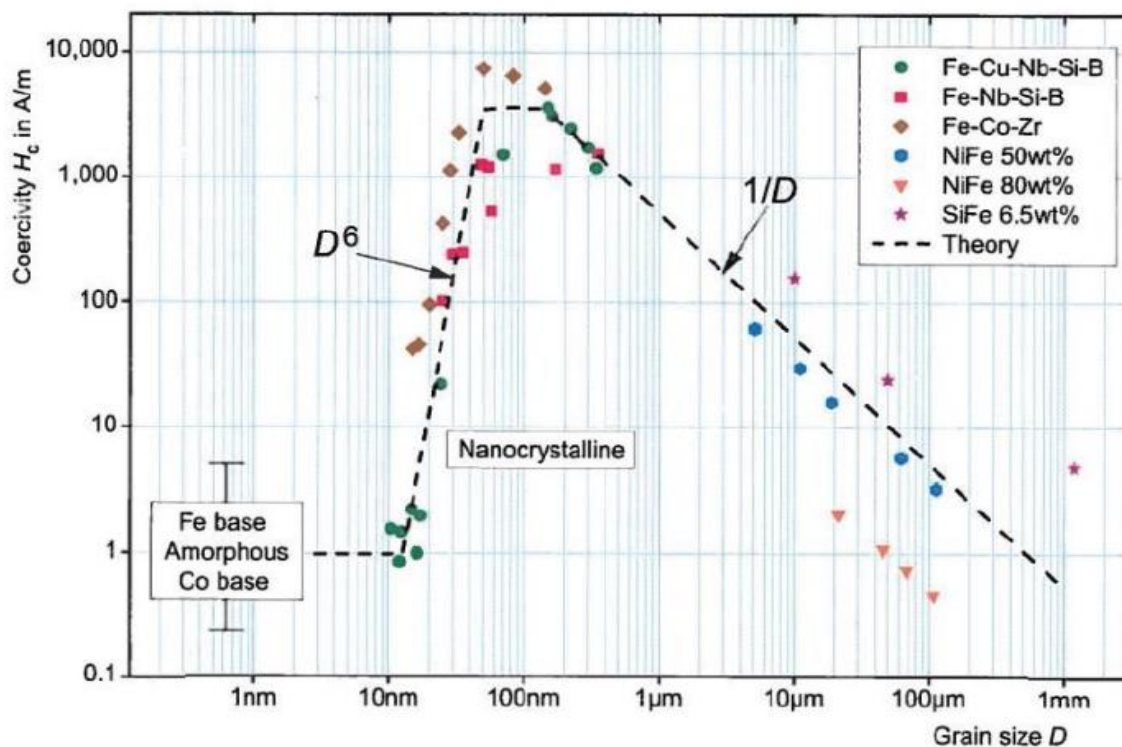
Hoffman a introduit le concept d'anisotropie magnétique en 1973 [68], indiquant que lorsque les grains sont réduits en taille, cela conduit à une réduction de l'anisotropie locale. Toutefois, une appréhension précise de ce phénomène n'était pas évidente quantitativement. L'anisotropie magnétique représente un aspect significatif dans le domaine des matériaux magnétiques, où les échantillons peuvent présenter des directions préférentielles d'aimantation. En 1989, Herzer [69] a proposé une prédiction cruciale concernant l'anisotropie magnétique dans les matériaux

magnétiques les matériaux magnétiques à granulométrie réduite. Il a suggéré que lorsque la taille des grains Il a évoqué l'idée que lorsque la dimension des grains devient inférieure à celle des grains monodomaines, typiquement à l'échelle nanométrique, le champ coercitif décroît proportionnellement à la sixième puissance de la taille des grains. La conjecture a été élaborée en prenant en considération la diminution de l'anisotropie locale résultant de la réduction de la taille des grains, conformément à la formulation de Herzer :

$$H_C \approx C' D^6 \quad (I.5)$$

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

La figure I.29 présente la corrélation entre le champ coercitif et la dimension des grains pour divers alliages à base de fer [65]. Elle met en évidence une transition : on observe une évolution depuis un comportement magnétiquement doux, passant par une phase magnétiquement dure, jusqu'à atteindre une caractéristique superparamagnétique.



**Figure I.29.** Changement du champ coercitif en relation avec la taille des domaines cristallins [70]

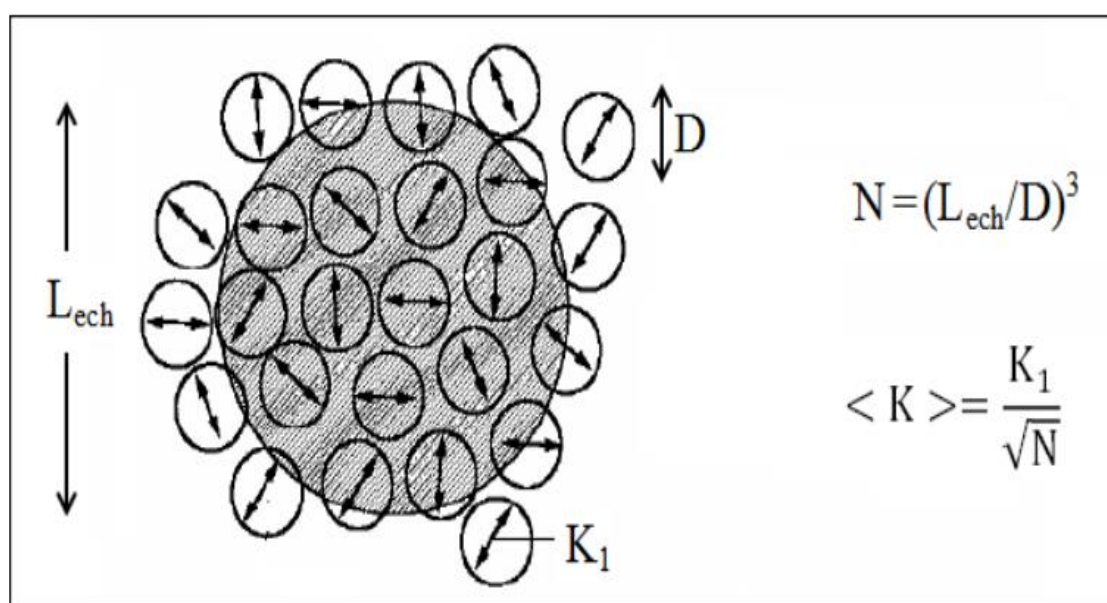
Dans le domaine des nanomatériaux, il est largement admis que lorsque la taille d'une particule magnétique est réduite en dessous d'une certaine dimension critique ( $D_c$ ), la formation d'une paroi devient impossible et la particule devient monodomaine. Herzer a également mis en évidence l'existence d'une dimension critique des grains ( $D_c$ ) pour les alliages à base de fer.

Dans de tels cas, le champ coercitif ne fluctue pas en fonction de la dimension des grains. Il a avancé une explication à ce phénomène global en se référant à la théorie de l'anisotropie aléatoire [71].

### I.3.7.1. Théorie de l'anisotropie stochastique

Les nanomatériaux se distinguent par leur combinaison unique d'anisotropie magnétique réduite et de faible coefficient de magnétostriction, conférant à ces matériaux des propriétés magnétiques particulièrement douces, notamment un champ coercitif réduit, des pertes minimales et une perméabilité élevée. L'aimantation au niveau local au sein des nanomatériaux est influencée à la fois par l'anisotropie de chaque grain individuel et par les interactions magnétiques avec les grains adjacents.

Les interactions magnétiques entre grains voisins tendent à aligner l'aimantation de l'ensemble des grains dans une direction commune. Toutefois, en raison de l'orientation aléatoire des grains, le matériau présente une orientation magnétique dominante seulement pour certains grains, et l'anisotropie magnéto-cristalline ne se manifeste pas de manière cohérente dans une direction unique. Par conséquent, l'anisotropie magnéto-cristalline est évaluée en considérant une moyenne à travers plusieurs groupes de grains, comme illustré dans la figure I.30 [63].



**Figure I.30.** Schéma illustrant le modèle d'anisotropie aléatoire [72]

Pour une analyse plus approfondie du modèle, nous nous concentrons sur un ensemble de particules, noté  $N$ , de taille  $D$ , se trouvant à l'intérieur du volume d'échange  $V = L_{ech}^3$  et

interagissant via des couplages d'échange. Ces interactions confèrent aux particules une anisotropie apparente équivalente à l'anisotropie moyenne [73].

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \left( \frac{D}{L_{ech}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.6})$$

La dimension transversale de la paroi, souvent dénommée longueur d'échange, est symbolisée par  $L_{ech}$

$$L_{ech} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (\text{I.7})$$

$A$  est le coefficient d'interaction, un paramètre crucial dans la théorie des parois de domaine. Cette constante établit une échelle minimale, représentant la distance sur laquelle l'aimantation peut changer de manière significative. En d'autres termes, elle détermine la portée sur laquelle les moments magnétiques interagissent et influencent l'orientation de l'aimantation dans un matériau. Remplaçant  $L_{ech}$  dans (I. 7), nous obtenons pour la constante d'anisotropie moyennée [73] :

$$\langle K \rangle = \frac{D^6 K_1^4}{A^3} \quad (\text{I.8})$$

Selon le modèle, il est démontré que la constante d'anisotropie moyenne varie proportionnellement à la sixième puissance de la taille des grains. Ainsi, cette variation conduit à une relation spécifique pour  $H_c$ , qui est la coercivité, dans le contexte des alliages nanocristallins, comme évoqué dans la référence [74].

$$H_C = \frac{\langle K \rangle}{4\pi M_S} = \frac{K_1^4}{4\pi M_S A^3} D^6 \quad (\text{I.9})$$

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

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

#### I.4.1.1. Fer métallique

Le fer, symbolisé par Fe et doté d'un numéro atomique de 26, occupe une place essentielle dans le tableau périodique. Il se présente sous divers minéraux dans le milieu naturel. Grâce à son abondance et à ses caractéristiques distinctives, le fer est largement exploité dans divers secteurs industriels.

Selon les conditions de température, le fer peut adopter trois phases cristallines distinctes :

- La phase  $\alpha$ , qui est cubique centrée, se manifeste à des températures inférieures à 906°C.

- La phase  $\gamma$ , cubique à face centrée, est présente en dessous de 1401°C.
- La phase  $\delta$ , également cubique centrée, est stable en dessous de 1535°C.

Les valeurs du paramètre de maille pour ces phases sont respectivement de 2.86 Å, 3.64 Å et 2.93 Å, comme documenté dans la référence [75].

#### I.4.1.2. Antimoine

L'antimoine est un élément chimique, symbolisé par Sb et ayant le numéro atomique 51. On retrouve l'antimoine dans divers minéraux à l'état naturel. En raison de sa présence et de ses caractéristiques distinctes, l'antimoine joue un rôle essentiel dans de nombreuses applications industrielles.

À différentes températures, l'antimoine présente différentes structures cristallines :

- La phase  $\alpha$  est de type rhomboédrique, observée en dessous de 630°C.
- La phase  $\beta$ , de structure orthorhombique, se trouve entre 630°C et 916°C.
- La phase  $\gamma$ , de structure cubique, est présente entre 916°C et 1385°C.

Les valeurs du paramètre de maille pour ces différentes phases sont de 4.299 Å, 4.49 Å et 4.5 Å respectivement, comme mentionné dans la référence [76].

Le Tableau I.1 résume les principales caractéristiques du fer et de l'antimoine.

**Tableau I.1 : Quelques caractéristiques de Fe et Sb.**

	Fe	Sb
Structure électronique	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
Numéro atomique	26	51
Température de fusion (°C)	1535	631
Résistivité à 300 K ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	10	39
Rayon atomique (nm)	0,126	0,159
Structure cristallographique	Cubique centrée	Rhomboédrique
Propriétés magnétiques	Ferromagnétique	Diamagnétique

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

Le diagramme de phase d'équilibre du système binaire Fe-Sb, tel qu'illustré dans la figure I.31, est un outil important pour appréhender les changements de phase et les équilibres thermodynamiques entre le fer et l'antimoine.

**1. Faibles concentrations d'antimoine (Sb) :** À des teneurs réduites en antimoine, le diagramme indique que la phase prédominante est  $\alpha$ -Fe, qui possède une structure cubique centrée (CC). Cette phase est typique du fer pur et se caractérise par son arrangement atomique spécifique.

**2. Alliages riches en antimoine :** À mesure que la concentration en antimoine augmente, le diagramme montre un changement de phases. Pour des teneurs en antimoine dépassant 43% en masse, deux phases principales apparaissent :  $\epsilon$ -FeSb et FeSb<sub>2</sub>. Ces phases indiquent des compositions intermédiaires où le fer et l'antimoine interagissent pour former des composés spécifiques.

**3. Hautes teneurs en antimoine :** Pour des concentrations encore plus élevées en antimoine, le diagramme suggère que la phase dominante devient  $\alpha$ -Sb, ce qui signifie que l'antimoine prédomine.

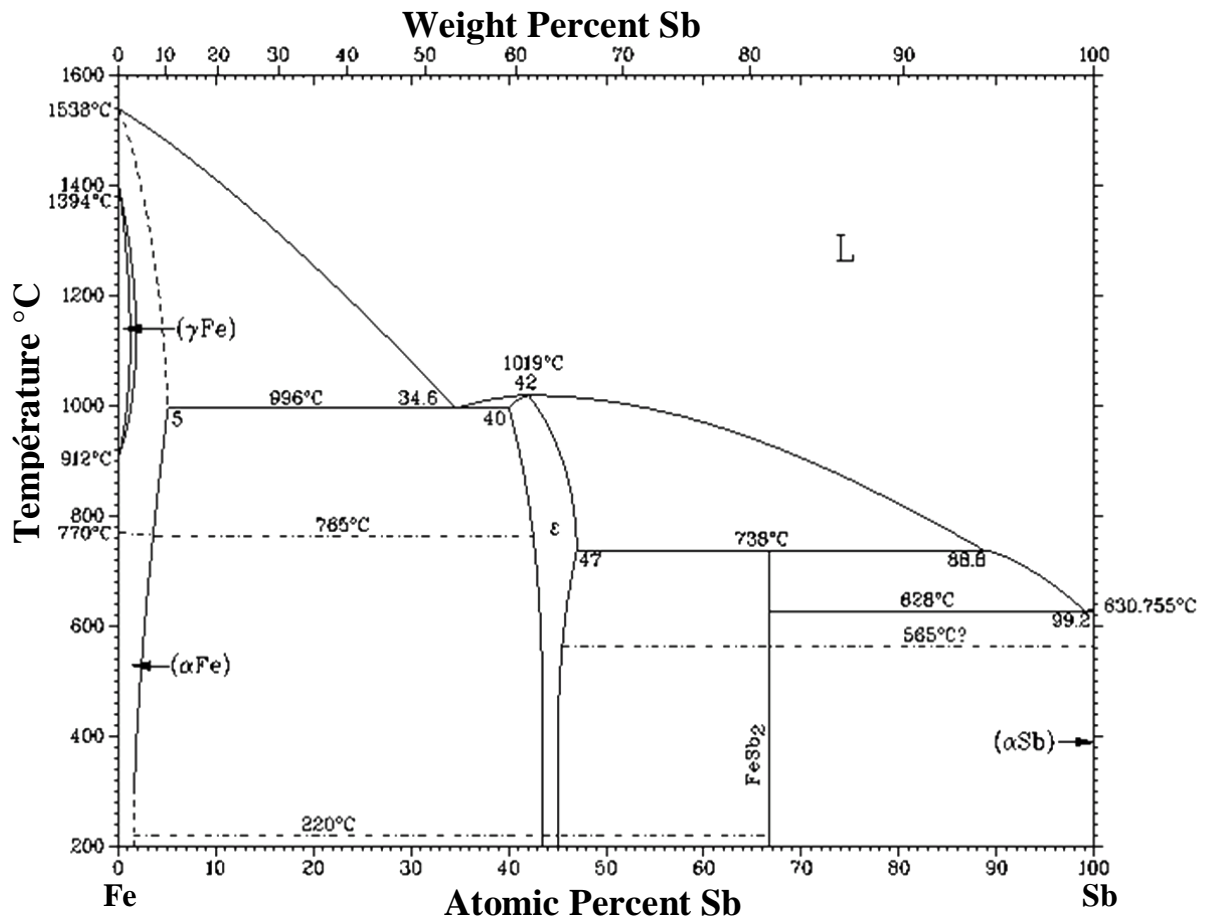


Figure I.31 : Diagramme de phases du système Fe-Sb [77]

## I.5. Conclusion du chapitre

Les nanomatériaux constituent un domaine d'étude essentiel en raison de leurs propriétés uniques et de leur potentiel révolutionnaire dans de nombreux secteurs. Dans ce chapitre, nous avons jeté les bases en présentant une introduction complète sur les nanomatériaux. Nous avons examiné leurs multiples catégorisations, offrant ainsi un aperçu de la diversité des structures et des caractéristiques à l'échelle nanométrique. De plus, une attention particulière a été accordée à leurs domaines d'applications, illustrant ainsi leur pertinence et leur impact dans des secteurs aussi variés que la médecine, l'électronique, et l'énergie. Parallèlement, nous avons examiné les différentes méthodes de fabrication de ces matériaux, soulignant l'importance de techniques innovantes et leur rôle dans l'élaboration et le contrôle minutieux des nanomatériaux pour répondre aux exigences spécifiques des applications modernes.

La mécanosynthèse, une méthode de fabrication novatrice basée sur le broyage à haute énergie, a été présentée comme une avenue prometteuse pour la production de nanomatériaux. Cette technique offre un contrôle précis sur la composition des nanomatériaux, Cela ouvre la possibilité d'adapter les propriétés pour répondre à des besoins spécifiques dans diverses applications.

L'exploration approfondie des diverses catégories de matériaux magnétiques a ajouté une dimension supplémentaire à notre exploration, soulignant le rôle crucial des propriétés magnétiques dans de nombreuses applications impliquant les nanomatériaux.

Enfin, le chapitre s'est clôturé sur une note analytique avec l'examen des diagrammes de phases, fournissant ainsi un outil essentiel pour comprendre et prédire les comportements des matériaux dans diverses conditions.

Ce chapitre a offert une vue d'ensemble complète et approfondie des nanomatériaux, de leur fabrication à leurs applications, renforçant ainsi leur statut en tant que piliers essentiels de la science des matériaux modernes.

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] K. Chinnaiyan, M. Ravichandran, Nanomaterials through Powder Metallurgy: Production, Processing, and Potential Applications toward Energy and Environment, Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. Springer, Cham.2020, pp 1–40. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7\\_127-1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7_127-1)
- [2] P.N. Sudha, K. Sangeetha, K. Vijayalakshmi, A. Barhoum, Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. In Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures : Current Prospects and Future Trends, Elsevier Inc : Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 341–384.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00012-9>
- [3] D. Guo, G. Xie and J. Luo, Mechanical properties of nanoparticles : basics and applications, J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 47(1) : 013001, 2014.  
**DOI 10.1088/0022-3727/47/1/013001**
- [4] K. Goser, P. Glösekötter, J. Dienstuhl, Nanoelectronics with Tunneling Devices. In : Nanoelectronics and Nanosystems. Springer, Berlin, Heidelberg. (2004).  
[https://doi.org/10.1007/978-3-662-05421-5\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-662-05421-5_12)
- [5] C. Suryanarayana,, Structure and properties of nanocrystalline materials. Bull. Mater. Sci. 17, 307–346 (1994). <https://doi.org/10.1007/BF02745220>
- [6] Richard W. Siegel, Synthesis and properties of nanophase materials, Materials Science and Engineering : A, 1993, 168, 2, 189-197. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90726-U](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90726-U)
- [7] A I Gusev and A S Kurlov, Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: model and experiment, Nanotechnology, 2008, **19** 265302.  
**DOI 10.1088/0957-4484/19/26/265302**
- [8] N. Sinh, N.M. Kulshreshth, M. Dixit , I. Jadhav , D. Shrivastava , P.S. Bisen, Chapter 24 - Nanodentistry: novel approaches, Nanostructures for Oral Medicine, 2017, 751-776.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47720-8.00025-0>
- [9] H. Gleiter, Nanocrystalline Materials. Progress in Materials Science,1989, 33, 223-315. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(89\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0079-6425(89)90001-7)
- [10] L. Znaidi, Sol–gel-deposited ZnO thin films: a review. Mater Sci Eng B. (2010) 174:18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>
- [11] Jing Xu, Yang H, Wuyou Fu, Kai Du, Sui Y, Chen J, Zeng Yi, Li M, Zou G, Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. J Magn Magn Mater. (2007) 309 :307–311. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.037>

- [12] C. M. Niemeyer, C.A. Mirkin, Nanobiotechnology : concepts, applications and perspectives, books.google.com.2004.
- [13] C. Baker, A. Pradhan, L. Pakstis, DJ.Pochan, SI. Shah. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol*, 2005, 5, 244–249. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.034>
- [14] W. Xiao, X. Zhang, W. T. Geng, G. Lu, Atomistic study of plastic deformation in Mg–Al alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 2013,586, 1, 245-252. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.07.093>
- [15] H. Somekawa, K. Hirai, H. Watanabe, Y. Takigawa, K. Higashi, Dislocation creep behavior in Mg–Al–Zn alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, 407, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.059>
- [16] J.R. Rice, *J. Mech*, Dislocation nucleation from a crack tip : An analysis based on the Peierls concept, *Phys. Solids*, 1992, 40, 239–271. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(05\)80012-2](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(05)80012-2)
- [17] W.D. Yoo, J.H. Lee, K.T. Youn, Study on microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel depending on heat treatment and aging time, *Solid state phenomenon*, 2006, [18] H. Mirzadeh, A. Najafizadeh, Aging kinetics of 17-4PH stainless steel *Materials chemistry and physics*, 2009, 116, 119-124.
- [19] V.L. Tellkamp, E.J. Lavernia, A. Melmed, Mechanical behavior and microstructure of a thermally stable bulk nanostructured Al alloy, *Metall Mater Trans A*, 2001,32, 2335–2343. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0207-6>
- [20] G. J. Fan, H. Choo, P. K. Liaw, E. J. Lavernia, Strength softening and stress relaxation of nanostructured materials, *Metall Mater Trans A*, 2005, 36, 2641–2649. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0262-5>
- [21] K.V. Rajulapati, C.C. Koch, *Nanocrystalline Materials: Mechanical Properties*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02570-4>
- [22] W. Yin, S.H. Whang, The creep and fracture in nanostructured metals and alloys. *JOM* 57, 2005, 63–70. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0066-5>
- [23] N. Boukherroub, élaboration et étude des propriétés structurales et hyperfines des nanomatériaux Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>, mémoire de magister, université M’hamed Bougara Boumerdes, 2010.

- [24] M. Zergoug, caractérisation des matériaux par procédés magnétiques, thèse Doctorat, université Houari-Boumediène (USTHB), 2004.
- [25] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Friction mode and shock mode effect on magnetic properties of mechanically alloyed Fe-based nanocrystalline materials, *J. Mater. Sci.* 2004, 39, 5139-5142. <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000039198.07323.e7>
- [26] P. Moriarty, Nanostructured materials, *Rep. Prog. Phys.* 2001, 64 297.  
**DOI 10.1088/0034-4885/64/3/201**
- [27] N.M. Noah, Design and Synthesis of Nanostructured Materials for Sensor Applications, *Journal of Nanomaterials*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8855321>
- [28] M. D. Alcala, J. M. Criado, C. Real, Synthesis of nanocrystalline magnetite by mechanical alloying of iron and hematite, *Journal of Materials Science*, 2004, 39, 2365 – 2370.  
**DOI: 10.1023/B:JMASC.0000019998.78644.74**
- [29] J.L Dormann, A. Belayachi, J. Maknani, A. Ezzir, M. Cruz, M. Godinho, R. Cherkaoui, M. Nogues, Magnetic properties of amorphous Fe–Cr–B nanoparticles embedded in an alumina matrix, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, 185, 1 - 17.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01166-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01166-9)
- [30] C. Lemoine, A. Fnidiki, D. Lemarchand, J. Teillet, Mössbauer and TEM study of Fe–Cr powders elaborated by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 203, 184 -186. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00222-X)
- [31] B.F.O. Costa, G. Le Caër, S. Begin-Colin, P.J. Mendes, N. Ayres de Campos, Characterization of mechanically alloyed Fe–Cr–Sn alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 92-93, 395- 400. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00158-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00158-2)
- [32] J.M.D. Coey, *Magnetic materials*, *J. Magn. Mater.* 2001, 326, 2-6.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01239-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01239-7)
- [33] Y. Abderrahmane, détermination des paramètres nanostructuraux à base de  $Fe_xCo_yNi_z$  et alliages par des méthodes de contrôles non destructif (CND), mémoire de magister, université de saad dahleb de blida, 2010.
- [34] H.-J. Fecht, Nanostructure formation by mechanical attrition, *Nanostructured Materials*, 1995, 6, Issues 1–4, 33-42. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00027-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00027-5)
- [35] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. In Mat. Sci.* 2001, 46, 1-184.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)

- [36] E. Ivanov, C. Suryanarayana, Materials and Process Design through Mechanochemical Routes. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2000, **8**, 235–244. <https://doi.org/10.1023/A:1011372312172>
- [37] J.S. Benjamin, Mechanical alloying — A perspective, Metal Powder Rep, 1990, 45,2, 122-127. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(10\)80124-9](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(10)80124-9)
- [38] P.S. Gilman, J.S. Benjamin, Mechanical Alloying, Annu Rev Mater Sci, 1983, 13, 279-300. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.13.080183.001431>
- [39] P.Y. Lee, C.C. Koch, Formation of amorphous Ni-Zr alloy powder by mechanical alloying of intermetallic powder mixtures and mixtures of nickel or zirconium with intermetallics, J Mater Sci, 1988, 23, 2837–2845. <https://doi.org/10.1007/BF00547458>
- [40] R.M. Davis, C.C. Koch, Mechanical alloying of brittle components : Silicon and germanium, Scripta Metall, 1987, 21, 305-310. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(87\)90218-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(87)90218-3).
- [41] R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch, Mechanical alloying of brittle materials, Metall Trans, 1988, A19, 2867–2874 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF02647712>
- [42] P. Y. Lee, C. C. Koch, Appl. Phys. Lett, 1987, 50, 1578–1580. <https://doi.org/10.1063/1.98252>
- [43] C.C. Koch, J.D. Whittenberger, Mechanical milling/alloying of intermetallics, Intermetallics, 1996, 4, 5, 339-355. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(96\)00001-5](https://doi.org/10.1016/0966-9795(96)00001-5)
- [44] P. R. Soni, Mechanical Alloying-Fundamentals & Applications, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2001.
- [45] K. Akkouche, mémoire de magistère, Université de Boumerdes, 2010.
- [46] S. lamrani, Propriétés structurales et spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> élaborés par mécanosynthèse, mémoire de magistère, 2011.
- [47] H. Guéault, Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées Mf<sub>3</sub> (M = Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique, thèse de doctorat, Université du Maine – Le Mans, janvier (2000).
- [48] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Paris, éditions Dunod, 1997.
- [49] M. Abdellaoui, Transitions de phases sous chocs mécaniques : mécanosynthèse du système magnétique Fe – Si, thèse de doctorat Paris VI 1994.
- [50] H. A. Morrish, The Physical Principles of Magnetism, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc. Huntington, New York, 1980.

- [51] A. Diallo, T.B. Doyle, B.M. Mochudi, E. Manikandan, V. Rajendran, M. Maaza, Magnetic behavior of biosynthesized  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 424, 251-255. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.063>
- [52] C. Sushin, H. C. Stanley, *Physics of Magnetism*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1978.
- [53] T. Berdot, Mouvement du spin de l'électron dans les systèmes Fe/Ag(001) et MgO/Fe(001), Thèse de doctorat en Physique, Université – Strasbourg, 2011.
- [54] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures*. Springer, Berlin, 1999.
- [55] I. Bensehil, A. Kharmouche, A. Bourzami, Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of Fe Thin Films. *J Supercond Nov Magn*, 2017, 30, 795–799. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3669-x>
- [56] E. T de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, *Magnetism Materials and Applications*, Springer, 2005.
- [57] Etienne du Tremolet et de Lacheisserie, *Magnétisme Tome 1 : Fondaments*, EDP Sciences, 2000.
- [58] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series In Physics, 2000.
- [59] E. Bouty, Études sur le magnétisme, *Annales scientifiques de l'É.N.S. 2<sup>e</sup> série*, tome 4 1875, 9-56.
- [60] Ahlem Melloul, Élaboration de couches minces ferromagnétiques de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$  et investigations de leurs propriétés physiques, Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2019.
- [61] Zerniz Nawal, Étude des propriétés physico-chimiques des poudres nanostructures à base de fer obtenues par broyage à haute énergie, Thèse de Doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
- [62] J. Degauque, *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*, Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, Volume 2, décembre 1992.
- [63] “Hysteresis Loop| Magnetization Curve.” [Online]. Available: <https://electricalacademia.com/electromagnetism/hysteresis-loop-magnetizationcurve/>.
- [64] Abdelmalek Mansri, Processus d'aimantation dans les matériaux doux à base de fer- Représentation des Pertes en régime dynamique, Thèse de Doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014.

- [65] S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, and E. Ruiz, "Large Magnetic Anisotropy in Mononuclear Metal Complexes," *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 289–290, no. 1, 379–392.
- [66] J. Degauque, "Matériaux à Propriétés Magnétiques Dures Spécifiques et en Devenir," in *Étude et propriétés des métaux*, 5th ed., 2001, 1–7.
- [67] X. D. Xiang, G. Wang, X. Zhang, Y. Xiang, and H. Wang, "Individualized Pixel Synthesis and Characterization of Combinatorial Materials Chips," *Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 225–233, 2015.
- [68] H. Hoffmann, Static wall coercive force in ferromagnetic thin films *IEEE, Trans. Magn.* 9 (1973) 17-21.
- [69] G. Herzer, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets, *IEEE Trans. Magn.* 25 (1989) 3327.
- [70] F. Sánchez-De Jesús, A. M. Bolarín-Miró, C. A. Cortés Escobedo, G. Torres-Villaseñor, and P. Vera-Serna, "Structural Analysis and Magnetic Properties of FeCo Alloys Obtained by Mechanical Alloying," *J. Metall.*, vol. 2016, pp. 1–8, 2016.
- [71] Q. Zeng, I. Baker, V. McCreary, and Z. Yan, "Soft Ferromagnetism in Nanostructured Mechanical Alloying FeCo-based Powders," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 318, pp. 28–38, Nov. 2007.
- [72] M. Zandrahimi, M. D. Chermahini, and M. H. Mirbeik, "The Effect of Multi-step Milling and Annealing Treatments on Microstructure and Magnetic Properties of Nanostructured FeSi Powders," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 6, pp. 669–674, 2011.
- [73] H. Raanaei, H. Eskandari, and V. Mohammad-Hosseini, "Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Co-Ni Alloy Processed by Mechanical Alloying," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 398, pp. 190–195, 2016.
- [74] H. Raanaei, H. Eskandari, and V. Mohammad-Hosseini, "Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Co-Ni Alloy Processed by Mechanical Alloying," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 398, pp. 190–195, 2016.
- [75] Richard J. D. Tolley, "Understanding solids: the science of material", John Wiley & Sons LTD, 2004.
- [76] Pierre BLAZY, Virginie Hermant, *Métallurgie extractive de l'antimoine, techniques de l'Ingénieur M2375 V1*, 2015.
- [77] H. Okamoto, *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, H. Okamoto, Ed., ASM International, 1993, p 366-370.



## *Chapitre II*

### *Procédure expérimentale*

## Chapitre II

# Procédure expérimentale

### Introduction

La première partie du chapitre II explore en profondeur les différentes étapes et les conditions requises pour la préparation de nanoéchantillons grâce à la Mécanosynthèse (MA). Dans la partie suivante du chapitre, nous mettrons en lumière les diverses techniques d'analyse employées pour examiner les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des poudres obtenues par broyage. Parmi ces techniques, nous incluons la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et le Magnétomètre à Échantillon Vibrant (VSM).

### II. 1. L'élaboration

#### II.1.1. Préparation des échantillons

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons d'un alliage Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> (wt.%) ont été soigneusement pesés à l'aide d'une balance analytique OHAUS de haute précision. Les poudres élémentaires de fer (Fe) et d'antimoine (Sb), utilisées comme matériaux de base, présentaient des niveaux élevés de pureté, atteignant respectivement 99.98% et 99.95%.

La granulométrie initiale des poudres était d'environ 7 µm pour le fer et 25 µm pour l'antimoine. Ces poudres ont été mélangées et placées dans une jarre, laquelle contenait cinq billes en acier inoxydable de 12 mm de diamètre. La jarre a ensuite été scellée à l'aide d'un couvercle équipé d'un joint circulaire en téflon, assurant ainsi l'étanchéité pendant le processus de broyage. Ce joint joue un rôle crucial en préservant l'intégrité de la jarre, empêchant tout contact entre la poudre et l'atmosphère extérieure au cours du traitement mécanique.

Il convient de souligner que cette procédure s'est déroulée à l'intérieur d'une boîte à gants de type Plas-La bsInc 850 NB EXP (voir figure II.1). Cette enceinte spéciale permet un environnement contrôlé, essentiel pour les manipulations sensibles.

L'étape initiale a impliqué un pompage primaire, suivie d'une injection d'un gaz neutre, en l'occurrence l'azote. Le flux d'azote a été maintenu de manière constante et continue jusqu'à

ce qu'il soit confirmé que l'atmosphère à l'intérieur des jarres était complètement inerte. Une fois cette condition atteinte, les jarres ont été soigneusement scellées à l'aide de joints étanches.

Par la suite, ces jarres ont été déplacées de la boîte à gants jusqu'au broyeur. À cet endroit, elles ont été solidement attachées au support de rotation, prêtes à subir le processus de broyage mécanique. Cette série d'étapes garantit l'intégrité et la consistance des échantillons pendant toute la phase de préparation.

## II. 1. 2. Conditions de broyage sous atmosphère contrôlée (utilisation d'une boîte à gants).

Il convient de mettre en avant l'importance capitale de mener toutes les étapes de préparation, telles que la pesée, le chargement et la récupération des échantillons depuis les jarres, au sein d'un environnement maîtrisé et isolé. À cet égard, l'emploi d'une boîte à gants s'avère indispensable. Cette dernière établit un environnement hermétique, préservant ainsi la poudre de toute interaction avec l'atmosphère extérieure et d'éventuels contaminants. La figure II.1 offre une représentation visuelle de ce dispositif, soulignant ainsi son rôle primordial au sein du protocole de préparation.



*Figure II.1 : boîte à gants*

La boîte à gants utilisée dans le cadre de cette étude est de forme trapézoïdale et fabriquée en plexiglas. Outre les deux orifices circulaires dédiés à l'attache des gants, deux autres accès

importants sont présents. La première entrée (A) est connectée à une pompe primaire, permettant l'évacuation des gaz et la création rapide d'un vide de l'ordre de  $10^{-3}$  bar en quelques minutes. Il est à noter que lors de cette opération, les gants subissent une forte expansion. La deuxième entrée (B) est destinée à l'injection continue d'un flux de gaz inerte, en l'occurrence de l'azote (N). Ce processus a pour effet de dégonfler les gants. La circulation du flux d'azote est maintenue pendant le pompage primaire jusqu'à ce que l'on puisse confirmer que l'atmosphère à l'intérieur de la boîte à gants est effectivement inerte.

Une fois ce protocole expérimental scrupuleusement suivi, l'opération de broyage peut enfin être lancée, et ce à température ambiante. Ces précautions rigoureuses garantissent un environnement contrôlé et optimal pour la manipulation des échantillons, contribuant ainsi à la fiabilité des résultats obtenus lors de cette phase expérimentale.

### **II.1.3 Elaboration des échantillons à travers le processus de broyage**

Les alliages que nous avons fabriqués ont été élaborés dans les installations du laboratoire de Physicochimie des Matériaux de l'Université Chadli Bendjedid à El-Tarf, en utilisant un broyeur planétaire de type RETSCH PM 400, modèle Pulvérisette (voir Figure II.2). Chaque spécimen est pourvu d'une masse de 5 g d'un ensemble de poudres de base, comprenant du fer et de l'antimoine, placée dans la jarre du broyeur. En plus, la jarre est également fournie avec 10 billes en acier chromé d'un diamètre de 12 mm. Cela crée un rapport entre la masse des billes et celle de la poudre d'environ 15/1. Cet équipement de broyage planétaire est indispensable dans le processus de fabrication des alliages, assurant un mélange uniforme et une diminution de la taille des particules afin de garantir la formation des matériaux selon les spécifications requises.

#### **II.1.3.1. Description du broyeur planétaire PM400**

La mécanosynthèse est effectuée au sein d'un broyeur planétaire de la marque RETSCH, modèle PM 400 (voir Figure II.2). Cet équipement est pourvu de quatre jarres en acier inoxydable, chacune ayant une capacité de 250 ml. La conception du broyeur intègre une roue solaire d'un diamètre imposant de 300 mm, associée à une vitesse de rotation élevée, réglable entre 30 et 400 tr/min. Cette combinaison garantit l'obtention de finesses exceptionnelles en un laps de temps minimal.

Le broyeur PM 400 se distingue par son entraînement puissant et sans besoin d'entretien, ce qui le rend particulièrement adapté aux essais prolongés. Son rendement est attribuable à sa capacité à réaliser des opérations de mécanosynthèse, avec une rapidité et une précision remarquables, assurant ainsi des performances optimales pour la synthèse de matériaux à des échelles fines.



*Figure II.2 : Le broyeur planétaire Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), largement réputé, est un équipement incontournable dans la mécanosynthèse des alliages.*

### II.1.3.2. Conditions expérimentales

Le broyage du mélange de poudre ayant une composition nominale  $\text{Fe}_{90}\text{Pb}_{10}$  (% massique) a été réalisé sur différentes périodes : 2 heures, 4 heures, 8 heures, 12 heures, 16 heures, 25 heures et 36 heures. La vitesse de rotation de la jarre a été maintenue constante à 350 tr/min tout au long de ces essais. Pour éviter une hausse de température trop importante au sein des jarres, chaque tranche de broyage a été fractionnée en cycles d'une heure, avec des pauses de 30 minutes entre chaque cycle. Suite à une série d'expérimentations, nous avons réussi à optimiser les paramètres de broyage de façon efficace.

Les particularités et les réglages de ces critères sont répertoriés dans le tableau II.1. Il est à souligner que les échantillons ont été élaborés en respectant scrupuleusement ces conditions optimisées, garantissant ainsi la qualité et la fiabilité des résultats obtenus.

**Tableau. II.1** : Paramètres de broyage d'alliage  $Fe_{90}Sb_{10}$ .

Paramètres	Choix effectué
Nature de la jarre	Acier inoxydable
Nature des billes de broyage	Acier inoxydable
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	5
Vitesse de rotation de jarre (Tr/m)	350
Durée de broyage en heures (h)	2h, 4h, 8h, 12h, 16h, 25h et 36h
Nombre de billes	10
Cycle de broyage	1h de broyage et 30 min de pause
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	10
Rapport masse bille/ masse poudre	15 :1
Atmosphère du broyage	Azote

La transformation des poudres résultant de différents cycles de broyage, allant d'une période initiale jusqu'à une prolongation de 36 heures, est une représentation cruciale pour comprendre les transformations microstructurales et les changements de la morphologie. La figure II.3 propose une illustration visuelle de cette progression temporelle. Les variations observées dans les échantillons de poudre à différents stades de broyage fournissent des indications cruciales sur l'effet de la durée du broyage sur les propriétés des matériaux. Ces données visuelles, issues de la DRX et de la MEB, constituent une base essentielle pour l'interprétation des résultats ultérieurs obtenus au moyen des différentes techniques de caractérisation utilisées.



*Figure II.3 : Vue d'ensemble des poudres produites à diverses durées de broyage*

## II.2. Analyse des Échantillons

Étant donné la finesse des poudres obtenues après broyage, une caractérisation détaillée était essentielle. Nous avons donc employé plusieurs techniques expérimentales pour une compréhension exhaustive :

- Pour suivre les variations structurales des phases présentes, nous avons utilisé la Diffraction des Rayons X (DRX).
- La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a été sollicitée pour visualiser la morphologie précise des matériaux.
- La technique EDX (ou EDS) a fourni des données sur la composition chimique exacte des échantillons.
- Pour approfondir notre compréhension du comportement magnétique des poudres, nous avons effectué une analyse via le Magnétomètre à Échantillon Vibrant (VSM).

## II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'obtenir des informations à la fois sur les aspects structuraux, Parmi eux figurent les déformations, les variations de déformations, ainsi que les caractéristiques microstructurales, incluant la taille, la forme des cristaux et leur distribution, concernant le matériau  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ , nous avons employé la méthode de diffraction des rayons X (DRX). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de la marque Bruker, modèle D8 Advance Eco (voir figure. II.4), qui utilise la radiation de cuivre  $\text{Cu-K}\alpha$  (avec une longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406 \text{ nm}$ ) selon une géométrie  $(\theta-\theta)$  de type Bragg–Brentano. Ce dispositif de pointe est disponible au laboratoire de l'Université Chadli Bendjedid à El Tarf, garantissant ainsi des mesures précises et fiables.



*Figure II.4 : Diffractomètre Bruker D8 Advance.*

### II.2.1.1. Fondements de diffraction des rayons X

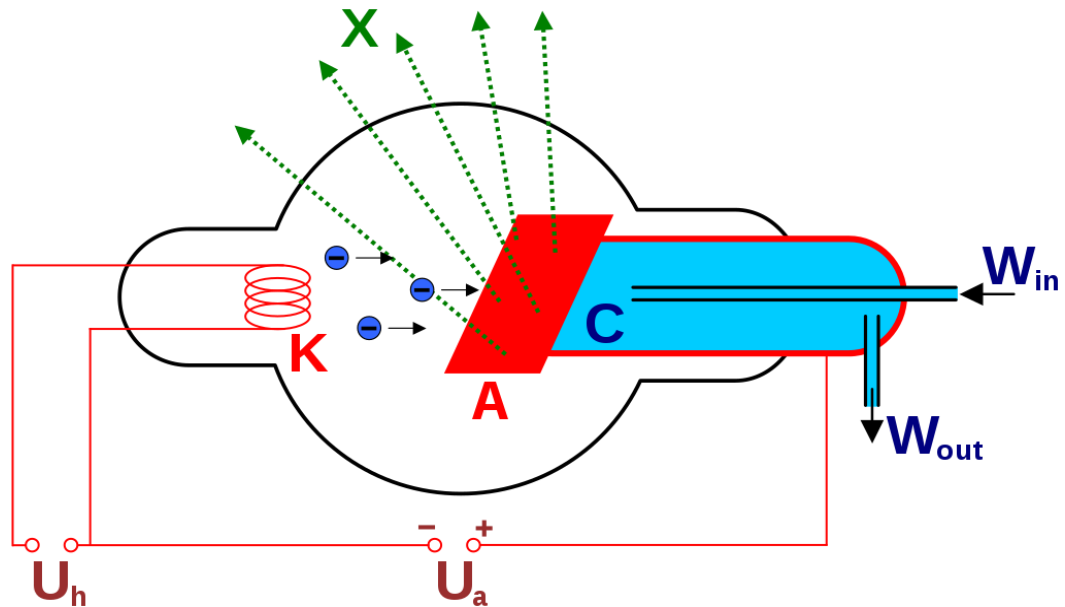
Les rayons X représentent une variété distinctive de rayonnement électromagnétique, présentent des caractéristiques intrinsèques similaires à celles de la lumière visible. En effet, tout comme la lumière, ils peuvent être réfléchis, réfractés et polarisés. Ces rayons sont engendrés par l'interaction dynamique entre des électrons et une cible métallique spécifique. Initiés par un filament chauffé opérant selon le principe de l'effet Joule, les électrons, appelés

électrons thermiques, sont libérés et propulsés à travers un environnement électrique en raison d'une différence de potentiel. Ils sont ensuite dirigés avec précision vers une cible métallique, qui peut être désignée sous le nom d'anode ou d'anticathode.

Lors de la collision des électrons avec la cible métallique, leur mouvement est soudainement freiné, conduisant à une décélération rapide. Cette interaction intense génère alors des photons X, offrant une manifestation tangible de l'énergie cinétique transformée. Toutefois, il convient de souligner que le processus de production des rayons X présente une efficacité relativement limitée, convertissant seulement environ 0,2% de l'énergie totale en rayons X. Le reste de l'énergie est converti en chaleur, nécessitant ainsi une gestion thermique efficace pour éviter toute dégradation du dispositif.

Pour assurer une dissipation thermique adéquate, un système de refroidissement performant est impérativement requis. De plus, les matériaux de la cible métallique sont sélectionnés avec soin, privilégiant ceux dotés d'une conductivité thermique élevée et d'un point de fusion robuste. Parmi ces matériaux, on retrouve les métaux réfractaires tels que le tungstène et le molybdène, ainsi que des conducteurs exemplaires comme le cuivre.

La source de rayons X est couramment représentée par un tube sous vide, également désigné sous le nom de « tube de Coolidge » (figure II.5). Ce dispositif sophistiqué est équipé d'un mécanisme spécifique qui facilite la sélection et l'isolation d'une unique longueur d'onde parmi le spectre complet des rayons X émis. Cette fonction de filtrage est essentielle pour garantir une précision et une spécificité accrues lors des expériences et des analyses réalisées. De plus, grâce à l'utilisation d'un filtre ou d'un monochromateur, le système opère principalement en mode monochromatique, assurant ainsi une cohérence et une uniformité dans les données recueillies. Cette approche monochromatique offre une clarté et une résolution optimales, permettant aux chercheurs d'explorer et de caractériser les échantillons avec une finesse et une précision exceptionnelles.



**Figure II.5 :** *Illustre le diagramme conceptuel d'un tube de Coolidge doté d'une ouverture latérale [1].*

Lors d'une interaction avec un atome, tous les électrons orbitant autour de cet atome se mettent en mouvement d'oscillation. Chaque atome présent dans une structure cristalline devient ainsi le point central d'une onde sphérique, dont l'amplitude est directement liée au nombre d'électrons qu'il contient. Il en résulte un réseau complexe d'ondes sphériques qui interagissent entre elles. En effet, ces ondes peuvent soit se renforcer mutuellement, soit s'annuler en fonction de leur alignement spatial. Ces phénomènes d'interférences, qu'elles soient constructives ou destructives, constituent la base du mécanisme de diffraction des rayons X lorsqu'ils traversent un cristal.

En réalité, pour que les ondes réfléchies soient en phase lors de leur interaction avec le détecteur (Figure II.6), elles doivent parcourir des distances équivalentes qui correspondent à des multiples entiers de la longueur d'onde, notée  $\lambda$ . Si nous examinons les trajectoires empruntées par les rayons qui interagissent respectivement avec les atomes O et B, la différence de parcours, symbolisée par la distance A, B, C, s'évalue à  $2d \sin \theta$ . L'intensité lumineuse observée sera alors maximale lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  satisfait une condition spécifique exprimée par la loi de Bragg. Cette relation fondamentale est représentée comme suit : [2].

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

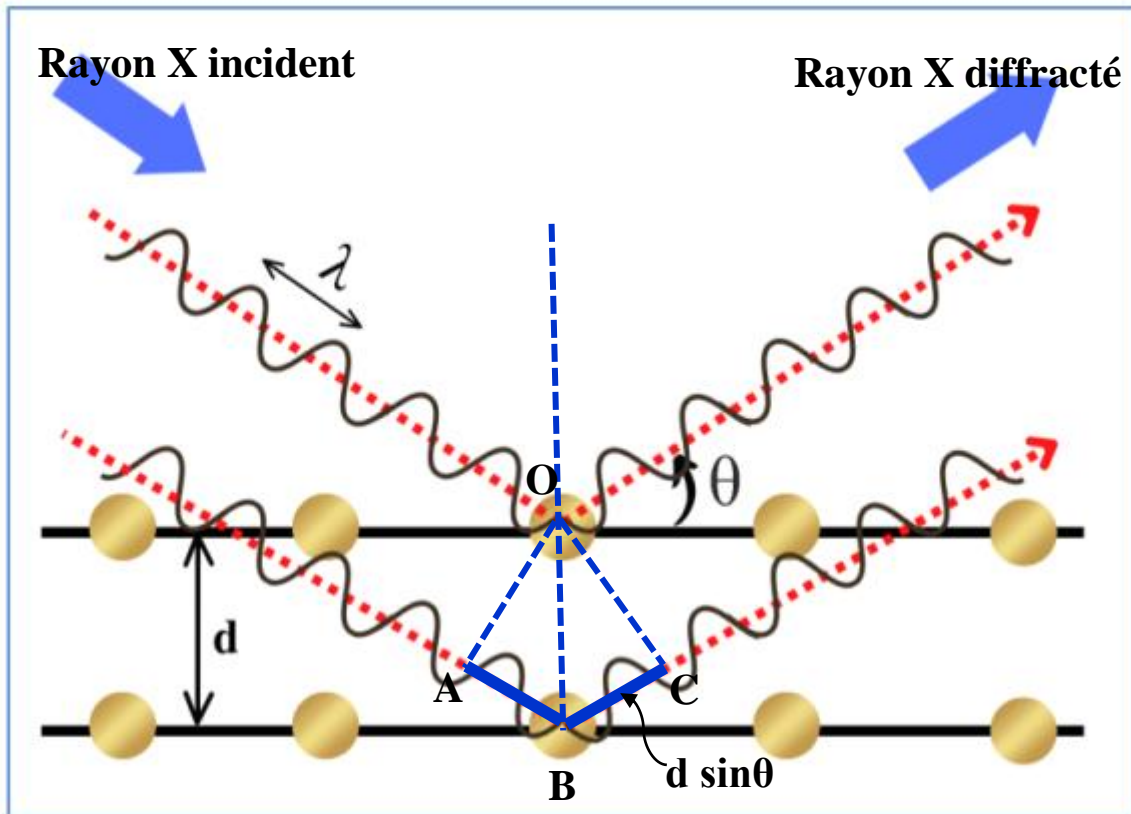
Dans cette équation :

$n$  : est un entier positif.

$\theta$  : est l'angle de diffraction.

$d$  : est la distance entre les plans cristallins.

$\lambda$  (nm) : est la longueur d'onde des rayons X.



**Figure. II.6 :** Représentation schématique illustre visuellement comment les rayons X sont diffractés par la structure cristalline et comment cette diffraction est utilisée pour analyser et déterminer la structure cristalline du matériau.

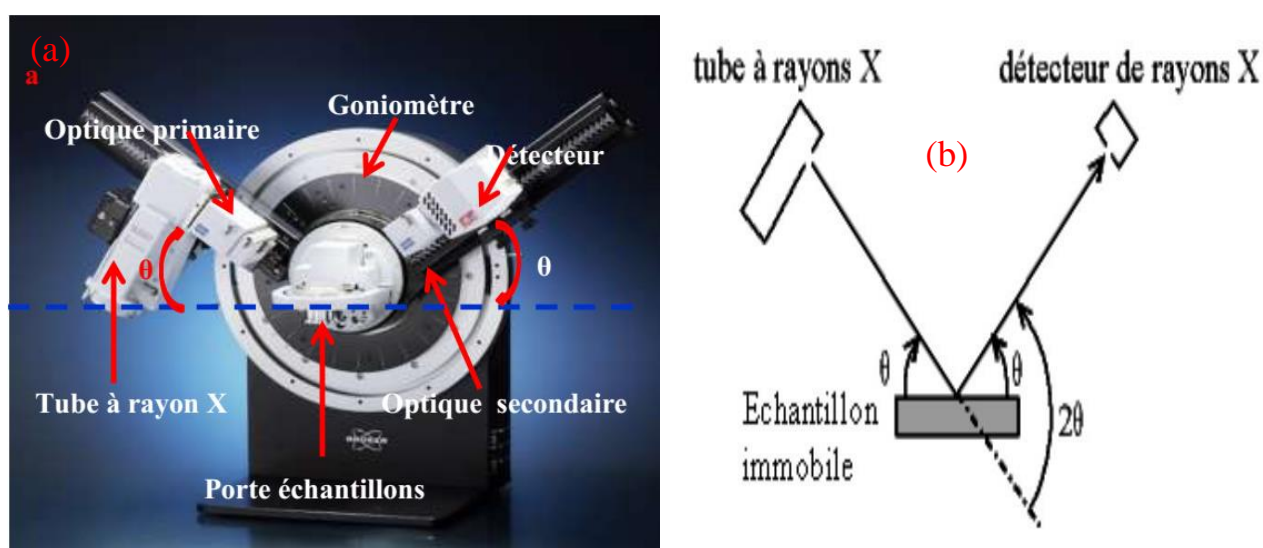
Les paramètres de maille sont liés aux indices de Miller ( $hkl$ ) et à la distance interplanaire  $d$ , et cette relation est déterminée par la configuration cristalline spécifique. Dans le cas d'une structure cubique où le paramètre de maille est représenté par  $a$  :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{II.2})$$

### II.2.1.2. Description de diffractomètre équipé d'une anticathode de Cuivre

Le diffractomètre employé dans cette étude, doté d'une anticathode en cuivre, est un instrument spécialisé permettant la réalisation d'analyses de diffraction des rayons X sur des échantillons déterminés, tels que ceux contenant du  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ . Ce diffractomètre appartient à la gamme Bruker D8 Advance Eco et est configuré selon la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ), comme illustré dans la figure II. 7(a).

Dans cette configuration, l'échantillon à analyser est positionné horizontalement et demeure stationnaire pendant l'expérience. Par contre, le tube émetteur de rayons X, équipé de l'anticathode en cuivre, ainsi que le détecteur de rayons X, se déplacent de manière symétrique autour de l'échantillon. Cette disposition permet une collecte de données précise et détaillée sur la diffraction des rayons X, offrant ainsi des informations structurales essentielles sur les échantillons nanocristallins tels que l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ . La figure correspondante (figure II. 7(b)) fournit une représentation visuelle de cette configuration spécifique du diffractomètre.



**Figure II.7 :** Illustration de la configuration du goniomètre en mode  $\theta$ - $\theta$  : a) Schéma du goniomètre employé pour les expériences b) Principe de fonctionnement du goniomètre en mode  $\theta$ - $\theta$ .

Le diffractomètre est doté d'un tube à rayons X comportant une anticathode en cuivre, complété par un filtre conçu pour éliminer la raie  $K_{\beta}$  tout en privilégiant l'utilisation de la raie  $K_{\alpha}$  avec une longueur d'onde de  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ . Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à température de  $25^{\circ}\text{C}$ , sur une plage angulaire allant de  $10^{\circ}$  à  $110^{\circ}$  en  $2\theta$ , avec un intervalle de balayage  $\Delta(2\theta)$  de  $0,02^{\circ}$ . Un temps de comptage de 10 secondes par intervalle a été appliqué pour chaque mesure.

Une approche sophistiquée de raffinement de la structure cristalline, la méthode de Rietveld, a été utilisée pour traiter les diffractogrammes lors de l'analyse des données. Cette analyse a été réalisée grâce au logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction), offrant une caractérisation détaillée et une représentation moyenne du matériau en étude [3]. L'ensemble des paramètres a été optimisé en employant une méthode itérative des moindres carrés, connue sous le nom de méthode de Rietveld, qui vise à minimiser les paramètres résiduels pour obtenir des résultats précis et fiables.

## II.2.2. Raffinement Rietveld

En 1969, Hugo Rietveld [4] a développé et présenté pour la première fois la méthode de Rietveld, considérée comme la plus performante pour l'analyse des profils de diffraction des rayons X ou des neutrons sur des échantillons de poudre. Grâce à cette méthode avancée, il est possible d'effectuer une caractérisation détaillée des matériaux en déterminant avec précision les structures cristallines à partir de données de diffraction. En utilisant cette méthode, il est possible d'obtenir des informations précises sur la structure, la phase et les propriétés cristallines des échantillons étudiés, contribuant ainsi de manière significative à la recherche en science des matériaux et en cristallographie.

### II.2.2.1. Présentation de la technique Rietveld

La technique Rietveld, réputée pour son efficacité, permet une analyse détaillée des diagrammes de diffraction des poudres. Cette technique nécessite une représentation complète et précise du profil XRD, englobant les détails des pics diffractés en termes de forme, de position et d'intensité, ainsi que des éléments d'intégration comme le bruit de fond. L'objectif est d'élaborer un diffractogramme simulé en adéquation avec les observations expérimentales. Grâce à l'application du raffinement Rietveld, il devient possible d'extraire des données significatives du diagramme de diffraction, incluant les ratios des différentes phases présentes dans un alliage ainsi que les dimensions des cristallites. Cette analyse requiert une prise en compte minutieuse de plusieurs paramètres, assurant une interprétation précise et fiable des données, notamment :

- Les spécificités du diffractomètre : sa géométrie, la ou les longueurs d'onde utilisées, le décalage du zéro, les éventuelles aberrations, ect.
- La composante de fond continu.
- Les positions, formes et intensités sont incluses parmi les caractéristiques des pics de Bragg.

De manière générale, il est possible d'effectuer une identification initiale de la position des pics de Bragg à l'aide d'un logiciel interactif doté d'une interface graphique. Une fois repérés visuellement sur l'écran, ces positions peuvent être ajustées avec précision en utilisant la méthode des moindres carrés. Cependant, un défi se présente lors du choix de la fonction mathématique destinée à décrire chaque profil individuel. Parmi les options disponibles, les fonctions les plus simples telles que la Lorentzienne et la Gaussienne sont couramment utilisées, tandis que la fonction Pseudo Voigt demeure la plus répandue, offrant un compromis entre ces deux approches.

Plus précisément, La fonction résiduelle suivante est minimisée par le programme de raffinement Rietveld, à l'aide d'un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés [5]:

$$M = \sum_i W_i \times (y_{obs,i} + y_{calc,i})^2 \quad (\text{II.3})$$

Où  $y_{obs,i}$  et  $y_{calc,i}$  L'intensité observée (expérimentale) et l'intensité calculée sont respectivement ces grandeurs.

Le poids attribué à un point  $i$  dans le profil XRD, souvent représenté par l'intensité mesurée au même point, est exprimé comme suit [5] :

$$W_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (\text{II.4})$$

Où  $\sigma_i$  est l'incertitude associée à chaque mesure..

Les apports des réflexions voisines et du bruit de fond sont combinés pour calculer l'intensité  $y_{calc,i}$  en chaque point  $i$  pour  $k$  phases. L'intensité des faisceaux diffractés est influencée par les propriétés optiques de l'instrument. L'intensité observée  $y_i$  pour chaque faisceau diffracté  $i$  du profil est représentée par une intensité calculée, comme décrit dans [3]:

$$y_{calc,i} = y_{b,i} + \sum_{k=k_i}^{k_n} I_k \Omega_{ik} \quad (\text{II.5})$$

Où

$y_{b,i}$  : est l'intensité calculée du bruit de fond au point  $i$ .

$I_k$ : est l'intensité de la  $k$ ème réflexion contribuant à l'intensité au point  $i$ .

$\Omega_{ik}$ : est la fonction de forme du profil.

Le polynôme suivant peut être utilisé pour décrire l'intensité du fond  $y_{b,i}$  [5] :

$$y_{b,i} = \sum_{m=-1}^n B_m (2\theta)^2 \quad (\text{II.6})$$

Où

$B_m$  : sont les paramètres affinales.

$2\theta$ : est l'angle de diffraction.

Pour les données de diffraction des rayons X (DRX) et de diffraction des neutrons (ND), le fond était modélisé jusqu'au troisième ordre, tandis que pour les données de diffraction du rayonnement synchrotron (SRD), il était étendu jusqu'au cinquième ordre [6].

Par ailleurs, la fonction Pseudo-Voigt ( $pV$ ) est caractérisée comme la combinaison d'une Lorentzienne pure et d'une Gaussienne pure, comme stipulé dans [6] :

$$pV(2\theta_i) = [\eta L(2\theta_i, H_L) + (1 - \eta)G(2\theta_i, H_G)] \quad (\text{II.7})$$

Où

$\eta$  est la gaussianité des pics XRD ;

$L(2\theta_i)$  est la composante lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $H_L$  ;

$G(2\theta_i)$  est la composante gaussienne de largeur à mi-hauteur  $H_G$  ;

$2\theta_i$  est l'angle de diffraction.

La valeur FWHM est déterminée par l'équation de Caglioti [7], et les éléments lorentziens et gaussiens varient en fonction de la position du pic ( $2\theta$ ), de l'intensité du pic ( $I_0$ ) et de la largeur totale à mi-hauteur des réflexions (FWHM) :

$$FWHM = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (\text{II.8})$$

$U$ ,  $V$  et  $W$  sont les coefficients de Caglioti, qui correspondent également aux coefficients d'un polynôme quadratique.

Le graphique présenté dans la figure II.8 montre les données ajustées à la fonction pseudo-Voigt, ainsi qu'aux fonctions gaussiennes et lorentziennes ayant des paramètres similaires. Dans cet exemple, le coefficient de mélange est de 0,7.

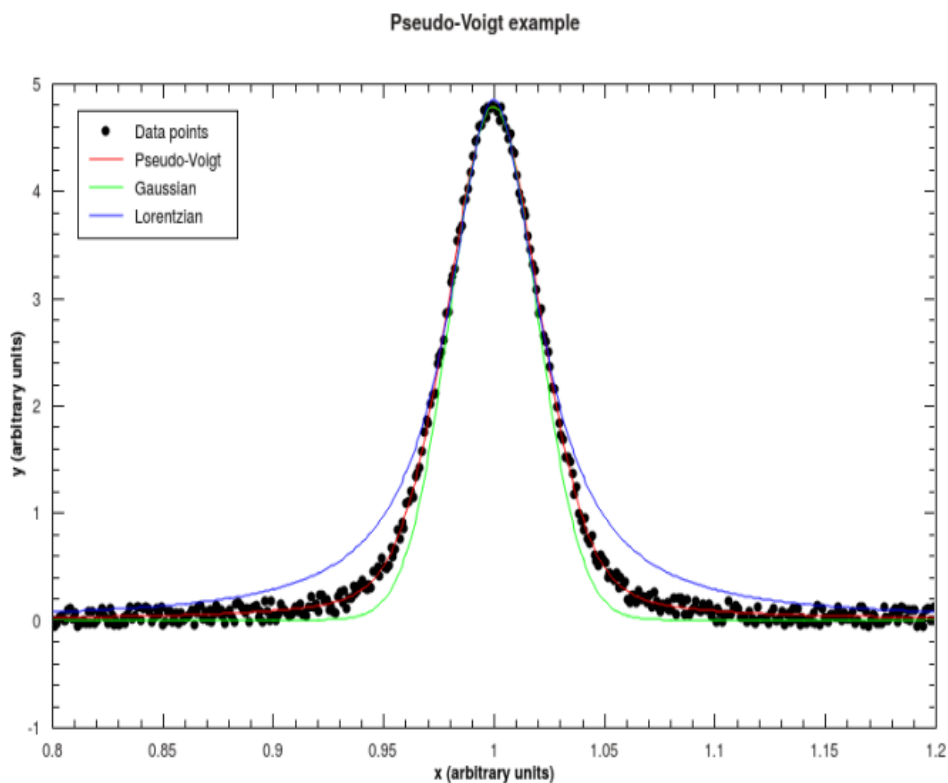


Figure II.8 : Points de données, profils gaussiens, lorentziens et pseudo-Voigt.

### II.2.2.2. Facteurs d'ajustement employés dans les raffinements de Rietveld

Les facteurs d'ajustement jouent un rôle crucial dans les raffinements de Rietveld. Ces outils servent à évaluer l'adéquation entre les données théoriques ou modélisées et les données expérimentales. Dans le cadre des raffinements de Rietveld, ces facteurs sont utilisés pour optimiser les paramètres du modèle, de manière que les écarts entre les intensités observées et calculées des pics de diffraction soient minimisés.

- **Le coefficient  $R_p$  (coefficient de Rietveld)** est un indice employé lors du raffinement de Rietveld afin de mesurer la précision de l'ajustement entre les mesures expérimentales et les données calculées.

Le coefficient  $R_p$  est une mesure quantitative de l'écart entre les données expérimentales et les données calculées.

Les intensités des pics de diffraction observés servent de base au calcul du coefficient  $R_p$ .

$y_{obs,i}$  avec celles calculées  $y_{calc,i}$ . Mathématiquement, le  $R_p$  est défini comme :

$$R_p = \frac{\sum |y_{obs,i} - y_{calc,i}|}{\sum y_{obs,i}} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

Une valeur faible du facteur  $R_p$  traduit une correspondance satisfaisante entre les mesures expérimentales et les prédictions calculées, Cela implique que le modèle de raffinement est en accord avec la structure cristalline réelle du matériau étudié.

- **Le facteur  $R_{wp}$  (R-factor weighted profile)** est une évaluation de l'écart entre les intensités observées expérimentalement et celles calculées. Il prend en compte les poids statistiques associés à chaque pic et est généralement utilisé pour les raffinements avec des données à haute résolution.

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

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum w_i y_{obs,i}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

où :

$y_{obs,i}$  représente les intensités observées,

$y_{calc,i}$  représente les intensités calculées par le modèle,

$w_i$  sont les poids statistiques associés à chaque pic.

Le facteur  $R_{wp}$  est une mesure importante dans les raffinements de Rietveld. Il évalue la concordance entre les intensités observées et celles calculées par le modèle, tout en prenant en compte les poids statistiques appropriés. L'objectif de l'affinement est de minimiser ce facteur, indiquant ainsi un meilleur ajustement du modèle aux données expérimentales.

- **Le facteur  $R_{exp}$  (ou facteur de Rietveld attendu)** est défini en fonction des écarts entre les intensités observées et les intensités calculées pour chaque pic de diffraction dans un modèle donné.

La formule pour le calcul du facteur  $R_{exp}$  est couramment exprimée de la manière suivante :

$$R_{\text{exp}} = \left[ \frac{N-p}{\sum_{i=1}^N w_i y_{\text{obs},i}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \times 100 \quad (\text{II.11})$$

$N$  représente le nombre de points dans la partie raffinée du diagramme, tandis que  $P$  correspond au nombre de paramètres ajustés.

- Le "Goodness of Fit" (**GoF**), ou "bien ajustement", est une mesure statistique qui évalue la qualité de l'ajustement d'un modèle aux mesures expérimentales. Dans le cadre de la diffraction des rayons X et des raffinements de Rietveld, l'expression se présente ainsi :

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{\text{obs},i} - y_{\text{calc},i})^2}{N-p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.12})$$

Le **GoF** (Goodness of Fit) est une mesure qui évalue la qualité d'ajustement d'un modèle aux données observées. Selon Hernández et al. [8], un **GoF** optimal est de 1,0. Un **GoF** supérieur à 1,5 suggère un mauvais ajustement ou des erreurs systématiques. Bien qu'idéal pour certaines analyses, un **GoF** inférieur à 4,0 peut rester acceptable dans certains contextes [9].

- Le facteur  $\chi^2$  (chi carré) est une métrique statistique couramment utilisée pour évaluer la qualité de l'ajustement d'un modèle à un ensemble de données expérimentales. Il s'avère précieux lors des raffinements de Rietveld pour l'analyse de la diffraction des rayons X sur des échantillons en poudre.

Mathématiquement, le  $\chi^2$  est défini comme :

$$\chi^2 = \sum \frac{(y_{\text{obs},i} - y_{\text{calc},i})^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{II.13})$$

Le but est de minimiser le  $\chi^2$ . Un  $\chi^2$  bas suggère une bonne adéquation du modèle avec les données expérimentales, compte tenu des incertitudes associées. En revanche, un  $\chi^2$  élevé suggère que le modèle ne correspond pas bien aux données.

- Le facteur  $R_B$  d'intensité de Bragg est une mesure utilisée en cristallographie et plus particulièrement dans les raffinements de Rietveld pour évaluer l'accord parmi les amplitudes de Bragg calculées et observées. Il sert à évaluer la précision de l'ajustement du

modèle structural aux données expérimentales concernant les intensités des pics de diffraction.

La formule du facteur  $R_B$  d'intensité de Bragg est généralement donnée par :

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs,k} + I_{calc,k}|}{\sum I_{obs,k}} \times 100 \quad (II.14)$$

où :

$I_{obs,k}$  est l'intensité de Bragg observée.

$I_{calc,k}$  est l'intensité de Bragg calculée à partir du modèle structural.

Il est important de noter que le facteur  $R_B$  d'intensité de Bragg est l'un des nombreux indicateurs utilisés pour évaluer la qualité d'un raffinement structural. Il se concentre spécifiquement sur les intensités des réflexions de Bragg et complète d'autres mesures telles que le facteur Rietveld, les facteurs d'accord de profil, et d'autres indicateurs statistiques.

### II.2.2.3. Raffinement de Rietveld à l'aide du logiciel MAUD

#### II.2.2.3.1. Logiciel MAUD

Le logiciel MAUD se distingue parmi les outils logiciels prédominants dédiés à la mise au point des modèles XRD, aux côtés de FullProof, GSAS et Rietan. Dans le cadre de notre recherche, nous avons opté pour l'utilisation de MAUD [10]. MAUD, abréviation de "Material Analysis Using Diffraction", est un logiciel avancé qui utilise les méthodes de raffinement de Rietveld. Il permet ainsi d'examiner minutieusement la configuration cristalline des échantillons en utilisant des données provenant de la diffraction des rayons X.

En employant une méthode d'ajustement répétitive par minimisation des moindres carrés, MAUD peut analyser les données de diffraction provenant des neutrons et des rayons X (DRX). Ce logiciel facilite la comparaison entre les diagrammes de diffraction expérimentaux et les modèles théoriques. Il affine les paramètres, tels que les dimensions du réseau cristallin et les positions atomiques, afin d'obtenir le meilleur ajustement possible. MAUD propose des fonctionnalités d'analyse quantitative de phase, d'analyse de texture, ainsi que de détermination de déformation, entre autres. Cela en fait un outil précieux pour étudier les

propriétés cristallographiques de différents matériaux. Actuellement en développement actif, chaque nouvelle version de MAUD, des correctifs de bugs sont intégrés, des optimisations sont apportées, et de nouvelles fonctionnalités sont introduites.

MAUD est développé en langage Java, ce qui lui permet de fonctionner sur les systèmes Windows, Mac, Linux et Unix. La figure II.9 illustre l'interface principale de MAUD. On y distingue la barre d'état du raffinement, qui témoigne de l'avancement du processus, la barre d'outils facilitant l'accès aux divers paramètres à ajuster, De plus, il offre la capacité d'intégrer ou de modifier des informations ou des fichiers *cif*. La boîte de dialogue de raffinement est affichée dans la fenêtre de texte, incluant tous les facteurs **R**, ainsi que les spectres affinés après plusieurs itérations. La fenêtre de déviation illustre la différence entre les spectres calculés et expérimentaux, tandis que la liste des paramètres expose les valeurs ajustées.

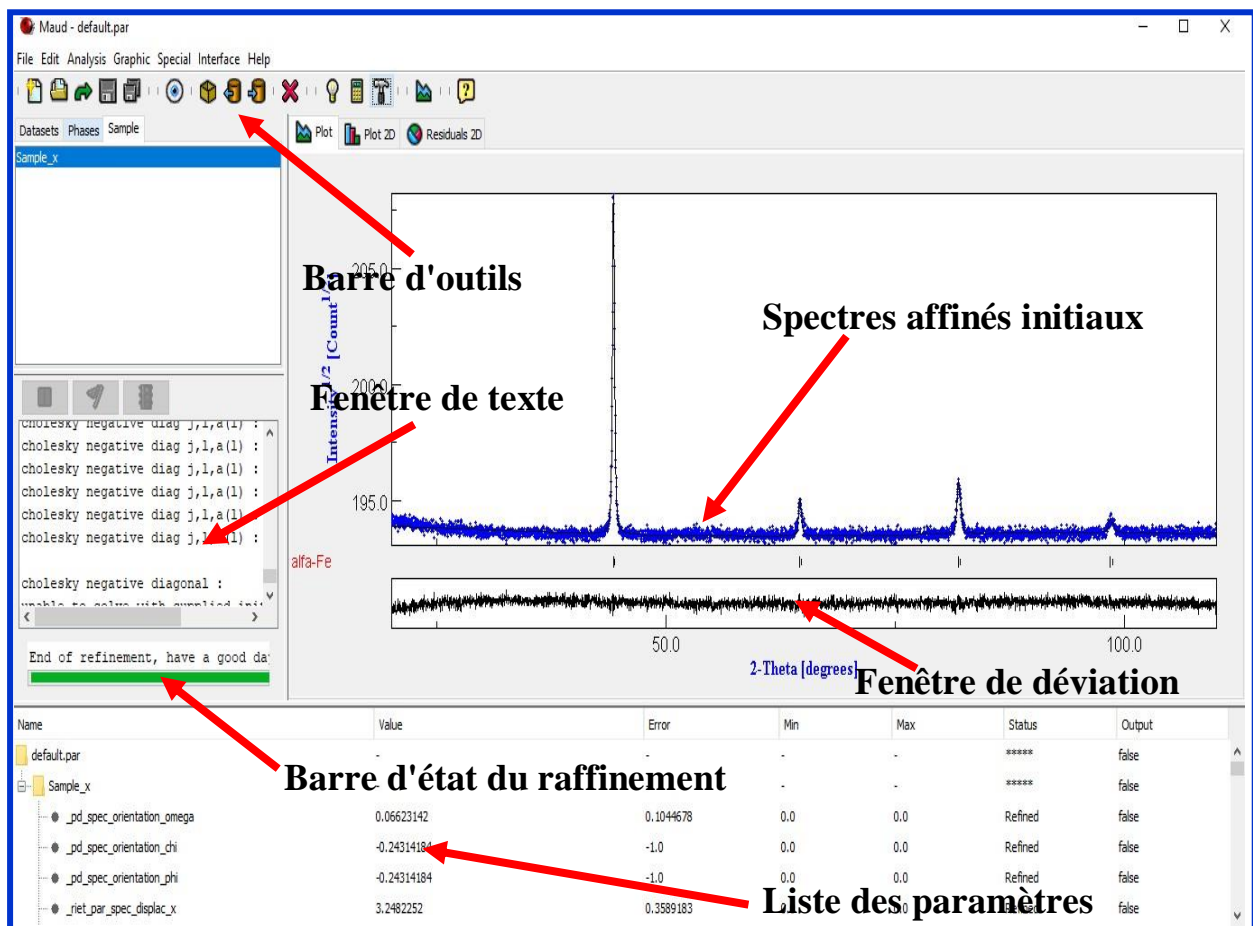


Figure II.9 : Cadre principal du programme MAUD. [Capturé le 04.01.2024].

### II.2.2.4. Analyse microstructurale

Suite au broyage mécanique haute énergie, les particules de poudre présentent des défauts structuraux, ce qui entraîne une dispersion de l'intensité dans le réseau réciproque. Cette déviation par rapport à la structure cristalline parfaite, également appelée microstructure, peut altérer le profil de diffraction de l'échantillon. La technique privilégiée pour analyser ce profil est la méthode de Stokes, qui n'impose aucune présupposition sur la configuration de diffraction des pics.

La technique de Stokes implique la décomposition en séries de Fourier des fonctions  $\mathbf{g}(2\theta)$  et  $\mathbf{h}(2\theta)$  sur une plage identique. Puis, en exploitant la propriété de produit des transformées de Fourier pour les fonctions convolées, on peut les traiter comme suit :

$$\mathbf{F}(\mathbf{n}) = \frac{\mathbf{H}(\mathbf{n})}{\mathbf{G}(\mathbf{n})} \quad (\text{II.15})$$

où  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{H}$  représentent respectivement les transformées de Fourier des fonctions  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{h}$ . En inversant la transformée de Fourier de  $\mathbf{F}$ , on récupère la fonction  $\mathbf{f}(2\theta)$ . Diverses fonctions de profil ont été proposées pour représenter les profils instrumental et expérimental. Une méthode efficace est l'utilisation de la fonction de Voigt, obtenue par la combinaison d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Cependant, cette fonction comporte des désavantages notables, notamment sa complexité de calcul et le temps considérable nécessaire pour ce calcul. D'autres options pour ajuster les profils de diffraction en dehors de la fonction de Voigt incluent la fonction pseudo-Voigt, caractérisée par l'équation (II.7).

$$pV(2\theta_i) = [\eta L(2\theta_i, H_L) + (1 - \eta)G(2\theta_i, H_G)]$$

Le paramètre  $\eta = \frac{H}{\beta}$  qui détermine la forme du pic de diffraction, possède deux bornes de variation.:  $\eta = 0$  ou limite gaussienne et  $\eta = 1$  ou limite lorentzienne,  $\eta$  est lié à la largeur intégrale  $\beta$  par la relation :

$$\beta = \eta \beta_L + (1 - \eta)\beta_G \quad (\text{II.16})$$

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

Pendant le raffinement des diagrammes expérimentaux, il est souvent utile de substituer les paramètres  $\mathbf{H}$  et  $\boldsymbol{\eta}$  par  $\mathbf{H}_L$  et  $\mathbf{H}_G$  car ces derniers sont directement liés aux caractéristiques microstructurales de l'échantillon. Par exemple, la largeur  $\mathbf{H}_L$  peut être associée à la taille moyenne des cristallites  $\langle D \rangle$ , tandis que  $\mathbf{H}_G$  peut être lié au taux de microdéformations  $\langle \boldsymbol{\varepsilon}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  par les relations :

$$\langle D \rangle = K \frac{\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (\text{II.17})$$

$$\langle \boldsymbol{\varepsilon}^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\beta_G}{\tan \theta} \quad (\text{II.18})$$

où

$\lambda$ : La longueur d'onde du rayonnement employé. La diffraction des rayons X implique généralement l'utilisation de rayons X ayant une longueur d'onde spécifique pour interagir avec le matériau cristallin.

$\mathbf{K}$  : Constante de Scherrer. Dans l'équation de Scherrer, cette constante intervient pour estimer la taille des cristallites en fonction de la largeur des pics dans le diagramme de diffraction. La valeur habituelle de  $\mathbf{K}$  avoisine souvent 1, comme dans ce cas précis où  $\mathbf{K}=0,9$ .

$\beta_L$  : Contribution de la Lorentzienne à la largeur intégrale  $\beta$ . La forme des pics de diffraction, représentée par la Lorentzienne, correspond à celle que l'on retrouve naturellement pour des échantillons parfaits, sans déformation ni défauts. La contribution  $\beta_L$  est associée à l'impact de la taille des cristallites sur la largeur du pic.

$\beta_G$  : Contribution de la Gaussienne à la largeur intégrale  $\beta$ . La Gaussienne est souvent utilisée pour modéliser les effets de microdistorsions, déformations ou défauts dans l'échantillon. La contribution  $\beta_G$  est liée à l'effet de ces microdistorsions sur la largeur du pic.

### II.2.3. Microscopie électronique à balayage

Les alliages élaborés ont été examinés au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB), spécifiquement un Quanta 250-FEI, équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). L'école nationale supérieure des mines et de la métallurgie d'Annaba, où se situe le laboratoire de génie des matériaux, est consacrée à la réalisation des analyses. L'observation détaillée de la morphologie des échantillons, y compris leur forme, leur taille, leurs fractures et la distribution des particules, a été facilitée par l'utilisation de ce microscope, comme illustré dans la figure II.10. Les composants du microscope comprennent

un canon à électrons, un ensemble de lentilles, un système de pompage, des détecteurs et un support en platine pour les échantillons, comme illustré dans la figure II.10.



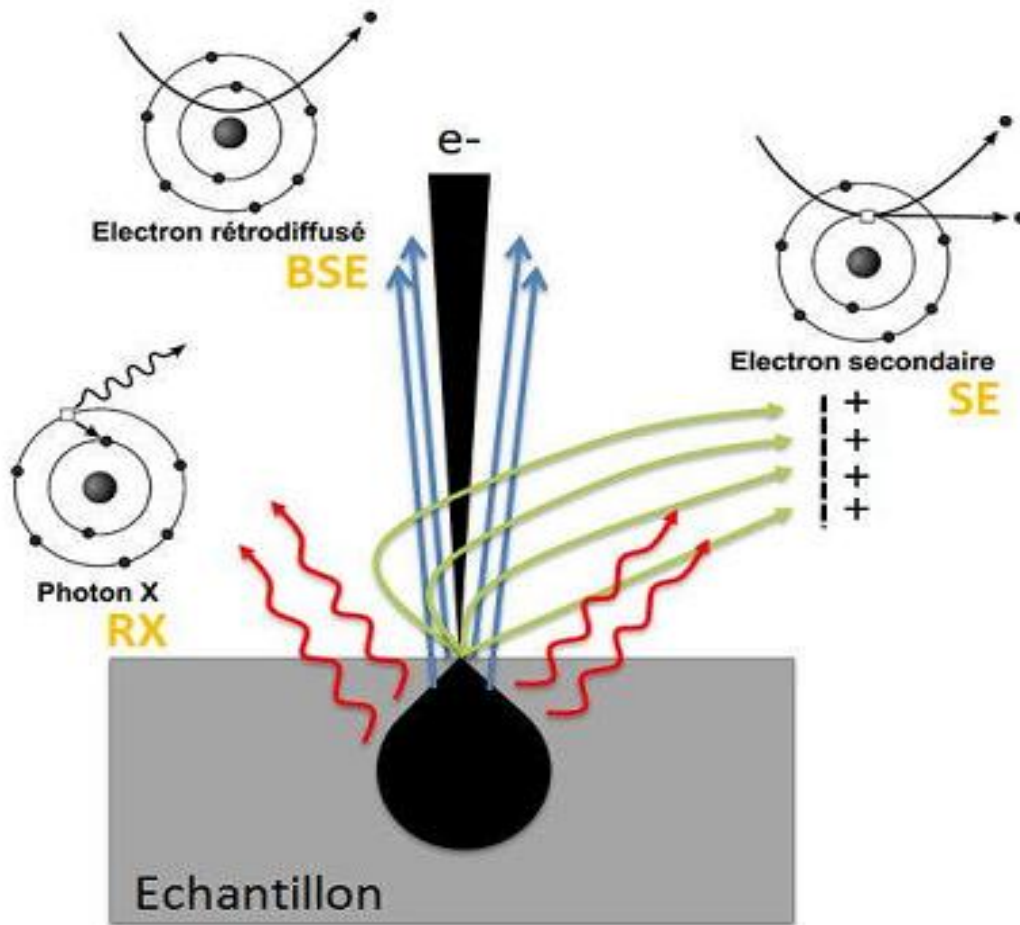
**Figure II. 10 :** La caractérisation des échantillons d'alliages a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de la série Quanta 250–FEI, qui était équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

### II.2.3.1. Principe de fonctionnement

Le concept fondamental de la microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur l'exploration de la surface d'un échantillon à travers des balayages successifs, avec un signal détecté et affiché sur un écran cathodique synchronisé avec le faisceau incident [11]. Lorsque le faisceau d'électrons incident interagit avec l'échantillon, cela produit une variété de signaux, y compris des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon, comme présenté dans la figure II.11.

Dans un microscope électronique à balayage (MEB), un faisceau initial d'électrons est généré par un canon thermoélectronique avec une énergie typique de quelques dizaines de KeV, et il est dirigé vers l'échantillon pour l'analyse. En fonction du mode de détection utilisé, l'image obtenue peut être basée soit sur les électrons secondaires, offrant un contraste morphologique, soit sur les électrons rétrodiffusés, fournissant des informations sur la nature chimique du

matériau [12]. En outre, la majorité des microscopes électroniques à balayage (MEB) sont dotés d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Quand des électrons à haute énergie interagissent avec un matériau, ils induisent l'émission de rayons X spécifiques aux éléments constitutifs du matériau. En concentrant un faisceau électronique sur un point précis de l'échantillon et en analysant cette émission, il est possible d'obtenir des données sur la composition chimique de cette zone spécifique. Les rayons X ont des longueurs d'onde  $\lambda$  variant entre 0,1 et 100 Å parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques [13].



*Figure II. 11 : Les signaux issus de l'interaction entre le faisceau primaire et la surface de l'échantillon*

### II.2.3.2. Types d'interactions électron-matière

Les interactions entre les électrons et la matière englobent une variété de phénomènes qui permettent d'étudier et de caractériser les propriétés des matériaux. Voici une synthèse des différents types d'interactions entre les électrons et la matière :

### II.2.3.2.1. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont générés lorsqu'il y a des collisions inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de la surface de l'échantillon, provoquant l'éjection d'électrons de ces atomes, comme représenté dans la figure II.12 (a) [13]. Ils possèdent une énergie relativement basse, souvent inférieure à 50 eV, et sont libérés principalement des premières couches atomiques de la surface, à une profondeur qui ne dépasse généralement pas 10 nanomètres.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations détaillées sur la topographie et la morphologie de la surface de l'échantillon grâce à la détection et l'analyse des électrons secondaires. Les caractéristiques microscopiques telles que les reliefs, les aspérités et les contours de l'échantillon sont rendues visibles grâce aux électrons secondaires, offrant ainsi une visualisation détaillée. Cependant, il est important de noter que bien que les électrons secondaires soient très informatifs sur la structure de surface de l'échantillon, ils sont moins utiles pour identifier les variations de contraste de phase à l'intérieur de celui-ci [14].

### II.2.3.2.2. Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés se forment lorsqu'un électron incident interagit avec un atome de l'échantillon à un faible angle de dispersion, produisant ainsi des particules électroniques rétrodiffusées. Ce phénomène, connu sous le nom de rétrodiffusion électronique, est une forme d'interaction élastique où l'électron incident est dévié de sa trajectoire initiale sans subir de perte d'énergie significative (figure II. 12 (b)). Cette interaction résulte d'une force de répulsion électrostatique entre l'électron incident et le noyau atomique de l'atome récepteur, et elle est déterminée par la répartition des charges et la configuration électronique de cet atome. Lorsque ces électrons rétrodiffusés sont émis, ils portent avec eux des informations précieuses sur la surface de l'échantillon. Leur intensité et leur distribution dépendent de la structure cristalline, de la densité électronique et de la composition chimique des matériaux. Les atomes plus lourds, qui possèdent un nombre plus élevé de protons dans leur noyau, tendent à produire une plus grande quantité d'électrons rétrodiffusés par rapport aux atomes plus légers.

En microscopie électronique à balayage (MEB), les électrons rétrodiffusés sont couramment utilisés pour étudier la structure et la morphologie des surfaces. Cela permet d'observer les détails fins tels que les aspérités, les reliefs et les structures microscopiques de l'échantillon à une échelle nanométrique grâce à leur haute résolution spatiale. De plus, ils sont

un outil précieux pour l'étude des hétérogénéités et des domaines distincts au sein des échantillons en raison de leur sensibilité aux variations de composition et de phase [14].

### II.2.3.2.3. Les rayons X

Lorsqu'un électron primaire à haute énergie interagit avec un atome de la substance, il peut en arracher un de ses électrons des couches électroniques internes proches du noyau de cet atome. Cette interaction crée une lacune électronique dans une couche interne, et pour rétablir l'équilibre énergétique, un électron d'une couche externe supérieure peut chuter pour combler cette lacune, libérant ainsi de l'énergie sous forme de rayons X. Ce phénomène est illustré dans la figure II.12 (c).

Le spectre des rayons X généré révèle des caractéristiques distinctives de la structure électronique de l'atome, ce qui permet d'obtenir des indications précieuses concernant la composition élémentaire de l'échantillon. En analysant ces rayons X émis, deux méthodes principales sont couramment utilisées : la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDX).

Dans la spectroscopie EDX, les rayons X sont analysés en fonction de leurs énergies. Chaque élément chimique a des niveaux d'énergie spécifiques associés à ses transitions électroniques, ce qui permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et de déterminer leur concentration relative. Cette technique est particulièrement utile pour l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique à l'échelle microscopique.

D'autre part, la spectroscopie WDX analyse les rayons X en fonction de leurs longueurs d'onde spécifiques. En mesurant précisément ces longueurs d'onde, il est possible d'obtenir des informations sur les éléments présents et d'évaluer leur concentration. La spectroscopie WDX est souvent utilisée pour des analyses plus précises et pour la détection d'éléments présents à des concentrations plus faibles.

En combinant l'analyse des rayons X avec ces techniques de spectroscopie, il est possible d'obtenir une caractérisation détaillée de la composition chimique de l'échantillon. Cette approche permet non seulement d'identifier les éléments présents, mais aussi de quantifier leur concentration. Cela permet donc une meilleure appréhension de la structure et de la composition des matériaux examinés.

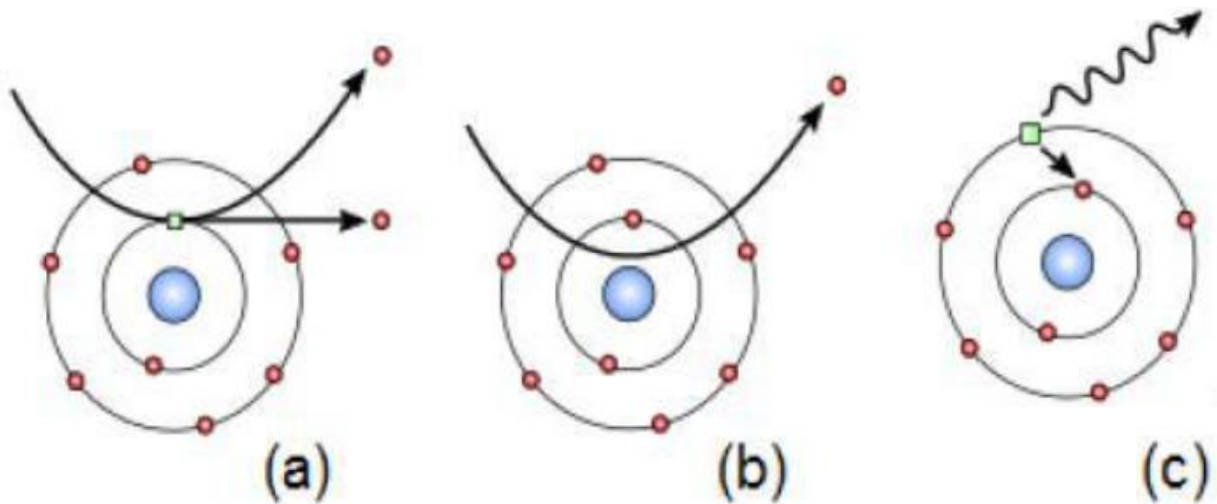


Figure II. 12. (a) électrons secondaires, (b) électrons rétrodiffusés, (c) rayon X.

#### II.2.4. Analyse magnétique par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

Le VSM, ou Vibrating Sample Magnetometer (Magnétomètre à Échantillon Vibrant en français), est un instrument de mesure essentiel en physique des matériaux, en particulier pour l'étude des propriétés magnétiques. Son mécanisme de fonctionnement découle de l'identification des changements d'induction magnétique lorsque l'échantillon est soumis à des fluctuations de champ magnétique.

Analyser le cycle d'hystérésis d'un matériau est une application majeure du VSM. Le cycle d'hystérésis est une représentation graphique de l'aimantation d'un matériau magnétique en réponse à un champ magnétique extérieur appliqué. Il illustre comment l'aimantation du matériau évolue lorsque le champ magnétique est augmenté puis diminué, et il est particulièrement informatif sur les propriétés magnétiques intrinsèques du matériau.

Dans le contexte des matériaux ferromagnétiques, qui sont caractérisés par la présence de domaines magnétiques alignés spontanément, le cycle d'hystérésis permet d'extraire plusieurs paramètres clés :

- 1- **Aimantation à saturation ( $M_s$ )** : Il s'agit de la valeur maximale d'aimantation que peut présenter un matériau, avec tous ses moments magnétiques sont orientés dans la direction du champ magnétique appliqué. Cette valeur donne une indication sur la capacité du matériau à devenir fortement magnétisé.

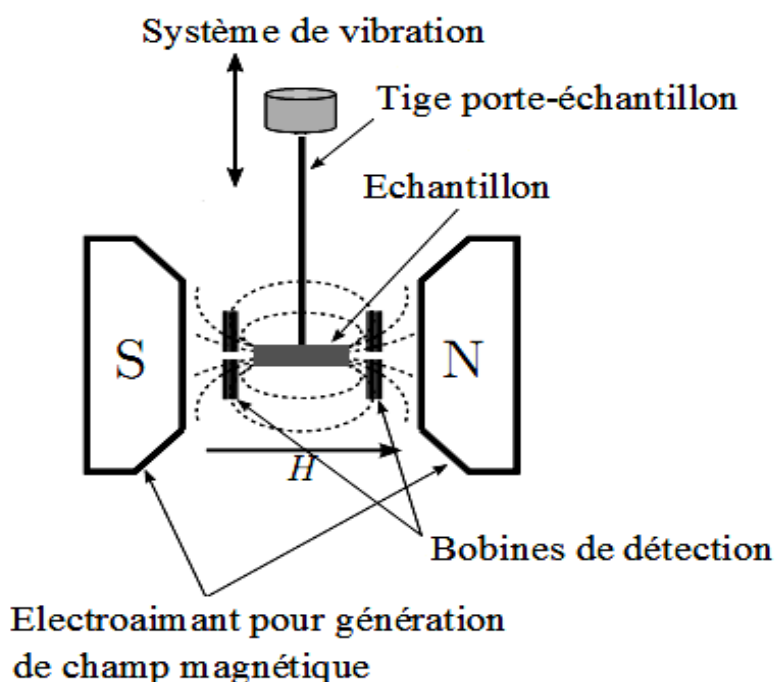
- 2- **Aimantation rémanente ( $M_r$ )** : Une fois le champ magnétique extérieur retiré, le matériau conserve une certaine aimantation, appelée aimantation rémanente. C'est un indicateur de la capacité du matériau à maintenir une aimantation même sans présence d'un champ magnétique externe.
- 3- **Champ coercitif ( $H_c$ )** : Le champ coercitif indique le niveau de champ magnétique requis pour annuler l'aimantation persistante d'un matériau. Il mesure la résistance du matériau à la démagnétisation et est donc un paramètre crucial pour évaluer la stabilité magnétique du matériau.

### II.2.4.1. Principe de la technique VSM

Dans cette expérience, l'échantillon est placé à l'extrémité d'une tige en quartz, située au milieu d'une bobine qui crée un champ magnétique, comme le montre la Figure II.13. En faisant varier progressivement le champ magnétique appliqué, noté  $H$ , l'objectif est d'aimanter l'échantillon.

Une fois l'échantillon aimanté, il est mis en vibration à une fréquence spécifique, cela crée un flux magnétique changeant à l'intérieur des bobines. Selon la loi de Faraday, le flux magnétique en évolution induit un courant  $i$  dans les bobines, proportionnellement au moment magnétique total  $\mu$  de l'échantillon. Cela produit une courbe de  $\mu$  en fonction de  $H$ .

Pour calculer l'aimantation de l'échantillon, symbolisée par  $M$ , on divise le moment magnétique  $\mu$  par la masse de l'échantillon ( $M = \mu \text{ (emu)} / m \text{ (g)}$ ). Cette approche permet d'obtenir une représentation graphique de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, offrant ainsi des informations cruciales sur le comportement magnétique de l'échantillon étudié.



*Figure. II.13 : Illustration simplifiée du concept de mesure par VSM (Vibrating Sample Magnetometry) [15].*

#### II.2.4.2. Caractéristiques de l'appareil VSM

Les poudres broyées ont été soumises à des caractérisations magnétiques au moyen du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de type EV7, tel que représenté dans la Figure II.14. Ce dispositif est situé dans le Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Chadli Bendjedid à El Tarf.

L'équipement est doté d'un générateur de tension relié à un amplificateur, d'un électroaimant composé de 480 spires, d'un tesla-mètre connecté à une sonde à effet de Hall, et d'un oscilloscope numérique de la marque Microsense. En vue des mesures, une masse d'environ 300 mg de poudre est logée dans une gélule diamagnétique en plastique transparent, suspendue à une canne à l'intérieur du magnétomètre.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante, sous l'influence d'un champ magnétique atteignant jusqu'à 1,8 Tesla, avec une résolution inférieure à 1  $\mu\text{emu}$ . Grâce à cette configuration expérimentale, il est possible d'effectuer une analyse minutieuse des propriétés magnétiques des échantillons de poudre, offrant ainsi une compréhension approfondie de leur réaction magnétique dans des situations particulières.



*Figure. II.14 : Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENSE de modèle EV7.*

### II.3. Conclusion du chapitre

Ce chapitre se consacre à la méthodologie employée pour élaborer les échantillons  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ (wt.%) en recourant au broyeur planétaire PM 400, tout en variant les durées de broyage (2h, 4h, 8h, 12h, 16h, 25h et 36h). L'objectif principal était de créer une série d'échantillons présentant des propriétés différenciées en fonction de la durée de broyage utilisée.

La phase initiale du procédé a effectivement impliqué l'utilisation du broyeur planétaire PM 400, un outil sophistiqué permettant le broyage mécanique de matériaux. Les durées de broyage ont été méticuleusement sélectionnées pour couvrir une gamme étendue, allant de 2 heures à 36 heures. Ce choix délibéré des intervalles de temps visait à capturer et à analyser les variations progressives dans les propriétés des échantillons en fonction du temps de traitement.

Les poudres obtenues à chaque étape du processus ont été soumises à une série d'analyses approfondies. La technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour analyser la structure cristalline des échantillons, fournissant des données essentielles sur leur composition et la disposition des atomes. En même temps, l'utilisation conjointe de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la spectroscopie par dispersion d'énergie (EDX) a permis d'explorer les caractéristiques microstructurales et chimiques des poudres, offrant une compréhension détaillée de leur composition élémentaire.

Une autre dimension importante de cette étude réside dans l'évaluation des propriétés magnétiques des échantillons. Cela a été réalisé par le biais de la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM), une méthode délicate pour quantifier l'aimantation en relation avec le champ magnétique appliqué. Ces données magnétiques fournissent un aperçu crucial du comportement magnétique des échantillons  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ (wt.%), en relation avec les différentes durées de broyage.

En somme, ce chapitre présente une approche systématique et détaillée pour élaborer et caractériser les échantillons  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ (wt.%), explorant leurs aspects structurels, microstructuraux et magnétiques à travers des analyses complètes. Les résultats de ces investigations contribueront à approfondir notre compréhension des caractéristiques de ces matériaux en relation avec les méthodes de traitement utilisées.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Christophe Aronica, Erwann Jeanneau, Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines, octobre 2009. CultureSciences Physique.
- [2] W.L. Bragg, The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, 43–57 (1913).Pergamon Press Ltd, 1966.
- [3] Lutterotti L 2000 MAUD CSD Newsletter (IUCr) N° 24
- [4] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” J. Appl. Crystallogr., vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [5] G. Will, Powder Diffraction the Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Berlin, Germany: Springer Berlin, 2006.
- [6] D. Asmi, P. Manurung, and I. M. Low, “Manufacture of graded ceramic matrix composites by infiltration technique,” in Advances in Ceramic Matrix Composites: Second Edition, Elsevier Ltd, 2018, pp. 121–153.
- [7] G. Caglioti, A. Paoletti, and F. P. Ricci, “Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction,” Nucl. Instruments, vol. 3, no. 4, pp. 223–228, 1958.
- [8] I. A. Lira-Hernandez, F. R. Barrientos-Hernandez, M. Perez-Labra, A. M. GraciaMercado, and J. A. Romero-Serrano, “Comments about Rietveld Analysis and Tolerance Factor : Y Doped BaTiO<sub>3</sub>,” pp. 1–11, 2016.
- [9] E. H. Kisi, “Rietveld analysis of powder diffraction patterns,” Met. forum, vol. 18, pp. 135–153, 1994.
- [10] “<http://maud.radiographema.com>.”.
- [11] Richardt C., Evans A, Encyclopedia of materials characterizations, Divison of read publishing USA
- [12] Bodea S., Thèse de doctorat. Université Josèphe Fourier de Grenoble I (2000)
- [13] Martin J.L. George A, caractérisation expérimentale des matériaux II, P.P UNIV Romandes .1998.
- [14] BASSEZ M.P, les microscopes électroniques, Université de Strasbourg, 2012.
- [15] Boukherroub N., thèse de doctorat de l’université M’Hamed Bougara-Boumerdes, (2015).



*Chapitre III*

*Résultats et Discussion*

## Chapitre III

# Résultats et Discussion

### Introduction

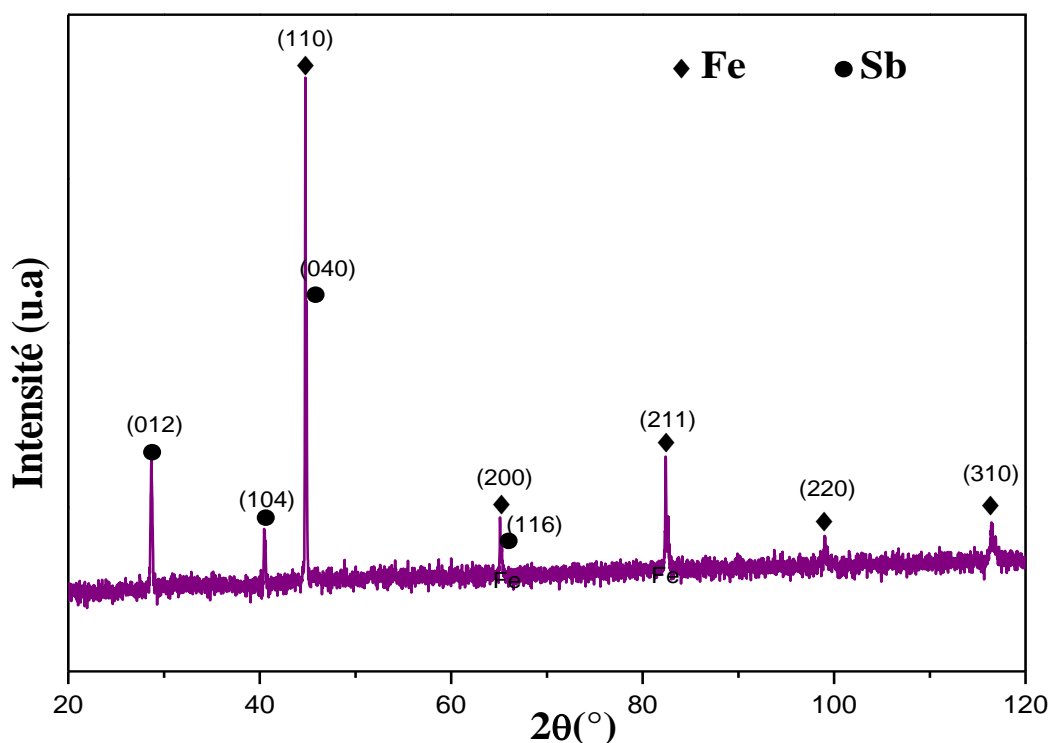
L'objectif principal de ce chapitre est d'exposer et d'interpréter les résultats provenant de l'évaluation des poudres de  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  produites par le processus de broyage mécanique à haute énergie, en tenant compte de la durée de broyage,  $t$ , (0,36h). Pour atteindre cet objectif, diverses techniques expérimentales ont été mises en œuvre. La diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide du logiciel MAUD, qui utilise la méthode de Rietveld pour ajuster de manière précise les profils des pics de diffraction. La morphologie des échantillons a été examinée grâce à la technique de microscopie électronique à balayage (MEB), tandis que l'analyse par spectrométrie d'énergie dispersée (EDX) a permis de suivre l'évolution de la composition chimique au fil du temps. En parallèle, le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) a été employé afin d'étudier la variation de l'aimantation des échantillons en réponse au champ magnétique appliqué. Ces diverses méthodes expérimentales convergent afin de fournir une compréhension approfondie des modifications structurales, morphologiques et magnétiques des nanopoudres, en relation avec le temps de broyage.

### III.1. Evolution des profils de diffraction des rayons X (XRD)

L'exploration de la fabrication de l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  via la méthode de broyage mécanique (MA) a été menée en utilisant la technique de diffraction des rayons X (XRD), reconnue comme l'un des outils les plus efficaces pour l'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons élaborés. Cette analyse qualitative des phases repose sur la précision des mesures des positions et des intensités des pics diffractés, fournissant ainsi des informations sur les caractéristiques distinctives de la phase cristalline étudiée.

Le profil de diffraction des rayons X (XRD) de la poudre non broyée à 0 heure, illustré sur la Figure III.1, confirme la composition initiale des échantillons. On observe que le fer (Fe) présente une phase dominante caractérisée par une structure cristalline cubique centrée (cc),

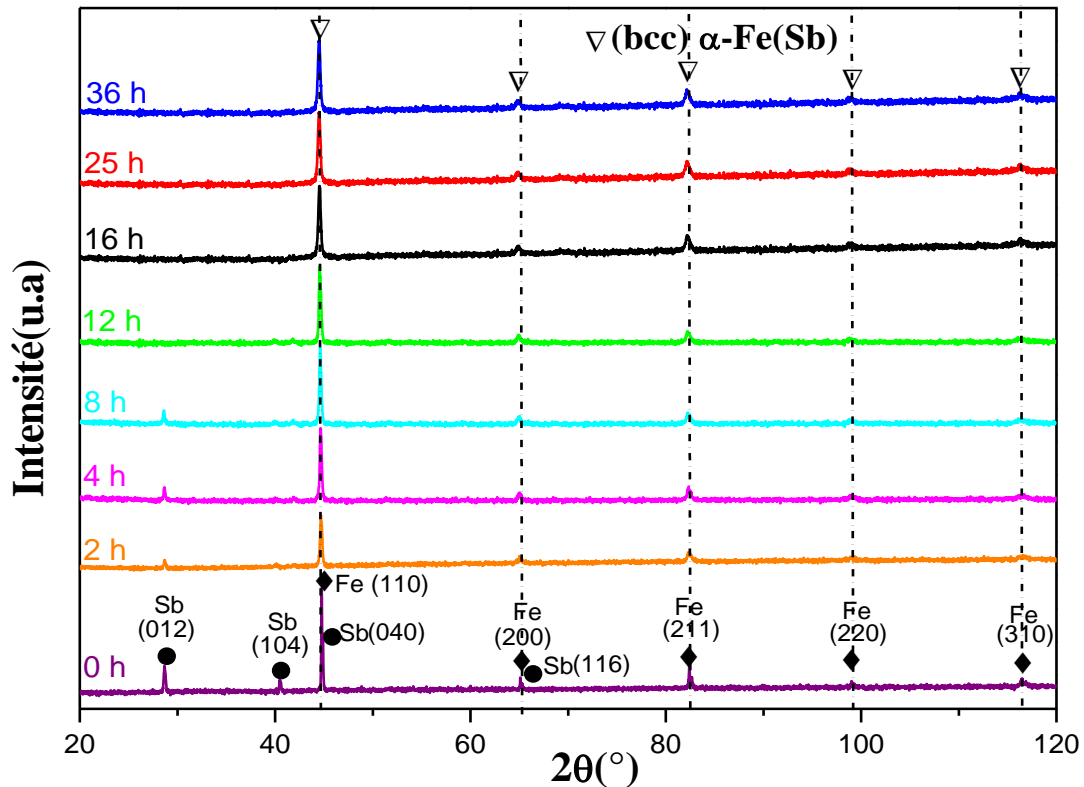
tandis que l'antimoine (Sb) affiche une structure rhomboédrique. Cette observation met en évidence la nature cristalline distincte des deux composants constitutifs de la poudre avant le processus de broyage mécanique, fournissant ainsi une base cruciale pour évaluer les éventuels changements structuraux résultant de l'alliage.



**Figure III. 1 :** Spectre de diffraction des rayons X (XRD) d'un échantillon de  $Fe_{90}Sb_{10}$  non broyé à 0 heure.

La phase Fe-bcc présente cinq pics remarquables caractérisés par les indices de Miller suivants : (110), (200), (211), (220) et (310), situés à des valeurs de  $2\theta$  d'environ  $44,98^\circ$ ,  $65,33^\circ$ ,  $82,58^\circ$ ,  $99,14^\circ$  et  $120,12^\circ$  respectivement. En ce qui concerne l'antimoine (Sb), il est représenté par les pics restants, indexés par (012), (104), (040) et (116), à des valeurs de  $2\theta$  d'environ  $29,98^\circ$ ,  $41,33^\circ$ ,  $45,58^\circ$  et  $61,12^\circ$  respectivement. Les pics de diffraction ont été identifiés en utilisant le logiciel X'Pert HighScore, qui contient une base de données comprenant les cartes JCPDS associées à différents matériaux connus.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X (DRX) des poudres de  $Fe_{90}Sb_{10}$  broyées pendant 0 heure, 2 heures, 4 heures, 8 heures, 12 heures, 16 heures, 25 heures et 36 heures sont illustrés sur la Figure III.2.



*Figure III. 2 : L'évolution des diffractogrammes de rayons X de la poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction de la durée de broyage.*

Les profils de diffraction des rayons X (XRD) montrent des changements notables avec l'allongement de la durée de broyage, ce qui est un phénomène fréquemment observé dans les poudres élaborées par ce procédé.

Ces modifications se caractérisent par :

- Des élargissements de pics,
- Des déplacements angulaires,
- Ainsi que par la disparition de pics spécifiques.

Ces indicateurs suggèrent des transformations structurales au niveau cristallin, influencées par le processus de broyage mécanique. L'analyse détaillée de ces caractéristiques permet d'appréhender la dynamique temporelle des changements structuraux induits par le broyage, offrant ainsi des insights essentiels pour la compréhension du mécanisme sous-jacent.

Au-delà de 8 heures de broyage mécanique, les diffractogrammes présentent pratiquement les mêmes pics de diffraction.

L'analyse des spectres obtenus révèle un phénomène notable : un décalage vers les petits angles pour les pics du fer est observé à partir d'une durée de broyage de deux (02) heures. Cette observation intrigante peut être attribuée au début du processus de formation d'une solution solide de substitution, où l'antimoine commence à se substituer au fer dans la maille cristalline. Ce remplacement progressif peut entraîner des modifications dans la disposition atomique et ainsi provoquer des changements dans les pics de diffraction des rayons X.

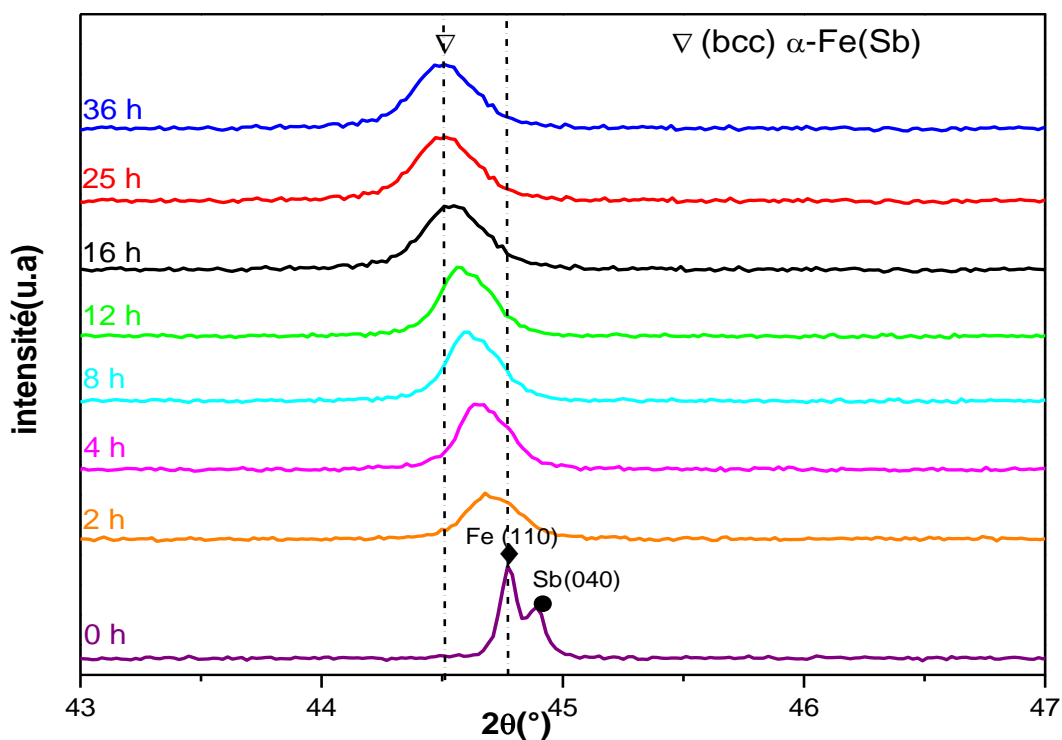
Parallèlement, nous constatons également une augmentation du paramètre de maille. Cette augmentation est souvent le résultat de la distorsion du réseau cristallin, qui peut être causée par des déformations plastiques et des défauts d'empilement introduits lors du processus de broyage. Les déformations plastiques, résultant de contraintes mécaniques, peuvent modifier la structure cristalline du matériau, tandis que les défauts d'empilement, tels que les dislocations, peuvent affecter la régularité de l'arrangement atomique.

La formation de cette solution solide de substitution d'antimoine dans la maille du fer peut avoir des conséquences significatives sur les propriétés physiques et chimiques du matériau résultant. Les propriétés telles que la conductivité électrique, la résistance mécanique et la stabilité chimique peuvent être influencées par la présence d'antimoine dans la structure cristalline du fer.

L'illustration du déplacement des pics lors de la formation de l'alliage est présentée de manière visuelle sur la Figure III.3. Cette figure met en évidence l'évolution de la position du pic (110) du fer, offrant un aperçu précieux des changements structuraux qui se produisent pendant le processus d'alliage. Il est à noter que dans les diffractogrammes présentés, un intervalle angulaire élargi a été choisi délibérément pour mieux mettre en évidence les variations subtiles.

La focalisation sur le pic (110) est significative, car il offre des informations spécifiques sur la structure cristalline en cours de modification. L'écart dans l'angle de diffraction, clairement perceptible dans cet intervalle angulaire étendu, témoigne des changements dynamiques au niveau atomique pendant la phase d'alliage. Ce déplacement peut être interprété comme le résultat de la substitution d'éléments ou de la formation de phases intermédiaires, ce qui influence la disposition spatiale des atomes dans le réseau cristallin.

L'utilisation d'un intervalle angulaire élargi dans les diffractogrammes permet également de capturer des détails subtils et de mieux visualiser les variations dans la position du pic (110). Cette approche offre une compréhension plus approfondie des processus de transformation cristalline qui se produisent, ouvrant ainsi la voie à des analyses plus précises des mécanismes sous-jacents à la formation de l'alliage.



*Figure III. 3 : Evolution du pic le plus intense (110) du fer en fonction du temps de broyage.*

### III.1.1. Mécanisme de formation de solution solide FeSb

Le broyage mécanique (MA) est une technique de transformation des matériaux qui se fait mécaniquement, souvent à l'échelle nanométrique. Ce processus est dit "hors équilibre" car il ne suit pas une équilibre thermodynamique classique. Au lieu de cela, il exploite l'état à haute énergie des matériaux pour induire des changements structuraux. Cette méthode implique la dynamisation mécanique d'un mélange de poudre par le biais de déformations plastiques, générées par l'application de forces considérables à l'intérieur de récipients spécifiques. Pendant ce processus, les particules métalliques de fer (Fe) et d'antimoine (Sb) sont soumises à des forces d'impact, de cisaillement, et de torsion

significatives en raison de multiples collisions avec les billes de broyage et les parois des récipients [1].

Ces forces induisent une déformation élastique significative des particules, engendrant la création de nouvelles surfaces et activant le processus de soudage. Les déformations initiales évoluent progressivement vers des déformations plastiques irréversibles, accompagnées de fractures répétées. Contrairement aux fractures générées par des contraintes normales, ces déformations plastiques résultent de contraintes de cisaillement alignées parallèlement aux facettes des particules. Ces déformations sévères, ainsi que les défauts induits, renforcent le mécanisme de diffusion, facilitant ainsi la dissolution du Sb dans le réseau Fe et la formation et la formation de la solution solide de substitution.

Avant le processus de broyage, le mélange Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> (0h) présente un rayon atomique de Sb (antimoine) mesuré à 0,145 nm, ce qui est grand par rapport au rayon atomique du fer (Fe) mesuré à 0,126 nm. Au début du processus de broyage, les cristallites d'antimoine (Sb) coexistent avec celles de fer (Fe) plutôt qu'elles ne les englobent. Par la suite, ces cristallites subissent des déformations et des fractures progressives, activant le mécanisme de diffusion. L'antimoine (Sb) se dissout progressivement dans la matrice de fer (Fe-cc), conduisant à la formation de la nouvelle phase  $\alpha$ -Fe(Sb) de structure cubique centré (c.c) et entraînant des changements remarquables observés dans le profil diffracté à 2 heures. Par conséquent, il est crucial d'examiner plusieurs propriétés physicochimiques du fer (Fe) et de l'antimoine (Sb) susceptibles d'influencer la diffusion (Tableau III.1).

**Tableau III.1** : Caractéristiques physicochimiques de Fe et Sb.

	<b>Fe</b>	<b>Sb</b>
<b>Rayon atomique (nm)</b>	0,126	0,145
<b>Electronégativité [échelle de Pauling]</b>	1,83	2,05
<b>Valence</b>	2-3	5
<b>Température de fusion (°C)</b>	1535	631

En effet, la capacité des éléments à diffuser dépend principalement des critères de Hume-Rothery [2], qui énoncent qu'un degré élevé de similarité entre deux éléments est requis pour la formation d'une solution solide (SS). Ces règles sont respectées dans le cas du système allié Fe-Sb (Tableau III.1), confirmant ainsi la formation du Fe(Sb)-SS entre les deux éléments.

De plus, divers paramètres métallurgiques intrinsèques du fer (Fe) et de l'antimoine (Sb) (Tableau III.1) pourraient influencer l'ordre de dissolution au cours du broyage mécanique (MA). Par exemple, les valeurs négatives de l'énergie de liaison peuvent améliorer la cinétique de diffusion des éléments. Cependant, l'ordre de diffusion ne peut pas être anticipé, car le fer (Fe) et l'antimoine (Sb) possèdent des énergies de liaison similaires. En revanche, une température de fusion plus élevée entraîne une diminution de la vitesse de dissolution des éléments [3], suggérant que l'ordre de dissolution sera  $Sb \rightarrow Fe$ .

Ainsi, selon ces paramètres métallurgiques, lors du broyage mécanique, l'antimoine (Sb) aura tendance à se dissoudre plus rapidement que le fer (Fe), suivant un ordre de dissolution de l'antimoine vers le fer.

Sur la base de la solution solide formée lors de la MA de l'alliage  $Fe_{90}Sb_{10}$ , les déductions sont les suivantes :

- (i) Le point de fusion est la propriété majeure qui contrôle la formation de phase. Cela signifie que les conditions thermiques jouent un rôle déterminant dans la création de la solution solide. La formation de la phase solide résulte probablement de la fusion partielle des composants, favorisant leur mélange homogène.
- (ii) La migration du Sb vers le Fe peut être attribuée à la désintégration mécanique et à la composition du soluté. Pendant le processus de broyage mécanique, les forces impliquées peuvent induire des déformations et des fractures, facilitant la migration du Sb vers le Fe. De plus, la composition du soluté, en l'occurrence le rapport  $Fe_{90}Sb_{10}$ , peut influencer la distribution des éléments au sein de la solution solide formée.
- (iii) La diminution du nombre de systèmes de glissement dans la structure rhomboédrique du Sb le rend plus fragile et plus favorable à la fragmentation que le

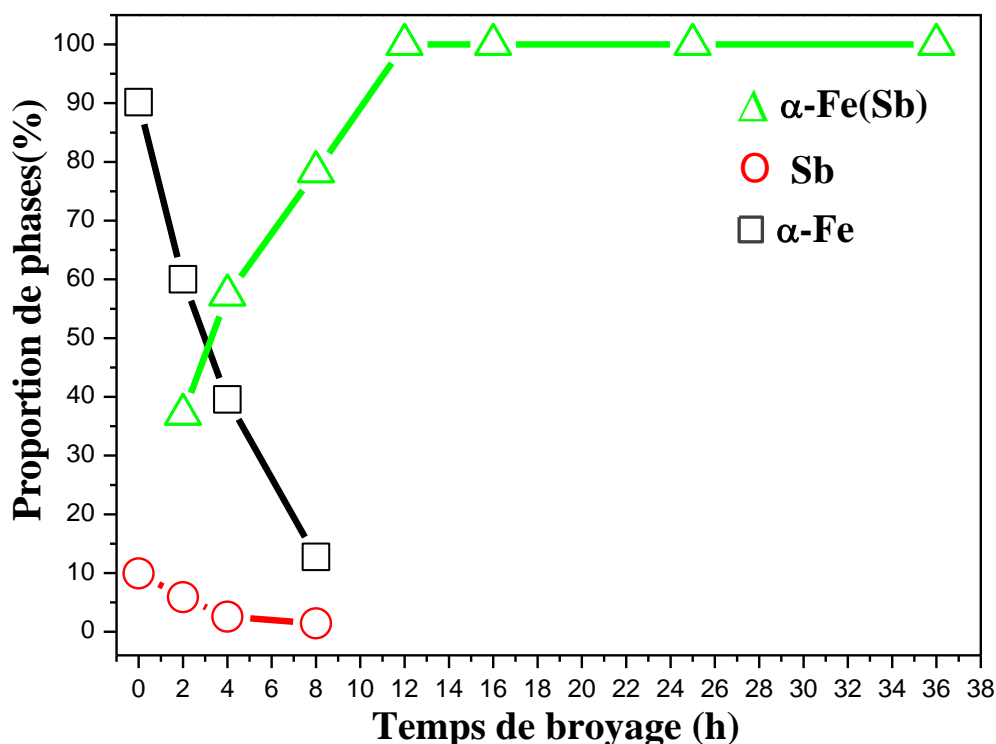
Fe. La structure cristalline du Sb peut influencer sa réponse mécanique au broyage. Si la structure rhomboédrique du Sb présente moins de systèmes de glissement par rapport au Fe, cela peut rendre le Sb plus sujet à la fragmentation et à la déformation plastique sous l'effet des forces mécaniques, affectant ainsi la morphologie et la distribution des particules dans la solution solide.

(iv) La présence majoritaire du fer (Fe) dans le mélange indique que la concentration de l'antimoine (Sb) est relativement plus faible. Cela pourrait favoriser une incorporation plus homogène de l'antimoine dans la matrice cristalline du fer pendant la formation de la solution solide.

En effet, sur la base du diagramme de phases d'équilibre du système fer-antimoine (Fe-Sb) [4], le fer (Fe) et l'antimoine (Sb) révèlent une solubilité complète à faibles concentrations en antimoine. Selon le diagramme, la phase prédominante dans cette région est  $\alpha$ -Fe, caractérisée par une structure cristalline cubique centrée (cc). Cela signifie que le fer peut dissoudre l'antimoine dans sa structure cristalline sans perturber de manière significative sa propre organisation atomique. Ce comportement est crucial pour comprendre les propriétés et les applications des alliages fer-antimoine dans divers domaines industriels et technologiques.

La Figure III.4 illustre les variations des pourcentages de phase du mélange  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ , (% en poids) généré par le broyage mécanique à haute énergie, déterminés à partir de l'analyse Rietveld des diffractogrammes des rayons X. Ainsi, les proportions de fer ( $\alpha$ -Fe) et d'antimoine (Sb) subissent une réduction graduelle au sein de la solution solide  $\alpha$ -Fe (Sb), jusqu'à leur disparition complète au terme de 12 heures. Cependant, la proportion de  $\alpha$ -Fe (Sb) dans cette solution solide connaît une croissance soutenue dès son émergence, constatée à partir de la deuxième heure, et atteint son apogée à 100 % après 12 heures de broyage. Ce pourcentage demeure constant jusqu'à la fin du processus de broyage.

Ces phénomènes mettent en évidence que l'antimoine se diffuse progressivement dans la matrice de fer, formant ainsi une solution solide de  $\alpha$ -Fe (Sb) après 12 heures de broyage. Ces observations soulignent la dynamique complexe des transformations structurales survenues au cours du processus, démontrant la persistance de cette solution solide pendant toute la durée du broyage.



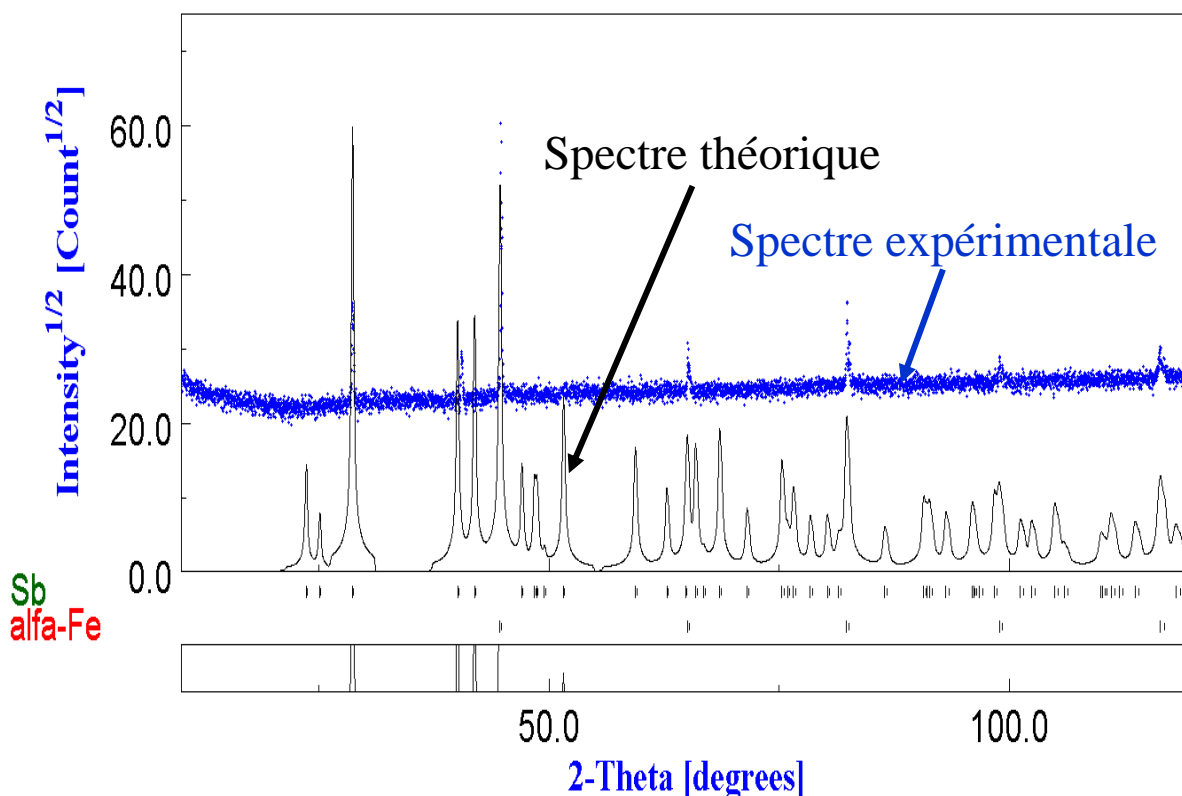
*Figure III. 4 : Variation de la proportion des phases formées en fonction du temps de broyage déduit du raffinement de Rietveld.*

### III.1.2. Affinements Rietveld à l'aide du logiciel MAUD

MAUD est un logiciel fondé sur la méthode de Rietveld, une approche puissante d'analyse des diffractions de rayons X. Cette méthode tient compte de divers aspects instrumentaux, tels que la courbe de résolution du diffractomètre, ainsi que des paramètres structuraux et microstructuraux des échantillons. Les informations nécessaires pour effectuer une analyse Rietveld complète avec MAUD comprennent le groupe spatial, le nombre d'atomes, les positions atomiques, les sites d'occupation et les paramètres du réseau cristallographique. En intégrant ces données, le logiciel MAUD permet une caractérisation approfondie de la structure des matériaux étudiés, offrant ainsi une compréhension détaillée de leur arrangement atomique et de leurs propriétés microstructurales.

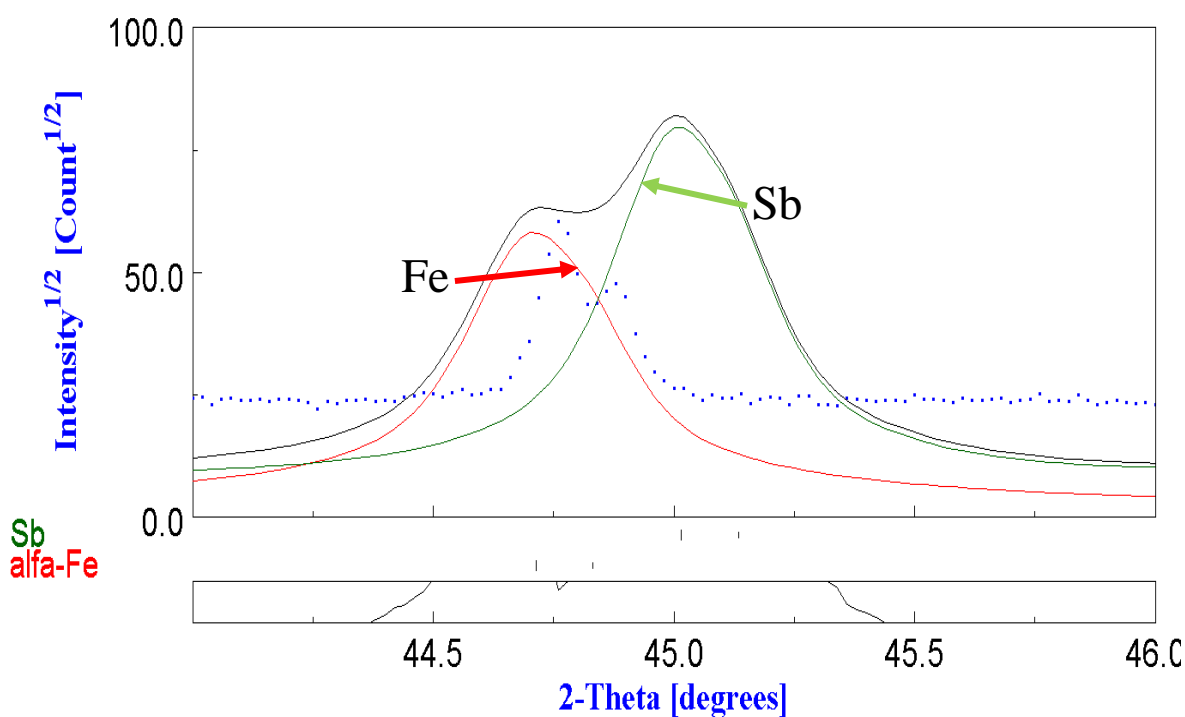
Suite à plusieurs itérations d'affinements, des améliorations significatives ont été constatées dans la concordance des profils de raies, entraînant une augmentation de l'intensité du diffractogramme théorique avec des facteurs de qualité satisfaisants, validant ainsi un

ajustement plus précis. Pour illustrer cette distinction marquée, la Figure III.5 présente un exemple du spectre de l'alliage non broyé avant le processus de raffinement.

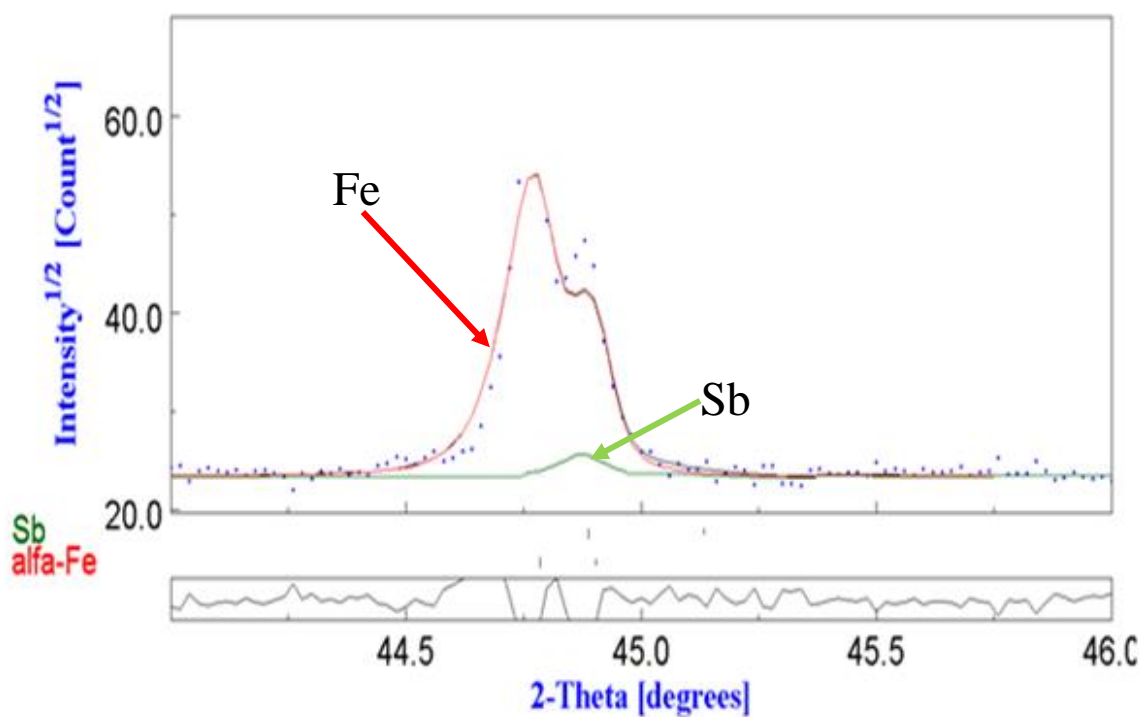


**Figure III. 5 :** Diffractogramme X du mélange de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  non broyé avant le raffinement par la méthode de Rietveld (utilisant MAUD).

Une illustration supplémentaire met en exergue la performance des ajustements : la déconvolution des pics de diffraction des rayons X (XRD) pour l'échantillon non broyé. Les Figures III.6 et III.7 détaillent la décomposition du pic le plus intense, positionné aux alentours de  $44,98^\circ$  avant et après le processus de raffinement de Rietveld. On constate toujours la persistance de pics associés aux constituants d'origine (Fe-cc et Sb-rhomboédrique).

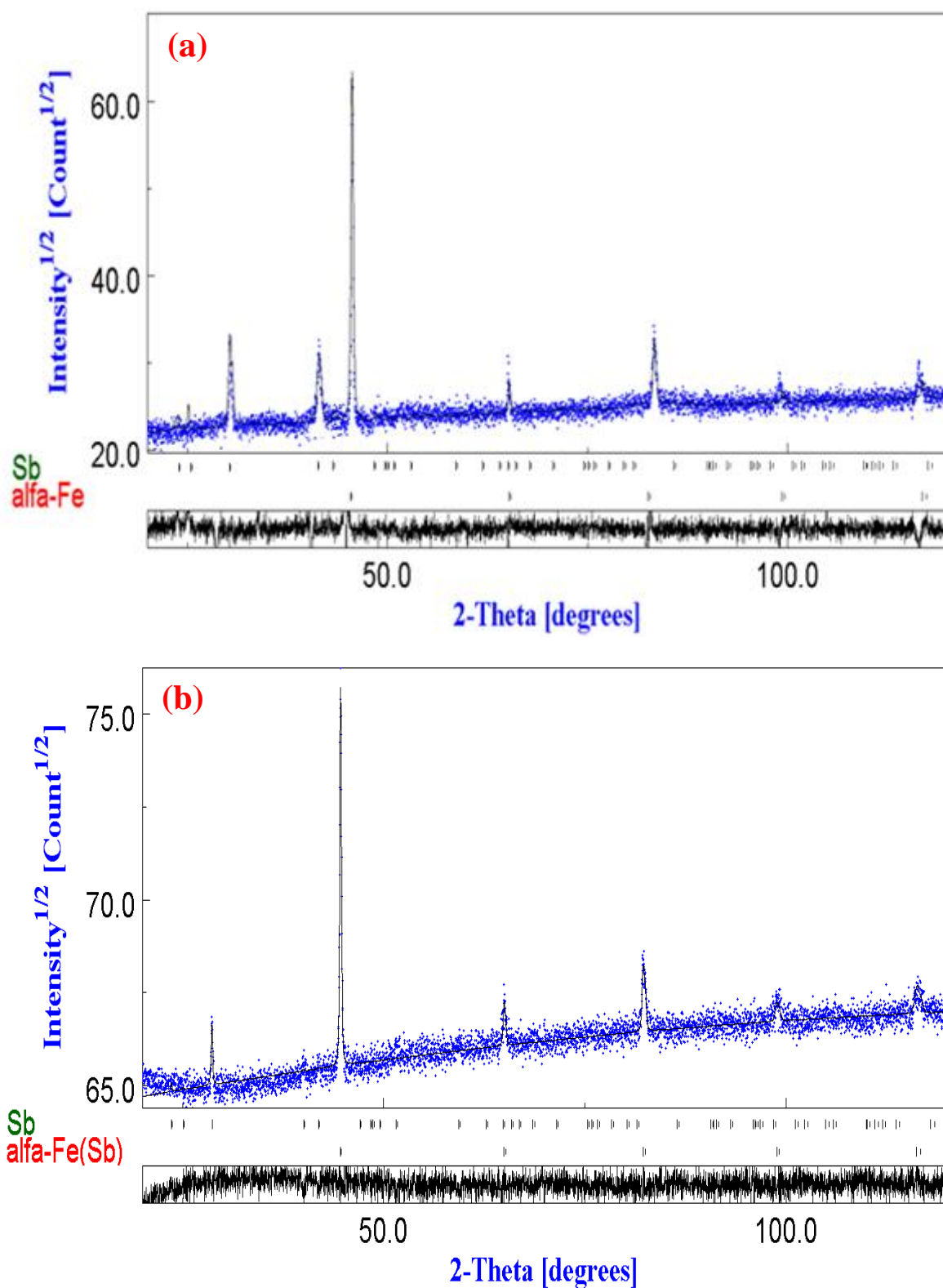


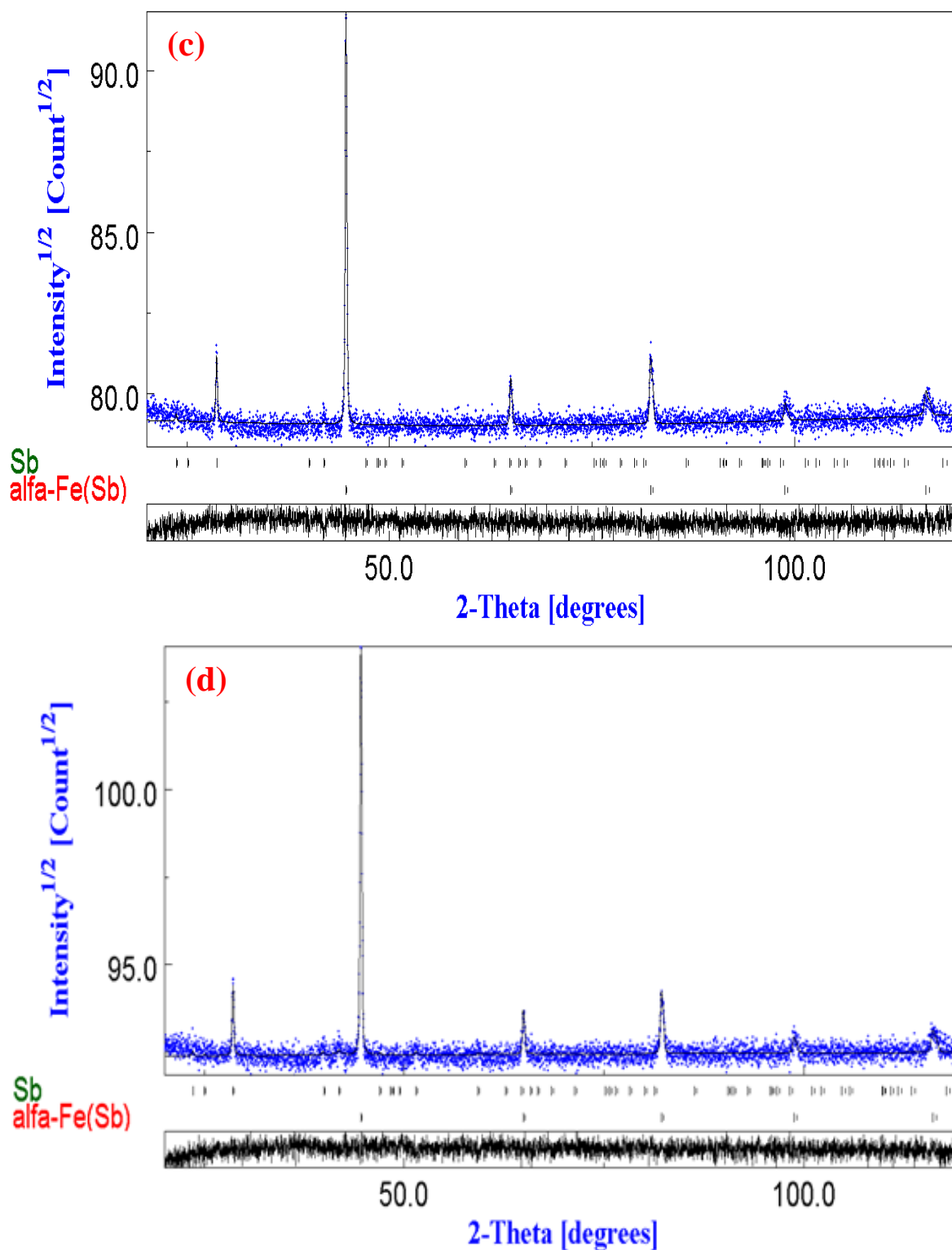
**Figure III. 6 :** La déconvolution du pic (110) réalisée sur l'échantillon préalablement non broyé avant le processus de raffinement de Rietveld.



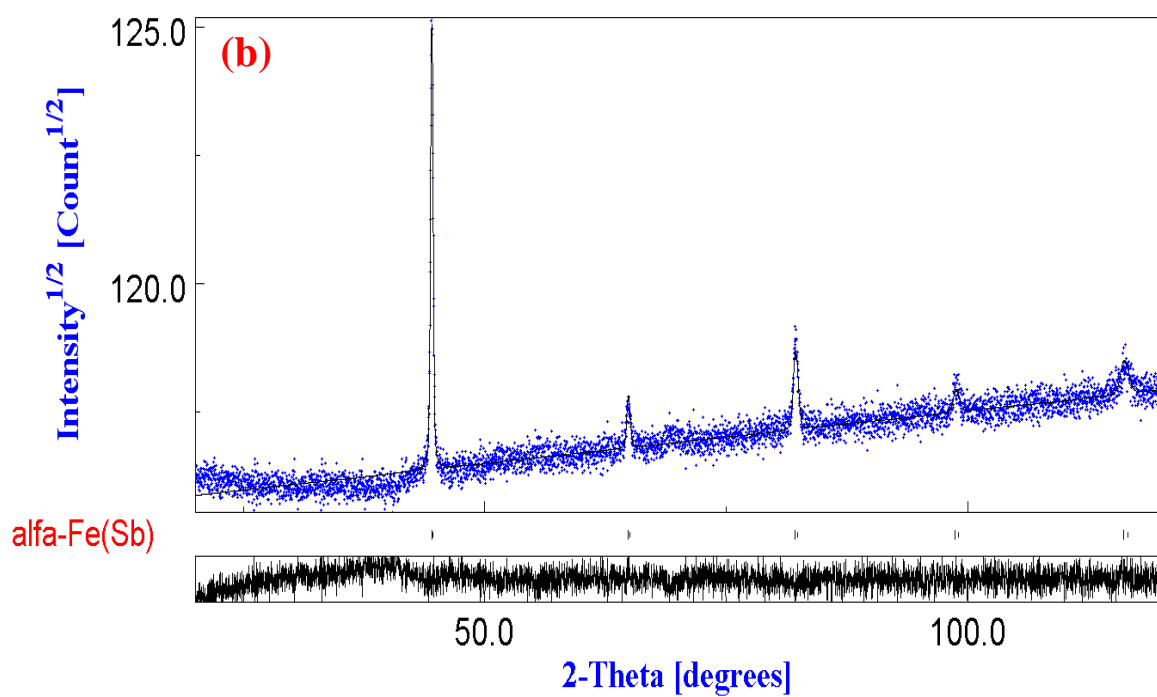
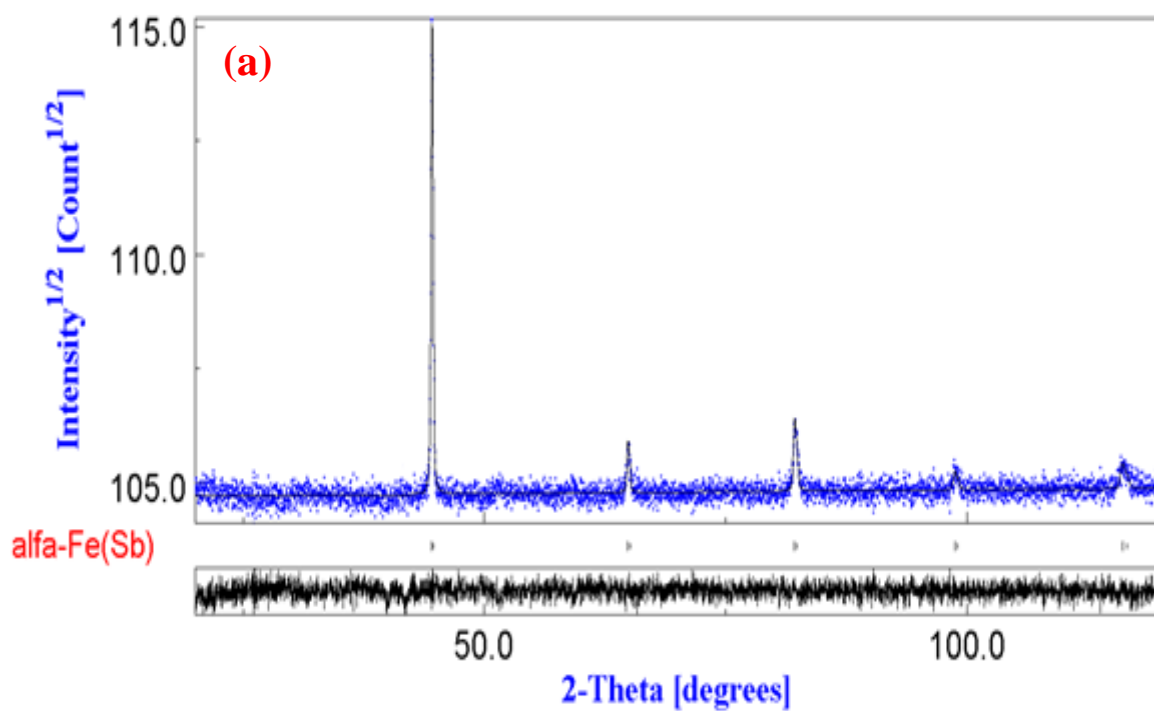
**Figure III. 7 :** La déconvolution du pic (110) effectuée sur l'échantillon non broyé après l'achèvement du raffinement de Rietveld.

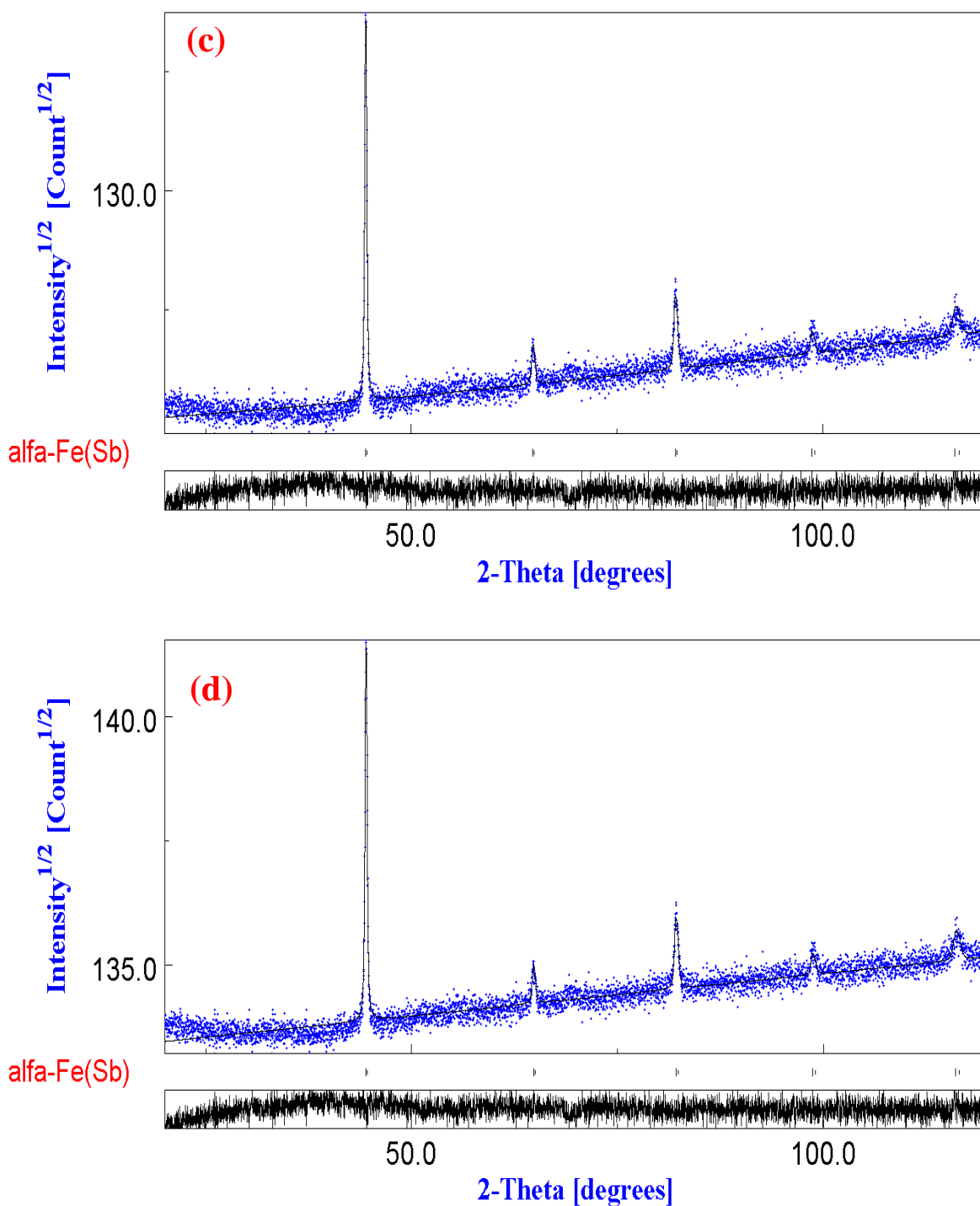
Les diffractogrammes affinés finaux des poudres alliées  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ , obtenus pour différents temps à l'aide du logiciel MAUD, sont présentés dans la Figure III.8 et la Figure III.9.





**Figure III. 8 :** Les ajustements de Rietveld des spectres des échantillons de l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ , représentés par les figures (a) 0h, (b) 2h, (c) 4h et (d) 8h, ont été réalisés à l'aide du logiciel MAUD.





**Figure III. 9 :** Les ajustements de Rietveld des spectres des échantillons d'alliage  $Fe_{90}Sb_{10}$ , représentés sur les figures (a) 12h, (b) 16h, (c) 25h et (d) 36h, ont été réalisés à l'aide du logiciel MAUD.

Les spectres raffinés confirment les résultats discutés précédemment. Le spectre de la poudre initiale à 0 heure (Figure III.8 (a)) met en évidence la présence de la phase  $\alpha$  Fe de structure

cubique centrée (cc), caractérisée par un paramètre cristallin  $a$  de 0,28664 nm et appartenant au groupe d'espace  $Im-3m$ . De plus, la phase Sb de structure rhomboédrique est également identifiée dans ce spectre, avec un paramètre cristallin  $a$  de 0,450661 nm et un groupe d'espace  $R-3m:R$ .

Dans le système binaire Fe-Sb, une interface peut se former lors du broyage mécanique, impliquant la coexistence de phases Fe et Sb. La réaction de formation de la solution solide peut se produire à l'interface Fe/Sb, présentant une énergie de formation fortement négative. L'enthalpie de formation du couple de diffusion associé est égale à -13 kJ/mol. Cette réaction suggère la possibilité de la formation d'une solution solide à l'interface entre les phases Fe et Sb, indiquant ainsi des interactions significatives entre les deux éléments dans le système.

Après 2 heures de broyage, on observe un élargissement des pics de diffraction de la phase cubique centrée (cc) du fer, tandis que les pics liés à la phase rhomboédrique de l'antimoine diminuent en intensité. Cette observation suggère le début des réactions à l'état solide entre les éléments purs. En effet, le meilleur ajustement Rietveld des diffractogrammes X des poudres broyées pendant 2, 4 et 8 heures (Figure III.8 (b), (c) et (d)) a été réalisé en introduisant la phase rhomboédrique Sb et la solution solide cc Fe(Sb).

Les Figures (III.9 (a), (b), (c) et (d)) détaillent l'affinement Rietveld des spectres de diffraction des rayons X du mélange de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  pendant des périodes de 12, 16, 25 et 36 heures, respectivement. Après 8 heures de broyage, les spectres de diffraction X montrent les mêmes pics que la phase cc  $\alpha$  Fe(Sb), mais avec une symétrie différente et un léger décalage vers les petits angles par rapport à la phase cc  $\alpha$  Fe. Cette modification est due à la disparition totale des pics de la phase rhomboédrique du Sb, tandis que le léger décalage peut être lié à une distorsion du réseau ou à la substitution de Sb dans le réseau du Fe. La disparition complète des pics de diffraction de l'antimoine de structure rhomboédrique, après 8 heures de broyage, est attribuée à une diminution de la taille des grains en dessous des limites de résolution du diffractomètre et/ou à la dissolution totale de l'antimoine dans la matrice du fer. En conséquence, le meilleur ajustement est obtenu en introduisant une solution solide cc  $\alpha$  Fe(Sb), démontrant ainsi la diffusion des atomes de Sb dans la matrice du  $\alpha$  Fe.

La validité des raffinements est confirmée par la différence plate ( $y_i - y_{ic}$ ) entre les profils XRD expérimentaux et simulés, ce qui se traduit par de meilleurs **facteurs R**, comme le montre le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Les facteurs de qualité R après les affinements Rietveld des spectres XRD.

Facteurs de qualité (%)	Temps de broyage (h)	0	2	4	8	12	16	25	36
	<b>sig (GOF)</b>		1,065	1,087	1,038	1,062	1,098	1,031	1,088
<b>R<sub>b</sub></b>		4,872	4,714	4,325	4,471	5,172	4,365	5,085	4,952
<b>R<sub>wp</sub></b>		5,063	5,596	5,283	4,987	4,870	5,356	5,065	5,049
<b>R<sub>exp</sub></b>		4,497	4,957	5,061	4,867	4,971	5,201	4,852	4,984

Les indicateurs tels que **R<sub>b</sub>**, **R<sub>wp</sub>** et **sig (GOF)** jouent un rôle crucial dans l'évaluation quantitative de la qualité des ajustements, offrant ainsi des insights précieux sur l'efficacité du raffinement de Rietveld. Une compréhension approfondie de ces paramètres est essentielle pour évaluer la fiabilité des modèles structuraux générés à partir des données expérimentales de diffraction des rayons X.

La valeur de **R<sub>exp</sub>**, ou le facteur R expérimental, constitue un reflet direct de la qualité des données obtenues. Il est souligné que des valeurs plus élevées de **R<sub>exp</sub>** sont associées à des données de meilleure qualité, particulièrement lorsque le bruit et les intensités de crête sont minimisés. Cette corrélation souligne l'importance de travailler avec des données expérimentales de haute précision pour obtenir des résultats fiables.

L'objectif général est d'obtenir un **R<sub>b</sub>** ou **R<sub>wp</sub>** inférieur à 10 %, ce qui est considéré comme un seuil de qualité acceptable pour les raffinements. Cette norme agit comme un indicateur global de l'ajustement entre le modèle théorique et les données expérimentales, permettant ainsi de juger de la pertinence du modèle proposé.

Il est souligné de manière théorique que l'atteinte d'un ajustement parfait est une quête complexe et souvent inatteignable en raison du bruit inhérent présent dans toutes les données expérimentales. Ainsi, le fait que  $R_{wp}$  ne puisse jamais être supérieur à  $R_{exp}$  est une reconnaissance réaliste de la nature même des données.

Le facteur **sig**, ou Goodness of Fit (**GOF**), offre une mesure comparative entre  $R_{exp}$  et  $R_{wp}$ . Un **sig** égal à 1 indique un modèle optimal, où le modèle théorique s'aligne de manière excellente avec les données expérimentales. Cette mesure quantitative apporte une évaluation cruciale de la qualité de l'ajustement, renforçant la confiance dans la validité du modèle adopté.

Dans l'application spécifique aux affinements MAUD des spectres d'alliages  $Fe_{90}Sb_{10}$ , le texte conclut que la valeur de **sig** est proche de 1, confirmant ainsi la haute qualité des ajustements réalisés. Ces résultats spécifiques soulignent l'applicabilité réussie de ces principes d'évaluation dans des contextes concrets, renforçant la robustesse des analyses en cristallographie des poudres.

### **III.1.3. Investigation structurale et microstructurale par diffraction des rayons X**

Une première description des propriétés structurales et microstructurales des nanopoudres de  $Fe_{90}Sb_{10}$  grâce à une simulation mathématique des profils de diffraction des rayons X (XRD) avec des raffinements de Rietveld. Cependant, il souligne également que la caractérisation de la structure cristalline devient plus complexe, principalement en raison de l'élargissement anisotrope du profil diffracté. Cette complexité est amplifiée lorsque des phénomènes microstructuraux influent sur la largeur et la forme des pics de diffraction.

Le Tableau III.3 expose les caractéristiques de la poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  avant le processus de broyage.

**Tableau III.3** : Les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon non broyé  $Fe_{90}Sb_{10}$ .

Poudre d'élément	Proportion de phase (%)	Paramètre cristallin, a (nm)	Taille moyenne des grains , <D> (nm)	Taux moyen de microdistorsions, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)
Fe-cc	89,56	0,2861	59,95	0,076
Sb- rhomboédrique	9,44	0,4506	91,58	0,187

### III.1.3.1. Paramètre cristallin

Le processus de broyage provoque une compression ou une expansion significative du paramètre cristallin, entraînant le déplacement des atomes de leurs positions d'équilibre. Cette observation met en lumière la quantité considérable d'énergie stockée dans la poudre pendant le broyage mécanique. Par conséquent, il est essentiel de surveiller attentivement l'évolution du paramètre cristallin tout au long du broyage mécanique, car cela permet de suivre l'interdiffusion des éléments dans les poudres co-broyées. Ceci est crucial pour comprendre le développement ultérieur de nouvelles solutions solides de type Fe(Sb)-cc.

La Figure III.10 montre l'évolution du paramètre cristallin moyen ( $\langle a \rangle$ ) dans la phase cc, en fonction de la durée de broyage.

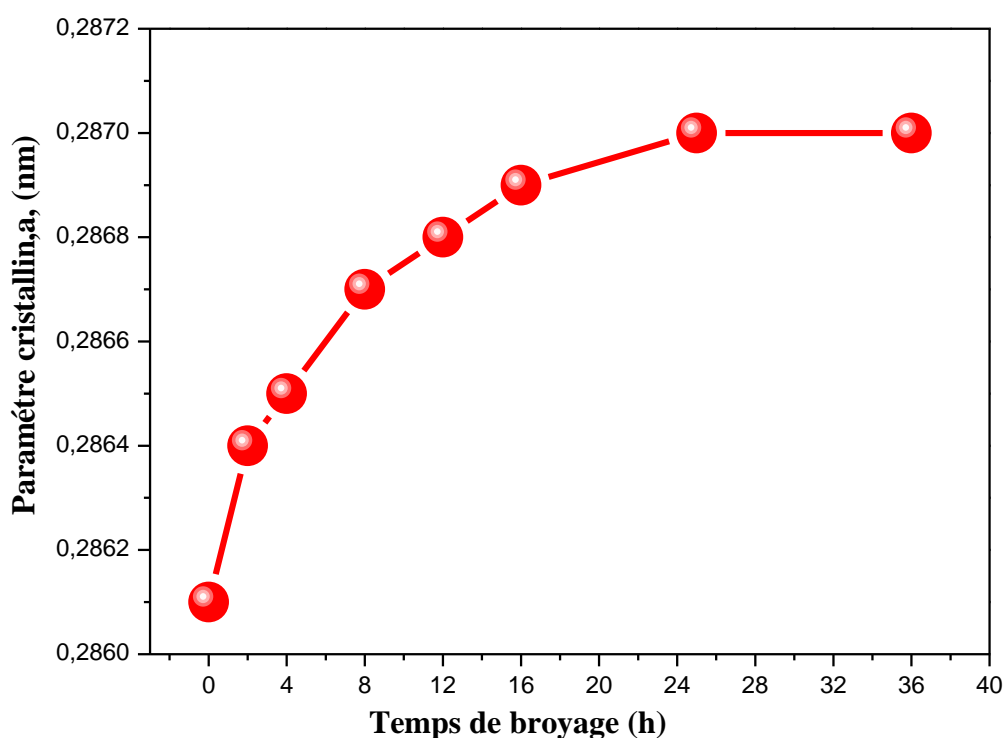
La croissance du paramètre cristallin est monotone avec l'augmentation de la durée de broyage. Sa valeur s'accroît de 0,2861 nm pour l'alliage Fe-Sb après 0 heure de broyage à 0,2870 nm après 36 heures de broyage.

Cette augmentation de la valeur de a (nm) peut être attribuée à plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la distorsion du réseau cristallin résulte de la déformation plastique sévère subie pendant le processus de broyage. Cette déformation induit une augmentation de la densité de lacunes, ce qui contribue à la relaxation consécutive du réseau cristallin.

Par ailleurs, l'augmentation du paramètre cristallin du Fe est également influencée par la diffusion des atomes de Sb dans le réseau du Fe. Ce phénomène est mis en évidence par un

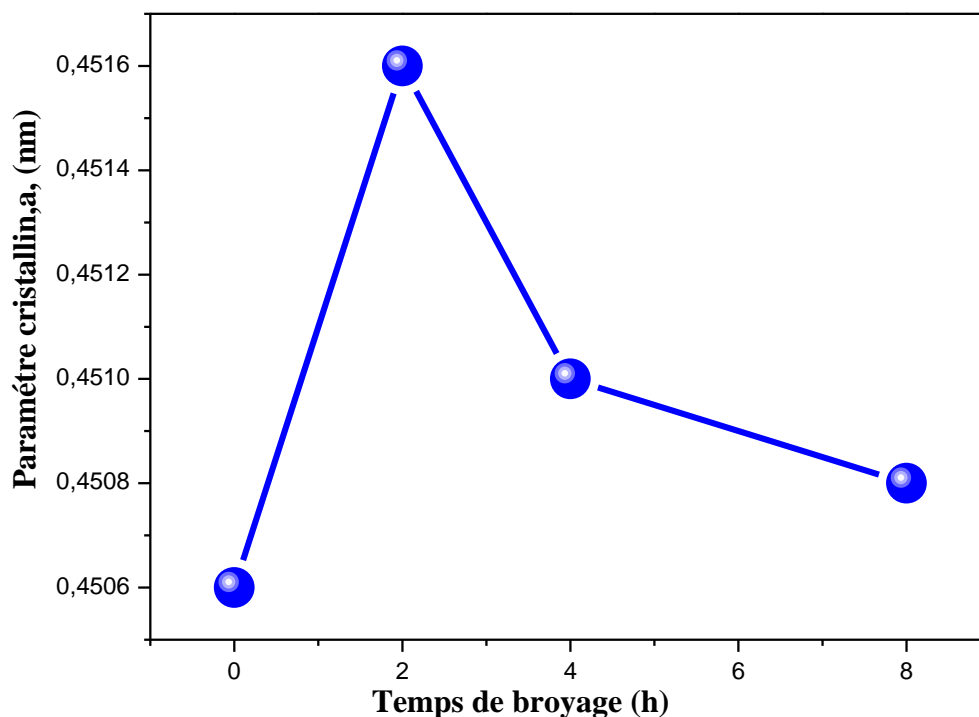
léger décalage des pics vers des angles inférieurs, comme illustré dans la Figure III. 2. Cette observation s'explique par le fait que le rayon atomique du Sb ( $R_{Sb} = 0,145$  nm) est supérieur à celui du Fe ( $R_{Fe} = 0,126$  nm), favorisant ainsi l'insertion des atomes de Sb dans la structure cristalline du Fe.

Notons que cette variation du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage n'est pas spécifique à cette étude, car des observations similaires ont été rapportées par d'autres chercheurs dans la littérature [5-7]. Ces constatations convergentes renforcent la validité des résultats obtenus dans notre étude et soulignent la pertinence de ces variations dans le contexte du broyage mécanique des matériaux.



**Figure III. 10** : Evolution du paramètre cristallin  $\langle a \rangle_{cc}$  des échantillons  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction du temps de broyage

La représentation de l'évolution du paramètre cristallin en fonction du temps de broyage pour la phase Sb- rhomboédrique sur la Figure III. 11 offre des informations précieuses concernant les modifications structurales survenant au cours du processus de broyage.



**Figure III. 11** : L'évolution du paramètre cristallin de la phase Sb- rhomboédrique

Comme observé, le paramètre de réseau de l'antimoine (Sb) subit une augmentation progressive initiale pendant le processus de broyage, suivie d'une diminution rapide, pour finalement se stabiliser à 0,4508 nm après 8 heures. Cette évolution est en cohérence avec les conclusions rapportées dans d'autres études de recherche [8]. Explorons davantage cette tendance.

L'augmentation initiale du paramètre de réseau peut être attribuée à divers facteurs, tels que la déformation plastique induite par le broyage mécanique. Cette déformation peut conduire à une expansion temporaire du réseau cristallin. La diminution subséquente peut être due à des processus de réarrangement atomique, à la réduction de la taille des grains, ou à d'autres mécanismes de recristallisation.

La stabilisation observée après 8 heures suggère que le matériau atteint un état d'équilibre structural, où les effets dynamiques induits par le broyage sont compensés par des mécanismes de relaxation ou de réorganisation atomique. Cette conclusion concorde avec d'autres travaux de recherche [8], renforçant ainsi la validité de ces observations dans le contexte du broyage mécanique de l'antimoine.

L'évolution du paramètre de réseau de l'antimoine au cours du broyage mécanique reflète des processus dynamiques complexes, et les résultats concordent avec des travaux antérieurs,

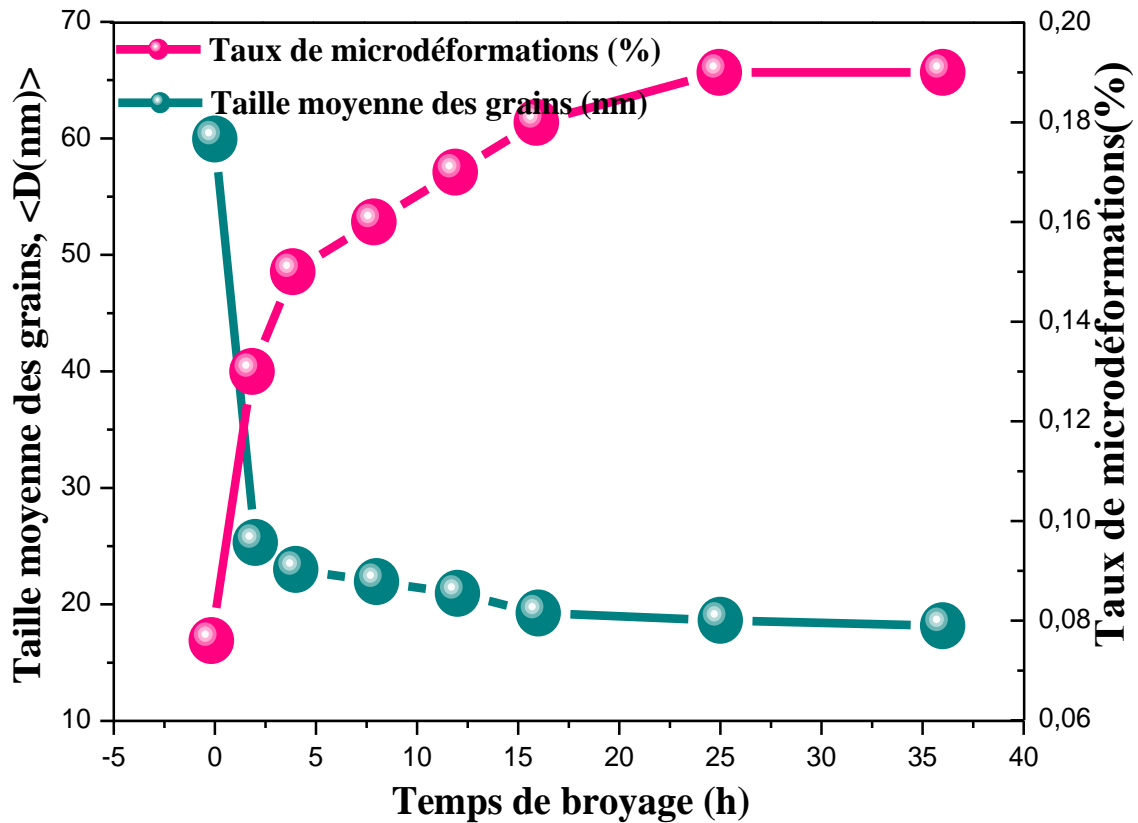
apportant ainsi une contribution significative à la compréhension des changements structuraux induits par cette technique.

### III.1.3.2. Paramètres microstructuraux

La formation de la structure nanocristalline hors équilibre par le biais de broyage mécanique (MA) du système  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  indique un développement de désordre atomique résultant de la substitution graduelle des atomes de Sb dans le réseau du fer (Fe).

Des recherches antérieures [9-11] ont clairement établi que le broyage mécanique (MA) entraîne fréquemment une augmentation substantielle de la déformation du réseau, atteignant son apogée lorsque la taille des particules est minimale. En conséquence, la réduction de la taille des cristallites et l'introduction de microdéformations influent directement sur les spectres de diffraction des rayons X (XRD). Ces modifications se manifestent par l'élargissement des pics diffractés et une diminution concomitante de leurs intensités au fur et à mesure de l'évolution du processus.

La Figure III. 12 expose les paramètres microstructuraux moyens, à savoir la taille moyenne des grains,  $\langle D(\text{nm}) \rangle$ , et le taux de microdéformations,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  pour les échantillons de FeSb. Ces données ont été obtenues à partir des modèles XRD raffinés par la méthode de Rietveld en utilisant MAUD.



**Figure III. 12 :** L'évolution des paramètres microstructuraux des poudres de l'alliage  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction du temps de broyage.

### III.1.3.2.1. Taille des grains

La taille des grains  $\langle D \rangle$ , illustrée dans la Figure III.12, subit une diminution rapide, passant d'environ 59,95 nm à environ 25,31 nm au cours de la deuxième heure de broyage. Cette diminution se poursuit jusqu'à ce que  $\langle D \rangle$  atteigne un état quasi stable. À mesure que le processus de broyage se prolonge (36 heures),  $\langle D \rangle$  se stabilise davantage à environ 18,16 nm.

À mesure que la durée de la broyage (MA) s'accroît, une densité substantielle de défauts est incorporée, conduisant à une élévation de la microdureté des particules. Cette augmentation résulte de la conjonction de mécanismes répétés tels que la fracturation, la déformation plastique et le soudage, qui tous contribuent à la diminution de la taille des grains à l'échelle nanométrique.

Cette diminution de  $\langle D \rangle_{cc}$  suit un processus évolutif décrit comme suit :

- (i) Dans la phase initiale, un phénomène d'écrouissage se produit, entraînant une augmentation de la densité des dislocations et une déformation de la microstructure.
- (ii) La deuxième phase révèle une transformation significative de l'état écroui vers une nanostructure en couches distinctes, séparées par des limites bien définies. Cette transition est caractérisée par une recristallisation continue, aboutissant à une nanostructure granulaire présentant une épaisseur inférieure à 100 nm et pratiquement exempte de dislocations [12].
- (iii) Avec des périodes de broyage (MA) prolongées, l'épaisseur des nanostructures en couches diminue, tandis que les couches se fragmentent en structures plus petites en raison de la rotation des zones homogènes. À la phase finale de l'alliage, des zones plus orientées et homogènes émergent, caractérisées par une taille de grain d'environ 19,11 nm.

L'ajustement linéaire de  $\langle D \rangle$  révèle deux étapes distinctes avec des pentes différentes :

- - 6,20 après 2 heures.
- - 0,15 au-delà de 16 heures

Selon le modèle proposé par Li et al. [13], qui suit la variation de la taille des cristallites en réponse aux déformations mécaniques, la valeur critique de  $\langle D \rangle$  est définie par l'intersection des deux courbes, située autour de 19,11 nm, comme illustré dans la Figure III.13.

La première phase, marquée par une pente significative de - 6,20 après seulement 2 heures, indique probablement une déformation mécanique initiale intense. Ce comportement peut être associé à des mécanismes d'écrouissage, où le matériau subit des changements rapides dans sa structure cristalline en réponse à des contraintes mécaniques.

La transition vers une pente plus modérée de - 0,15 au-delà de 16 heures suggère une évolution dans les mécanismes de déformation. Cette phase pourrait impliquer des processus tels que la recristallisation ou la réorganisation des dislocations, indiquant une adaptation de la microstructure pour atteindre un état plus stable.

L'analyse de l'ajustement linéaire de  $\langle D \rangle$  offre des informations cruciales sur les mécanismes sous-jacents à la déformation mécanique. Ces résultats contribuent à approfondir notre compréhension des changements microstructuraux induits par ce

processus, avec des implications potentielles pour l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux.

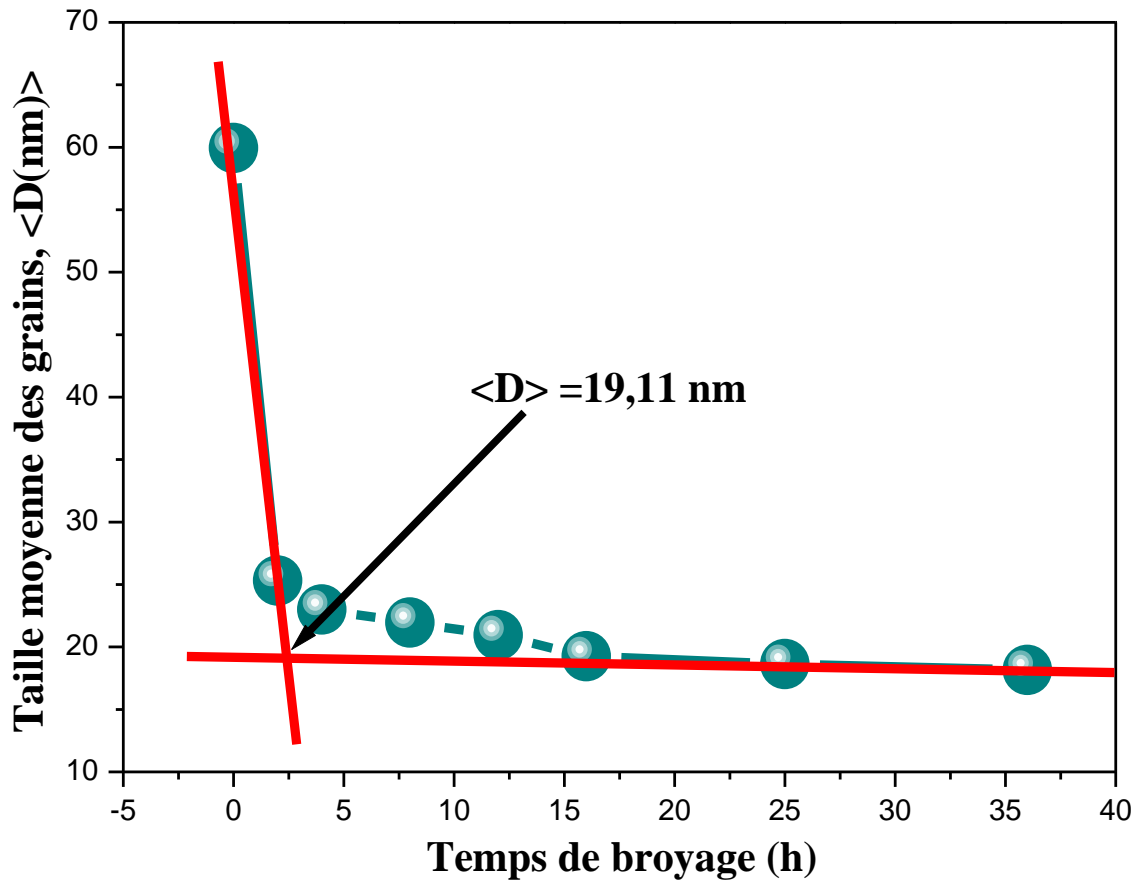


Figure III. 13 : L'ajustement linéaire de l'évolution de la taille des grains.

### III.1.3.2.2. Microdéformations

La corrélation entre la diminution de  $\langle D \rangle$  et l'augmentation du taux de microdéformation  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  observée au cours du processus de broyage suggère une relation complexe entre la taille des cristallites et les distorsions microstructurales. Plusieurs phénomènes peuvent contribuer à ce comportement, mettant en lumière la diversité des changements microstructuraux induits par le broyage mécanique (MA).

La représentation graphique dans la Figure III. 12 met en évidence une tendance à l'accroissement du niveau de microdéformation au sein de la phase SS, culminant à environ 0,19 % après une période de broyage de 36 heures.

La microdéformation se réfère à la distorsion locale du réseau ou aux imperfections au sein d'une structure cristalline. Dans le contexte des procédés d'alliage, plusieurs causes potentielles peuvent contribuer à l'augmentation du taux de microdéformation  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ :

- (i) **Inadéquation du réseau** : Les différences de rayons atomiques, de constantes de réseau et de structures cristallines entre Fe et Sb, lorsqu'ils sont alliés, peuvent causer des distorsions du réseau, entraînant ainsi une augmentation de la microdéformation.
- (ii) **Formation de la phase Fe (Sb) -SS** : La substitution d'atomes de Sb dans le réseau cristallin de Fe pour former la phase Fe (Sb) -SS induit une déformation et une microdéformation du réseau.
- (iii) **Transformations de phase** : Les changements de phase peuvent entraîner des distorsions du réseau et augmenter les microdéformations à mesure que le réseau cristallin se réorganise pour accommoder les nouvelles phases.
- (iv) **Génération de dislocations** : La formation de dislocations perturbe la disposition régulière des atomes dans le réseau, contribuant ainsi à l'augmentation de la microdéformation.
- (v) **Contraintes thermiques** : Les changements de température pendant le processus de broyage mécanique, en raison des coefficients de dilatation thermique différents entre Fe et Co, peuvent induire des contraintes thermiques contribuant au développement de microdéformations.
- (vi) **Formation de différentes tailles de grains et joints de grains** : Le processus de broyage mécanique (MA) peut donner lieu à des tailles de grains variables et à la formation de joints de grains, introduisant des déformations et accumulant des microdéformations aux interfaces entre les grains.
- (vii) **Ségrégation atomique** : La ségrégation préférentielle des atomes dans certaines régions, suite à l'alliage, peut provoquer des variations locales de composition entraînant une augmentation du taux de microdéformation.

### III.1.3.3. Défauts structurels

Le processus de broyage mécanique (MA) induit des déformations plastiques significatives dans les poudres au fil de son avancement. Cela conduit à la formation de multiples défauts structurels et de bandes de cisaillement composées de dislocations. À travers des processus d'annihilation et de recombinaison, ces dislocations se réarrangent pour former des parois, donnant ainsi naissance à des sous-jointures et des sous-grains [14]. Sur des périodes prolongées, l'alliage entraîne une désorientation des grains les uns par rapport

aux autres, et les poudres tendent vers un état "stationnaire" caractérisé par des propriétés structurales stables.

Cette évolution vers la stabilité structurale à long terme est favorisée par l'introduction délibérée de défauts cristallins pendant l'écroutissage induit par le broyage mécanique. Ces défauts cristallins facilitent le mécanisme de diffusion, contribuant ainsi de manière significative à l'amélioration de la formation de l'alliage au cours du processus de broyage mécanique. La présence de ces défauts cristallins, résultant des déformations plastiques importantes subies par les poudres, joue un rôle essentiel dans la dynamique complexe de la transformation structurale observée pendant le broyage mécanique.

Le Tableau III.4 affiche les valeurs du paramètre cristallin et des paramètres microstructuraux de la solution solide Fe-Sb à divers moments de broyage.

**Tableau III.4 :** Les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon broyé  $Fe_{90}Sb_{10}$ .

<b>Temps de Broyage (h)</b>	<b>Phases cc <math>\alpha</math>-Fe(Sb)</b>		
	<b>a (nm) (<math>\pm 10^{-4}</math>)</b>	<b>&lt;D&gt;(nm) (<math>\pm 2</math>)</b>	<b>&lt;<math>\varepsilon^2</math>&gt;<sup>1/2</sup>(%)(<math>\pm 10^{-3}</math>)</b>
<b>2</b>	0,2864	25,31	0,13
<b>4</b>	0,2865	23	0,15
<b>8</b>	0,2867	21,96	0,16
<b>12</b>	0,2868	20,94	0,17
<b>16</b>	0,2869	19,26	0,18
<b>25</b>	0,2870	18,63	0,19
<b>36</b>	0,2870	18,16	0,19

### III.1.3.3.1. Densité de dislocations

Le broyage mécanique (MA) est reconnue pour sa capacité à produire une gamme d'alliages nanostructurés, où l'énergie externe nécessaire pour améliorer la solubilité entre les éléments est convertie en déformations plastiques des poudres résultantes. Par conséquent, les particules subissent des déformations significatives de manière progressive,

et la vitesse de dissolution des poudres devient étroitement liée à la présence de dislocations. Les dislocations, en tant que principales imperfections cristallines générées pendant le processus d'alliage, influent considérablement sur la microstructure des nanoalliages.

La densité des dislocations, notée  $\rho_D$ , est une caractéristique structurelle cruciale qui reflète l'abondance de ces imperfections dans les nanopoudres Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub>. Elle peut être déterminée à l'aide de la formule de Williamson et Smallman, qui utilise les valeurs de la taille des grains  $\langle D \rangle$  et du taux de microdéformation  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  comme indiqué ci-dessous [15]:

$$\rho_D = 2\sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{b \times \langle D \rangle} \quad (\text{III.1})$$

$\mathbf{b}$  représente le vecteur de Burgers,  $\mathbf{b}$ , qui joue un rôle crucial en fournissant à la fois la direction et l'amplitude de la déformation du réseau cristallin. Il représente le plan des dislocations, souvent aligné sur le plan le plus dense à l'intérieur de la cellule unitaire. Dans les structures cc (cubique centrée), le plan privilégié est généralement le plan (110). Le calcul du vecteur de Burgers s'effectue comme suit:

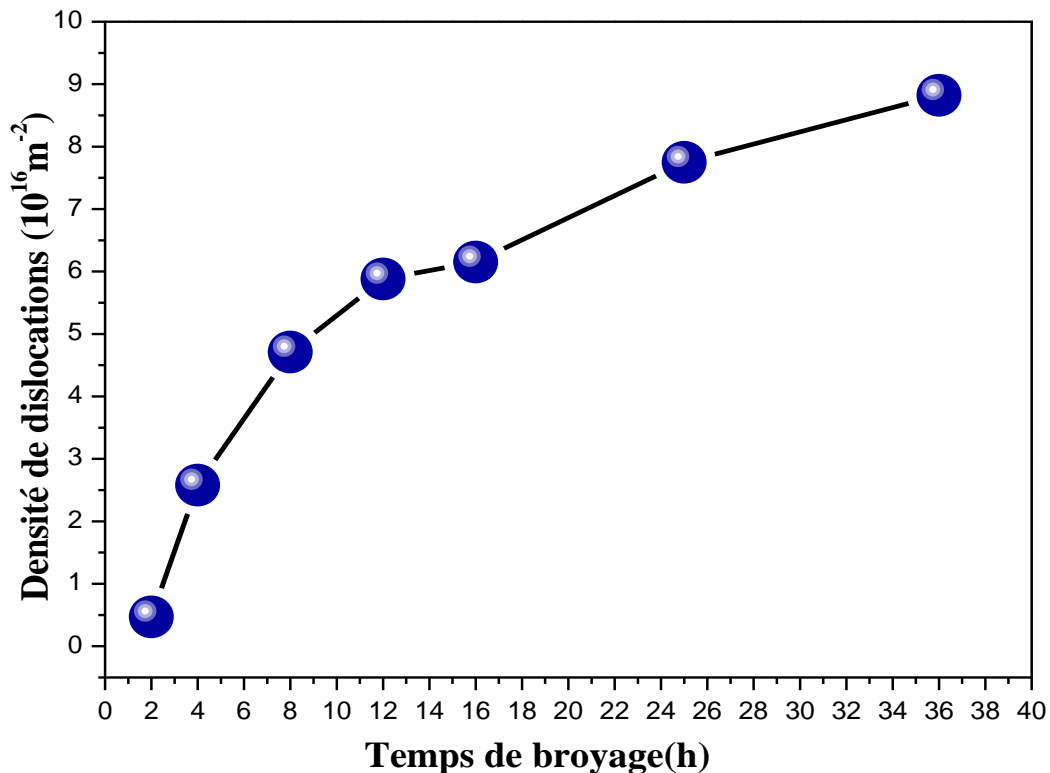
$$\mathbf{b} = \frac{a}{2} \sqrt{\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2} \quad (\text{III.2})$$

Dans le contexte de la structure cristalline cc (cubique centrée),  $\mathbf{a}$  représente le paramètre cristallin de la cellule unitaire. Les indices de Miller  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{l}$  sont utilisés pour identifier le plan réfléchi, et dans ce cas particulier, ils correspondent au plan (110).

L'équation (III.1) établit une relation entre la taille des cristallites et la densité des dislocations. Il est évident qu'une densité de dislocations élevée accroît la probabilité d'obtenir une structure nanocristalline raffinée.

La densité de dislocations augmente rapidement au cours du processus de broyage (MA) des échantillons de Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub>, comme le confirment les résultats présentés dans la Figure III.14.

Le plan principal de la solution solide (110) montre une augmentation continue de  $\rho_D$  avec le temps de broyage, jusqu'à atteindre une valeur de  $8,82 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  après 36 h de broyage.



*Figure III. 14 : L'évolution de la densité des dislocations sur différents plans cristallins [hkl] en fonction de la durée du processus de broyage mécanique.*

L'observation d'une augmentation continue de  $\rho_D$  du plan principal de la solution solide (110) avec le temps de broyage, jusqu'à atteindre une valeur de  $8,82 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  après 36 heures, suggère plusieurs aspects significatifs dans le processus de broyage pour les échantillons de  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ .

Premièrement, cette augmentation de la densité de dislocations indique une déformation persistante du réseau cristallin au fil du temps de broyage. Les forces mécaniques appliquées pendant le broyage induisent des déformations plastiques, créant ainsi des défauts structuraux tels que des dislocations.

Deuxièmement, la progression continues de  $\rho_D$  suggère que le broyage mécanique favorise la formation et l'accumulation de dislocations de manière croissante. Ces dislocations peuvent jouer un rôle crucial dans la modification de la structure cristalline, conduisant à une nanostructuration plus prononcée.

Enfin, la valeur finale de  $\rho_D$  atteinte après 36 heures de broyage, soit  $8,82 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ , témoigne de l'efficacité du processus de broyage mécanique pour induire des déformations structurelles significatives dans les échantillons  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$ . Cette densité élevée de

dislocations suggère une structure nanocristalline plus développée, ce qui peut avoir des implications positives sur les propriétés mécaniques et thermiques du matériau résultant de cette Mécanosynthèse.

### **III.2. Étude morphologique d'un alliage Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> broyé mécaniquement**

En tant que notion fondamentale, la poudre se définit comme un ensemble de particules solides disparates dispersées dans une phase gazeuse constante, telle que l'air, et soumises à diverses interactions, qu'elles soient de type Van der Waals, capillaires ou électrostatiques. Le comportement de ce matériau est principalement gouverné par ces interactions, ainsi que par les caractéristiques majeures inhérentes aux particules solides elles-mêmes. De ce fait, l'exploration d'un système particulaire s'articule autour de trois niveaux distincts :

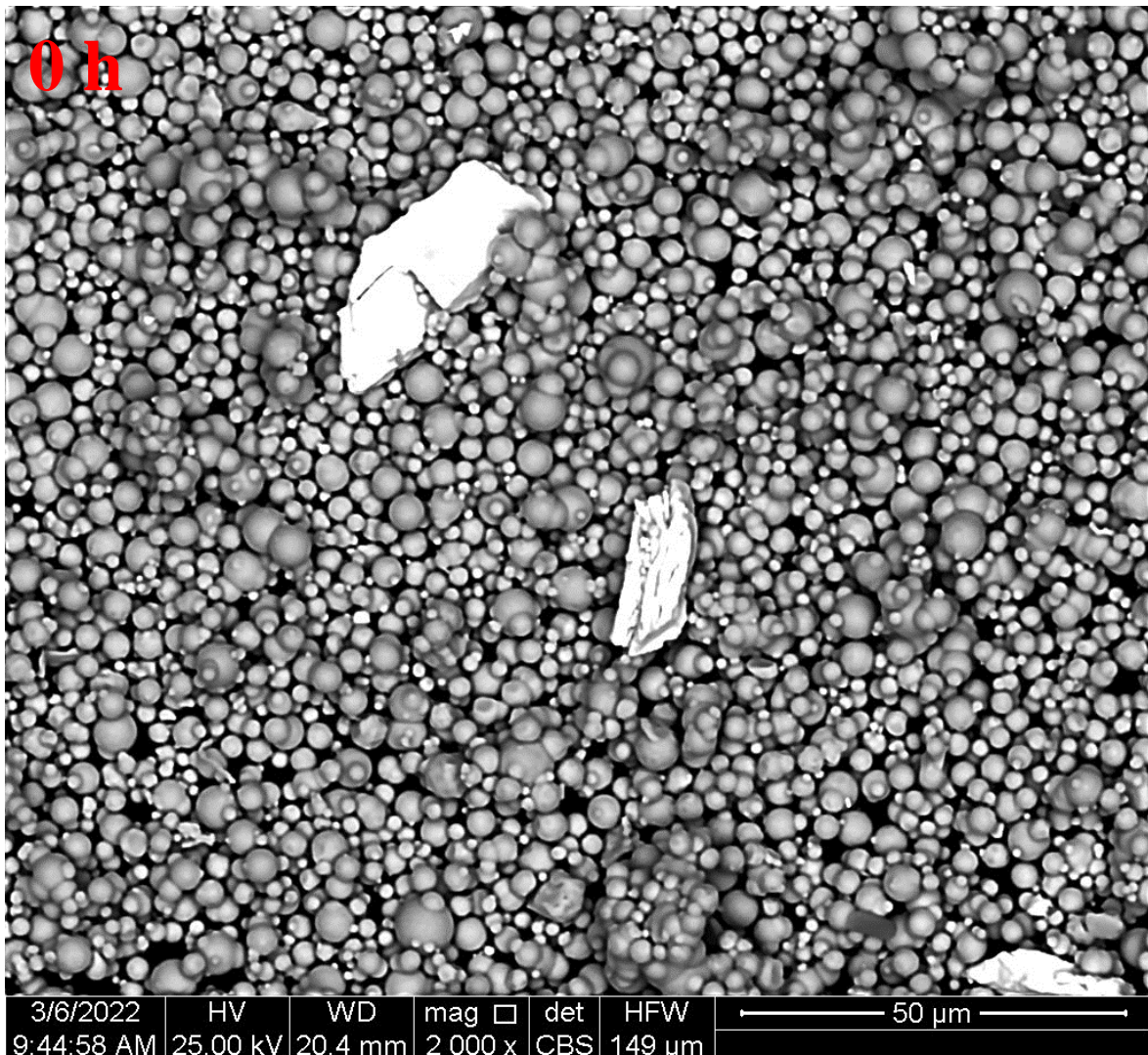
- (i) Les propriétés intrinsèques des particules, incluant leur taille, densité, forme, porosité, entre autres ;
- (ii) Les propriétés liées à une population de particules, englobant la distribution en taille, l'homogénéité, et d'autres paramètres statistiques ;
- (iii) Les caractéristiques à l'échelle macroscopique qui reflètent les interactions globales entre les particules de poudre et leur environnement.

Dans cette perspective, une approche exhaustive de l'investigation d'une poudre requiert la prise en compte de ces trois niveaux d'analyse, depuis les particularités intrinsèques des particules individuelles jusqu'aux interactions macroscopiques entre la poudre et son milieu. Cette compréhension approfondie s'avère cruciale pour la manipulation efficace et la conception adaptée de poudres dans divers secteurs industriels, allant de la fabrication pharmaceutique à la production de matériaux innovants.

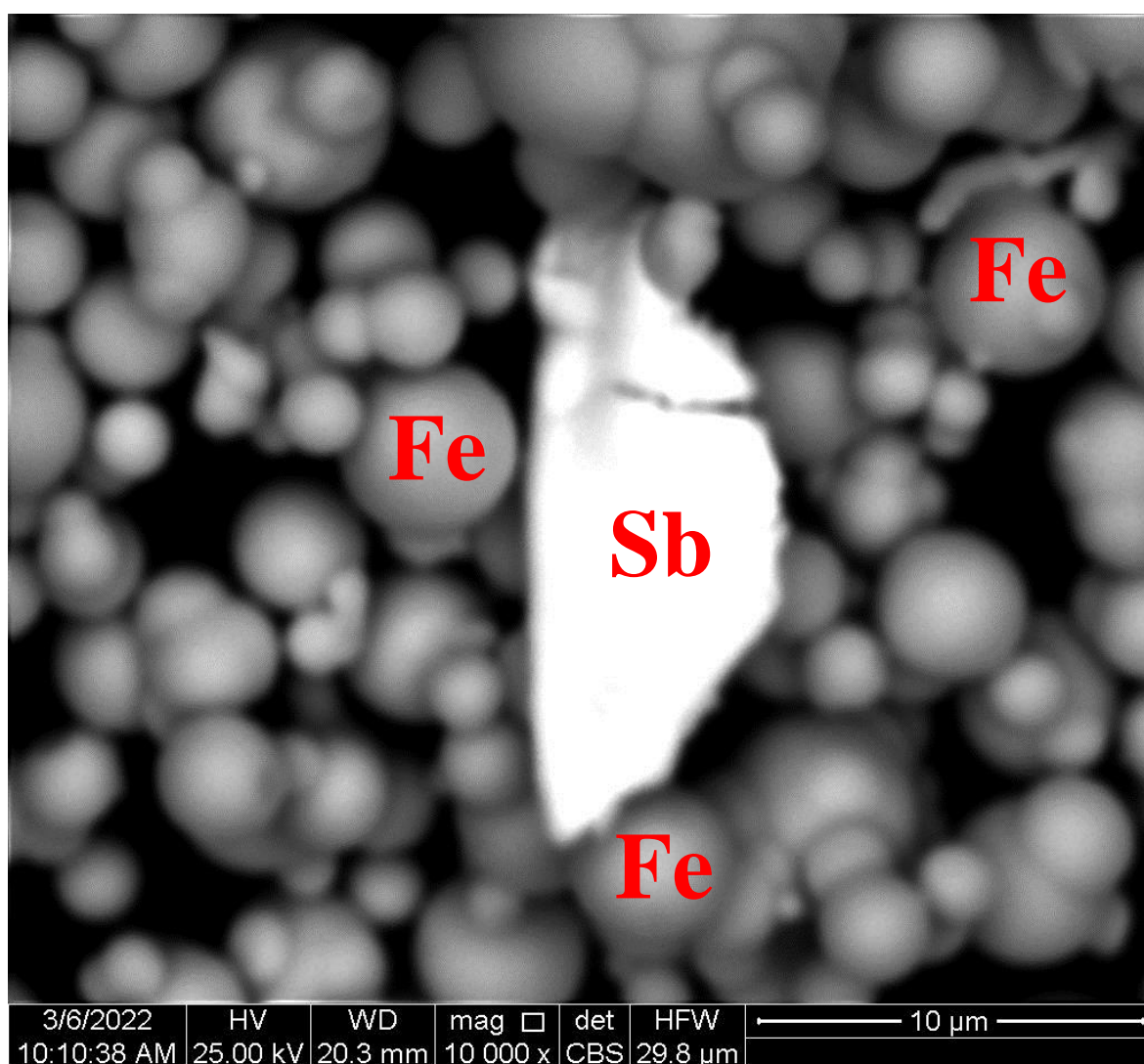
#### **III.2. 1. Morphologie par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)**

Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) des poudres soumises à un processus de broyage offrent des informations essentielles sur la morphologie, la forme, la taille, et la distribution des particules, aussi bien avant qu'après cette opération. Les particules de poudre sont soumises de manière récurrente aux effets de la fracture et du soudage, aboutissant à la formation d'agrégats présentant des variations notables tant en termes de morphologie que de taille des particules.

Préalablement au processus de broyage, les particules de fer (Fe) se présentent sous une forme globalement sphérique ou arrondie, caractérisées par des dimensions fines d'environ 6  $\mu\text{m}$  en moyenne. En revanche, les particules d'antimoine (Sb) arborent une morphologie irrégulière, avec une taille moyenne oscillant entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ . Ces observations sont clairement illustrées sur les Figures III.15 et III.16, représentant respectivement la poudre de Fe primaire et la poudre de Sb de l'alliage Fe-10Sb (wt. %) avant le processus de broyage.



*Figure III. 15 : Image MEB montrant la morphologie de l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  avant broyage*



*Figure III. 16 : Les micrographies par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de l'échantillon non broyé offrent une visualisation détaillée de la morphologie des composants élémentaires, tels que le fer (Fe), et l'antimoine (Sb).*

L'observation de l'échantillon broyé pendant deux heures (2h) révèle un changement substantiel dans la microstructure, marqué par le développement notable de nouvelles surfaces. Ces transformations sont principalement attribuables aux propriétés mécaniques des éléments broyés, en particulier le fer (Fe) et l'antimoine (Sb). La solidité, la ductilité et la malléabilité inhérentes à ces métaux permettent aux atomes de se déplacer vers de nouvelles positions sans compromettre l'intégrité de la matrice métallique de base.

Au cours de cette étape de broyage mécanique, les particules d'antimoine (Sb) se fragmentent en raison des contraintes mécaniques appliquées. Ce processus de broyage entraîne une diminution notable de la taille des particules d'antimoine, illustrant ainsi la transformation structurelle résultant des forces mécaniques exercées tout au long de la procédure. Parallèlement, les particules de fer (Fe) démontrent un phénomène de regroupement, où les amas formés ne présentent pas une uniformité. Les diverses particules semblent simplement collées les unes aux autres, sans former une structure homogène. Le phénomène de grossissement des particules constaté au cours de cette phase de broyage indique que la prédominance du processus de soudage à froid est en jeu. Ou bien, le broyage mécanique ne se produit que lorsque les fragments deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance et que les éléments fragiles présentent une certaine solubilité dans la matrice ductile (Figure III.17). Ce comportement est en cohérence avec des références antérieures qui ont démontré que, dans les premiers stades de l'alliage mécanique, le phénomène d'agglomération, ayant pour effet de modifier la morphologie, notamment la taille et la forme des composites, est généralement déclenché [16,17].

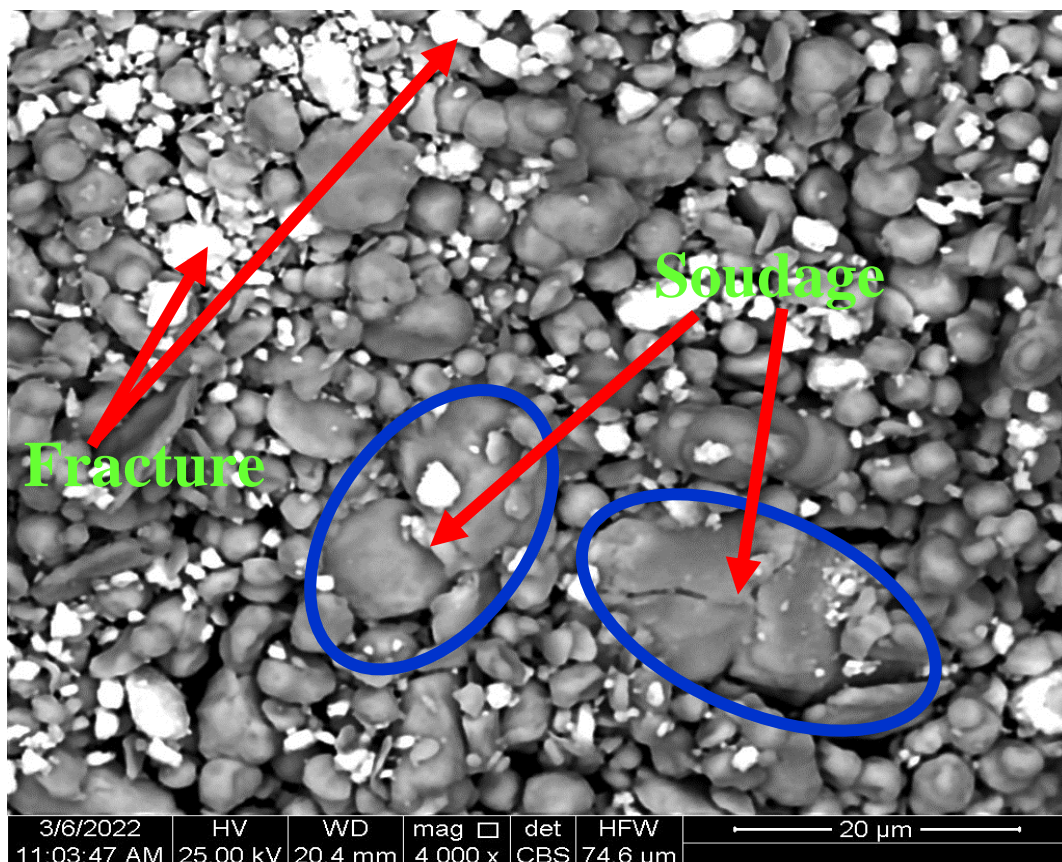
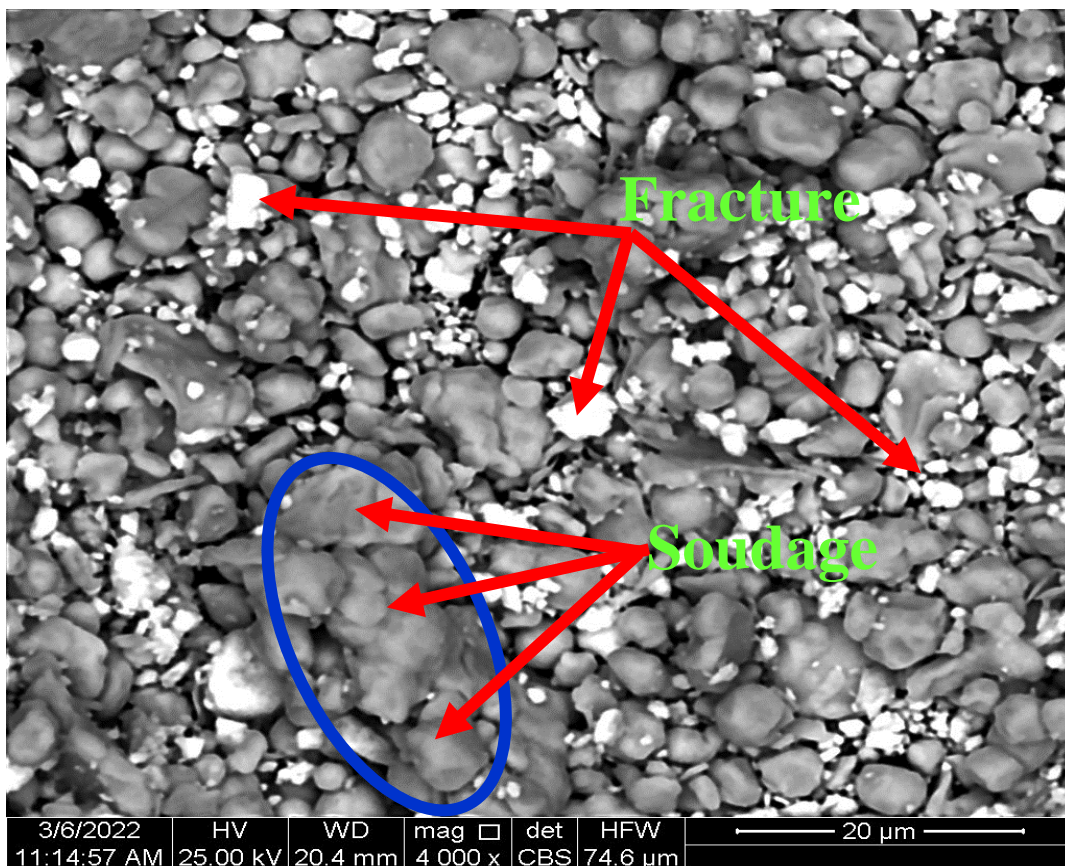


Figure III. 17 : Micrographie MEB de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  après 2 heure de broyage

La micrographie MEB de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  après 4 heures de broyage, présentée dans la Figure III.18, met en évidence la persistance de deux phénomènes observés précédemment, à savoir le soudage prédominant et la fracturation similaire à la période de 2 heures.

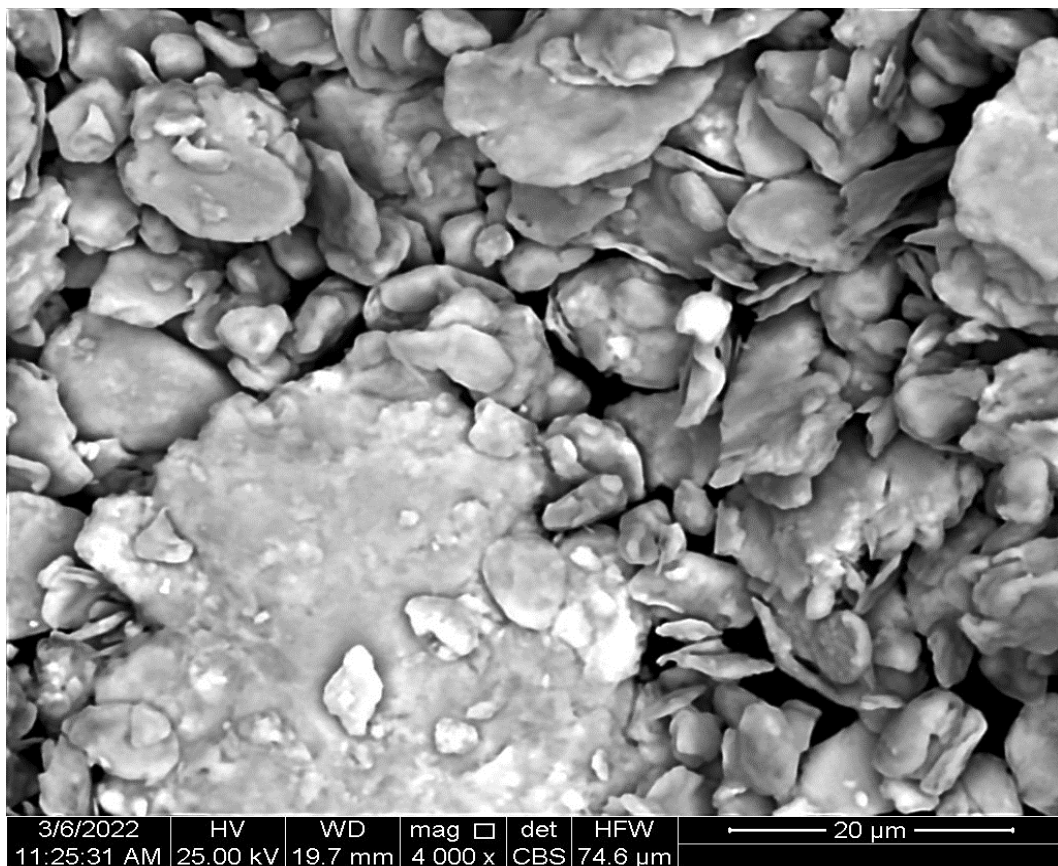
La continuité du phénomène de soudage suggère que les particules continuent de se lier à froid pendant le processus de broyage. Cela peut conduire à la formation d'agrégats plus importants et à une augmentation de la cohésion entre les particules. La persistance de la fracturation, similaire à celle observée après 2 heures de broyage, indique que le processus de broyage mécanique ne conduit pas seulement à une augmentation de la taille des particules, mais également à la génération continue de nouvelles surfaces et de particules plus petites.

Ces observations suggèrent que le système  $Fe_{90}Sb_{10}$  répond de manière cohérente au broyage mécanique au fil du temps. Le phénomène de soudage à froid continue d'influer sur la morphologie des particules, tandis que la fracturation persistante contribue à la diversification des tailles de particules. Ces caractéristiques sont importantes à considérer dans le contexte des propriétés des poudres résultantes et de leur application potentielle.



**Figure III. 18 :** Micrographie MEB de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  après 4 heure de broyage

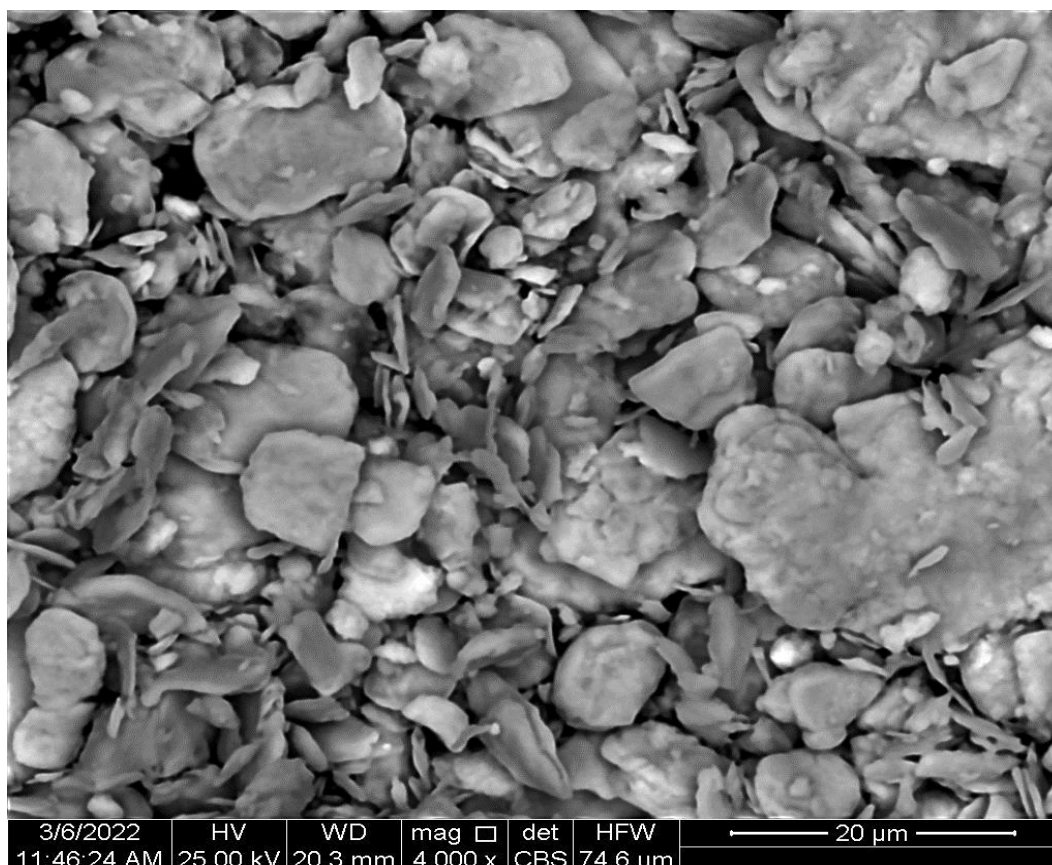
Après 8 heures de broyage (Figure III.19), les phénomènes de fracture et de soudage des particules deviennent bien visibles, ce qui est caractéristique de la mécanosynthèse. De plus, nous avons observé que le raffinement des particules se poursuit et que leur forme évolue vers une structure laminaire, semblable à une superposition de multicouches de Fe et de Sb. Cette structure rappelle les matériaux produits par broyage mécanique à partir d'éléments ductiles ou fragiles, comme observé par Davis et al. [18] et Djekoun et al. [19]. Le mécanisme de formation de cette structure lamellaire résulte probablement de la répétition de la condensation des particules par soudage à froid, suivie de la fracture, comme le montre la Figure III.19 par la forme d'une particule plate relativement grosse.



**Figure III. 19** : Micrographie MEB de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  après 8 heure de broyage

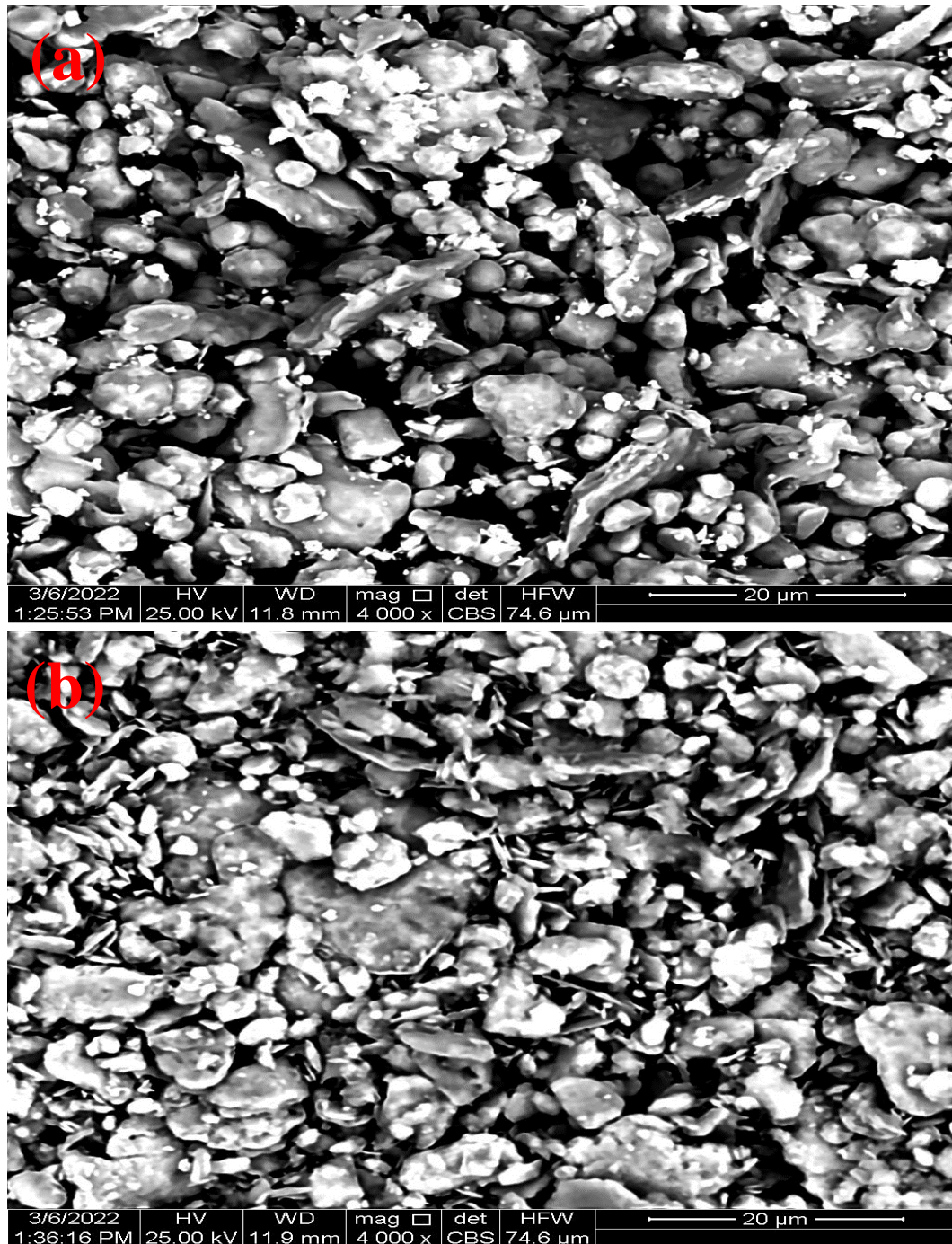
La Figure III. 20 montre la micrographie après 12 heures de broyage, où la majorité des particules adoptent une forme lamellaire de 5 à 15 µm. Ce résultat provient du processus de broyage mécanique persistant, favorisant la fragmentation des particules et générant des tailles réduites. Le soudage à froid répétitif contribue à l'agglomération des particules en structures lamellaires. La fracturation contrôlée crée des surfaces supplémentaires et des

particules plus petites. Ces mécanismes cumulatifs conduisent à une réduction de la taille des particules et à une morphologie lamellaire dominante, suggérant une transition vers une structure multicouche. Ces observations indiquent la formation d'une solution solide de la phase (cc)  $\alpha$ -Fe (Sb), en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.



**Figure III. 20 :** Micrographie MEB de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  après 12 heure de broyage

Pour des temps de broyage compris entre 16 et 25 heures (voir Figure III. 21 (a) et (b)), on observe une diminution de la taille des particules broyées, avec l'apparition de particules fines d'environ 5  $\mu$ m, présentant un aspect plus ou moins homogène. Cette observation suggère un équilibre entre les phénomènes de rupture et de soudage. À ce stade, les forces de liaison entre les particules de poudre sont renforcées, surtout lorsque la taille des grains est petite. Les déformations ne sont plus possibles, car elles exigeraient une force considérable pour fracturer les particules. On constate ainsi une diminution de la taille des grains avec le temps de broyage, attribuable au processus de fracture et de soudure résultant des collisions entre la poudre, les billes, et la paroi interne du jar.



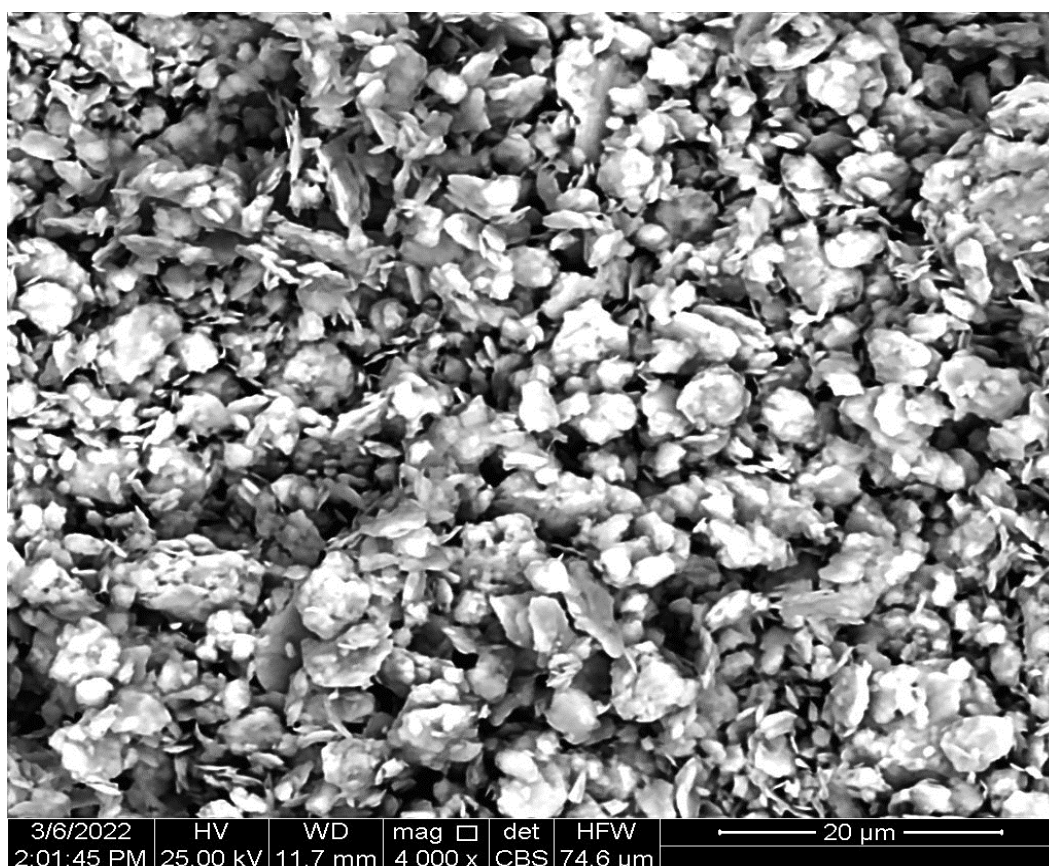
**Figure III. 21 :** Micrographie MEB de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  après (a) 16 heure de broyage (b) 25 heure de broyage.

Après 36 heures de broyage (Figure III. 22), des agglomérats importants de particules très fines ont été observés, avec une tendance à des particules de plus en plus fines et petites pour des durées de broyage plus étendues [20]. Ces résultats indiquent que, après 36 heures de broyage, des conglomérats de particules très petits sont produits par rapport aux durées de

broyage précédentes, et que leurs particules sont plus fines et plus homogènes. Il est essentiel de noter que, à ce stade, le processus de fracture prédomine sur le processus de mécanosynthèse, ce qui conduit à une diminution de la taille des particules.

Cette observation suggère un changement significatif dans la dynamique du broyage mécanique au fil du temps. Initialement, le broyage favorise la réduction de la taille des particules et la formation d'agglomérats de tailles variées. Cependant, avec la prolongation du temps de broyage, le processus de fracture devient plus prédominant. Les particules se fragmentent davantage, conduisant à la formation de particules plus fines et homogènes, ainsi qu'à des agglomérats de taille réduite.

Cette évolution dans la morphologie des particules et la taille des agglomérats peut avoir des implications importantes pour les propriétés des poudres résultantes et leurs applications potentielles. Par exemple, des particules plus fines et homogènes peuvent améliorer la réactivité chimique ou la densification lors de la consolidation ultérieure, tandis que des agglomérats de taille réduite peuvent faciliter la manipulation et le traitement des poudres.



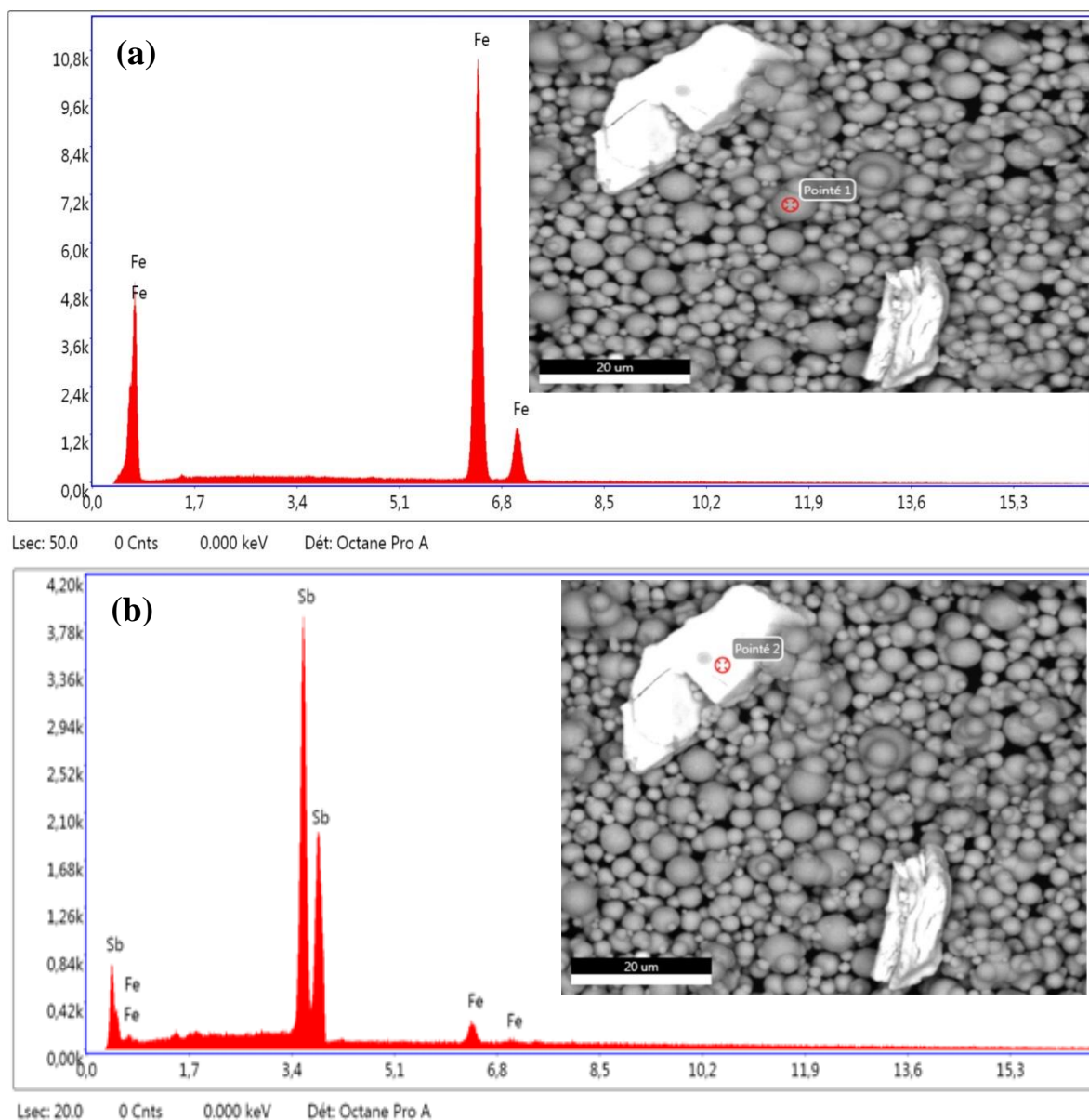
*Figure III. 22 : Micrographie MEB de poudre  $Fe_{90}Sb_{10}$  après 36 heures de broyage*

### III.2.2. Résultats de l'analyse de la composition des poudres par EDX (spectroscopie de dispersion d'énergie)

La contamination des poudres pendant le processus de broyage à haute énergie peut avoir des conséquences significatives sur les propriétés finales des matériaux produits. Cette contamination peut provenir des outils du broyeur eux-mêmes ou de l'environnement d'alliage, comme l'atmosphère dans laquelle le broyage a lieu. Par exemple, des éléments provenant des billes de broyage ou de la paroi du jar peuvent être introduits dans les poudres, modifiant ainsi leur composition chimique.

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) est l'une des techniques couramment utilisées pour déterminer la composition élémentaire quantitative ou semi-quantitative sur une très petite surface de manière rapide et simple. Elle est souvent associée à la microscopie électronique à balayage (MEB). Contrairement à la MEB qui utilise un faisceau d'électrons incident pour produire des images, l'EDX détecte les rayons X émis par la surface analysée. Chaque élément émet des rayons X à des énergies caractéristiques lorsqu'il est bombardé par des électrons, permettant ainsi d'identifier les éléments présents et leur concentration dans l'échantillon.

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) du mélange avant le broyage (Figure III.23 (a) et (b)) confirment clairement la présence des éléments Fe et Sb, identifiables par leurs luminosités et leurs morphologies distinctes. Dans la zone sélectionnée 1 (Figure III.23 (a)), correspondant au fer, un pourcentage massique de fer très élevé (100%) est observé. De manière similaire, dans la zone sélectionnée 2 (Figure III.23 (b)), correspondant au antimoine, un pourcentage massique d'antimoine très élevé (95,53%) est détecté. Ces résultats corroborent les conclusions de la diffraction des rayons X (DRX) concernant la présence des éléments Fe et Sb avant le début du processus de broyage.



**Figure III. 23 :** Micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) et tracés de spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) des mélanges de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  pour (a) Fer (Fe) et (b) Antimoine (Sb) à 0 heure (non broyé).

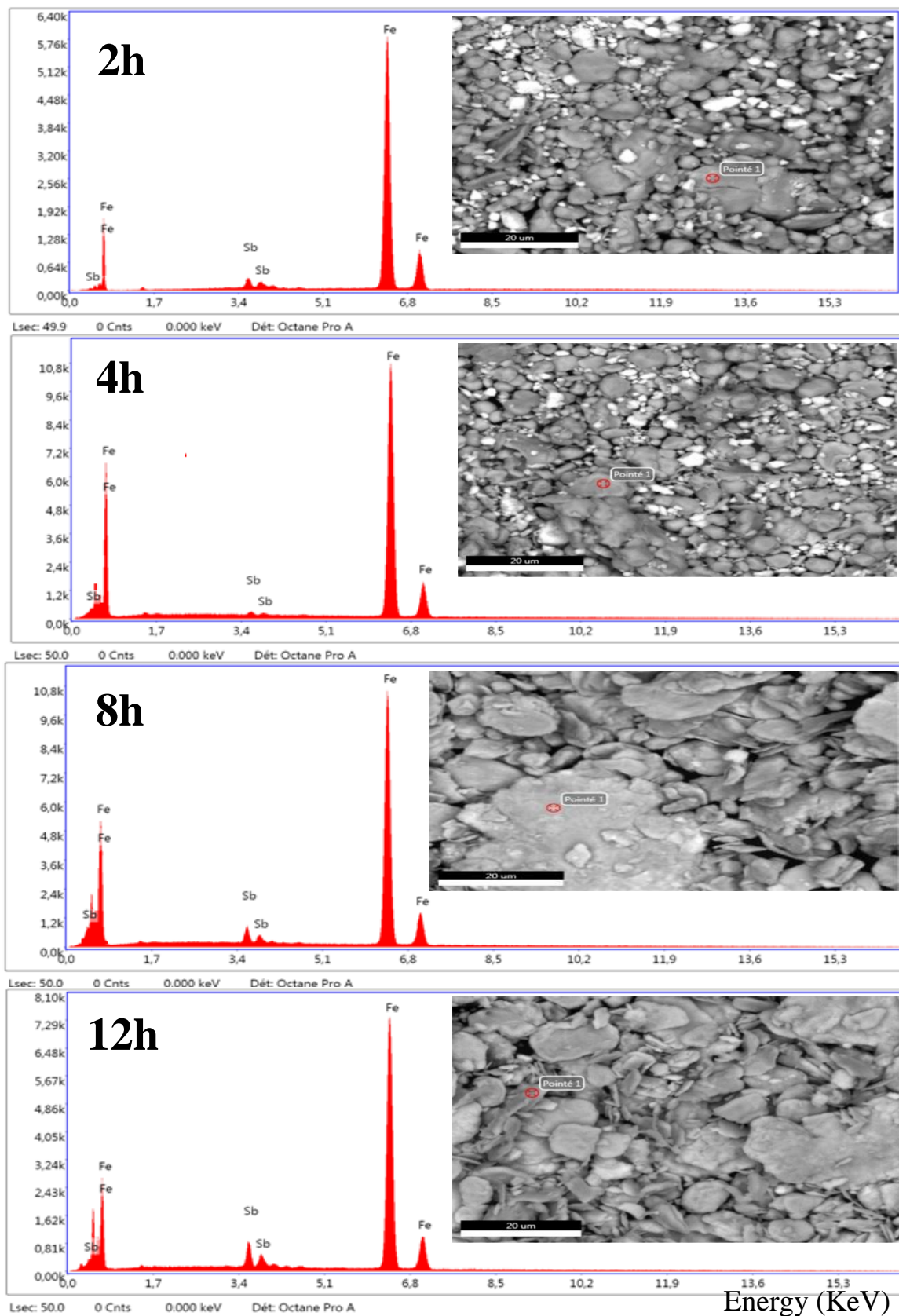
Les Figures III. 24 et III. 25 exposent les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que les spectres issus de la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) pour les poudres nanocristallines  $Fe_{90}Sb_{10}$  à différentes étapes de broyage. Les données spectrales EDX sont appuyées par les informations du Tableau III.5, fournissant la composition massique des échantillons à des points spécifiques de numérisation.

À mesure que le processus de broyage mécanique progresse, la composition chimique des poudres subit de légères variations tout en demeurant presque identique à celle du mélange initial. Ces observations confirment la formation de la solution solide Fe(Sb)-cc après 2 heures de broyage, et indiquent qu'une prolongation du broyage conduit à des affinements de composition chimique et de taille de particules plus homogènes, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X [21].

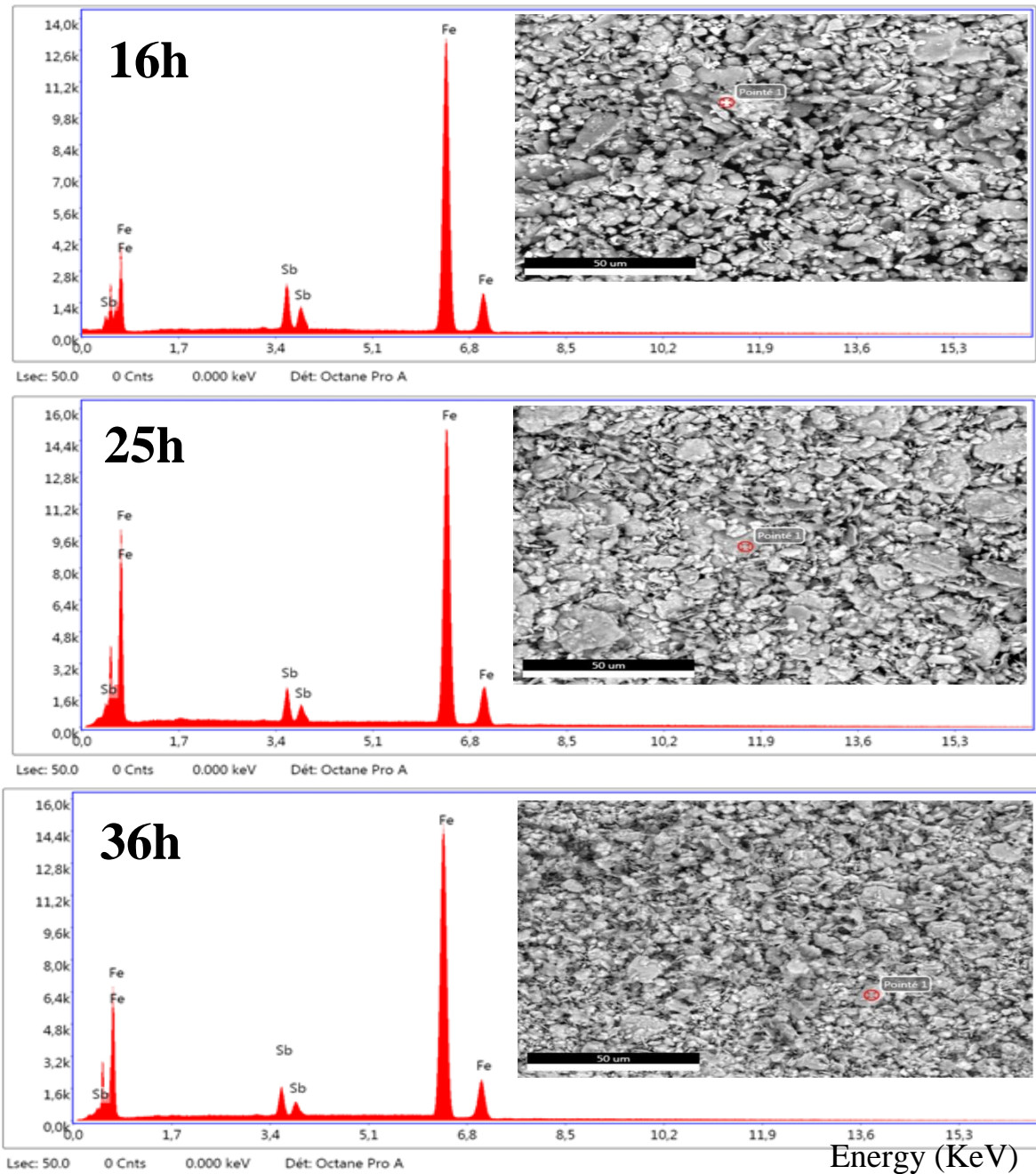
Il est crucial de souligner l'absence de tout pic supplémentaire dans tous les spectres EDX, ce qui témoigne de l'absence d'impuretés et exclut toute contamination par l'oxygène (O<sub>2</sub>) dans les conditions expérimentales de broyage [22].

**Tableau III. 5** : Variation de la composition chimique des poudres Fe-Sb au fil des différentes durées de broyage

<b>Temps de Broyage (h)</b>	<b>Eléments</b>	<b>Théorique [wt.%]</b>	<b>Analyse expérimentale [wt.%]</b>	<b>Erreur [%]</b>
<b>2</b>	Fe	90	94,79	1,49
	Sb	10	5,21	2,97
<b>4</b>	Fe	90	93,41	1,32
	Sb	10	6,59	3,48
<b>8</b>	Fe	90	91,44	1,46
	Sb	10	8,56	3,04
<b>12</b>	Fe	90	90,85	1,56
	Sb	10	9,15	2,75
<b>16</b>	Fe	90	89,73	2,06
	Sb	10	10,27	3,27
<b>25</b>	Fe	90	89,42	1,45
	Sb	10	10,58	2,82
<b>36</b>	Fe	90	89,87	1,95
	Sb	10	10,13	2,86



**Figure III. 24 :** Micrographies MEB et tracés EDX des mélanges de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  après 2h, 4h, 8h et 12h de broyage.



**Figure III. 25 :** Micrographies MEB et tracés EDX des mélanges de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  après 16h, 25h et 36h de broyage.

### III.3. Étude magnétiques d'un alliage $Fe_{90}Sb_{10}$ broyé mécaniquement

Le temps de broyage influe sur les propriétés magnétiques des alliages en favorisant le mélange des poudres, la diffusion atomique, et en induisant des changements structuraux et microstructuraux. Ces aspects sont cruciaux pour la conception et la fabrication d'alliages magnétiques avec des performances spécifiques.

### III.3.1. Cycles d'hystérésis

Lorsque le champ magnétique  $H$  commence à augmenter, les domaines ferromagnétiques commencent à s'aligner progressivement, ce qui entraîne l'apparition d'une aimantation  $M$  dans le matériau. À mesure que le champ  $H$  augmente davantage, cette aimantation atteint sa valeur maximale.

Les domaines ferromagnétiques sont des régions dans un matériau ferromagnétique où les moments magnétiques sont alignés dans la même direction. Lorsque tous les domaines sont orientés dans la direction du champ magnétique exciteur, la valeur maximale de l'aimantation est atteinte et est appelée aimantation à saturation, ou  $M_s$ . Toute augmentation ultérieure de la valeur de  $H$  n'entraîne aucune modification de l'état de l'aimantation maximale, et la courbe obtenue est appelée courbe première aimantation [23].

Quand le champ exciteur  $H$  diminue jusqu'à atteindre zéro, cela signifie qu'il n'y a plus de champ magnétique extérieur agissant sur le matériau. Cependant, la réorganisation des domaines ferromagnétiques ne se produit pas instantanément, ce qui implique que même à  $H=0$ , le matériau conserve une certaine aimantation résiduelle, appelée aimantation rémanente ( $M_r$ ). Cette caractéristique est fondamentale et fait référence à la capacité du matériau à conserver une certaine polarisation magnétique même en l'absence de champ extérieur. En inversant le sens du champ  $H$  et en augmentant sa valeur absolue, un processus complexe de démagnétisation se produit. Cela nécessite l'atteinte d'une valeur critique  $H_C$ , connue sous le nom de champ coercitif. Seulement après avoir dépassé cette valeur critique, le matériau perd toute aimantation macroscopique. Ce phénomène, bien que naturel, est crucial à comprendre dans divers domaines, notamment en magnétisme appliqué et en ingénierie des matériaux, pour son impact sur le développement de technologies magnétiques avancées.

La boucle d'hystérésis est un phénomène qui décrit le comportement magnétique d'un matériau soumis à un champ magnétique alternatif. Lorsque la valeur de  $H$  continue d'augmenter ou de retrouver l'aimantation à saturation du matériau pendant la demi-alternance suivante du champ magnétique exciteur, les mêmes séquences se répètent pour l'état instantané de l'aimantation du matériau. Cela engendre une boucle d'hystérésis, une trajectoire fermée qui décrit le comportement magnétique du matériau. La surface de cette boucle représente l'énergie nécessaire pour déplacer les parois des domaines

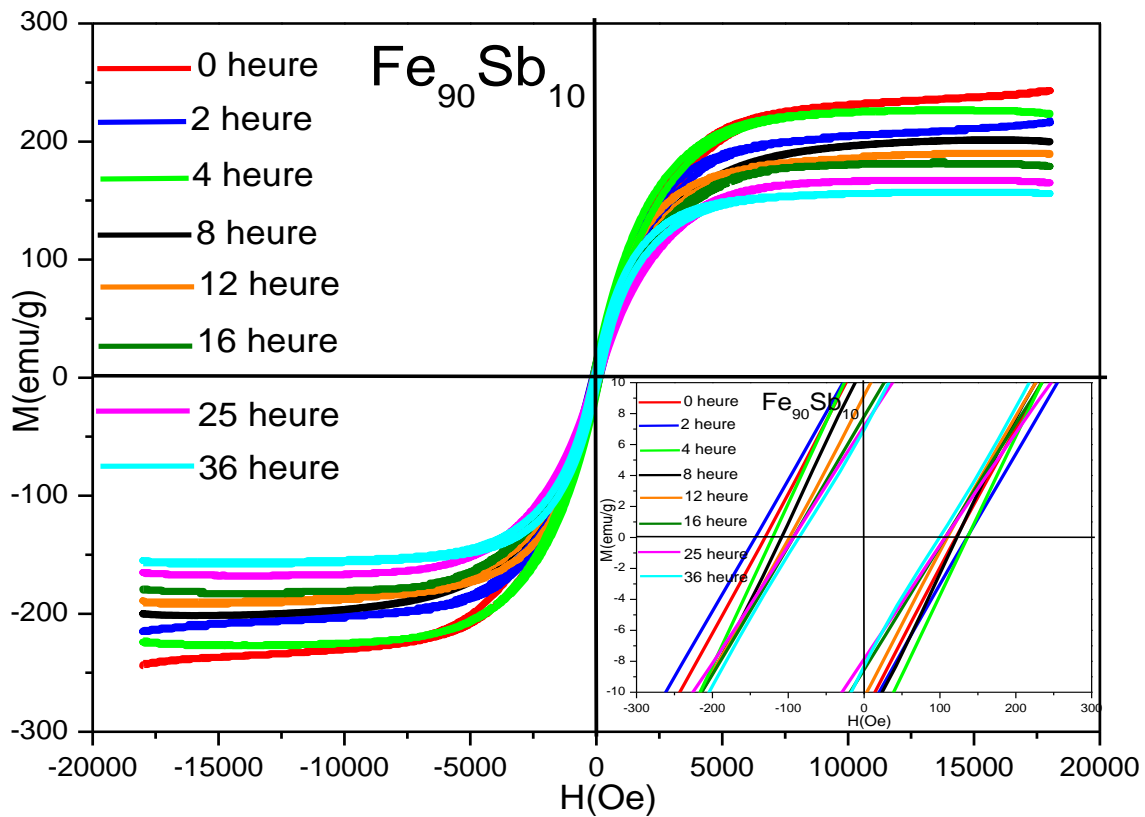
ferromagnétiques et réorienter les moments magnétiques du matériau au cours d'un cycle complet du champ excitateur [24,25].

La compréhension d'un tel cycle est essentiel car il révèle les caractéristiques fondamentales d'un matériau ferromagnétique :

- 1- **L'aimantation à saturation  $M_s$**  : C'est la valeur maximale d'aimantation que le matériau peut atteindre lorsque tous ses moments magnétiques sont alignés dans la même direction sous l'effet d'un champ magnétique externe. Cette valeur est une mesure de la capacité intrinsèque du matériau à devenir magnétique.
- 2- **L'aimantation rémanente  $M_r$**  : Lorsque le champ magnétique excitateur  $H$  retourne à zéro après avoir atteint un niveau de saturation, une certaine aimantation persiste dans le matériau. Cette aimantation résiduelle, appelée aimantation rémanente, est une indication de la capacité du matériau à conserver une polarisation magnétique même en l'absence de champ extérieur.
- 3- **Le champ coercitif  $H_c$**  : Il s'agit du champ magnétique nécessaire pour annuler complètement l'aimantation rémanente et ramener le matériau à un état non magnétique. Le champ coercitif est une mesure de la résistance du matériau à la démagnétisation, ce qui est crucial dans de nombreuses applications où la stabilité magnétique est importante.

Les changements des propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins sont souvent attribués à leur microstructure unique. Dans ces matériaux, une fraction significative des atomes se trouve à la fois dans les grains et aux interfaces entre les grains, appelées joints de grains. Ces interfaces jouent un rôle crucial dans la modulation des propriétés magnétiques en influençant la mobilité des parois de domaines magnétiques et la dynamique des moments magnétiques. Par conséquent, la microstructure des matériaux nanocristallins peut être ajustée pour obtenir des propriétés magnétiques spécifiques, ce qui ouvre la voie à de nombreuses applications potentielles dans les domaines de la technologie des capteurs, de la mémoire magnétique et de la magnétostriction, entre autres.

La figure III.26 montre l'évolution de l'hystérésis pour des échantillons de  $Fe_{90}Sb_{10}$  broyés mécaniquement pendant différentes durées : 0 heures, 2 heures, 4 heures, 8 heures, 12 heures, 16 heures, 25 heures et 36 heures. Les boucles d'hystérésis ont été obtenues en mesurant l'aimantation des échantillons lors de l'application d'un champ magnétique croissant puis décroissant dans une plage allant de -18 000 Oe à +18 000 Oe.



**Figure III.26** : L'évolution des boucles d'hystérésis pour différents échantillons de  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction du temps de broyage.

Les caractéristiques magnétiques des échantillons de  $Fe_{90}Sb_{10}$ , telles qu'observées à travers les boucles d'hystérésis, révèlent des propriétés remarquables liées à la structure nanoéchelle de ce matériau. Les boucles d'hystérésis présentent des profils fermés, typiques des matériaux ferromagnétiques, où l'aimantation persiste même après la suppression du champ magnétique externe. Cette ferromagnétisme est associé à une saturation de l'aimantation, indiquant que l'ensemble des moments magnétiques du matériau s'aligne parallèlement au champ appliqué, atteignant une valeur maximale.

Une caractéristique distinctive des boucles d'hystérésis observées est leur forme sigmoïde, souvent rencontrée dans les nanostructures magnétiques. Cette forme témoigne d'une distribution inhomogène des tailles de domaine magnétique à l'échelle nanométrique. Dans ce contexte, les nanostructures magnétiques présentes dans les échantillons de  $Fe_{90}Sb_{10}$  peuvent se caractériser par des domaines magnétiques individuels très petits, entraînant des transitions abruptes dans l'aimantation lors de l'application ou de la suppression du champ magnétique externe.

Les données relatives aux aimantations de rémanence ( $M_r$ ), aux champs coercitifs ( $H_c$ ) et aux aimantations de saturation ( $M_s$ ), obtenues à partir des cycles d'hystérésis tracés au VSM, sont exposées dans le tableau III.6.

**Tableau III.6 :** Caractéristiques magnétiques des échantillons de  $Fe_{90}Sb_{10}$  soumis à divers temps de broyage

<b>Temps de Broyage (h)</b>	<b><math>H_c</math> (Oe)</b>	<b><math>M_r</math> (emu/g)</b>	<b><math>M_s</math> (emu/g)</b>	<b><math>M_r/M_s</math></b>	<b><math>K</math> (erg/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>0</b>	121,81	12,2	240,35	0,05	30496,90
<b>2</b>	135,98	12,37	213,73	0,057	30273,96
<b>4</b>	137,11	12,69	226,03	0,056	32282,26
<b>8</b>	121,69	11,15	201,26	0,055	25511,80
<b>12</b>	110,15	9,14	189,46	0,048	21738,56
<b>16</b>	107,27	7,76	181,21	0,042	20248,32
<b>25</b>	106,89	7,17	167,56	0,042	18656,75
<b>36</b>	98	6,95	156,95	0,044	16021,97

Pour qu'un alliage soit considéré comme un bon matériau magnétique doux, il est souhaitable que son champ coercitif soit aussi faible que possible. Afin de déterminer les valeurs du champ coercitif, les cycles d'hystérésis, illustrés dans les figure III.27, figure III.28, figure III.29, figure III.30 et figure III.31, ont été enregistrés pour les échantillons sélectionnés.

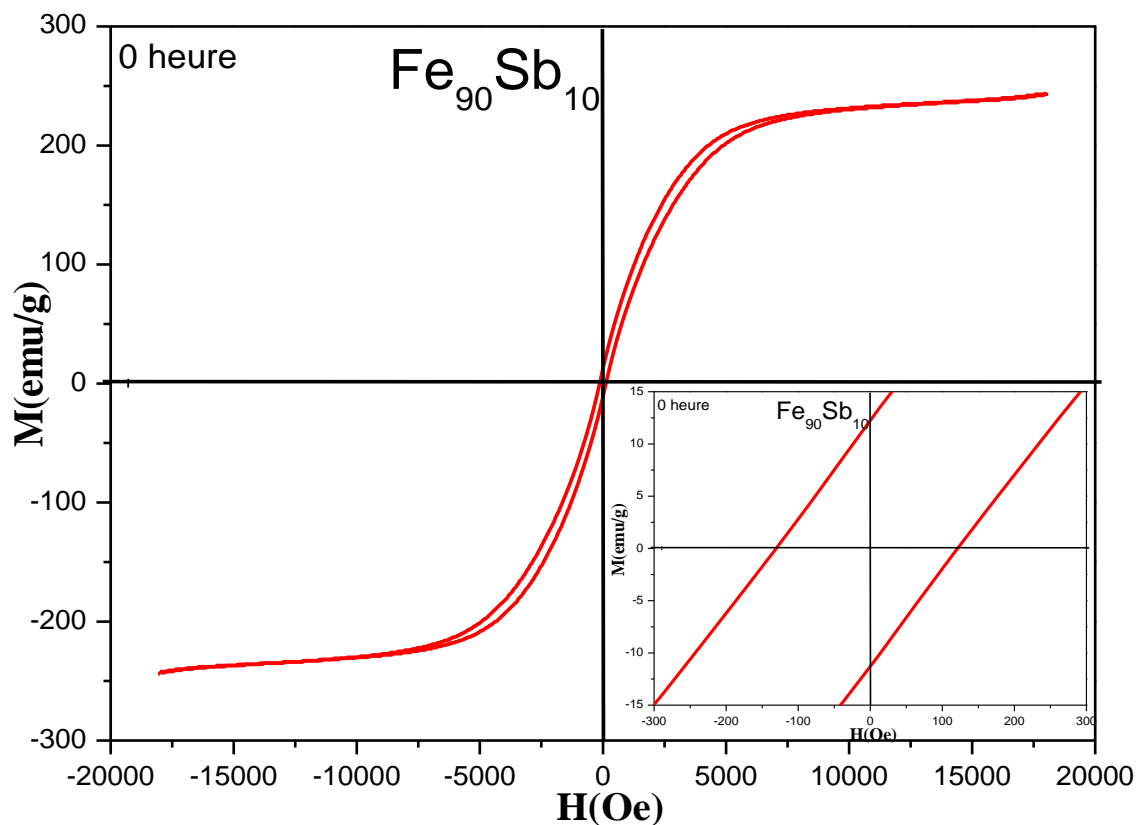


Figure III.27 : Boucle d'hystérésis pour l'échantillon non broyé de  $Fe_{90}Sb_{10}$

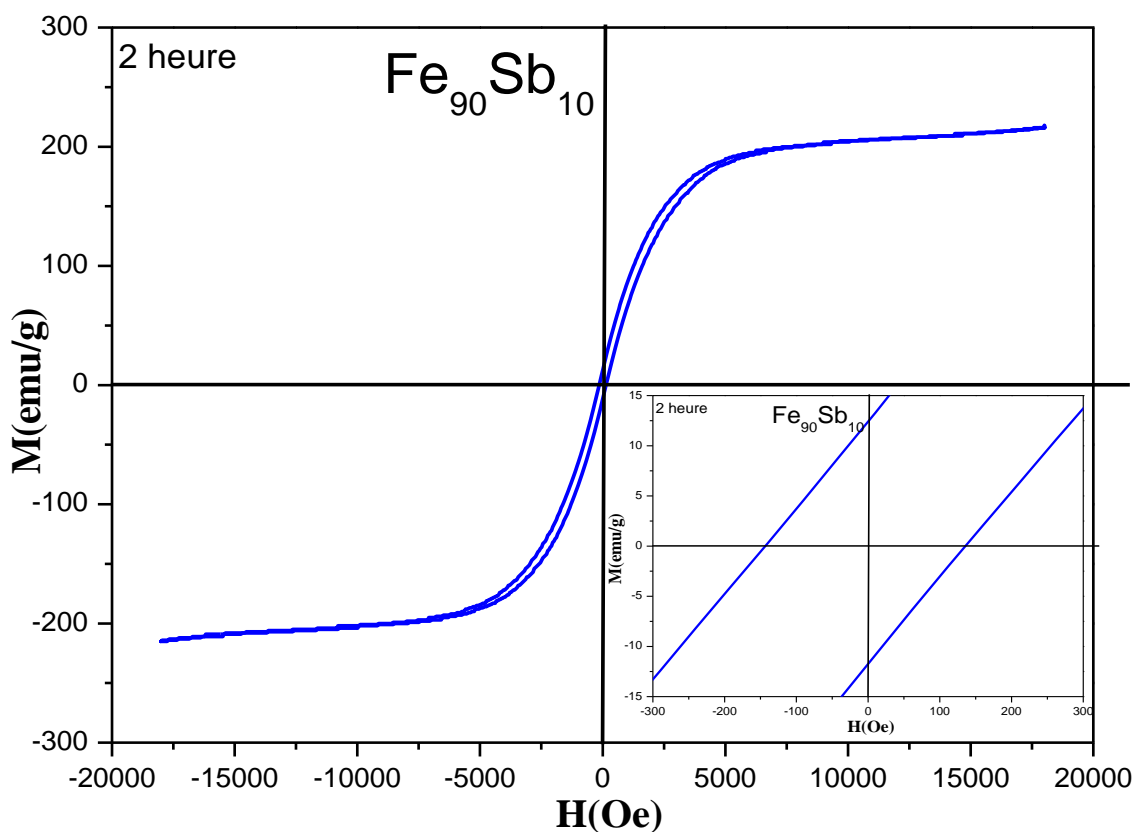
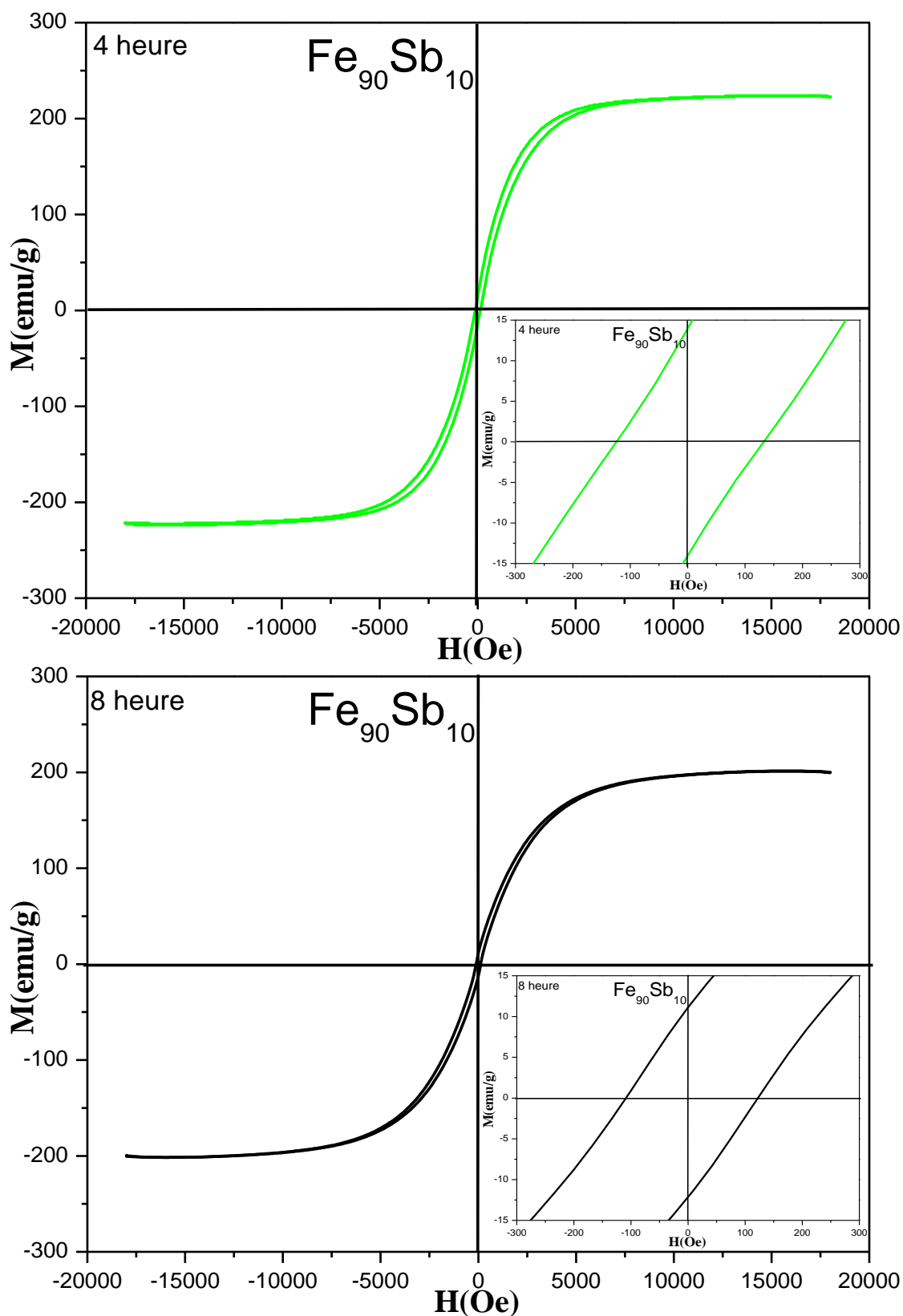
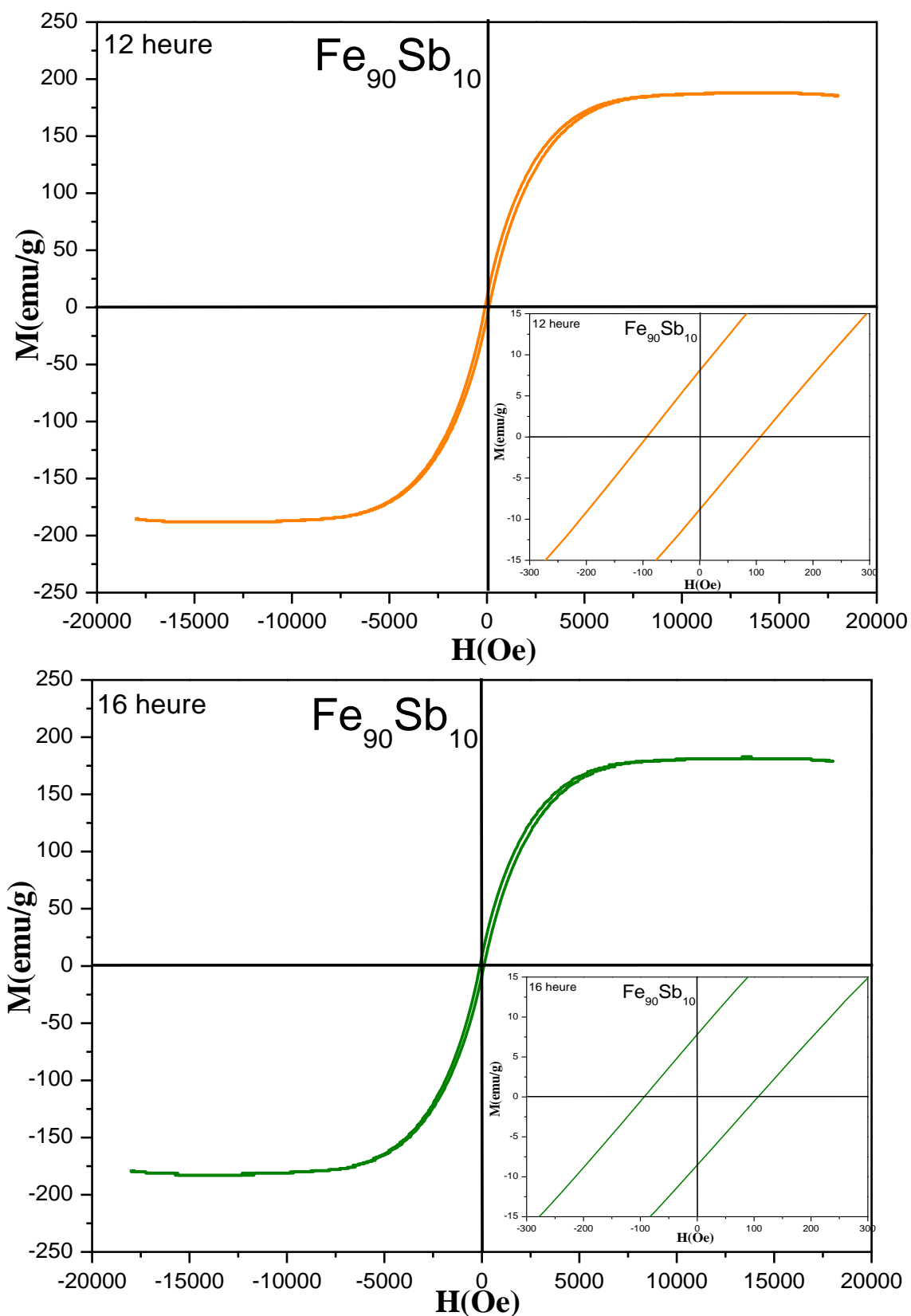


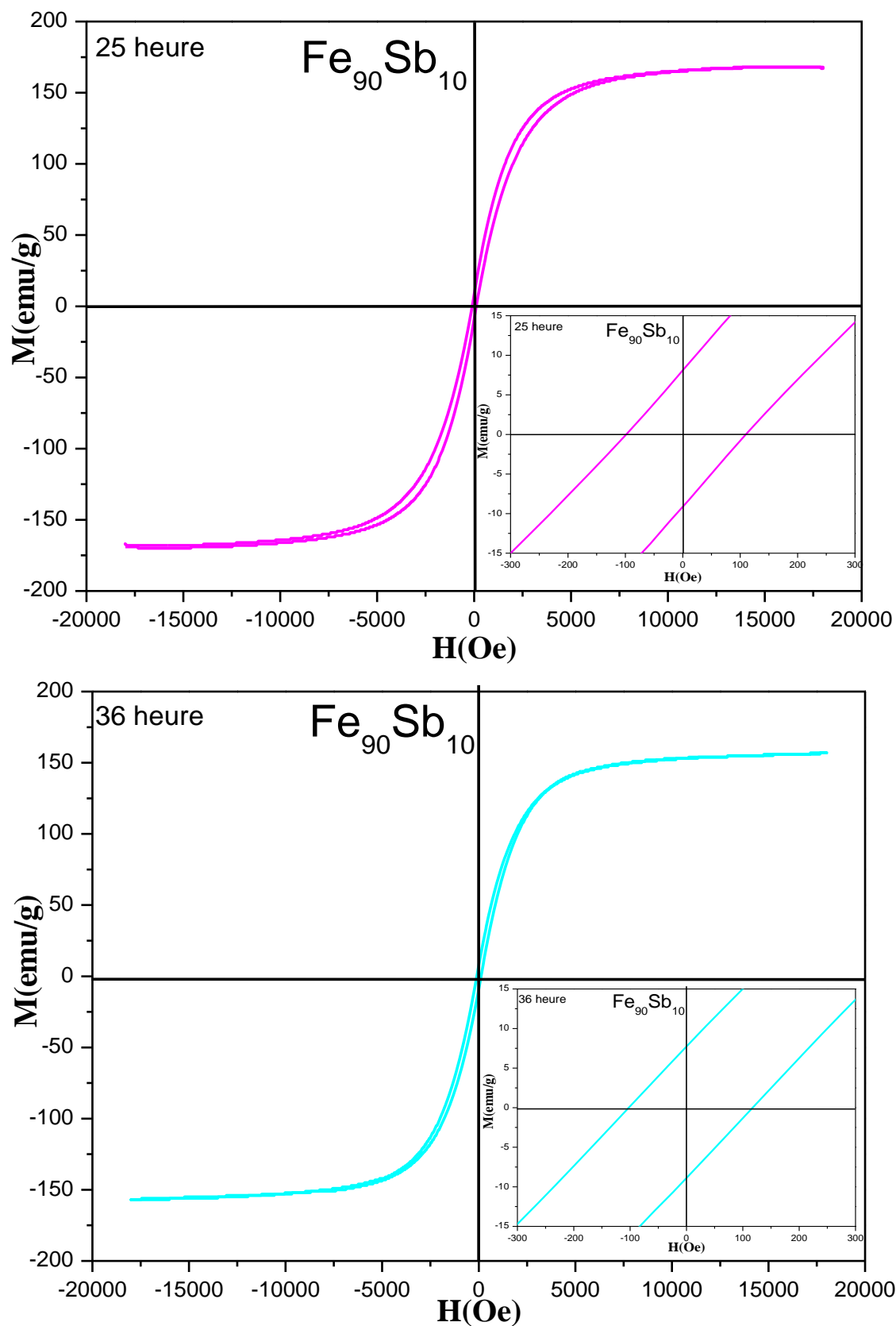
Figure III.28 : Boucle d'hystérésis pour l'échantillon de  $Fe_{90}Sb_{10}$  broyé pendant 2 heures



**Figure III.29** : Boucles d'hystérésis pour l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  pour différentes périodes de broyage : (a) 4 heures et (b) 8 heures.



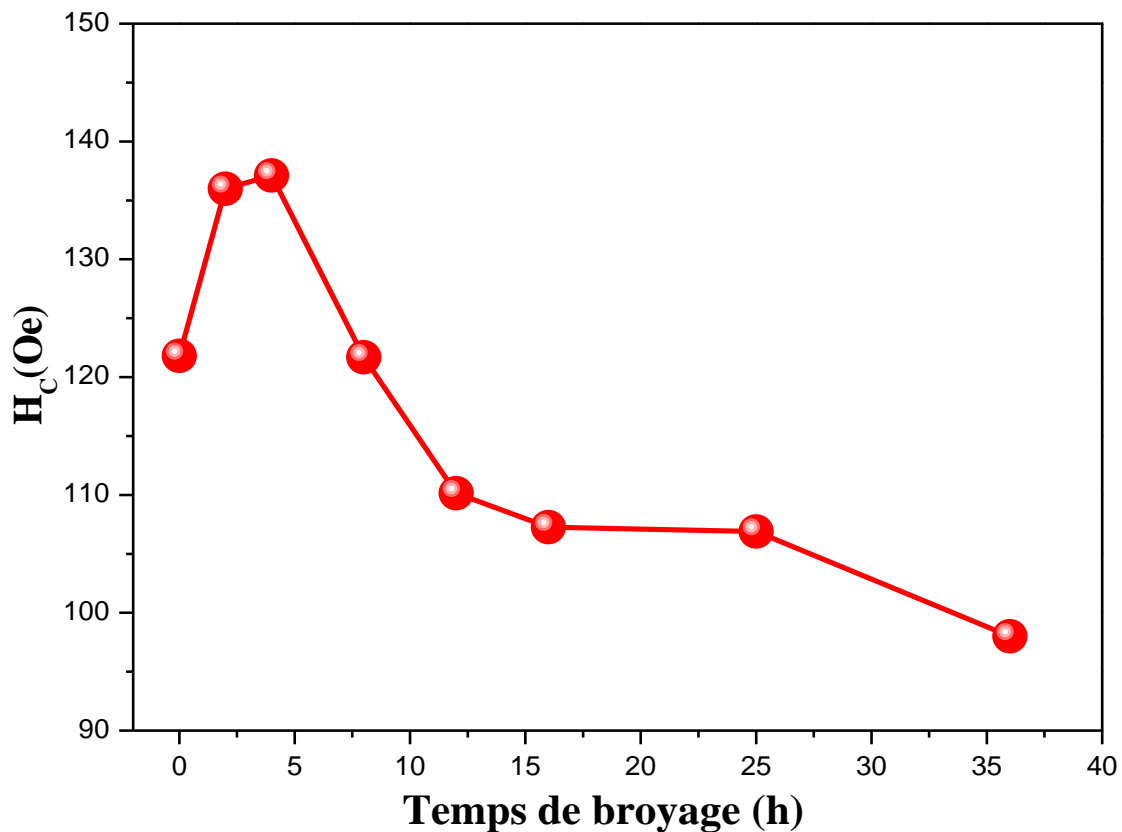
**Figure III.30 :** Boucles d'hystérésis pour l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  pour différentes périodes de broyage : (a) 12 heures et (b) 16 heures.



**Figure III.31 :** Boucles d'hystérésis pour l'alliage  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  pour différentes périodes de broyage : (a) 25 heures et (b) 36 heures.

### III.3.2. Étudions l'évolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage

La figure III.32 illustre l'évolution du champ coercitif ( $H_C$ ) en fonction du temps de broyage. On constate une augmentation jusqu'à 4 heures de broyage, suivie d'une diminution jusqu'à 36 heures de broyage, où le champ coercitif atteint une valeur d'environ 98 Oe.



*Figure III.32 : Variation du champ coercitif ( $H_C$ ) du mélange de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction du temps de broyage*

L'augmentation du champ coercitif ( $H_C$ ) peut être associée à l'effet de la déformation plastique induite par le broyage mécanique. Cette déformation peut entraîner l'introduction de contraintes internes dans le matériau en raison de la création de différents types de défauts cristallins tels que les lacunes, les interstices, les dislocations et les joints de grains.

Ces défauts cristallins perturbent le mouvement des parois des domaines magnétiques dans le matériau, ce qui peut augmenter le champ coercitif. Plus précisément :

**Déformation plastique** : Lors du broyage mécanique, les grains de matériau subissent des contraintes importantes qui peuvent conduire à des déformations plastiques. Cette déformation peut provoquer des distorsions dans la structure cristalline, créant ainsi des défauts tels que les dislocations et les joints de grains.

**Contraintes internes** : Les défauts cristallins introduits par la déformation plastique génèrent des contraintes internes dans le matériau. Ces contraintes peuvent interférer avec le mouvement des parois des domaines magnétiques, rendant plus difficile la réorientation de l'aimantation et augmentant ainsi le champ coercitif.

**Altération du mouvement des parois de domaines magnétiques** : Les contraintes internes créées par les défauts cristallins perturbent le mouvement des parois des domaines magnétiques. Cela peut entraîner une augmentation de l'énergie nécessaire pour inverser l'aimantation du matériau, se traduisant par une augmentation du champ coercitif.

Par ailleurs, la diminution du champ coercitif ( $H_C$ ) peut être attribuée au raffinement de la taille des grains, ce qui réduit l'anisotropie magnétocristalline. Dans les matériaux magnétiques nanocristallins doux, une diminution de la taille des grains conduit à une moyenne de l'anisotropie magnétique effective au niveau des agrégats de grains, ce qui a pour effet de réduire  $H_C$  avec la puissance six de la taille des grains ( $H_C \propto D^6$ ).

En effet, lorsque la taille des grains diminue, plusieurs phénomènes se produisent :

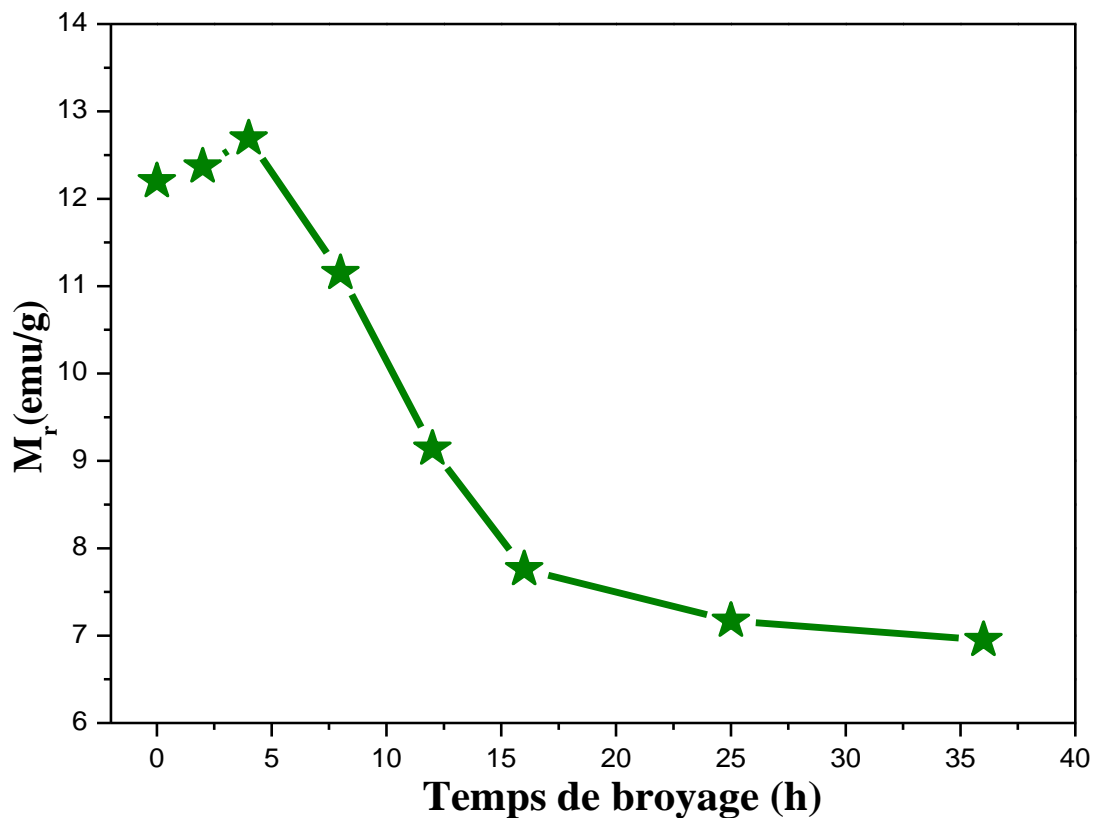
**Effet d'agglomération des grains** : À l'échelle nanométrique, les grains magnétiques peuvent former des agrégats, où l'anisotropie magnétique effective est moyennée sur une plus grande échelle spatiale. Cela réduit les variations locales de l'anisotropie, ce qui diminue  $H_C$ .

**Effet de la taille des grains** : La diminution de la taille des grains réduit également les barrières énergétiques pour le déplacement des parois de domaines magnétiques, ce qui diminue la contribution de l'anisotropie magnétocristalline au champ coercitif.

**Relation avec la taille des grains** : Des études ont montré une relation empirique entre  $H_C$  et la taille des grains dans les matériaux magnétiques nanocristallins, où  $H_C$  diminue avec la puissance six de la taille des grains. Cette relation est souvent utilisée pour optimiser les propriétés magnétiques des matériaux en ajustant leur taille de grains.

### III.3.3. Étudions l'évolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage

La rémanence, également appelée aimantation rémanente ( $M_r$ ), est une propriété matérielle qui décrit la capacité d'un matériau à conserver une aimantation résiduelle même après avoir été soumis à un champ magnétique externe et que ce champ ait été supprimé. Cette caractéristique est importante dans de nombreux domaines, notamment en magnétisme et en ingénierie des matériaux, car elle influence directement les performances des aimants permanents, des dispositifs électromagnétiques et des dispositifs de stockage d'informations magnétiques. La figure III.33 représente la variation de  $M_r$  en fonction du temps de broyage.



**Figure III.33 :** Variation de l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) du mélange de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction du temps de broyage

Il est observé que l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) présente un comportement similaire à celui de la coercivité ( $H_c$ ). Deux stades distincts sont identifiés : une augmentation pendant les 4 premières heures de broyage (stade i), suivie d'une diminution pour des durées de broyage plus longues jusqu'à 36 heures (stade ii).

L'augmentation de  $M_r$  au stade i est attribuée au déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques suite à l'introduction de différents types de défauts tels que les dislocations, les joints de grains et les précipités, ainsi que la formation de borures. De plus, cette augmentation reflète une valeur élevée de l'anisotropie magnétique au début du broyage, comprenant l'anisotropie magnétocristalline, de forme et magnétoélastique.

La diminution de  $M_r$  observée au stade ii est associée à l'affinement de la taille des grains. Cette tendance est similaire à celle observée pour le fer pur et le  $Fe_{50}Co_{50}$  obtenus par broyage mécanique. De plus, cette diminution peut être corrélée à l'évolution de la fraction amorphe dans le matériau, ce qui entraîne une absence de direction privilégiée pour l'aimantation.

L'évolution de  $M_r$  pendant le broyage mécanique est le résultat de divers mécanismes, y compris le déplacement des parois de domaines magnétiques, l'introduction de défauts cristallins, la formation de phases amorphes et la modification de la taille des grains, tous ces facteurs contribuant à façonner les propriétés magnétiques du matériau.

### **III.3.4. Étudions l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage**

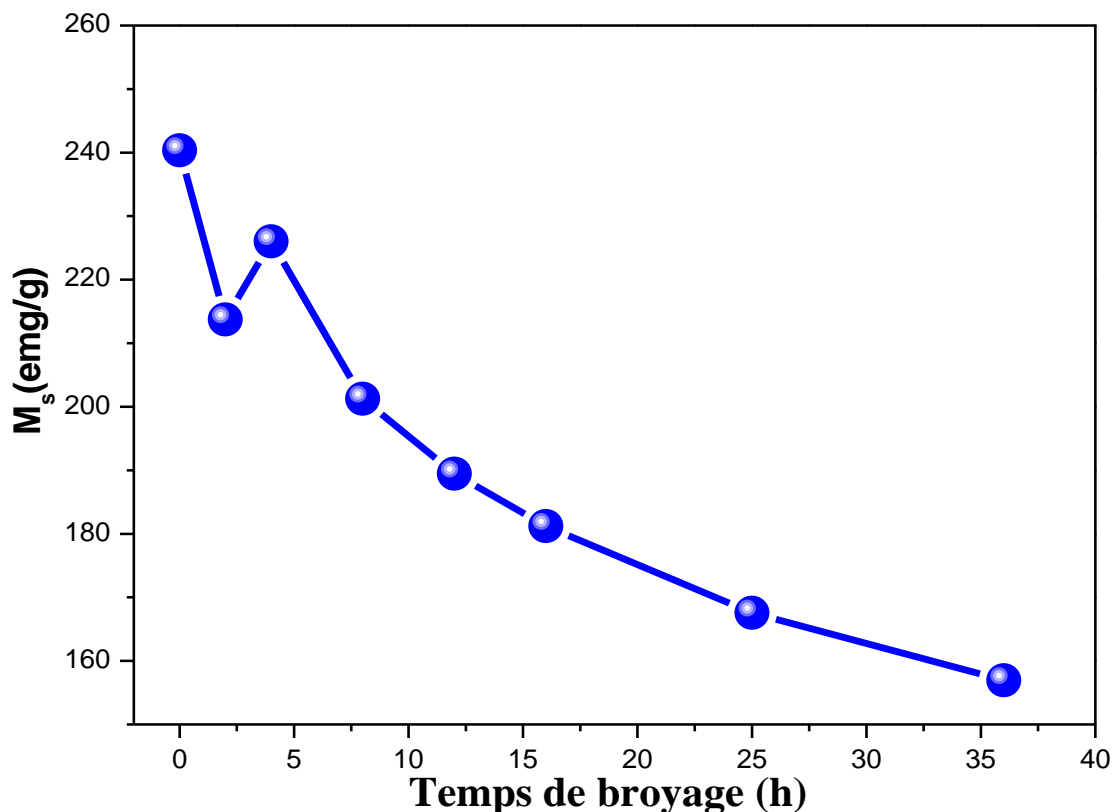
La saturation de l'aimantation ( $M_s$ ) est une mesure de l'aimantation maximale atteinte par un matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe suffisamment intense pour aligner tous ses moments magnétiques. Contrairement à la coercivité, qui est influencée par la structure du matériau,  $M_s$  est principalement déterminée par la nature chimique des poudres alliées et leurs arrangements atomiques.

La dépendance de  $M_s$  à l'égard de la nature chimique des poudres alliées met en évidence l'importance des interactions électroniques et atomiques dans la magnétisation du matériau. Les arrangements atomiques et leurs configurations électriques influencent directement la capacité du matériau à maintenir une aimantation maximale.

De plus,  $M_s$  est étroitement liée à l'origine atomique du magnétisme. Les processus quantiques tels que le couplage spin-orbite, l'échange d'électrons entre atomes magnétiques voisins, le saut interatomique dans le champ cristallin et les interactions magnétiques interviennent dans la détermination de  $M_s$ . Ces processus permettent aux moments

magnétiques atomiques de s'aligner dans la direction du champ magnétique appliqué, contribuant ainsi à l'aimantation totale du matériau.

La figure III.34 illustre la variation de la saturation de l'aimantation ( $M_s$ ) en fonction du temps de broyage. Cette variation peut être utilisée pour surveiller la progression de la réaction de la méthode de broyage mécanique (MA) entre les éléments lors de la dissolution du fer (Fe) et de l'antimoine (Sb).



**Figure III.34** : Variation de l'aimantation à saturation,  $M_s$ , du mélange de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction du temps de broyage

Dans un premier temps, l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) diminue de 240,35 emu/g (0h) à 213,73 emu/g (2h) au stade initial du processus. Cette diminution peut être attribuée à la réduction de la quantité de fer pur dans l'alliage, ce qui indique le début de la formation d'un nouvel alliage. Ce nouvel alliage est représenté par l'apparition de la phase Fe(Sb)-cc, où le fer (Fe) commence à se combiner avec l'antimoine (Sb) pour former une structure cristalline de type cubique à faces centrée (cc). Ce changement dans la composition et la structure de l'alliage peut entraîner une diminution de ( $M_s$ ) à mesure que les éléments se réorganisent pour former cette nouvelle phase.

La baisse de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) au cours de la première étape suggère également un changement remarquable dans le moment magnétique du matériau. Ce changement est principalement dû à la modification de la configuration des plus proches voisins de l'élément magnétique principal, qui est le fer (Fe), avec l'incorporation d'atomes non magnétiques d'antimoine (Sb). Cette modification de la configuration atomique peut entraîner une inhomogénéité ou un désordre dans le mélange de poudres.

La présence accrue d'atomes non magnétiques dans la structure cristalline du matériau peut perturber l'alignement magnétique et réduire la cohérence des moments magnétiques dans le matériau. Par conséquent, cela conduit à une diminution de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) car moins de moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ magnétique appliqué [26].

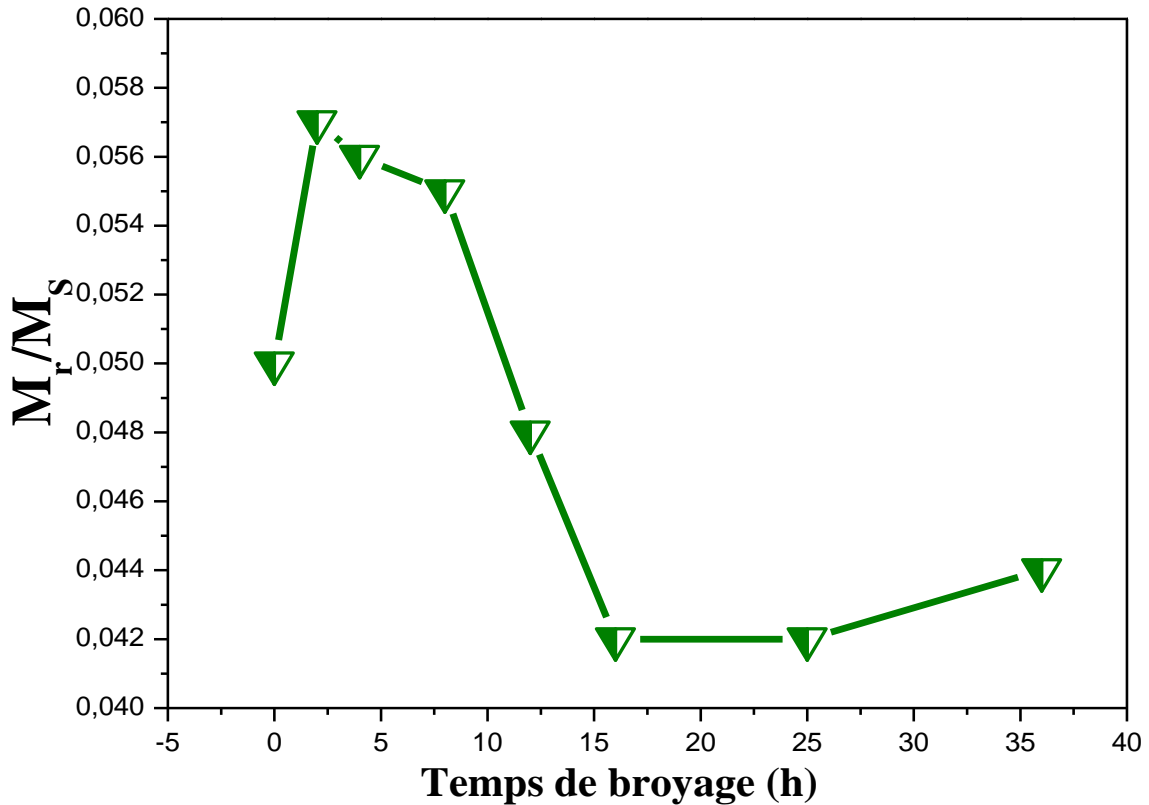
À mesure que le temps de broyage augmente jusqu'à 4 heures, l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) augmente à son tour jusqu'à 226,03 emu/g. Cette augmentation de  $M_s$  est attribuable à la réduction de l'anisotropie magnétocristalline, ce qui facilite la rotation des spins magnétiques. L'anisotropie magnétocristalline désigne la dépendance de l'aimantation d'un matériau par rapport à sa direction cristallographique. Une réduction de l'anisotropie magnétocristalline rend la rotation des spins magnétiques plus aisée, ce qui entraîne une augmentation de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ). En d'autres termes, lorsque l'anisotropie magnétocristalline diminue, les spins magnétiques sont moins contraints dans leur mouvement et peuvent donc s'aligner plus facilement dans la direction du champ magnétique appliqué, augmentant ainsi  $M_s$ .

Au fur et à mesure que le broyage progresse (36h), l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) diminue de manière rapide jusqu'à 156,95 emu/g. la diminution rapide de  $M_s$  observée à mesure que le broyage progresse jusqu'à 36 heures est le résultat de l'accumulation de plusieurs effets, notamment la formation de défauts cristallins, la saturation de la dissolution des éléments et la diminution de la taille des grains. Ces facteurs agissent ensemble pour réduire l'aimantation à saturation du matériau.

### **III.3.5. Étudions l'évolution du rapport de rémanence ( $M_r/M_s$ ) en fonction du temps de broyage**

Le rapport  $M_r/M_s$  est une mesure importante qui offre des informations sur le niveau d'interaction entre les grains dans un matériau magnétique. Il est dérivé de la boucle

d'hystérésis ( $M-H$ ), qui décrit la relation entre l'aimantation ( $M$ ) et le champ magnétique appliqué ( $H$ ). L'évolution du rapport rémanence/saturation ( $M_r/M_s$ ) avec le temps de broyage du mélange de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  est représentée sur la figure III.35.



**Figure III.35 :** Variation du rapport de rémanence ( $M_r/M_s$ ) du mélange de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction du temps de broyage

L'évolution du rapport carré ( $M_r/M_s$ ) pour le mélange de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  présente une tendance intéressante au cours du temps de broyage. Initialement, ce rapport augmente progressivement pour atteindre une valeur d'environ 0,057 à 2 heures de broyage. Cependant, il diminue rapidement pour atteindre 0,042 à 25 heures de broyage. Après 25 heures de broyage, ( $M_r/M_s$ ) connaît une légère augmentation pour atteindre 0,044 à 36 heures. Cette évolution suggère des changements significatifs dans les propriétés magnétiques du matériau en fonction du temps de broyage.

Une diminution de  $M_r/M_s$  pourrait indiquer une diminution de l'interaction inter-grains, peut-être due à une diminution de la taille des grains ou à une augmentation des défauts cristallins résultant du broyage mécanique. À l'inverse, une augmentation de  $M_r/M_s$  pourrait suggérer

une augmentation de l'interaction inter-grains, peut-être en raison de la formation de nouvelles phases magnétiques ou de la réorganisation de la structure cristalline.

Le rapport  $M_r/M_s$  observé dans tous les échantillons traités par la méthode de broyage mécanique est compris entre 0,04 et 0,06. Cette valeur est nettement inférieure à celle attendue pour une particule à domaine unique. Selon le modèle Stoner-Wohlfarth [44], dans les particules à champ unique avec une anisotropie uniaxiale, le résidu est typiquement de l'ordre de  $M_r/M_s = 0,5$ .

Cette différence entre les valeurs observées et les prédictions du modèle Stoner-Wohlfarth suggère que les échantillons ne présentent pas de comportement typique de particules à domaine unique avec une anisotropie uniaxiale. Au lieu de cela, d'autres facteurs peuvent influencer le rapport  $M_r/M_s$  dans ces échantillons.

Parmi ces facteurs, on peut considérer l'effet des défauts cristallins introduits par le processus de broyage mécanique. Ces défauts peuvent perturber l'alignement magnétique des grains et influencer ainsi le rapport  $M_r/M_s$ . De plus, des interactions inter-grains complexes, telles que les interactions magnétiques dipolaires ou les interactions d'échange, peuvent également jouer un rôle dans la détermination du rapport  $M_r/M_s$  dans ces échantillons.

### **III.3.6. Étudions l'évolution de la constante d'anisotropie magnétocristalline (K) en fonction du temps de broyage**

L'anisotropie magnétique, qui détermine la direction préférentielle d'aimantation dans un matériau, est influencée par deux origines microscopiques principales.

Tout d'abord, l'interaction dipolaire contribue à l'anisotropie magnétique en raison de son caractère à longue portée ( $\sim r^{-3}$ ). Cette interaction se produit entre les moments magnétiques atomiques et peut être attribuée à l'orientation particulière des moments magnétiques à l'échelle microscopique. Ces interactions dipolaires peuvent façonner l'anisotropie magnétique dans le matériau et influencer son comportement magnétique global.

Ensuite, l'interaction spin-orbite joue également un rôle crucial dans l'anisotropie magnétique. Il s'agit du couplage entre les moments magnétiques des électrons et le réseau cristallin. Cette interaction est le résultat de l'interaction entre le moment magnétique intrinsèque de l'électron (spin) et son mouvement autour du noyau atomique (orbite).

L'interaction spin-orbite peut induire une préférence directionnelle dans l'orientation des moments magnétiques, ce qui contribue également à l'anisotropie magnétique du matériau.

Cependant, l'énergie libre d'anisotropie magnétique, déterminée par la forme macroscopique du matériau et son réseau cristallin, donne lieu à des axes de facile aimantation. Ces axes correspondent aux directions préférentielles d'alignement des moments magnétiques dans le matériau, dictées par sa structure cristalline. Comprendre ces orientations est essentiel pour contrôler et exploiter les propriétés magnétiques des matériaux, en particulier pour la conception de dispositifs et technologies magnétiques avancées.

La constante d'anisotropie magnétocristalline ( $K$ ) du mélange de poudres  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  en fonction du temps de broyage est déterminée en utilisant une relation basée sur le modèle de Brown. Ce modèle établit une corrélation entre la saturation de l'aimantation ( $M_s$ ) et la coercivité ( $H_c$ ).

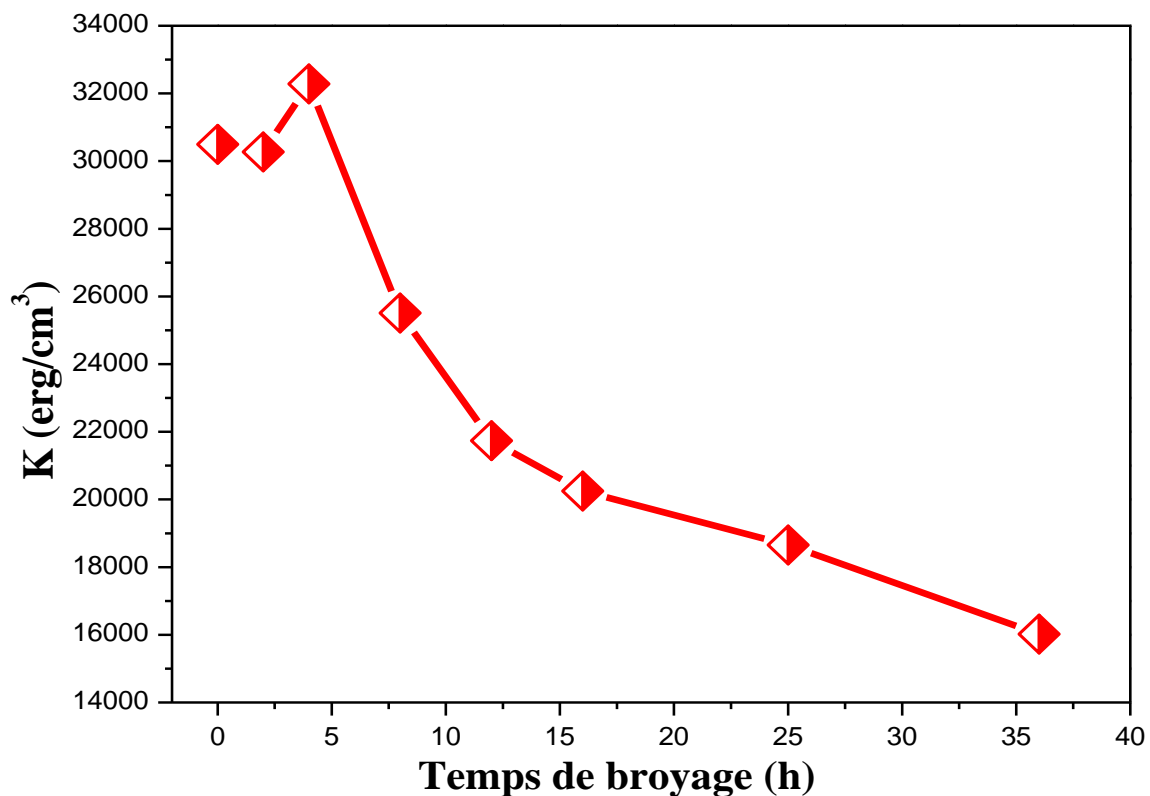
$$K = \frac{H_c \times M_s}{0.96} \quad \text{III.1}$$

Les valeurs de la constante d'anisotropie magnétocristalline pour chacun des échantillons sont récapitulées dans le tableau III.6.

L'évolution de la constante d'anisotropie magnétocristalline  $K$  en fonction du temps de broyage est illustrée à la figure III.36.

Il a été observé que la constante magnétique d'anisotropie  $K$  présente un comportement similaire à celui de la saturation de magnétisation  $M_s$  représentée dans la figure III.33.

On peut observer trois étapes distinctes : une légère diminution de la constante d'anisotropie magnétique ( $K$ ) pendant les 2 premières heures de broyage, suivie d'une augmentation entre 2 et 4 heures de broyage, et enfin une diminution rapide jusqu'à atteindre une valeur basse d'environ  $16\,021,97 \text{ erg/cm}^3$  après 36 heures de broyage (voir le Tableau III.6).



*Figure III.36 : Variation de la constante d'anisotropie  $K$  du mélange de poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  en fonction de temps de broyage*

L'augmentation de la constante d'anisotropie magnétique  $K$  est susceptible d'être tributaire de plusieurs facteurs, notamment du durcissement du système et de l'introduction d'une densité importante de défauts cristallins.

Tout d'abord, le durcissement du système peut résulter de la déformation plastique induite par le broyage mécanique. Ce processus peut entraîner une augmentation de la densité de dislocations et d'autres défauts cristallins dans le matériau, ce qui contribue à renforcer la structure. En conséquence, cela peut également influencer la constante d'anisotropie magnétique  $K$ , car une structure plus rigide peut favoriser une orientation préférentielle des moments magnétiques dans le matériau.

De plus, l'introduction d'une densité importante de défauts cristallins, tels que les dislocations, les joints de grains et les lacunes, peut également influencer la constante d'anisotropie magnétique  $K$ . Ces défauts peuvent perturber l'alignement magnétique des grains et favoriser l'apparition d'une anisotropie magnétique locale. Par conséquent, une

augmentation de la densité de défauts cristallins peut conduire à une augmentation de la constante d'anisotropie magnétique  $K$ .

Effectivement, la diminution de la constante d'anisotropie magnétique ( $K$ ) peut être attribuée à plusieurs facteurs, notamment la diminution de l'anisotropie de la source due à la réduction de la distribution de forme des particules lors du broyage [27-29].

Lors du broyage mécanique, les particules initiales peuvent subir une réduction de leur taille et de leur forme, ce qui entraîne une diminution de la distribution de forme. Cette diminution de la distribution de forme peut réduire l'anisotropie de la source initiale des particules, qui est généralement associée à des particules ayant une forme allongée ou des grains orientés dans une direction particulière.

En conséquence, une diminution de l'anisotropie de la source peut se traduire par une diminution de la constante d'anisotropie magnétique ( $K$ ) dans le matériau final. Cela peut être attribuable à une diminution de l'alignement préférentiel des moments magnétiques le long d'une direction spécifique, car les particules broyées présentent une distribution de forme plus homogène et moins prononcée.

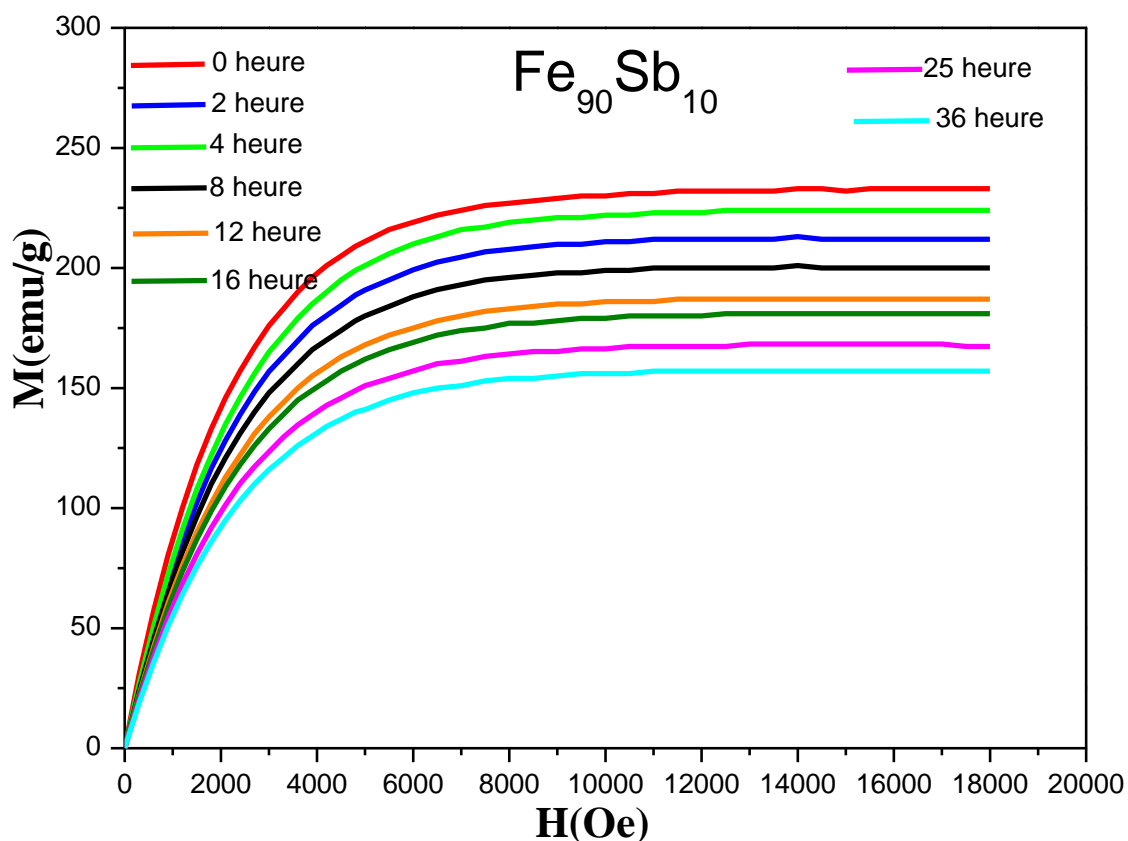
Il convient de noter que d'autres facteurs, tels que les changements microstructuraux induits par le broyage mécanique et les interactions inter-grains, peuvent également contribuer à la diminution de la constante d'anisotropie magnétique ( $K$ ). Par conséquent, une analyse approfondie de ces mécanismes est nécessaire pour comprendre pleinement l'évolution de la constante d'anisotropie magnétique avec le temps de broyage.

La courbe vierge, également appelée courbe de magnétisation initiale, donne un aperçu du comportement magnétique des échantillons démagnétisés en réponse à des champs magnétiques appliqués croissants. Cette courbe est obtenue en mesurant l'aimantation des échantillons à mesure que le champ magnétique externe est progressivement augmenté depuis un état démagnétisé.

La courbe vierge est importante car elle fournit des informations sur les propriétés magnétiques intrinsèques du matériau, telles que l'aimantation spontanée, la susceptibilité magnétique et la présence éventuelle de domaines magnétiques ou de défauts cristallins. Elle est souvent utilisée comme référence de base pour l'analyse des courbes d'hystérésis magnétiques, qui sont obtenues en mesurant l'aimantation lors de l'application d'un champ magnétique croissant puis décroissant.

En comparant la courbe vierge avec les courbes d'hystérésis magnétiques, il est possible d'observer des phénomènes tels que l'hystérésis magnétique, la saturation de l'aimantation et les transitions de phase magnétique. Ces observations peuvent fournir des informations précieuses sur les propriétés magnétiques et la structure microscopique du matériau étudié.

La Figure III.37 illustre les courbes vierges  $M(H)$  des poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  pour différents temps de broyage, mesurées à température ambiante.



**Figure III.37 :** Graphique de l'aimantation initiale (vierge) à température ambiante des poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$ , broyées pendant 0, 2, 4, 8, 12, 16, 25 et 36 heures, commençant à  $H=0$  pour les échantillons démagnétisés [30].

Il est observé que toutes les courbes vierges passent par l'origine et présentent une évolution linéaire de l'aimantation pour de faibles valeurs de l'excitation magnétique. À partir d'une certaine valeur, l'aimantation augmente moins rapidement, indiquant le début de la saturation pour les poudres  $Fe_{90}Sb_{10}$  à différents temps de broyage.

En examinant la saturation de l'aimantation  $M_s$  en fonction du temps de broyage avec l'augmentation des valeurs de l'excitation magnétique, on constate une diminution de 212,46 emu/g après 2 heures de broyage, suivie d'une augmentation jusqu'à environ 224,17 emu/g après 4 heures de broyage. Enfin, une diminution rapide est observée jusqu'à 156,36 emu/g après 36 heures de broyage.

L'augmentation de la saturation de l'aimantation peut être corrélée à celle du paramètre cristallin, qui peut être influencé par les déformations plastiques et la densité de défauts produits par le fraisage mécanique à haute énergie.

Lors du broyage mécanique à haute énergie, les particules subissent des déformations plastiques importantes et une fragmentation, ce qui entraîne la génération d'une densité accrue de défauts cristallins tels que les dislocations, les joints de grains et les défauts de surface. Ces défauts peuvent induire une relaxation des contraintes et une réorganisation de la structure cristalline, ce qui peut potentiellement augmenter la taille des domaines magnétiques ou améliorer l'alignement des moments magnétiques.

De plus, les déformations plastiques et la densité de défauts peuvent également affecter les paramètres cristallins tels que la taille de grain, la structure des joints de grains et la présence de phases secondaires. Ces changements structuraux peuvent influencer les propriétés magnétiques du matériau, y compris sa saturation de l'aimantation.

En conséquence, l'augmentation de la saturation de l'aimantation peut être attribuée à une amélioration de l'alignement des moments magnétiques causée par les déformations plastiques et la densité de défauts induite par le fraisage mécanique à haute énergie. Cependant, une analyse plus détaillée, y compris des études microstructurales et des analyses de défauts cristallins, serait nécessaire pour confirmer cette corrélation.

En revanche, la diminution de la saturation de l'aimantation  $M_s$  peut être liée à la modification du moment magnétique suite à la modification de la configuration électronique des plus proches voisins de l'atome de fer.

Lors du broyage mécanique, les particules subissent une déformation plastique et une fragmentation qui peuvent affecter la configuration électronique des atomes de fer et d'antimoine. Cette modification de la configuration électronique peut influencer le couplage magnétique entre les atomes et donc le moment magnétique global du matériau.

De plus, la diminution de  $M_s$  avec l'augmentation du temps de broyage peut être attribuée au couplage antiparallèle des spins du fer et de l'antimoine. L'antimoine est un élément généralement considéré comme non magnétique dans les alliages ferromagnétiques. Sa présence peut donc interférer avec l'alignement des moments magnétiques du fer, ce qui réduit la saturation de l'aimantation.

### III.4. Conclusion du chapitre

L'utilisation du vario-broyeur planétaire P4 pour produire des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_{90}\text{Sb}_{10}$  sur des périodes de broyage de 2 à 36 heures a été un succès. Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) avec analyse par dispersion d'énergie (EDX) et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Cette caractérisation permet d'analyser la structure cristalline, la morphologie, la composition et les propriétés magnétiques des poudres, fournissant ainsi des informations essentielles pour leur utilisation future.

Nos résultats ont révélé que les atomes de Sb se dissolvent dans la structure cristalline du fer, formant ainsi une solution solide désordonnée de type cubique centré (cc) de  $\text{Fe}(\text{Sb})$ . L'incorporation d'atomes de Sb par substitution entraîne une augmentation du paramètre cristallin et une réduction de la taille moyenne des grains, atteignant des valeurs d'environ 18 nm après 36 heures de broyage.

Cet alliage a présenté une caractéristique ferromagnétique, avec une diminution de l'aimantation à saturation conforme aux attentes. Ce phénomène s'explique par le transfert électronique de l'antimoine, qui remplit partiellement les bandes 3d des atomes de fer.

L'analyse de la corrélation entre la microstructure et le comportement magnétique dans les alliages binaires riches en fer obtenus par mécanosynthèse revêt une importance significative dans plusieurs domaines de recherche et d'application

## Références bibliographiques du chapitre III

- [1] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials*, Research, 2019.
- [2] William Hume-Rothery, *Electrons, Atoms, Metals and Alloys*, 3rd ed. 1963.
- [3] Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. A. Hsieh, J. W. Yeh, and S. K. Chen, Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy System, *J. Alloys Compd.*, vol. 481, no. 1–2, pp. 768–775, 2009.
- [4] H. Okamoto, *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, H. Okamoto, Ed., ASM International, 1993, p 366-370.
- [5] E. Nunes, E.C. Passamani, C. Larica, J.C.C. Freitas, A.Y. Takeuchi, E. ggioSaitovitch, A.C. Doriguetto, A.A.R. Fernandes, Extended solubility in non-equilibrium Pb/Fe system, *Mater. Sci. Eng. A.* (2005). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.032>
- [6] G.A. Dorofeev, E.P. Elsukov, Mechanical alloying of the Fe–Pb system immiscible in the equilibrium state, *Phys. Met. Metallogr.* (2007).  
<https://doi.org/10.1134/S0031918x07060087>
- [7] L. Lutterotti, *Introduction to Diffraction and the Rietveld Method*. Laboratorio Scienza e Tecnologia dei Materiali, Università di Torino, Corso, 2000.
- [8] F. Hadeif, M. Ans, X-ray Analysis and Rietveld Refinement of Ball Milled Fe<sub>50</sub>Al<sub>35</sub>Ni<sub>15</sub> Powder, *Surf. Interfaces*.26 (2021) 101303.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101303>
- [9] N. Loudjani, N. Bensebaa, L. Dekhil, S. Alleg, and J. J. Suñol, “Structural and Magnetic Properties of Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> Powder Mixtures,” *J. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 23, pp.3063–3070, Dec. 2011.
- [10] N. Loudjani, T. Gouasmia, M. Bououdina, and J. L. Bobet, “Phase Formation and Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> Alloy Prepared by Mechanical Alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 846, pp. 1–11, Dec. 2020.
- [11] K. Shouxin Li and L. S. and Z. W. yang Wang, “A Simple Model for the Refinement of Nanocrystalline Grain Size During Ball Milling,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 437–442, 1992.
- [12] B. Cantor, *Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials*. UK: CRC Press,2004.

- [13] K. Shouxin Li and L. S. and Z. W. yang Wang, “A Simple Model for the Refinement of Nanocrystalline Grain Size During Ball Milling,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 437–442, 1992.
- [14] H. J. Fecht, “Nanostructure Formation by Mechanical Attrition,” *Nanostructured Mater.*, vol. 6, pp. 33–42, 1995.
- [15] D. J. B. D. Hull, *Introduction to Dislocations*, Fourth. Pergamon Press, Oxford, 2001.
- [16]. Kezrane M, Guittoum A, Boukherroub N, Lamrani S, Sahraoui ST (2012) Mössbauer and X-ray diffraction studies of nanostructured Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> powders elaborated by mechanical alloying. *J Alloy Compd.* <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.043>
- [17] Benjamin JS, Volin TE (1974) The mechanism of mechanical alloying. *Metall Mater Trans.* <https://doi.org/10.1007/BF02644161>
- [18] Davis RM, Mc Dermont B, Koch CC (1988) Mechanical alloying of brittle materials. *Met Trans A* 19 :2867–2874. <https://doi.org/10.1007/BF02647712>
- [19] Djekoun A, Otmani A, Bouzabata B, Bechiri L, Randrianantoandro N, Greneche JM (2006) Synthesis and characterization of highenergy ball milled nanostructured Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>. *Catal Today* 113 :235–239. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.084>
- [20] Arunkumar S, Kumaravel P, Velmurugan C, Senthilkumar V (2018) Microstructures and mechanical properties of nanocrystalline NiTi intermetallics formed by mechanosynthesis. *Int J Miner Metall Mater* 25(1): 80–87. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1549-z>
- [21] D.M. Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, Nanostructured Fe obtained by high-energy ball milling, *J. Magn. Magn. Mater.* (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.115>
- [22] H. Shokrollahi, The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying, *Mater. Des.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.03.035>
- [23] H. R. M. Hosseini and A. Bahrami, “Preparation of Nanocrystalline Fe-Si-Ni Soft Magnetic Powders by Mechanical Alloying,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 123, no. 1, pp. 74–79, Nov. 2005.
- [24] G. Herzer, “Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys,” in *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 10, 1997, pp. 415–462.

- [25] H. Ahmadian Baghbaderani, S. Sharafi, and M. Delshad Chermahini, "Investigation of Nanostructure Formation Mechanism and Magnetic Properties in Fe<sub>45</sub>Co<sub>45</sub>Ni<sub>10</sub> System Synthesized by Mechanical Alloying," *Powder Technol.*, vol. 230, pp. 241–246, 2012.
- [26] P. Gambardella *et al.*, "Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles," *Science.*, vol. 300, pp. 1130–1133, May 2003.
- [27] A. Sato and M. Nagao, "Magnetic Properties of Dislocations," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2004, pp. 1–14.
- [28] Q. Zeng, I. Baker, V. McCreary, and Z. Yan, "Soft Ferromagnetism in Nanostructured Mechanical Alloying FeCo-based Powders," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 318, pp. 28–38, Nov. 2007.
- [29] A. Behvandi, H. Shokrollahi, B. Chitsazan, and M. Ghaffari, "Magnetic and Structural Studies of Mechanically Alloyed Nanostructured Fe<sub>49</sub>Co<sub>49</sub>V<sub>2</sub> Powders," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 24, pp. 3932–3937, 2010.
- [30] N. Guemmoud, A. Hafs, T. Hafs, Effect of milling time on the structural, microstructure, and magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> powders obtained by high-energy ball milling, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 122(2022)2043-2058. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-10003-x>



*Conclusion Générale  
et Perspectives*

## *Conclusion Générale et Perspectives*

Ce travail s'inscrit dans un domaine de recherche vaste et crucial, celui de l'étude structurale, microstructurale et magnétique des nanomatériaux magnétiques à base de fer, avec une focalisation particulière sur l'alliage Fe-Sb. L'élaboration de l'alliage Fe-10Sb (wt. %), sous forme de poudres nanostructurées, a été réalisée à l'aide du broyeur planétaire "Pulverisette 7" de la marque Retsch PM 400, disponible au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Chadli Bendjedid - El Tarf.

Ce choix d'alliage et de méthode de synthèse est motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, l'alliage Fe-Sb est connu pour présenter des propriétés magnétiques intéressantes, ce qui en fait un sujet d'étude pertinent dans le domaine de la magnétisme des matériaux. De plus, l'utilisation de poudres nanostructurées permet d'explorer les propriétés spécifiques des matériaux à l'échelle nanométrique, ce qui peut avoir des implications importantes pour diverses applications, notamment dans les domaines de la technologie des capteurs, du stockage de l'information et de la conversion d'énergie.

Les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des poudres élaborées ont été étudiées en fonction du temps de broyage en utilisant diverses techniques expérimentales de caractérisation. Cela comprend la diffraction des rayons X (DRX) pour examiner la structure cristalline, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDX) pour l'observation de la microstructure et la composition chimique, ainsi que le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) pour évaluer les propriétés magnétiques. Ces analyses complémentaires permettent une compréhension approfondie des évolutions structurales, morphologiques et magnétiques des poudres au cours du processus de broyage.

L'analyse par affinement Rietveld des spectres de diffraction X a révélé que la formation de la solution solide désordonnée de (bcc)  $\alpha$ -Fe(Sb) est observée après 12 heures de broyage. Cette observation est importante car elle indique la transformation de la structure cristalline des

matériaux pendant le processus de broyage mécanique. En augmentant le temps de broyage, une augmentation progressive du paramètre cristallin a été notée, atteignant une valeur de 0,2870 nm après 36 heures de broyage. Cette augmentation du paramètre cristallin peut être attribuée à la déformation et à la recristallisation des grains de matériau pendant le broyage. Parallèlement, la diminution de la taille des grains observée jusqu'à 18,16 nm suggère une réduction de la taille des cristallites due au broyage mécanique. En outre, l'augmentation du taux de microdéformation jusqu'à 0,19 % indique une augmentation de la distorsion de la structure cristalline du matériau. Ces observations soulignent l'importance du temps de broyage dans la modification de la structure cristalline et des propriétés des matériaux nanométriques, ce qui pourrait avoir des implications significatives pour leur utilisation dans diverses applications technologiques.

L'étude morphologique de nos échantillons par microscopie électronique à balayage a révélé les caractéristiques typiques de la mécanosynthèse, telles que l'opération de fracture-soudure, la forme aplatie des matériaux durs et une structure lamellaire. L'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) a confirmé la pureté des échantillons et la stœchiométrie du composé à différentes étapes du broyage, tout en évitant toute contamination provenant des outils de broyage. Ces observations sont cohérentes avec les données de diffraction des rayons X (DRX), renforçant ainsi la fiabilité de nos résultats.

Les courbes d'hystérésis fournissent un aperçu détaillé des propriétés magnétiques essentielles d'un matériau. À partir de ces courbes, plusieurs paramètres importants peuvent être analysés pour comprendre le comportement magnétique du matériau. Parmi ces paramètres, on retrouve l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), qui représente la capacité maximale du matériau à être magnétisé, et le champ coercitif ( $H_c$ ), qui mesure sa résistance à la démagnétisation. L'aimantation rémanente ( $M_r$ ) indique l'aimantation résiduelle dans le matériau après l'application d'un champ magnétique, tandis que le rapport carré  $M_r/M_s$  renseigne sur la symétrie de l'aimantation hystérésis. Enfin, la constante d'anisotropie magnétocristalline ( $K$ ) quantifie l'énergie d'anisotropie magnétique du matériau, influençant sa réponse magnétique en fonction de la direction du champ magnétique appliqué. L'analyse de ces paramètres permet une compréhension approfondie des propriétés magnétiques du matériau et peut guider sa conception et son utilisation dans diverses applications technologiques.

Les valeurs de,  $M_r$ ,  $H_c$  et  $M_s$  montrent une diminution rapide à mesure que le temps de broyage augmente de 4 à 36 heures, atteignant respectivement 6,95 emu/g, 980 Oe et 156,95 emu/g. Cette diminution peut être attribuée à une augmentation de la défaveur d'énergie magnétique résultant de la réduction de la taille des grains et de l'introduction de défauts cristallins pendant le broyage mécanique.

De plus, les échantillons produits pendant 36 heures de broyage montrent des caractéristiques multidomaines, comme indiqué par le rapport  $M_r/M_s$ , qui varie entre 0,044 et 0,057. Ces valeurs, inférieures à 0,1, indiquent une structure magnétique multidomaine, où l'aimantation est divisée en plusieurs domaines magnétiques distincts.

Quant à la constante d'anisotropie magnétocristalline ( $K$ ), elle présente un comportement similaire à celui de  $M_s$  à température ambiante. Cette observation suggère que l'anisotropie magnétocristalline du matériau est étroitement liée à son aimantation à saturation.

En revanche, l'analyse des paramètres magnétiques  $M_r$ ,  $H_c$ ,  $M_s$ ,  $M_r/M_s$  et  $K$  met en évidence l'évolution des propriétés magnétiques des échantillons en fonction du temps de broyage. Ces résultats sont essentiels pour comprendre et optimiser les performances magnétiques des matériaux, en particulier dans des applications telles que le stockage de l'information et les dispositifs magnétiques.

Dans l'optique d'améliorer ce travail, il serait judicieux d'effectuer des cycles d'hystérésis à des températures élevées et basses afin d'explorer les variations des propriétés magnétiques du matériau dans des conditions thermiques différentes. En outre, l'étude des propriétés hyperfines à l'aide de la spectroscopie Mössbauer pourrait apporter des informations complémentaires sur la structure et la dynamique atomique du matériau, permettant ainsi une compréhension plus approfondie de ses propriétés magnétiques. Ces approches expérimentales supplémentaires pourraient enrichir notre compréhension du comportement magnétique du matériau et ouvrir de nouvelles perspectives pour son utilisation dans diverses applications technologiques.



***ANNEXE***

## Publication et communications

### Publication

- 1- Guemmoud, N., Hafs, A. & Hafs, T. Effect of milling time on the structural, microstructure, and magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> powders obtained by high-energy ball milling. *Int J Adv Manuf Technol* 122, 2043–2058 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00170-022-10003-x>

### Communications

#### International

- 1- Guemmoud, N., Hafs, A, Microstructural and magnetic characterization of Fe-Sb nanocrystalline powders, International Conference on Innovative Applied Energy (Smart Exhibition) (DZENERGY 2021), will be held from 26 To 27 March 2021, Hassi Messaoud, Ouargla. Algeria.
- 2- Guemmoud, N., Hafs, A, Microstructural evolution and magnetic proprietes of nanocrystalline Fe<sub>90</sub>Sb<sub>10</sub> powders obtained by high energie ball milling, 1<sup>st</sup> internationale Visio conférence on materials science and engineering ICMSE'2021, 17-18<sup>th</sup> November Khenchela Algeria.