

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

## Thème

Etude des poudres nanocristallines FeSi et FeSiAl  
par spectrométrie MOSSBAUER

**Présenté par :**

Mr TAAMALLAH Mohammed

**Dirigée par :**

Dr .BENSEBAA Zohra

**Jury de soutenance :**

GEUNFOUD Fatma

Présidente

MCB

Université - El Tarf

BENSEBAA Zohra

Rapporteur

MCB

Université -El Tarf

TEBIB Wassila

Examineur

Professeur

Université -El Tarf

**Année Universitaire : 2022/2023**

## Résumé

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de l'alliage binaires  $Fe_{94}Si_6$  et de l'alliage ternaire  $FeSi_6Al_{10}$  obtenue par broyage à haute énergie. L'alliage nanostructuré  $Fe_{94}Si_6$  a été obtenu à partir des alliages pré alliés  $Fe_{94}Si_6$ . Par contre, l'alliage nanostructuré  $FeSi_6Al_{10}$  a été élaboré par broyage du mélange  $Fe_{94}Si_6$  pré allié et de l'aluminium. La caractérisation des poudres obtenues a été réalisée par diffraction de rayons X (DRX) et spectrométrie Mössbauer. L'étude par diffraction de rayons X de l'alliage  $Fe_{94}Si_6$  montre l'existence de deux phases : une phase désordonnée de type CC (A2) et une phase ordonnée de type B2. Par contre dans le système  $FeSi_6Al_{10}$ , on observe la formation d'une solution solide de type  $\alpha$ -Fe (Si,Al). Les spectres Mössbauer mettent en évidence la présence de deux composantes ferromagnétique (phase A2) et paramagnétique (phase B2). Les distributions des champs hyperfins de la phase ferromagnétique indiquent la présence de 3 types d'environnements du fer. Les champs hyperfins moyens sont trouvés égales à 31.5 T et 30 T pour les alliages  $Fe_{94}Si_6$  et  $FeSi_6Al_{10}$  respectivement. L'addition de l'aluminium induit un désordre plus important.

## Abstract

This work is devoted to the study of the structural and magnetic properties of the binary  $Fe_{94}Si_6$  and the ternary  $FeSi_6Al_{10}$  alloys, obtained by mechanical alloying. The development of the nanostructured  $Fe_{94}Si_6$  alloy was obtained starting from powder of the  $Fe_{94}Si_6$  alloy. The nanostructured  $FeSi_6Al_{10}$  alloy was elaborated by milling the mixture of the  $Fe_{94}Si_6$  alloy and aluminum. The characterization of the obtained powders was carried by X rays diffraction (XRD) and Mössbauer spectrometry. The study by X-rays diffraction for the  $Fe_{94}Si_6$  powder shows the existence of two phases a bcc disordered phase (A2 phase) and an ordered phase of B2 type. As for the  $FeSi_6Al_{10}$  system, it is observed the formation of a solid solution of type  $\alpha$ -Fe (Si,Al). The Mössbauer spectra show the presence of two components. One is ferromagnetic (phase A2) and the other is paramagnetic (phase B2). The hyperfine field distributions of the ferromagnetic component reveal 3 iron sites. The average fields are found equal to 31.5 T and 30 T for the nanostructure  $Fe_{94}Si_6$  and  $FeSi_6Al_{10}$  alloys respectively. The addition of Al increases the disorder.

## ملخص

يرتكز هذا العمل على دراسة الخصائص البنيوية و المغناطيسية للخليط الثنائي  $Fe_{94}Si_6$  والخليط الثلاثي  $FeSi_6Al_{10}$  المتحصل عليهما بالسحق العالي الطاقة. تم تحديد خصائص المسحوقين المتحصل عليهما بواسطة تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX) و مطيافية Mössbauer. بينت الدراسة بواسطة انعراج الأشعة السينية للخليط  $Fe_{94}Si_6$  وجود بنييتين، بنية غير منتظمة من نوع (A2)CC وبنية منتظمة من نوع B2، أما بالنسبة للخليط  $FeSi_6Al_{10}$  تكشف تقنية انعراج الأشعة السينية تكوين محلول صلب من نوع  $\alpha$ -Fe(SiAl). ولقد سمحت لنا هذه الطريقة من وصف بنية نانومترية في كلا الخليطين. البنية hyperfine لمطيافية Mössbauer تبين وجود مركبين، الاولي فيرو مغناطيسية(A2) والثانية بارا مغناطيسية(B2) بالنسبة للخليطين.

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de magnétisme et spectrométrie des solides (LM2S) de l'université Badj Mokhtar Annaba.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à madame **BENSEBAA Zohra** de l'université Chadli Bendjedid El-Tarf, pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude.*

*Je remercie, madame **Guenfoud Fatma**, docteur de l'université Chadli Bendjedid El-Tarf, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail.*

*J'adresse aussi mes remerciements à madame **Tebib Wassila**, Professeur de l'université Chadli Bendjedid El-Tarf, d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

*Je n'oublier pas tous me professeurs de Chadli Bendjedid, Département de physique qui ont donné le savoir et la formation requise.*

*Enfin Mercie a tous eux qui ont contribué de près ou de loin a la réalisation de ce travail.*

**LISTE DES FIGURES**

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure (1.1)	Les quatre types des matériaux nanostructurés d'après Siegel en 1994.	09
Figure (1.2)	Fragmentation et ressoudage des poudres lors de broyage.	10
Figure (1.3)	Les cinq étapes de l'évolution de la poudre durant la mécanosynthèse	11
Figure (1.4)	Diagramme de phase de l'alliage FeSi	14
Figure (1.5)	Structure cristallographique de (a) Fe <sub>3</sub> Si (D03) et (b) FeSi (B2).	15
Figure (2.1)	Principe de mise en rotation des jarres (a) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).	22
Figure (2.2)	Broyeur planétaire.	22
Figure (3.1)	Diffractogrammes des poudres Fe <sub>94</sub> Si <sub>6</sub> pré alliées broyées en fonction du temps de broyage.	27
Figure (3.2)	Spectre Mössbauer de la poudre Fe <sub>94</sub> Si <sub>6</sub> broyées pendant 10h (T=300k)	28
Figure (3.3)	Distribution du champ hyperfin de la poudre pré alliée Fe <sub>94</sub> Si <sub>6</sub> pendant 10h de broyage.	30
Figure (3.4)	Diffractogramme des poudres FeSi <sub>6</sub> Al <sub>10</sub> pendant le broyage.	31
Figure (3.5)	Spectre Mössbauer des poudres FeSi <sub>6</sub> Al <sub>10</sub> broyée pendant 10h	32
Figure (3.6)	Distribution du champ hyperfin de la poudre FeSi <sub>6</sub> Al <sub>10</sub> pendant 10h de broyage.	34

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau (1.1)	Les propriétés physiques et atomiques du Fer, du Silicium et de l'Aluminium.	13
Tableau (2.1)	Paramètres de broyage des poudres.	23
Tableau (3.1)	Paramètres hyperfins de la phase ferromagnétique de la poudre pré alliée Fe <sub>94</sub> Si <sub>6</sub>	29
Tableau (3.2)	Paramètres hyperfins de la phase paramagnétique de la poudre pré alliée Fe <sub>94</sub> Si <sub>6</sub>	29
Tableau (3.3)	Paramètres hyperfins de la phase paramagnétique de la poudre FeSi <sub>6</sub> Al <sub>10</sub>	33
Tableau (3.4)	Paramètres hyperfins de la phase ferromagnétique de la poudre FeSi <sub>6</sub> Al <sub>10</sub>	33

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1. Généralités</b>	
<b>1. Les nanomatériaux.....</b>	<b>8</b>
1. 1. Classification des matériaux nanostructurés.....	8
1. 2. Mécanosynthèse.....	9
1. 2. 1 Principe .....	9
1. 2. 2 Mécanisme de broyage à haute énergie.....	10
2. Les alliages FeSi et FeSiAl.....	11
2. 1. Les alliages Fe-Si et Fe-Si-Al.....	11
2. 1. 1. Les propriétés du fer.....	11
2. 1. 2. Les propriétés du Silicium.....	12
2. 2. 3. Les propriétés de l'Aluminium .....	12
2. 2. L'alliage Fe-Si.....	14
2. 2. 1. La structure cristalline de l'alliage FeSi.....	14
2. 4. Etudes structurales des poudres du système nanocristallin Fe-Si.....	15
2. 6. Le système ternaire FeSiAl.....	16
Référence Bibliographiques.....	18
<b>Chapitre 2 .Techniques Expérimentales</b>	
2. 1. Elaboration des poudres.....	21
2. 1.1. Conditions expérimentales.....	21
2.1. 2. Description du broyeur planétaire .....	21
2. 1. 3. Les paramètres de broyage .....	23
2. 2. Techniques de caractérisation .....	23
2. 2.1. Diffraction de rayons .....	24
2.2. 2. La spectroscopie Mössbauer.....	24

---

Références Bibliographiques.....	25
----------------------------------	----

**Chapitre 3. Résultats et discussions**

3.1 Etude des poudres broyées du mélange $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$ .....	27
3.1.1 .Diffraction de rayons X.....	27
3.1.2 Etude par spectrométrie Mössbauer de la poudre broyée $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$ .....	28
3.2. Etude des poudres broyées du mélange $\text{Fe Si}_6\text{Al}_{10}$ .....	30
3.2. 1. Diffraction de rayons X.....	30
3.2.2. Etude par spectrométrie Mössbauer de la poudre broyée $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$	31
Références Bibliographiques.....	34
Conclusion générale.....	37

## INTRODUCTION GENERALE

L'élaboration des nanomatériaux est devenue une partie très importante dans la recherche des matériaux dans les dix dernières années, car elle conduit à de vastes applications technologiques.

Les nanomatériaux sont des matériaux mono ou polyphasés ayant une propriété physique de dimension nanométrique. Cette propriété peut être la taille de grains, l'épaisseur des couches, la taille des clusters, etc. Ce sont des solides hors d'équilibre et donc métastables. Ils sont qualifiés: matériaux nanocristallins, nanocristaux, nanostructurés, nanophases.

Beaucoup de méthodes sont adaptées pour élaborer ces matériaux. Les plus utilisées sont : l'évaporation condensation, le dépôt de vapeur (physique PVD ou chimique CVD), l'électrodéposition, la méthode gel –sol et la mécanosynthèse. Parmi ces différentes techniques d'élaboration la plus adéquate est la méconosynthèse pour sa facilité de mise en œuvre. Cette technique de broyage à haute énergie permet d'obtenir des alliages nanostructurés à partir des éléments purs. Elle est basé sur deux processus physique: la fracture et le soudage. Son utilisation met en jeu un grand nombre de paramètres : type de broyage, rapport masse bille /masse poudre, atmosphère, temps du broyage, vitesse de rotation, etc.

L'objet de ce travail concerne l'élaboration des alliages nanostructurés Fe-Si et FeSiAl par mécanosynthèse. Ces alliages ont beaucoup d'applications magnétiques. Et en particulier, celles-ci sont influencées considérablement par une taille nanométrique des grains.

Ce travail se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre est une présentation générale sur les nanomatériaux, leur classification et leurs structures. La seconde partie est consacrée à l'étude des systèmes binaire FeSi et ternaire FeSiAl. Ainsi le diagramme d'équilibre, les structures cristallographiques, les propriétés mécaniques et magnétiques sont discutées. De plus, une synthèse bibliographique de travaux récents sur les alliages FeSi et FeSiAl est présentée.

- Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons : diffraction de rayons X et spectroscopie Mössbauer.
- Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus sur l'affinement de la poudre pré allié  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  et l'élaboration de l'alliage nanocristallin  $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$ . Ce chapitre est suivi par une conclusion générale.

## Chapitre 1 : Généralités

---

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique regroupant les notions de base sur les nanomatériaux, le broyage à haute énergie d'une part, et d'autre part, nous consacrons la dernière partie à l'identification de l'alliage FeSi et l'alliage FeSiAl avec quelques propriétés sur les deux systèmes utilisées.

---

## Introduction

Les nanomatériaux sont des matériaux qui sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques, dont la taille de grains est inférieure à 100 nm. Actuellement, ces matériaux suscitent beaucoup d'intérêt car la taille nanométrique des grains change de manière très marquée les propriétés des matériaux.

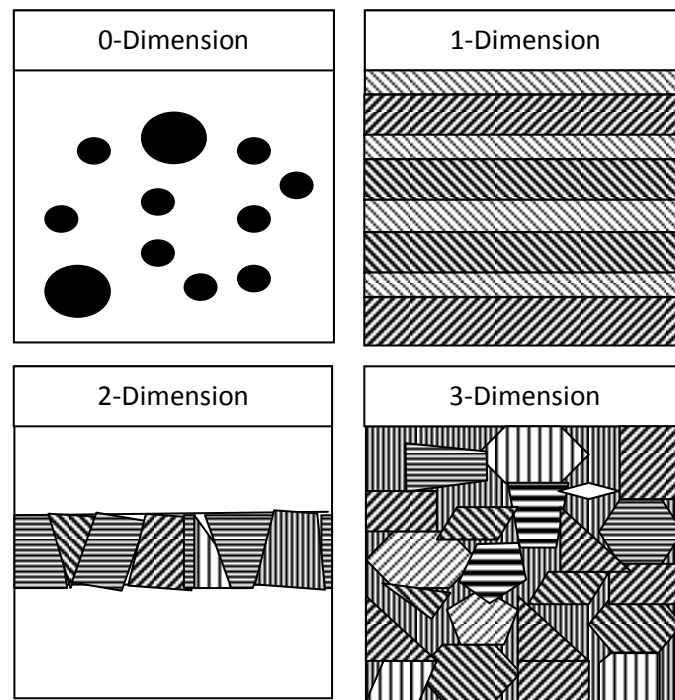
En effet, les matériaux nanométriques sont par exemple d'un point de vue mécanique plus résistant et plus malléable (ductiles) que les matériaux ordinaires (massifs). De plus, ils offrent des défis quant à une compréhension fondamentale de la nature des joints de grains dans ces matériaux. L'élaboration de ces matériaux à nanograins repose sur des techniques extrêmement variées. Cette diversité de méthodes de synthèse des matériaux nanostructurés induit l'existence d'une liaison entre structure et mode d'élaboration.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les différents types des matériaux nanostructurés en indiquant la nature de leurs microstructures. Ensuite, nous décrivons les techniques de synthèse utilisées pour leur obtention.

## 1. Les nanomatériaux

### 1. 1. Classification des matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés peuvent être classés en quatre catégories en fonction de la dimension cristalline: 3-D, 2-D, 1-D, 0-D. La figure 1.1 ci-dessous montre les quatre types de matériaux nanocristallins proposés par *SIEGEL* en 1994 [1,2].



**Figure 1. 1 :** Les quatre types des matériaux nanostructurés d'après Siegel en 1994[1].

3-D : Cristallites équiaxes (matériaux nanostructurés).

2-D : Couche, d'épaisseur nanométrique, composée de plusieurs phases.

1-D: Multicouche consistant en une structure lamellaire et couche nanométrique.

0-D : Clusters d'atomes souvent dilués dans une matrice.

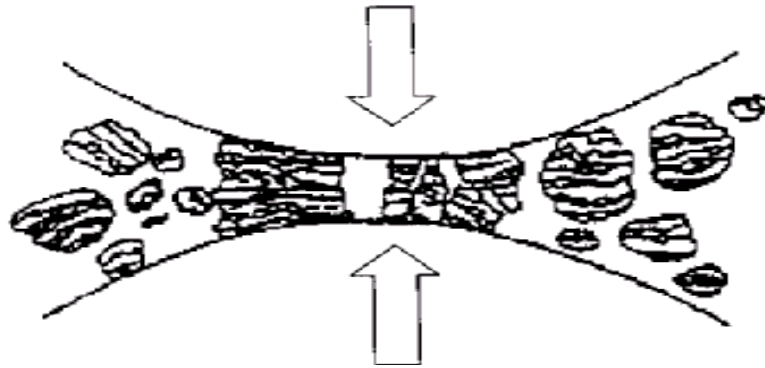
## 1. 2. Mécanosynthèse

### 1. 2. 1 Principe

La mécanosynthèse (Mechanical alloying) est une technique de broyage à haute énergie qui permet d'obtenir des poudres nanométriques (1 à 100 nm) à partir des éléments purs [3]. Cette technique a été développée par Benjamin pour produire des alliages à dispersion d'oxydes [4]. Elle utilise une énergie mécanique pour créer des chocs entre une poudre et des billes placées dans une jarre conduisant à des réactions chimiques et des changements structuraux [5]. La mécanosynthèse produit, en fonction de différents paramètres du broyage, des alliages hors d'équilibre, des amorphes, des

solutions solides, phases cristallines métastables, des matériaux nanocristallines, des quasis cristaux [6,7, 8].

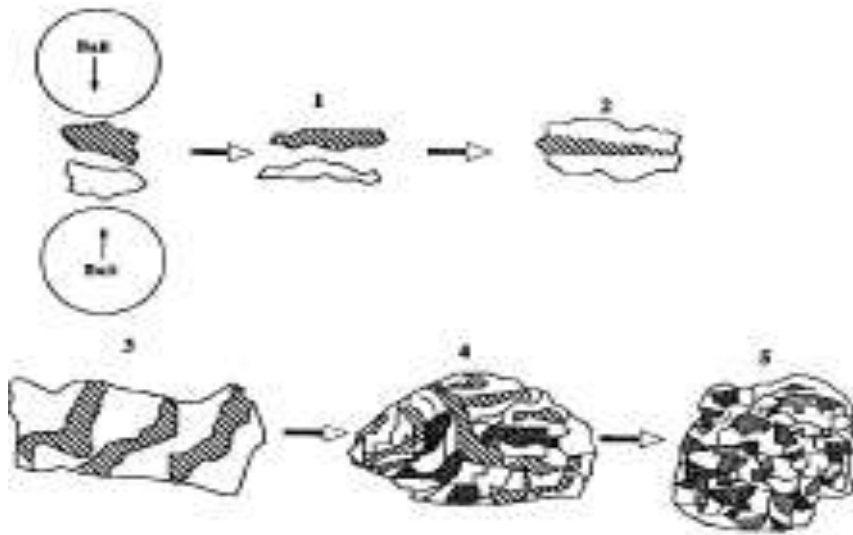
Cette technique de broyage à sec et à haute énergie (Figure 1. 2), est basée sur deux processus prédominants: la fracture et le soudage (des poudres) se succédant de manière répétitive.



**Figure 1. 2 :** *Fragmentation et ressoudage des poudres lors de broyage.*

### 1. 2. 2 Mécanisme de broyage à haute énergie

Les figures 1.2 et 1.3 montrent les différentes étapes de la formation d'une solution solide pendant le broyage. Le broyage des particules à grande vitesse entraîne un processus répété de fracture et de soudage, qui donne naissance à une structure lamellaire, puis progressivement à une structure équiaxe avec une orientation aléatoire des lamelles. Après un certain temps de broyage, une solution solide se forme avec des structures désordonnées et/ ou cristallines.



**Figure 1.3 :** Les cinq étapes de l'évolution de la poudre durant la mécanosynthèse [9].

## 2. Les alliages FeSi et FeSiAl

L'alliage FeSi est un alliage important pour ses nombreuses applications magnétiques et industrielles. L'addition de l'Al améliore ses propriétés, notamment en diminuant sa densité et en élevant sa malléabilité. Ce chapitre rappelle les propriétés de chaque élément Fe, Si et Al, le diagramme d'équilibre de systèmes binaire FeSi, et décrit leurs propriétés magnétiques.

### 2. 1. Les alliages Fe-Si et Fe-Si-Al

#### 2. 1. 1. Les propriétés du fer

Le fer pur est un élément important, qui se trouve dans la plupart des alliages utilisés dans notre environnement. Il est particulièrement intéressant pour la valeur de son aimantation à saturation à cause du moment magnétique important de chaque atome de fer et de sa faible résistivité électrique (de l'ordre  $10^{-7}\Omega.m$ ). Selon la température, le fer pur cristallise sous trois formes différentes:

- Le fer alpha ( $\alpha$ -Fe): celui-ci a une structure cristallographique de type cubique centré (CC) qui est stable en dessous de  $906^{\circ}\text{C}$ . IL est ferromagnétique jusqu'à une température de  $768^{\circ}\text{C}$ .
- Le fer gamma ( $\gamma$ -Fe): celui-ci a une structure cubique à faces centrées (CFC). Il est stable entre  $906^{\circ}\text{C}$  et  $1503^{\circ}\text{C}$  et est un matériau paramagnétique.
- Le fer delta ( $\delta$ -Fe): celui-ci est stable entre  $1403^{\circ}\text{C}$  et le point de fusion. Il a un réseau identique au fer alpha (CC)

### 2. 1. 2. Les propriétés du Silicium

Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène (27,6%). Il n'existe pas à l'état libre (dans la nature) mais se trouve sous forme de composés de silice (Sable, Quartz, Cristallite.....) ou de silicates. Les cristaux de Si sont d'une couleur variant entre le gris et le noir et se présente sous forme d'aiguilles ou d'octaèdres (forme cubique). La phase amorphe est une poudre marron foncée. Le Si est un faible conducteur d'électricité (type semi conducteur) et est quasiment insoluble dans l'eau.

### 2. 2. 3. Les propriétés de l'Aluminium

L'Aluminium est un métal mou, léger, mais résistant. Il a un aspect argent –gris mat, dû à une couche mince d'oxydation qui se forme rapidement lorsqu' il est exposé à l'air et qui empêche la corrosion de progresser. Il est aussi caractérisé par une faible densité. Sa bonne ductilité le rend facilement usinable. Il est également non magnétique.

Les principales propriétés physiques et atomiques du fer, silicium et d'aluminium sont illustrées dans le tableau ci-dessous:

**Tableau 1. 1 :** *Les propriétés physiques et atomiques du Fer, du Silicium et de l'Aluminium.*

Propriétés	Fer	Silicium	Aluminium
Structure électronique	$3d^4 4s^2$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^1$
Nombre atomique (Z)	26	14	13
Température de fusion ( $^{\circ}\text{K}$ )	1808	1687	933
Température de vaporisation ( $^{\circ}\text{K}$ )	3023	3173	2792
Structure cristalline	Dépend de la T	Diamond	CC
Etat de la matière	Ferromagnétique Fer- $\alpha$	Semi conducteur	solide
Couleur	Blanc argenté, reflet gris.	Gris foncé	Blanc lustre métallique

## 2. 2. L'alliage Fe-Si

L'addition du silicium au fer a un intérêt évident sur le plan métallurgique, et influence sa stabilité structurale. La figure 2.1 représente le digramme d'équilibre du système Fe-Si. . On observe que le fer pur passe de la structure  $\alpha$  cubique centré ( $\alpha$ -CC) à la structure  $\gamma$  cubique à faces centrées à la température  $910^{\circ}\text{C}$  . De plus, le caractère alpha gène du Si stabilise la phase  $\alpha$  à haute température à partir de 1.8%, et permet ainsi toute une gamme de traitements métallurgiques sans transformation de phase comme le laminage, l'affinage, la recristallisation.....

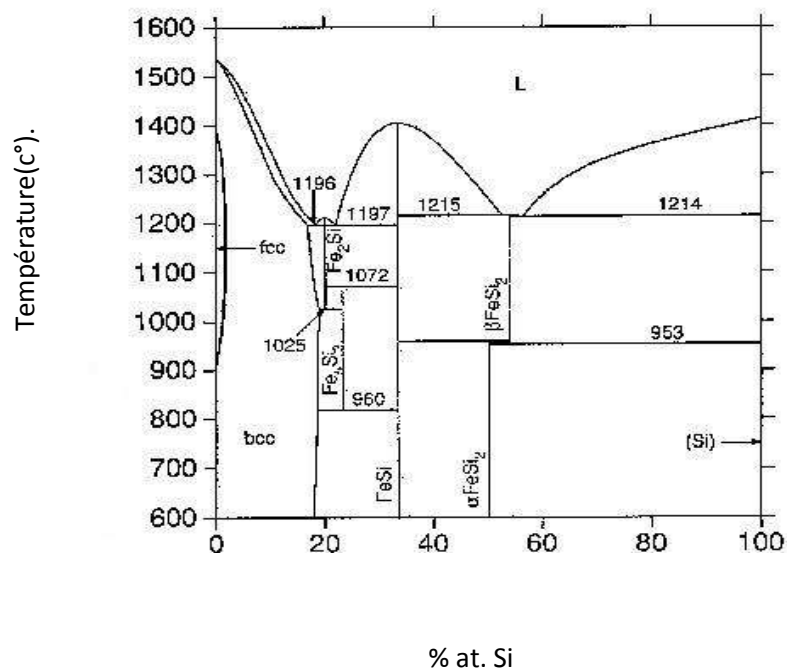


Figure 1.4: Diagramme de phase de l'alliage FeSi [10]

### 2. 2. 1. La structure cristalline de l'alliage FeSi

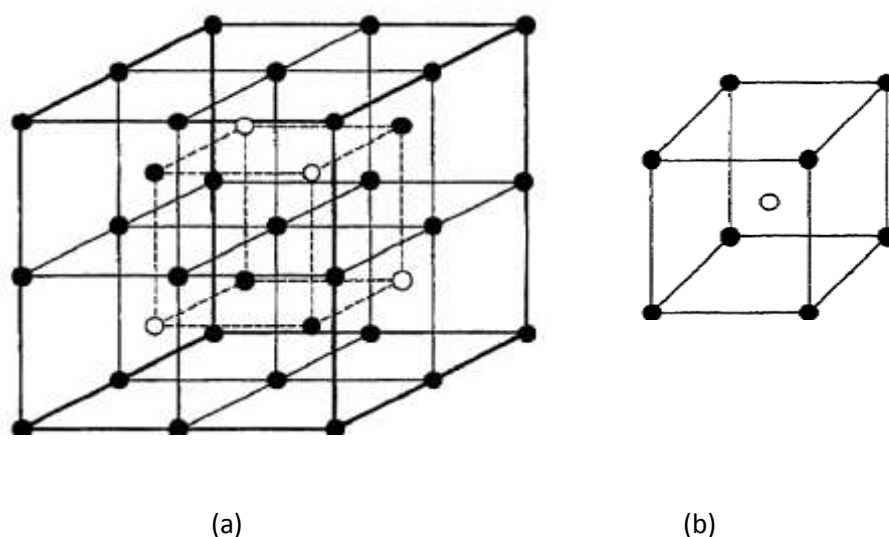
Le diagramme de phase du Fe-Si contenant jusqu'à 30%at. de silicium apparaît sous trois régions structurales c'est-à-dire trois phases différentes [11].

**La phase A2 ( $\alpha$ -Fe) :** C'est une solution solide désordonnée de structure cubique centrée CC, contenant moins de 10%at. de Si.

**La phase B2 (FeSi) :** C'est une solution solide ordonnée de structure cubique centrée CC, avec un atome de Si au centre du cube.

**La phase D03(Fe<sub>3</sub>Si) :** C'est une solution solide de structure ordonnée de type Fe<sub>3</sub>Si.

Toutes les trois structures A2, B2, et DO3 peuvent être décrites par l'introduction d'une grande maille, unité de paramètre 2a, constituée par 8 mailles CC contenant 14 atomes (Figure 1.5).



**Figure 1. 5.** Structure cristallographique de (a) Fe<sub>3</sub>Si (D03) et (b) FeSi (B2).

## 2. 4. Etudes structurales des poudres du système nanocristallin Fe-Si

Le système FeSi a été largement étudié à cause de ces propriétés magnétiques qui conduisent à de vastes applications scientifiques et technologiques.

Les premières études sur le système FeSi ont été faites en 1882, et ont concerné l'influence de l'addition du silicium (jusqu'à 3 at %) dans le fer, sur les propriétés mécaniques et magnétiques. La production des tôles de FeSi adaptées pour la fabrication des transformateurs a été réalisée en Allemagne au début du 19<sup>ème</sup> siècle.

En 1918, des investigations ont été menées pour des concentrations élevées de silicium par *Gumlich* [12] et *Murakam et al* [13].

L'alliage FeSi a eu un regain d'intérêt à partir des années 1990, notamment lors d'élaborations avec de multiples techniques comme la solidification rapide [14] la déposition de vapeur chimique [15] et la mécanosynthèse [16].

*T. J. Zhou et al* [17] ont montré que la préparation d'un matériau nanocristallin  $Fe_{100-x}Si_x$  avec  $x \leq 25$  par mécanosynthèse produit une solution solide désordonnée cubique centrée de type  $\alpha$  - Fe (Si) avec une taille des grains de l'ordre 10 nm après 60 h de broyage.

Les travaux de *J. Ding et al* [18] concernant le système binaire  $Fe_{100-x}Si_x$  ( $x=0, 5, 15, 25$ ), broyé durant des temps variables jusqu'à 60h montrent des pics de fer élargis. Cet effet est dû à l'augmentation des microcontraintes et aux raffinements important de cristallites. Leurs résultats identifient la formation d'une solution solide CC, où les atomes du silicium sont distribués d'une façon aléatoire et en substitution dans le réseau du fer. La taille moyenne des grains varie de 10 à 15 nm. Après un traitement thermique, ils observent une diminution du paramètre cristallin accompagné d'une réduction de la taille des grains.

### 2. 6 . Le système ternaire FeSiAl

L'investigation du composé ternaire FeSiAl préparé par différentes méthodes a fait l'objet de plusieurs travaux. En effet, l'alliage FeSi est fragilisé par la phase B2 ordonnée car elle induit la formation de contraintes résiduelles élevées avec des conséquences de fracture prématurée. L'addition de l'aluminium peut changer la cinétique de la réaction de désordre/ordre de type  $A2 \rightarrow B2 + DO3$ .

Cette réaction a été étudiée [19] dans les alliages Fe-6.5% wtSi et Fe-5wt% Si-1.5% wtAl, obtenus par jet thermique (spray de poudres à une température à 1650°C dans un gaz d'azote à une pression de 0,5 MPa) et recuits à des températures variantes de 350 à 798°C. Cette réaction d'ordre de type  $A2 \rightarrow B2$  est supprimée pour des températures supérieures à 800°C. Par contre, elle existe pour des températures

inférieures à 600°C. Cet effet est dû à l'effet stabilisant de la structure DO3 par l'aluminium.

*Kazunori Inoue et al [20]* ont étudié par CEMS (Conversion Electronic Mössbauer Spectroscopy) les dépôts par sputtering des alliages FeSiAl, FeSiAlN et leurs recuits de  $T = 573^{\circ}\text{K}$  à  $1023^{\circ}\text{K}$  durant 3 h (sous vide). Les spectres Mössbauer obtenus montrent que les dépôts FeSiAl ont une distribution de champs hyperfins assez large avec des maximums compris entre 230 et 270 kOe. Les champs hyperfins moyens évalués par 2 sextuplets donnent des champs de  $H_1 = 232$  kOe et  $H_2 = 266$  kOe. A une température supérieure à  $673^{\circ}\text{K}$ , les spectres montrent la formation de la phase ordonnée DO3 avec un champ hyperfin de  $H \sim 250$  kOe et un déplacement isomérique égal à 0.2 mm/s paramètres qui correspondent à la phase Fe (Si) avec un atome de fer ayant 5 proches voisins de Fe (dans des sites appelés A et C).

## Référence Bibliographiques

- [1] Siegel R W .Nanostr. Mater. **4** (1994) 121.
- [2] Suryanarayana C. Bull. Mater. Sci. Vol 17. August **4** (1994) 307-346.
- [3] Suryanarayana. C, Mat. Sci and Eng A 479 (2008), 23.
- [4] J. S. Benjamin, Metall. Trans. 1. 2943 (1970).
- [5] V. Pop, Magnétisme des système nanostructurés hybrides. Brasov, 2003.
- [6] Boudinar nouam, 2011 thèses doctorat université badji mokhtar annaba.
- [7] Z. D. Zhang, W. Liu, J. P. Liu, D. J. Sellinger, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) R 217.
- [8] A.Kihal. Thèse de Doctorat (Etudes structurale et magnétique de la magnétite et des composites Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / (Si, Al) nanocristallin élaborés par mécanosynthèse).Université d'Annaba 2018.
- [9] Gaffet. E and G. Le Caer, Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology, edited by H. S. Nalwa, 1 (2004), 1.
- [10] Technique de l'ingénieur. Traité Génie électrique. D 2110 a. 1992.
- [11] M. Abdellaoui, C. Djega-Mariadassou, E. Gaffet, Journal of Alloys andCompounds **259** (1997) 241-248.
- [12] Gumlich E Wiss. Abhandl. Phys-Tech. Reichsanstalt **4 (1918)** 68.
- [13] Murakam T Sci. Rep. Tohoku Univ. **10** ( 1921)79.
- [14] Arai K and Tsuya N IEEE Trans. Magn. **16** (1980)126.
- [15] Takade Y, Abe M. Msuda S and Inagaki, J of Appl. Phys. **64** (1988) 5367.
- [16] M. Li, R. Birringer, W. L. Johnson, Nanostructured Materials Vol. **3** (1993) 407-412.

- [17] T-J. Zhou, Z. Yu, Y. W. Du, *Appl. Phys. A* **70** (2000) 75-78.
- [18] J. Ding, Y. li, L. F. Chen, C.R. Deng, Y. Shi, Y. S. Chow, T. B. Gang, *Journal of Alloys and Compounds* **314** (2001) 262-267.
- [19] A. H. Kasama, R. Machado, A. R. Yavari, G. Vaughan, C. Bolfarini, C. S. Kiminami and W. J. Botta Filho, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vols. 20-21* (2004) 553-556.
- [20] Kazunori Inoue and Shinji Tarabe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **76** (1993) 124-126.

## Chapitre 2 :

## Techniques Expérimentales

---

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions d'élaboration de nos échantillons ainsi que le principe et les caractéristiques des diverses techniques de caractérisations.

---

### 2. 1. Elaboration des poudres

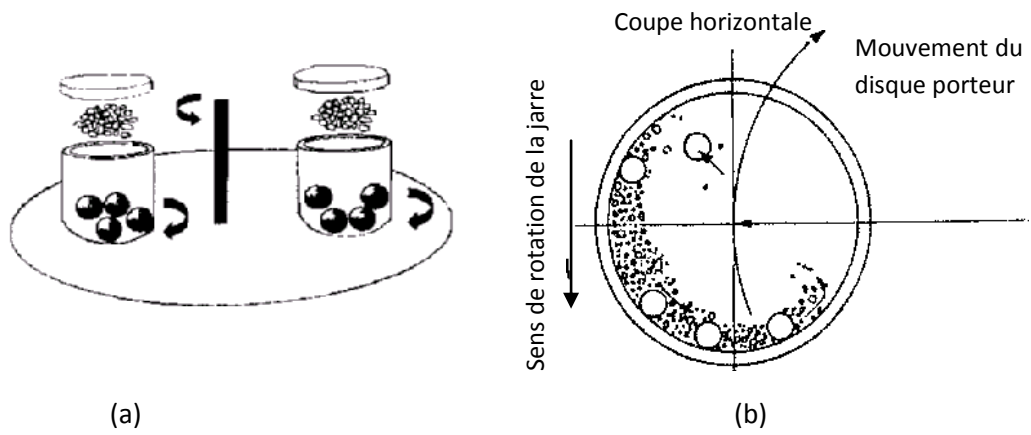
#### 2. 1.1. Conditions expérimentales

Les échantillons de poudres dans ce travail, peuvent être divisés en deux catégories :

- ❖ l'alliage nanostructuré  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  élaboré grâce à un broyeur planétaire P7 de type Fritsch « pulvérisette » en utilisant des poudres pré alliées.
- ❖ L'alliage nanostructuré  $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$  élaboré par broyage du mélange de l'alliage pré allié  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  et de l'aluminium de pureté à 99%, en utilisant le même type de broyeur planétaire P7.

#### 2.1. 2. Description du broyeur planétaire

C'est un broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dépose une jarre tournant dans le sens opposé du mouvement de plateau. Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu de la jarre en produisant des effets à très haute énergie de chocs et de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables. La figure 2.1(a) montre un broyeur planétaire avec 2 jarres. Par contre la figure 2.1 (b) représente son principe de fonctionnement et est du même type que le broyeur utilisé (1 seule jarre).



**Figure 2. 1.** (a) Principe de mise en rotation des jarres et (b) mouvement des billes à l'intérieur des jarres



**Figure 2 2 .** Broyeur planétaire.

### 2.1.3. Les paramètres de broyage

- Une jarre en acier inoxydable de 60 ml
- 6 billes du même type d'acier de diamètre 12 mm.
- Les masses des poudres des alliages  $\text{FeSi}_6$  et de  $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$  sont fixées à 1,5 g de tel sorte que le rapport masse poudre /masse bille est égale à 1/30.
- Les broyages ont été réalisés avec différents temps : 1h, 3h, 5h, 10h correspondant à une vitesse de rotation égale à 300 tours/min, avec un temps de repos de 15 min. Le tableau 2.1 résume les paramètres de broyage des poudres.

**Tableau 2. 1.** Paramètres de broyage des poudres.

<b>poudres</b>	<b>Jarres et billes</b>	<b>Nombres de billes</b>	<b>Atmosphère de travail</b>	<b>Rapport masse poudre /masse bille</b>	<b>Vitesse de broyage</b>	<b>Temps de broyage</b>
$\text{FeSi}_6$	Acier	06	Argon	1/30	300 trs/min	1h, 3h, 5h, 10h.
$\text{FeSi}_6 + \text{Al}$	Acier	06	Argon	1/30	300 trs/min	5h, 10h.

### 2. 2. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les poudres  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  et  $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$  et déterminer leur propriétés structurales, microstructurales et magnétiques. Ces techniques sont :

- ↻ La diffraction de rayons X.
- ↻ La spectroscopie Mössbauer

### 2.2.1. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet de suivre l'évolution de la structure cristalline lors du traitement de broyage, en déterminant la taille des grains des cristallites, et le paramètre cristallin [1]. L'application classique de la diffraction de rayons X mesure les distances inter réticulaires et les intensités relatives. Son principe consiste à faire comparer le diagramme expérimental d'un échantillon connu avec ceux d'échantillon monophasé de référence en utilisant les fichiers ASTM (American Society for Testing and Materials). On identifie alors la nature cristallographique de la phase recherchée.

### 2.2.2. La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'analyse des matériaux basée sur l'absorption sans recul de photons gamma. Cet effet a été découvert en 1958 par *R. L. Mössbauer* [2.3].

Comme les autres sondes nucléaires, la spectroscopie Mössbauer donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur la densité électrique locale, le moment magnétique effectif et l'état de vibration des atomes. D'une manière générale, les possibilités de la spectroscopie Mössbauer concernent les relations entre les propriétés fondamentales des matériaux (structure électronique et magnétique, ordre structural ou chimique) et leurs propriétés moyennes massives qui sont susceptibles d'applications pratiques.

A cause de la largeur naturelle de la raie du rayonnement gamma, l'effet Mössbauer permet l'étude des interactions hyperfines entre noyau et électron. Il est aussi utilisé pour l'étude de matériaux solides très divers comme les semi conducteurs [4], les matériaux magnétiques [5] les alliages [6] etc.

## Références Bibliographiques

- [1] B D. Cullity et al, ,Elements of X-Ray Diffraction, Third ed . Prentice Hall, Upper Saddle River,N J (2001) 399-402.
- [2] Mössbauer R.L, Naturwissenschaften, 1958 (45) 538.
- [3]Endo K.,Haruta H. et al, Hyperfine Interactions 1994 (91) 639.
- [4] Long G. J, Basic Concepts of Mössbauer Spectroscopy, in Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol.1, ed. G.J Long (Plenum Press, New York), Monography (1984) 7-26.
- [5] Morup S, in The Time Domain in Surface and Structural Dynamics, eds. Long G. J and Grandjean F.,(Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) Monography, (1988).271.
- [6] Endo K, Haruta H et al. Hyperfine interactions **91** (1994) 639.

## Chapitre 3 :

### Résultats et discussions

---

Ce chapitre discute les caractérisations de l'affinement des poudres  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  et l'élaboration de l'alliage nanostructuré  $\text{Fe}_{84}\text{Si}_6\text{Al}_{10}$ , par la diffraction de rayons X et la spectrométrie Mössbauer obtenue par broyage à haute énergie.

---

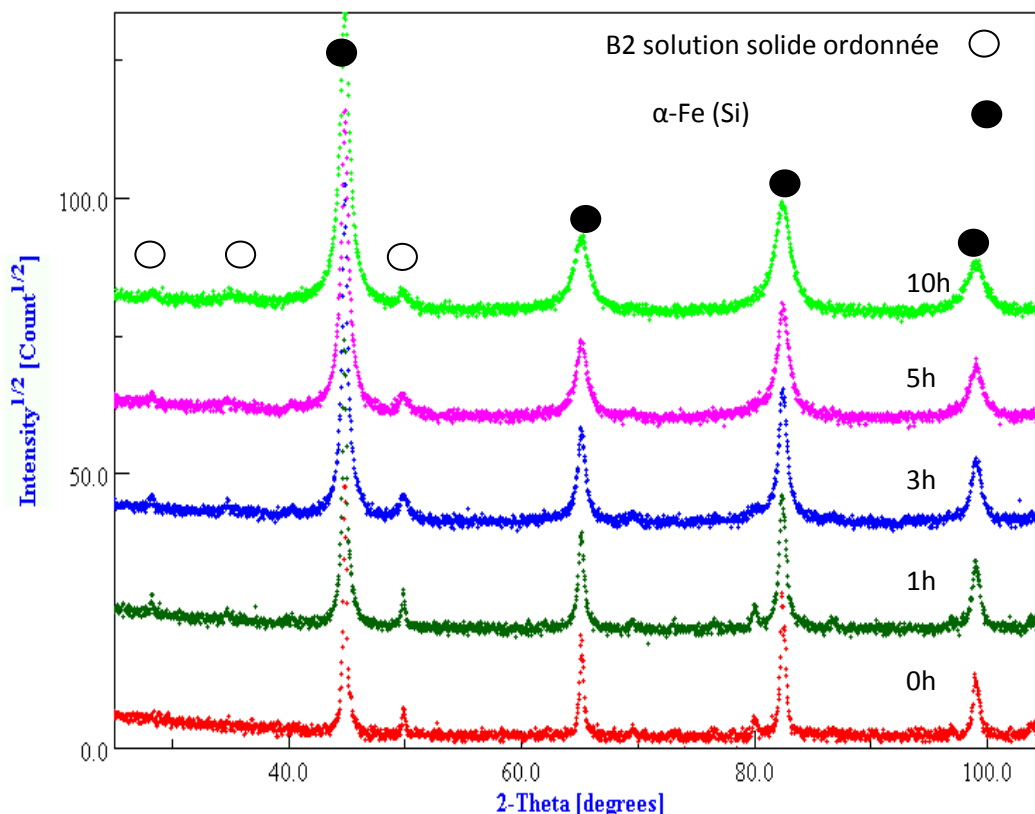
.

### 3.1 Etude des poudres broyées du mélange $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$

#### 3.1.1 .Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X permettent de suivre l'évolution de la structure des poudres en fonction du temps de broyage comme le montre la figure 3.1. Ces spectres sont évalués en considérant que les grains sont isotropes (effet d'isotropie de forme) grâce à la version amélioré du programme Maud [1].

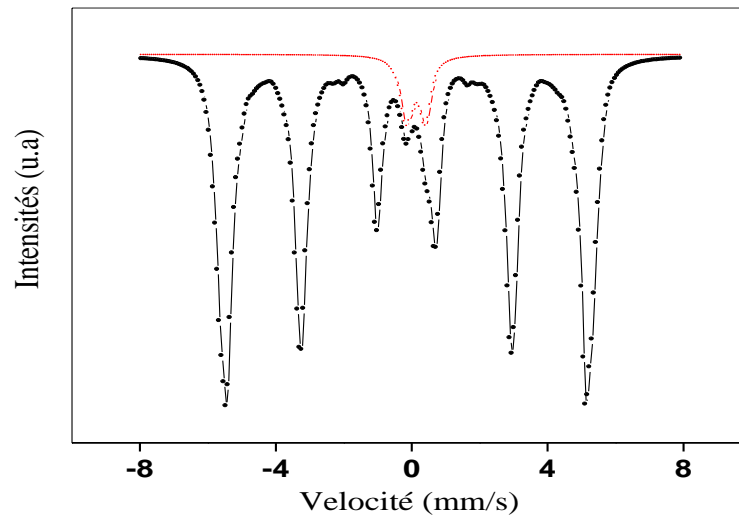
La poudre pré alliée est ainsi une solution solide désordonnée de structure cubique centrée  $\alpha\text{-Fe (Si)}$  avec la présence d'une solution solide ordonnée de type B2 (alliage  $\text{FeSi}$  avec une concentration de Si variant entre 10% et 20 % à une température de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$ ).



**Figure 3. 1 .** *Diffractogrammes des poudres  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  pré alliées broyées en fonction du temps de broyage.*

### 3.1.2 Etude par spectrométrie Mössbauer de la poudre broyée $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$

La figure 3. 2 représente le spectre Mössbauer de la poudre  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  obtenue par broyage à haute énergie (10 heures de broyage). On observe que le spectre est constitué d'un sextuplet caractérisé par des raies larges, indiquant plusieurs environnements de fer (caractéristique de la phase A2) et d'un doublet paramagnétique représentant la phase ordonnée B2.



**Figure 3. 2.** Spectre Mössbauer de la poudre  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  broyées pendant 10h ( $T=300\text{k}$ )

Le fit peut être réalisé par un doublet paramagnétique et une distribution de champs hyperfins  $P(H)$ . Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.1 pour la phase paramagnétique et dans le tableau 3. 2 pour la phase ferromagnétique. On observe que la phase paramagnétique a un déplacement isomérique égal à  $0,26\text{ mm/s}$  et un écart quadripolaire égal à  $0,47\text{ mm/s}$ . La concentration relative des atomes de fer est de  $6,5\%$ .

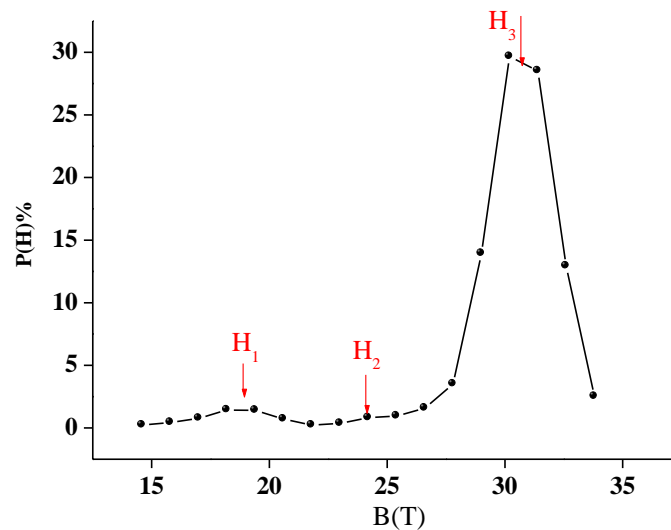
**Tableau 3.1 . Paramètres hyperfins de la phase ferromagnétique de la poudre pré alliée  $Fe_{94}Si_6$**

P (H) de la Phase Ferromagnétique (Tesla)			Aire (%)			Spectre total	
H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	<H> Tesla	<DI> mm/s
18,7	24,2	31,5	4	1	95	30 ,1	0,019

**Tableau 3.2. Paramètres hyperfins de la phase paramagnétique de la poudre pré alliée  $Fe_{94}Si_6$**

<b><math>Fe_{94}Si_6</math> -Phase paramagnétique (B2)</b>				
DI (mm/s)	GA (mm/s)	SQ (mm/s)	CH (KT)	%
0,26	0,18	0,47	0,0	6,5

La distribution P (H) représentée dans la figure 3. 3 montre 3 pics à H<sub>1</sub>= 18,7 T, H<sub>2</sub>= 24,2 T et H<sub>3</sub>= 31,5 T qui est prédominant avec une aire de 95 %. Ces 3 pics sont l'indication de différentes configurations atomiques des proches voisins. On peut, d'après les travaux de *E.Japa et al* [2] observer que le pic prédominant est lié à un seul atome de Si comme proche voisin du fer (dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination). Le champ hyperfin moyen de cette phase ferromagnétique est trouvé égal à 30,1 T avec un déplacement isomérique égal à 0,0019 mm/s. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par *L.K Varga et al* [3].



**Figure 3.3.** *Distribution du champ hyperfin de la poudre pré alliée  $Fe_{94}Si_6$  pendant 10h de broyage.*

## 3.2. Etude des poudres broyées du mélange Fe Si<sub>6</sub>Al<sub>10</sub>

### 3.2. 1. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes X du mélange  $FeSi_6Al_{10}$  broyé sont présentés sur les figures 3. 4. On peut remarquer, après 1 heure de broyage, la disparition totale des pics de l'aluminium, une diminution de l'intensité des pics et une augmentation des largeurs des raies de la phase pré alliée Fe(Si). Ce phénomène est clairement observé pour 10h de broyage. La disparition des pics de l'aluminium indique que celui-ci se combine avec la phase Fe(Si), par substitution et forme ainsi une solution solide de type cristallographique cubique centrée  $\alpha$ -Fe (Si, Al).

Au cours du broyage, l'intensité des pics de diffractions décroît et la largeur des raies augmente. Ceci est attribué aux effets conjugués des microdéformations et à la diminution de la taille des grains. Les variations d'intensité (le pic principal (110) augmente alors que les pics secondaires diminuent) peuvent indiquer que des textures se forment lors du broyage.

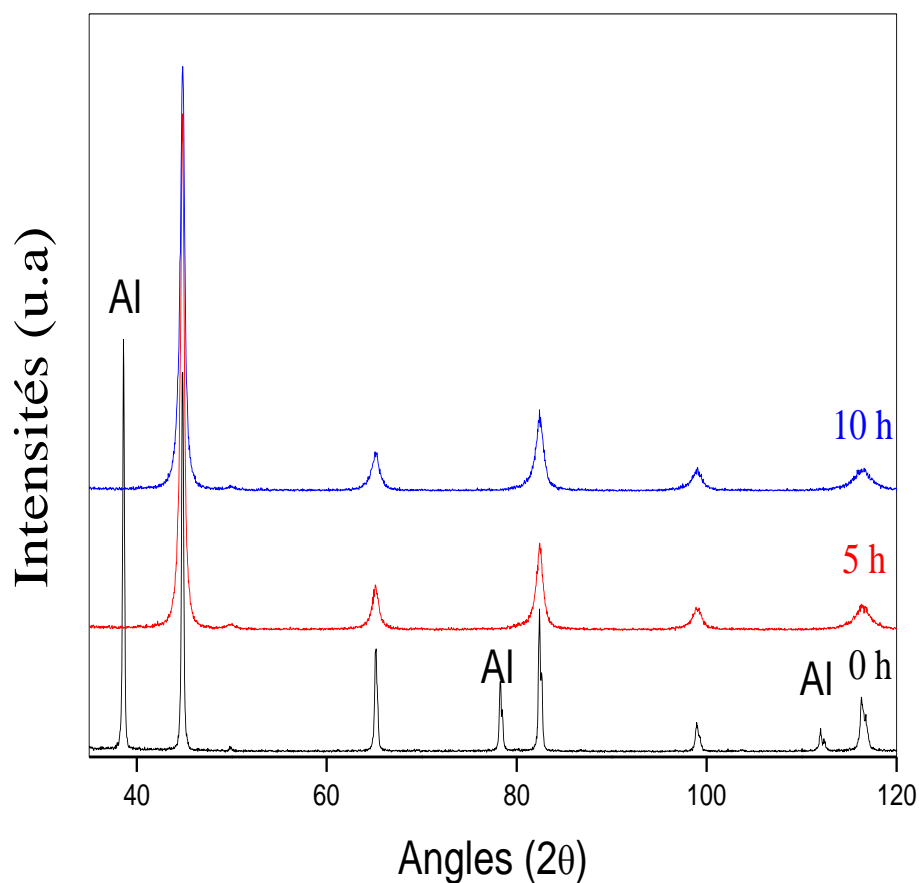
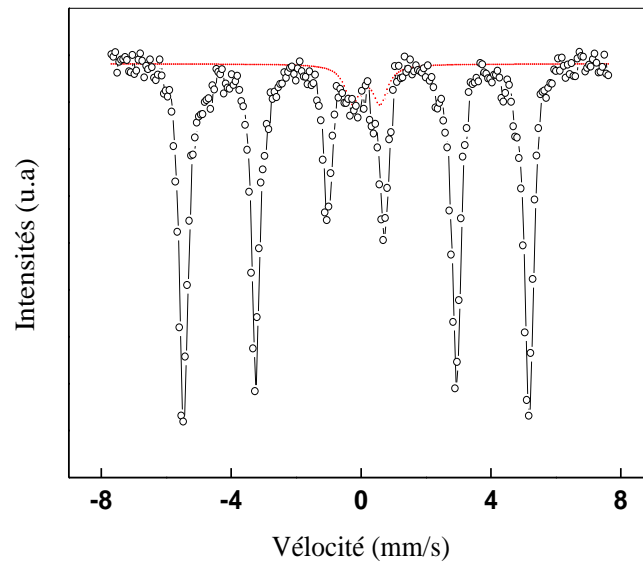


Figure 3.4. Diffractogramme des poudres  $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$  pendant le broyage.

### 3.2.2. Etude par spectrométrie Mössbauer de la poudre broyée $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$

Le spectre Mössbauer du mélange  $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$  broyé pendant 10h est représenté sur la figure 3. 5. On constate que ce spectre est constitué de deux composantes correspondantes à deux environnements de fer. Le premier est un sextuplet ferromagnétique. Le second est un doublet quadripolaire d'une phase paramagnétique.



**Figure 3. 5.** *Spectre Mössbauer des poudres  $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$  broyée pendant 10h*

Comme observé précédemment dans le cas du  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  nanocristallin, le fit du spectre peut être réalisé par un doublet paramagnétique et une distribution de champs hyperfins  $P(H)$ . Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.3 pour la phase paramagnétique et dans le tableau 3.4 pour la phase ferromagnétique.

On observe que la phase paramagnétique a un déplacement isomérique égal à 0,41 mm/s et un écart quadripolaire égal à 0,85 mm /s. La concentration relative des atomes de fer est de 5%.

**Tableau 3.3 . Paramètres hyperfins de la phase paramagnétique de la poudre  $FeSi_6Al_{10}$**

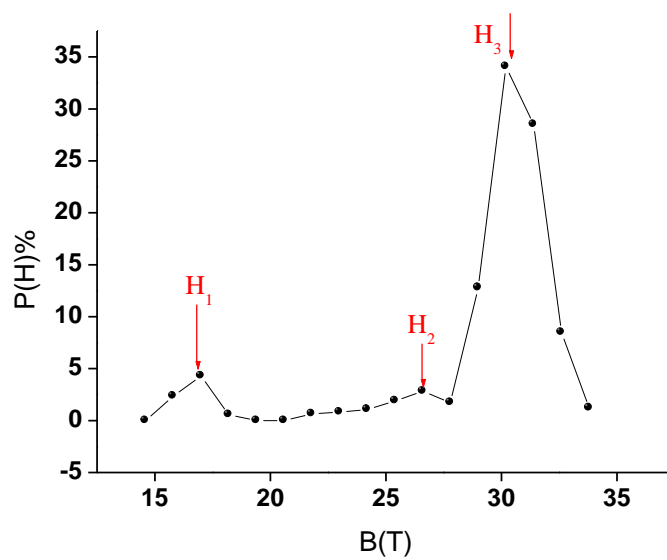
<b>FeSiAl-Phase paramagnétique (B2)</b>				
DI (mm/s)	GA (mm/s)	SQ (mm/s)	CH (KT)	%
0,41	0,18	0,85	0,0	5

**Tableau 3.4. Paramètres hyperfins de la phase ferromagnétique de la poudre  $FeSi_6Al_{10}$**

<b>P (H) de la Phase Ferromagnétique (Tesla)</b>			<b>Aire (%)</b>			<b>Spectre total</b>	
H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	<H> Tesla	<DI> mm/s
17	26,5	30,2	8	5	87	29,9	0,021

La distribution P (H) représentée dans la figure 3.6 montre 3 pics à H<sub>1</sub>= 17 T , H<sub>2</sub>= 26,5 T et H<sub>3</sub>= 30,2 T qui est prédominant avec une aire de 87 %. Ces 3 pics sont l'indication de différentes configurations atomiques des proches voisins en Si et Al. En particulier, le champ hyperfin H<sub>3</sub> passe de 31,5 T pour le Fe<sub>96</sub>Si<sub>6</sub> à 30,2 T pour le FeSi<sub>6</sub>Al<sub>10</sub>. Cette baisse est liée à la substitution de l'aluminium [4].

Le champ hyperfin de la phase ferromagnétique est de 29,9 T avec un déplacement isomérique égal à 0,0021 mm/s. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par V.I. Fadeeva et al [4].



**Figure 3.6.** *Distribution du champ hyperfin de la poudre  $FeSi_6Al_{10}$  pendant 10h de broyage.*

## Références Bibliographiques

- [1] L. Lutterotti, S. Matthies, H.R. Wenk, Proceedings of the 12<sup>th</sup> -International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), Vol.1 (1999) 1599.
- [2] E. Japa and K. Krop, Phys. Stat. Sol. (b) 96, K65 (1979).
- [3] L. K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac and J-M Greneche, Journal of Physics: Condens. Matter **14** (2002) 1985-2000.
- [4] V.I Fadeeva, I. A. Sviridov, G. A. Kochetov and Yu.V. Baldokhin, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vols **8** (2000) 296-301.



### CONCLUSION GENERALE

Les nanomatériaux métalliques sont de nouveaux matériaux et génèrent une activité de recherche intense actuellement. L'obtention de ces nanomatériaux est aussi très étudiée car il est attendu des applications originales par sa spécificité nanométrique. En particulier, l'affinement des structures à gros grains mérite un développement particulier.

Dans ce travail, nous avons réussi à élaborer par broyage mécanique à haute énergie 2 alliages nanostructurés. Le premier est un alliage nanostructuré  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  obtenu à partir des poudres  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  pré alliées. Le deuxième est un alliage ternaire  $\text{FeSi}_{94}\text{Al}_6$  réalisé à partir du mélange des poudres pré alliée  $\text{Fe}_{94}\text{Si}_6$  et de l'aluminium.

#### ► Pour le système $\text{FeSi}_6$

La diffraction de rayons X révèle l'existence de deux phases : une phase de structure cristallographique cubique centrée de type A2 ( $\alpha - \text{Fe}$ ) désordonnée et une seconde phase de structure CC ordonnée de type B2.

Le spectre Mössbauer pour 10 h de broyage montre la présence de deux phases. La première correspond à un doublet paramagnétique avec une concentration relative de 6,5 %. La seconde est une phase ferromagnétique caractérisée par un sextuplet avec des raies larges indiquant la présence de plusieurs environnements de fer. Ces environnements sont déterminés par une distribution de champs hyperfins  $P(H)$ . Celle-ci se compose principalement de 2 pics avec des champs hyperfins maximums à 18,7 T et 31,5 T. Le champ hyperfin moyen est de 30,5 T.

#### ► Pour le système $\text{FeSi}_6\text{Al}_{10}$

L'étude structurale par la diffraction des rayons X montre la formation d'une solution solide de type cristallographique cubique centrée (A2)  $\alpha\text{-fe}(\text{Si},\text{Al})$ . La phase

B2 ordonnée Fe(Si) est observée avec un seul pic d'intensité très faible. Après 10 h de broyage, on obtient une taille des grains de 13 nm pour 10h de broyage,

L'étude par spectrométrie Mössbauer révèle l'existence de deux composantes. La première est une composante ferromagnétique caractérisée par 3 environnements de fer. La deuxième composante est de type paramagnétique avec une concentration relative de 5%.

L'addition de l'aluminium induit un désordre plus important des sites de fer tout en augmentant les intensités des faibles champs hyperfins. De plus, le champ probable  $H_3$  du à des environnement de fer avec une concentration maximale des atomes de fer diminue lors de l'addition de l'aluminium (de 31,5 T à 30,2 T) à cause de sa substitution. Le champ hyperfin moyen est de 29,9 T. La baisse de la concentration relative de la phase paramagnétique, phase ordonnée de type B2, est liée au désordre induit.

## Références bibliographiques



