

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Chadli Bendjedid-El Tarf
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Physique



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الفيزياء

MEMOIRE

Présentée par
Bouchra OUCHENE

Pour l'obtention de diplôme de
Master
Filière : Physique
Spécialité : Physique Des Matériaux
Thème

Propriétés structurales et magnétiques d'un alliage nanostructuré $Fe_{90}Nb_{10}$ élaboré par mécanosynthèse

Soutenue le : 08 Juillet 2019

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Garde		
Pr. KHIARI Saidi	Pr	Univ.de Chadli Ben Djedid	Président
Dr. HAFS Ali	MCA	Univ.de Chadli Ben Djedid	Rapporteur
Dr. LAMROUS Dounyazed	MCB	Univ.de Chadli Ben Djedid	Examinatrice

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciement

Je tiens, en premier lieu, à dire et écrire « Elhamdo li Allah » donc à remercier le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné autant de courage et de patience pour mener à terme ce présent travail.

*Mes remerciements très particuliers s'adressent à mon encadreur Mr **HAFS Ali** (Maitre de conférences garde A, MCA), pour m'avoir proposé ce sujet , de l'avoir dirigé.*

Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'accordée, ses précieux conseils et ses encouragements.

*Je remercie infiniment Mme **TEBIB Wassila**, la directrice de laboratoire de physico-chimie à l'université d'El-Tarf de m'avoir accueilli et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour élaborer notre poudres.*

*Je remercie, Mr **KHIARI Saidi** Professeur l'université chadli Bendjedid- el Tarf, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse aussi mes remerciement à Mme **LAMROUS Douniazed**, Docteur à l'université chadli Bendjedid- el Tarf, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Enfin, ma reconnaissance va par dessus tout à mes parents, mes frères qui m'ont toujours encouragés et soutenus tant financièrement que moralement durant mes études.

À tous, merci !

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour

Dont ils ne cessent de me combler.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes chers frères , pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible ,

A tous mes amies qu'on m'a encouragé ,

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure .I.1	Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure	06
Figure I.2	Approche ascendante «bottom-up»et approche descendante «top-down»	08
Figure. I.3	Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité du nanoobjet et de la topologie.	09
Figure I.4	Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage .De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.	11
Figure I.5	Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages.	12
Figure I.6	Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage.	12
Figure I.7	Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.	13
Figure I.8	Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.	13
Figure I.9	Matériau diamagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. (b) en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.	17
Figure I.10	Matériau paramagnétique : (a) en l'absence du champ (b) en présence du champ H externe.	18

Figures	Titres	Pages
Figure I.11	: Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe (b) en présence de champ magnétique externe.	19
Figure I.12	Structure anti-ferromagnétique.	20
Figure I.13	Distribution des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique.	21
Figure I.14	Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques.	22
Figure I.15	Cycles d'hystérésis.	23
Figure I.16	Diagramme de phases du système Fe-Nb	25
Figure II.1	boîte à gants.	29
Figure II.2	Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages.	30
Figure II.3	Illustration du mouvement relatif de jarre et des billes au cours du broyage.	31
Figure II.4	Représentation des rotations relatives de la jarre de broyage et du plateau solaire.	32
Figure II.5	Diffractomètre Bruker D8 Advance.	33
Figure II.6	Configuration du montage θ - θ (montage de Bragg-Brentano).	34
Figure II.7	Phénomène de diffraction de RX.	34
Figure II.8	Exemple de diffractogramme obtenu sur un substrat de cuivre pur.	35
Figure. II.9	Configuration du goniomètre en mode θ - θ .	36
Figure .II.10	Illustration d'un pic de DRX.	38
Figure. II.11	Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM.	39
Figure.II.12	Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENSE de modèle EV7.	40
Figure III. 1	Evolution des diffractogrammes des rayons X de la poudre du $Fe_{90}Nb_{10}$ en fonction du temps de broyage.	44
Figure III. 2	Superposition de la réflexion de Bragg de l'intense (110) pour les différents temps de broyage.	44
Figure III. 3	Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage.	45
Figure III. 4	Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage.	46

Figures	Titres	Pages
Figure III. 5	Courbes d'aimantation en champ parallèle (//) mesurée au VSM (Cycles d'hystérésis) des poudres Fe ₉₀ Nb ₁₀ .	48
Figure III. 6	Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés 0 ,2 ,3 et 6 heures, respectivement. Dans le détail est montrée la zone à bas champ, utilisé pour la détermination du champ coercitif.	49
Figure III. 7	Variation de Hc en fonction du temps de broyage.	50
Figure III. 8	Variations de l'aimantation rémanente, M _r , pour Fe ₉₀ Nb ₁₀ en fonction de la durée du broyage.	51
Figure III. 9	Variations de l'aimantation à saturation, M _s , pour Fe ₉₀ Nb ₁₀ en fonction de la durée du broyage.	52

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau I. 1	Domaines d'applications par type de nanomatériaux.	10
Tableau I.2	Quelques caractéristiques Fe et Nb.	24
Tableau. II.1	Paramètres de broyage d'alliage Fe ₉₀ Nb ₁₀ .	32

Liste des symboles

VSM : Magnétomètre à Echantillon Vibrant.

DRX : Diffraction des Rayons X.

UV : Ultra Violet.

M : Aimantation.

H : Champ magnétique appliqué.

Ms : l'aimantation à saturation.

Hs : le champ à saturation.

Mr : aimantation rémanente.

Hc : le champ coercitif.

Oe : **oersted** l'unité « électromagnétique » d'excitation magnétique ou de champ magnétique.

g : Gramme.

m : Mètre.

cm : Centimètre.

mm : Millimètre.

nm : Nanomètre.

pm : Pico mètre.

% : Pourcentage.

$\mu\Omega$: micro home.

S : Siemens.

W : watt.

K : Kelvin.

°C : degré Celsius.

Ω : vitesse angulaire.

ω : une vitesse dans la direction opposée.

H : Heur.

min : minute.

Tr, Trs : Tour.

HT : Haute Tension.

RX : Rayons X émis.

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

d : la distance réticulaire.

D:taille moyenne de cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction de Bragg.

K: constante ($K=0.9$).

β : la largeur à mi-hauteur de la raie.

cc : Cube centré.

Sommaire

Introduction Générale	2
Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique	
Introduction.....	5
I.1 Les matériaux nanomatériaux	5
I.1.1 Définition	5
I.1.2 Classification des nanomatériaux	6
I.1.3 Les approches d'élaboration des nanomatériaux	7
I.1.4 Domaine d'application des nanomatériaux	9
I.2 Fabrication des nanomatériaux	10
I.2.1 Broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse)	10
I.2.2. Principe	10
I.2.3.Les mécanisme de broyage mécanique à haute énergie	12
I.2.4.Formation des phases par broyage	14
I.2.5. Paramètre de broyage	14
I.2.5.1.L'énergie du broyeur	14
I.2.5.2.Le rapport masse bille/masse poudre	15
I.2.5.3.Le degré de remplissage(billes+jarre)	15
I.2.5.4.Temps de broyage	15
I.2.5.5.Broyage continu ou séquentiel	15
I.2.5.6.L'atmosphère de broyage	15
I.2.5.7.La température de broyage	16
I.2.5.8.La contamination	16
I.3 Les nanomatériaux magnétiques	16
I.3.1Classification des matériaux magnétique	16
a) Diamagnétisme.....	17
b) Paramagnétisme.....	17
c) Ferromagnétisme.....	18
d) Antiferromagnétisme	19
e) Ferrimagnétisme	20
I.3.2 Cycles d'hystérésis des matériaux	21

I.3.3 Classification des matériaux ferromagnétique (cycle d'hystérésis).....	22
a)Matériaux magnétique durs.....	22
b) Matériaux magnétique doux.....	23
I.4 Diagramme d'équilibre	23
I.4 .1 Transformation allotropique des élément purs.....	23
I.4.1.1. Fer métallique	23
I.4 .1.2 Niobium	24
I.4.2. Diagramme de phase du système binaire Fe-Nb.....	24
I.5 Conclusion du chapitre.....	26

Chapitre II : Procédure Expérimentale

Introduction.....	28
II. 1. L'élaboration	28
II.1.1. Préparation des échantillons.....	28
II. 1. 2. Atmosphère de broyage (boîte à gants).....	29
II.1.3. Elaboration des échantillons par broyage	30
II.1.3.1. Nature des équipements de broyage	30
II.1.3.2. Principe de fonctionnement (Broyeur planétaire à billes PM400).....	31
II.1.3.3. Conditions expérimentales.....	32
II.2. Caractérisation structurale.....	33
II.2.1. Caractérisation par diffraction de rayon X.....	33
II. 2. 1.1. Principe de diffraction des rayon X	34
II. 2. 1.2. Dispositif expérimental.....	36
II.2.1.3. Calcul des paramètres cristallins.....	36
II.2.1.4. Calcul de la taille des grains.....	37
II.3. Caractérisation magnétiques.....	38
II.3.1. Magnétométrie à échantillon vibrant(VSM)	38
II.3.1.1. Principe de cette technique	38
II.3.1.2 Caractéristique de l'appareil.....	39
II.4. Conclusion du chapitre	41

Chapitre III : Résultat et Discussion

Introduction.....	43
III.1 Etude par diffraction des rayons X.....	43
III.1.1 Evolution structurales de l'alliage Fe ₉₀ Nb ₁₀	43
III.1.1.1 Variations de la taille moyenne des cristallites.....	45
III.1.2 Etude microstructurales.....	46
III.2. propriétés magnétiques	46
III.2.1 Cycles d'hystérésis.....	46
III.2.2 Champ coercitif.....	49
III.2.3 Evolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage.....	50
III.2.4 Evolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage.....	51
III.2.5 Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.....	52
III.3. Conclusion du chapitre.....	53
Conclusion et Perspectives	55
Références Bibliographiques	58



Introduction générale

Introduction générale

Les nanomatériaux sont composés de nanostructures dont la taille peut être de l'ordre de quelques atomes. Leur importance a pris un essor considérable ces dernières années, grâce aux découvertes importantes comme les nano-cristaux, les nano-sphères et les nanotubes (*Mott, 1935*) (*Wexler, 1966*). Actuellement, les recherches qui traitent leurs propriétés, leurs fabrications et leurs applications sont très nombreuses. Cet intérêt est dû à leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, comparées à leurs équivalents massifs de tailles plus grandes (*Robert, 2004*). Leur utilisation est étendue à travers les champs d'applications les plus innovateurs (*Liu et al., 2013*).

Les nanomatériaux magnétiques en particulier, connaissent un intérêt important grâce au développement de la spintronique (électronique de spin) qui vise à intégrer des éléments magnétiques en électronique.

Rappelons que depuis des décennies, le traitement de l'information est réalisé par la manipulation de la charge des porteurs dans les semi-conducteurs, tandis que le stockage des données est assuré grâce à des matériaux magnétiques (*Zhang et al., 2013*) (*Minoli, 2005*).

Les développements récents ont conduit à des nouvelles fonctionnalités de l'électronique de spin (spintronique), qui combinent la charge et le spin des porteurs. Cette discipline est devenue l'un des principaux domaines de recherche liés surtout à l'enregistrement magnétique (*Saito, 2010*).

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par broyage mécanique à haute-énergie, et l'étude des propriétés structurales par diffraction de rayons X et par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) pour étudier les propriétés magnétiques des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$. La nouveauté dans notre travail consiste à utiliser, le broyeur planétaire de type RETSCH PM 400 modèle Pulvérisette. Ce type de broyeur n'a jamais été utilisé, à notre connaissance, dans les travaux de recherche déjà publiés sur l'alliage nanostructuré $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$ élaboré par mécanosynthèse.

Introduction générale

Le plan de ce mémoire de master s'articule autour des points de développement suivant :

- Le premier chapitre est consacré à une étude des propriétés physique des différentes catégories des matériaux nanostructurés et leur modes d'élaboration. Les études sur les propriétés magnétiques, la classification des matériaux magnétiques et les paramètres caractérisant le comportement magnétique d'un matériau sont aussi détaillées.
- Le second chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentale d'élaboration et de caractérisation utilisés dans ce travail.
- Le troisième chapitre porte sur les résultats obtenus, *primo*, les choix expérimentaux de préparation que nous avons été amenés à faire en tenant compte de l'étude bibliographique menée, *secundo*, La caractérisation des poudres sera réalisée par la diffraction des RX, qui permettra la détermination de la structure du mélange, la taille des grains et les paramètres de maille, *tertio*, L'influence de la durée de broyage sur les propriétés magnétiques du système et les cycles d'hystérésis sont discutés , obtenus à l'aide de magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)
- Enfin, ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus à travers notre étude.



Chapitre I
Synthèse bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

Les nanomatériaux ont fait l'objet d'études intensives ces dernières années en raison de leurs applications potentielles et couvre plusieurs domaines de recherche, tel que le magnétisme, l'électronique, l'optique, etc... Récemment, les matériaux magnétiques nanocristallins ont intensivement étudiés en raison de leurs propriétés remarquables à savoir l'aimantation à saturation, le champ coercitif et la température d'ordre magnétique. De plus, la réduction de la taille des grains vers l'échelle du domaine magnétique ouvre le champ de recherche pour de nouveaux nanomatériaux magnétiquement doux.

Ce chapitre fait le rappel de quelques notions fondamentales sur les nanomatériaux, ainsi que celles qui concernent leurs propriétés physiques les plus remarquables. Certains concepts de base relatifs aux propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins sont introduits en indiquant brièvement leurs applications. La mécanosynthèse, en tant que procédé spécifique d'élaboration de nos propres échantillons fait également l'objet d'une attention particulière. Enfin, un état de l'art sur les propriétés physiques de l'alliage binaire Fe-Nb fait l'objet du présent travail.

I.1-Les matériaux nanomatériaux

I.1.1 Définition

les nanomatériaux sont constitués d'un ensemble de particules nanométriques, dont la taille est inférieure à 100 nm. La notion de nanomatériau est apparue lorsque les céramistes et les métallurgistes ont remarqué que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux donnait lieu ainsi à des propriétés améliorées et différentes de celles des matériaux à grains micrométriques (Gleiter, 1989).

I.1.2 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont classés suivant leurs dimensionnalités de la nanostructure (Siegel,1994).

On distingue ainsi les différentes classes de ces matériaux sur la (figure.I.1).

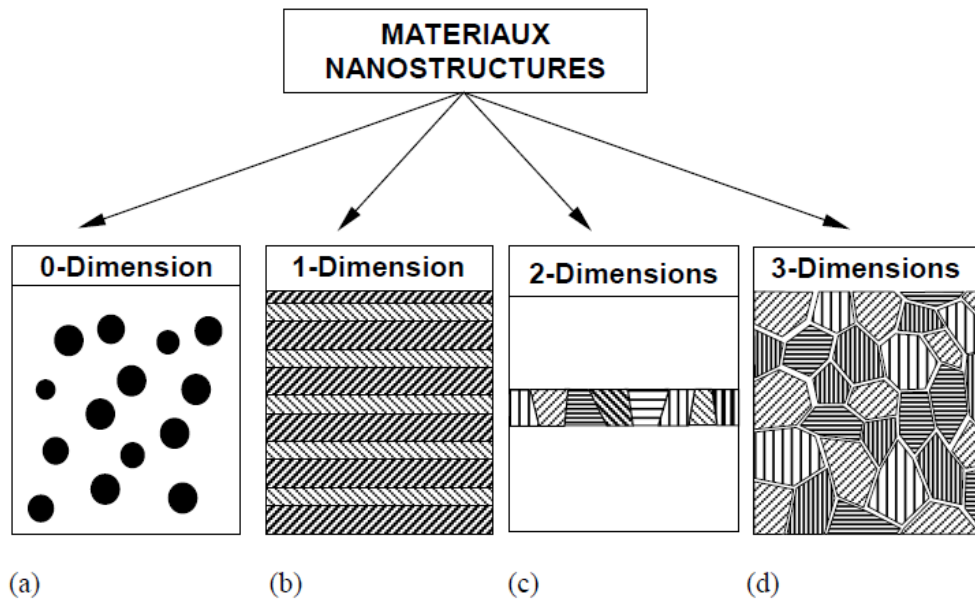


Figure .I.1:Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure (Guerault et al., 2000).

* **Matériaux à zéro dimension** :Clusters d'atomes (nanoparticules)

Le terme cluster est réservé aux particules les plus petites contenant moins de 10⁴ atomes ou molécules dont la taille de ces particules est de l'ordre de 100 nm, ce dernier et généralement obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée.

* **Matériaux de dimension 1 et 2** :Multicouches nanocristallineset films minces polycristallines

Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nanocouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé monocristallin (1 dimension), ou polycristallin (2 dimensions).Si on fait croître plusieurs films minces monocristallins d'épaisseurs nanométriques, on parle alors de matériaux multicouches (Guérault ,2000). Ils sont produits par les méthodes classiques d'élaboration de films minces

(électrodéposition, le processus d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy) modifiées pour permettre la déposition alternée de matériaux différents.

* **Matériaux de dimension 3** : Matériaux nanophasés (Les cristallites)

Les matériaux nanophasés sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nm et dans deux types d'atomes existants à savoir les atomes appartenant aux grains cristallisés et les atomes appartenant aux interfaces. Ces matériaux à nanograins peuvent tout d'abord être élaborés par consolidation de nanoparticules mono ou polycristallines. Ces nanoparticules sont obtenues soit par évaporation/condensation dans un gaz inerte, soit par chimie douce (sol-gel, précipitation). Leur consolidation donne ainsi naissance à un très grand volume de joints de grains (*Guérault, 2000*).

I.1.3 Les approches d'élaboration des nanomatériaux

Deux approches complémentaires ont été développées pour synthétiser les matériaux nanostructurés :

- Dans la première approche dite «bottom-up», les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir d'atomes individuels ou des blocs nanométriques tels que les nanoparticules. Les travaux du groupe de Gleiter (*Gleiter, 1989*) sont les premiers basés sur cette approche. Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nano structuration, on peut citer : le compactage de la poudre, la synthèse chimique et tous les types de dépôts.
- La seconde approche est la démarche descendante dite «top-down» qui implique la diminution de la taille des objets. Les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille. Cette approche est bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes.

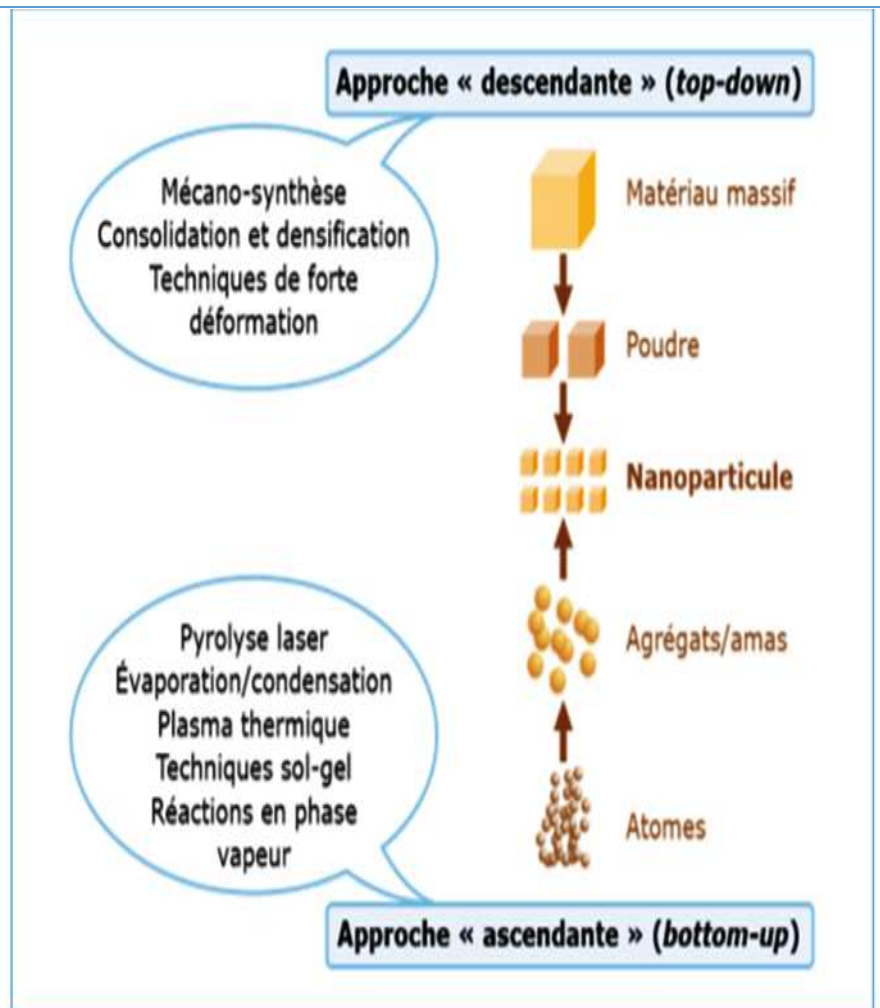


Figure I.2. Approche ascendante «bottom-up»et approche descendante«top-down».

Cependant, pour les nanostructures magnétiques, cette classification des nanomatériaux proposée par Seigel au début des années 90 s'avère incomplète. Selon Mazaleyrat (Mazaleyrat, 2005), elle ne distingue pas la dimensionnalité de l'objet et la topologie.

Il propose donc une nouvelle classification tenant compte de tous ces critères. Un nano objet peut aussi avoir une ou deux dimensions «non-nanométriques», tout en présentant des structures typiques des nanomatériaux. On parle alors de dimensionnalité d'ordre 2, 1 ou 0 selon que l'objet comporte 1, 2 ou 3 dimensions nanométriques (en ce sens on peut dire qu'un objet non-nano a une dimensionnalité d'ordre 3).

L'organisation des nano-objets est aussi extrêmement importante car elle conditionne le comportement collectif. On parlera de topologie d'ordre 0, 1, 2 ou 3 selon que les objets sont isolés, organisés en chaînes, en plan ou en réseau tridimensionnel (figure I.3).

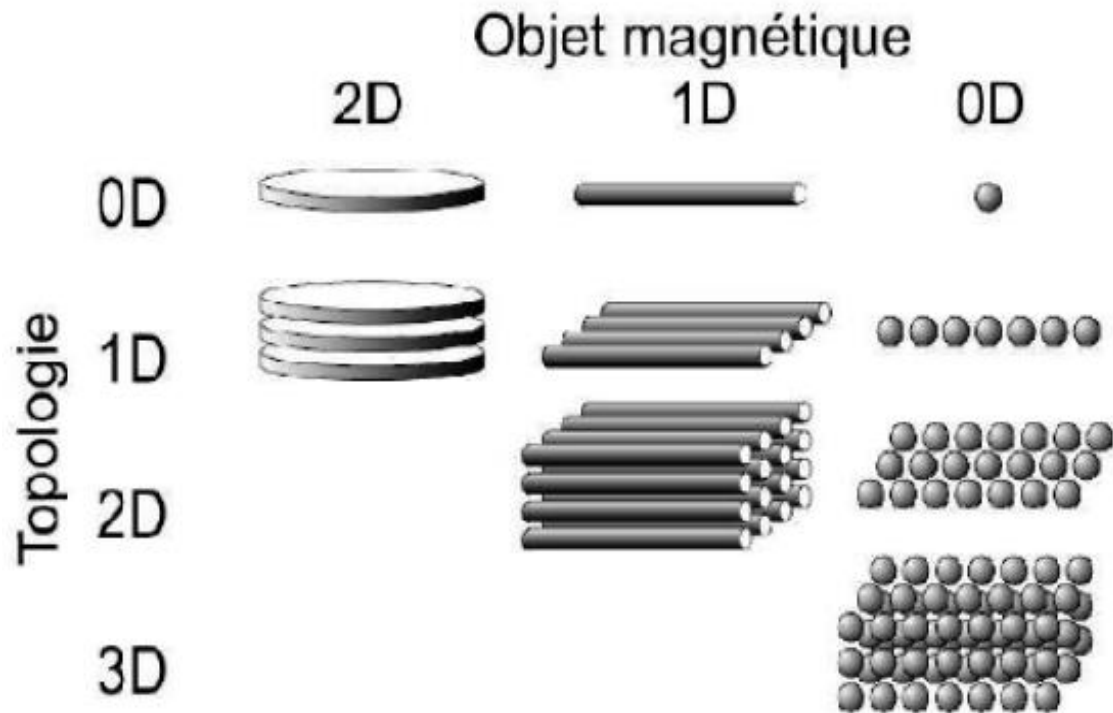


Figure. I.3 : Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité du nanoobjet et de la topologie (Mazaleyrat,2005).

I.1.4. Domaine d'application des nanomatériaux

Ces dernières années, grâce à ces nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques. Ici nous citerons quelques exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important (Tableau I. 1) (De Los Santos, 2005).

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

Nanomatériaux	Domaines d'applications
Nanocéramiques	Matériaux composites structuraux - Composants anti-UV – Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique - Applications hoto catalytiques
Nanométalliques	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse – Couches conductrices des écrans, les capteurs ou encore les matériaux énergétiques
Nanoporeux	Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse. Domaine bio-médical pour des applications de type vectorisation ou encore implants
Nanotubes	Nanocomposites conducteurs électriques Matériaux structuraux

	-Les nanotubes mono feuillets pour des applications dans le domaine de l'électronique, les écrans.
Nanomatériaux Massifs	Revêtements durs - Composants structuraux pour l'industrie aéronautique, l'automobile, les conduites pour les industries pétrolières et gazières, le domaine sportif ou encore le secteur anticorrosion.

I.2 Fabrication des nanomatériaux

L'élaboration de poudres nanostructurées ou de poudres dont la taille des particules est nanométrique (poudres ultrafines) repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées, on cite: la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), évaporation-condensation, jets atomiques, broyage à haute énergie (Mécanosynthèse),... Cette dernière est une technique d'élaboration hors équilibre puissante, qui permet la production des alliages nanostructurés à partir d'un mélange de poudres élémentaires.

I. 2.1 Broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse)

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin (*Benjamin, 1970*) (*Benjamin, 1972*) pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. Le broyage mécanique à haute énergie est un procédé en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou alliés dans un broyeur à haute énergie. C'est aussi une méthode puissante, capable de réaliser des mélanges à l'échelle atomique. Elle a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990.

I.2.2 Principe

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une jarre. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. Ces billes rentrent en collision entre elles, en piégeant des particules (figure I.4). Comme conséquence de cet impact, les particules emmagasinent de

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

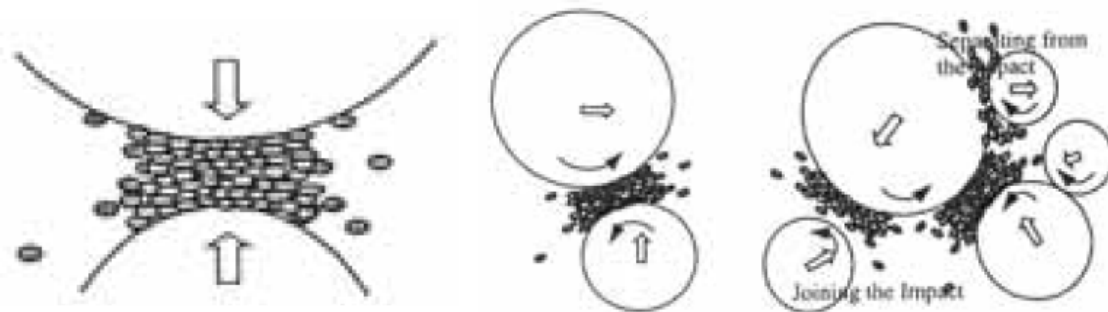


Figure I. 4: Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage (Zhang, 2004). De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.

C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure I. 5). La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des joints, et donc des sous-grains (Fecht, 1992) (Valdrè et al., 1999). On parle alors de polygonalisation des grains.

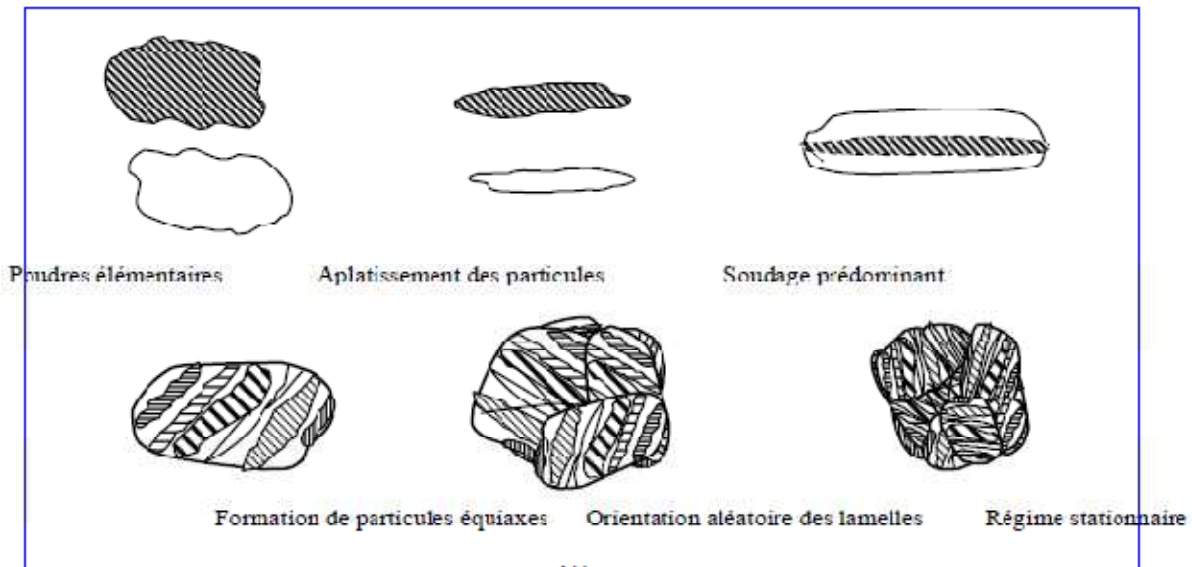


Figure I. 5: Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages (Gaffet et al. , 1999).

I.2.3 Les mécanismes de broyage mécanique à haute énergie

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

Cette technique consiste à broyer deux matériaux A et B ensemble. Dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation des particules des différents constituants (figure I. 6) jusqu'à une taille limite. Un des deux constituants se fragmente beaucoup plus rapidement, ici le constituant B. Ainsi B atteint sa taille de fragmentation limite avant A.

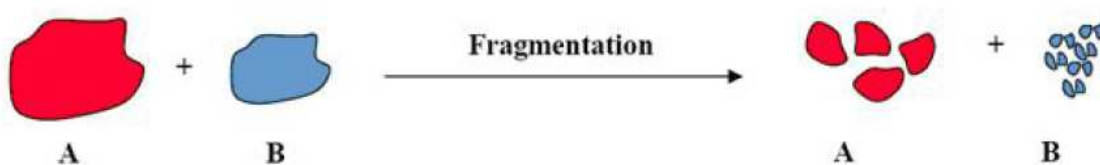


Figure I.6: Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage.

Au cours d'un broyage d'un mélange de poudre A et B ductiles, les particules prises par petits paquets entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont fracturées et les divers fragments sont ressoudés entre eux. Ces événements successifs de fracture/soudure conduisent

à un échange permanent de matière entre les particules au cours du traitement mécanique (figure I.7).

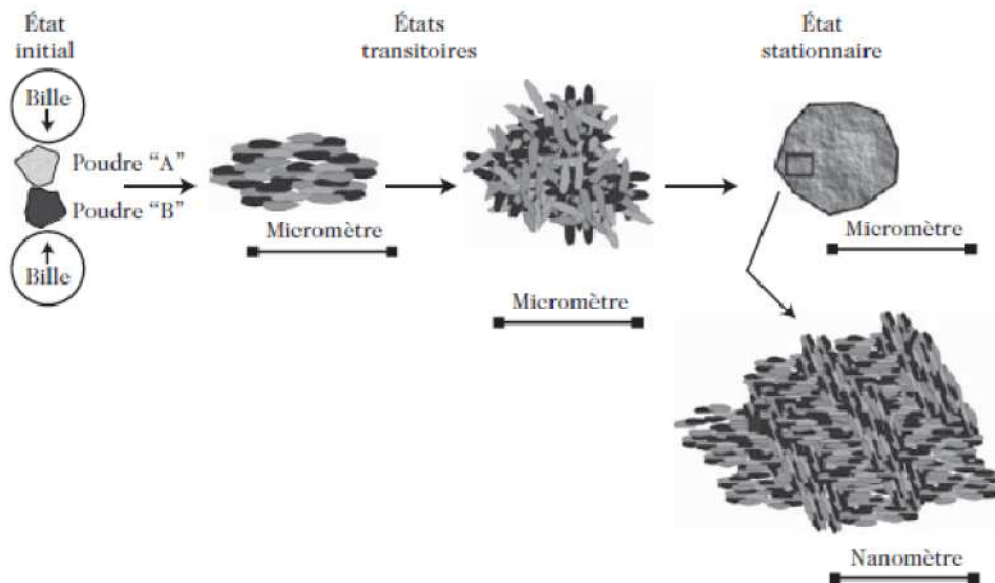


Figure I. 7 : Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage (Gaffet et Le Caër, 2003).

Les fines particules du constituant B vont avoir tendance, en raison de forces interparticulaires, à se coller sur les particules plus grosses. Plus le broyage continu, plus le phénomène s'amplifie. Différents stades d'agglomération vont être rencontrés : la simple soudure entre deux particules ou plus, puis le stade d'enrobage des particules et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra entre autre de la durée de l'opération et de l'affinité des produits. La figure I. 8 présente l'évolution des différents stades d'agglomération au cours du co-broyage.

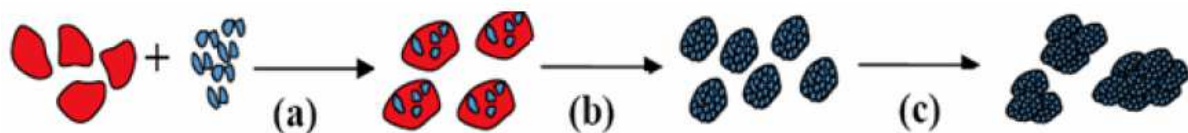


Figure I. 8 : Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

I.2.4. Formation des phases par broyage

L'élaboration d'un composé à partir des éléments purs ou combinés, par broyage mécanique, est basé sur les phénomènes répétés de soudage et de fracture assurés par l'action des chocs billes-poudres-billes et billes-poudres-paroi de la jarre. Les phénomènes de soudage et de fracture des poudres assurent l'échange de la matière entre les particules durant le broyage, conduisant à un mélange intime, à l'échelle atomique, des éléments de départ. La conséquence de la fracture des particules de poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés. Le mélange au niveau atomique est assuré par la diffusion à froid des atomes du soluté dans le réseau du solvant par les défauts créés pendant l'action mécanique. L'énergie introduite dans les poudres peut conduire à la formation de nouvelles phases (amorphes, solutions solides, composés intermétalliques, etc.). En effet, le produit final est obtenu lorsqu'un équilibre entre les processus de fracture et de soudage est atteint, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale des grains est donnée par l'impossibilité de la propagation et la nucléation des fissures dans la cristallite (*Zhang, 2004*).

La différence entre les procédés classiques et le broyage mécanique réside dans le fait que dans ce dernier, les transformations de phase ont lieu dans un processus dynamique sous l'action continue des déformations mécaniques et de la chaleur générée par les chocs de déformation (*Johnson et al., 2006*).

I.2.5. Paramètre de broyage

Le broyage mécanique est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ont un effet considérable sur la nature du produit final. On peut distinguer les paramètres contrôlables et les paramètres non contrôlables ou mal maîtrisés. Les paramètres contrôlables lors de l'élaboration des alliages par mécanosynthèse sont : l'énergie du broyeur, le rapport massique bille/ poudre, l'intensité de broyage, temps de broyage et broyage continu ou séquentiel. Cependant, les paramètres incontrôlables et difficiles à maîtriser telles que l'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage, la température et la contamination.

I.2.5.1. L'énergie du broyeur

Elle dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final (*Suryanarayana, 2001*). L'énergie du broyeur nous

donne un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) (*Suryanarayana, 2004*).

I.2.5.2 Le rapport masse bille/masse poudre

L influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final (*Gaffet et al., 2004*).

I.2.5.3 Le degré de remplissage (billes+ jarre)

C'est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume de la jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes (*Suryanarayana, 2004*).

I.2.5.4 Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage (*Gaffet et al., 2004*).

I.2.5.5 Broyage continu ou séquentiel

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses (*Sparchez et Chicinas, 2005*).

I.2.5.6 L'atmosphère de broyage

Elle peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc (*Suryanarayana, 2004*). Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final (*Sparchez et Chicinas, 2004*). En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

I.2.5.7. La température de broyage

Elle a une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit les contraintes et la solubilité dans l'état solide (*Suryanarayana, 2004*). La température varie pendant le processus de broyage; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) (*Kwon et al, 2002*).

I.2.5.8. La contamination

C'est le grand défi de la mécanosynthèse. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres, nous citons :

- **les billes et les jarres** : contamination en fer qui est dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre (*Suryanarayana, 2004*).
- **l'atmosphère de broyage** : réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés.

I.3. Les nanomatériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont actuellement utilisés dans divers domaines tels que les aimants permanents et l'enregistrement magnétique à haute densité. Ces matériaux sont caractérisés par leurs propriétés dites intrinsèques (dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure).

Les propriétés magnétiques extrinsèques sont le champ coercitif et l'aimantation rémanente, déduite du cycle d'hystérésis.

I.3.1. Classification des matériaux magnétiques

En général, les matériaux sont classés en cinq classes distinctes en fonction de leurs propriétés magnétiques : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques (*Pecharsky et Gschneidner Jr, 1997*) (*Dunlop et Özdemir, 2001*). Ces classes sont déterminées à partir des propriétés de l'atome et la séparation dans les catégories est définie par la réponse d'un matériau au champ magnétique externe.

a) Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques ne sont pas magnétiques. Le diamagnétisme est non permanent et ne se produit qu'en présence d'un champ magnétique externe (Morrish, 1965). Même avec des champs magnétiques externes forts, le diamagnétisme est une forme faible de magnétisme. Les matériaux diamagnétiques possèdent une susceptibilité négative et faible. Lorsqu'un matériau diamagnétique est placé dans un champ magnétique externe, l'aimantation induite sera dans la direction opposée au champ appliqué, comme le montre la figure I.9. Le diamagnétisme est le plus commun pour les atomes avec des orbitales totalement remplies.



Figure I.9 : Matériau diamagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. (b) en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.

b) Paramagnétisme

Le paramagnétisme se produit si les orbitales des atomes ne sont pas complètement remplies, conduisant à l'existence d'un petit moment magnétique total. En l'absence du champ magnétique externe, les moments sont orientés au hasard (Lahti, 1999). L'interaction entre les moments atomiques ou moléculaires individuels est minimale dans les matériaux paramagnétiques par rapport à d'autres matériaux magnétiques. Dans un champ externe, les moments s'alignent avec le champ, comme le montre la figure I.10. L'aimantation diminue habituellement avec la température croissante, car l'augmentation de la

température provoque une agitation moléculaire et des collisions qui tendent à désaligner les moments magnétiques atomiques ou moléculaires avec le champ.



Figure I.10 : Matériau paramagnétique : (a) en l'absence du champ (b) en présence du champ H externe

c) Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques peuvent constituer de grands aimants permanents, même en l'absence d'un champ magnétique externe (Bozorth, 1993). La relation entre l'aimantation et le champ magnétique est non linéaire et, par suite, la susceptibilité dépend du champ appliqué. Tout comme les matériaux paramagnétiques, les matériaux ferromagnétiques sont saturés dans des champs magnétiques élevés. L'aimantation maximale possible pour ces matériaux est l'aimantation à saturation.

Un matériau ferromagnétique se compose de nombreuses régions, appelées domaines magnétiques, dans lesquelles tous les moments magnétiques atomiques sont alignés, comme le montre la figure I.11. Ainsi, chaque région a un vecteur d'aimantation en raison de l'alignement de tous les atomes du matériau ferromagnétique dans cette région. En l'absence du champ magnétique externe, différents domaines ont des orientations aléatoires et donc un matériau ferromagnétique possède une aimantation négligeable.

En présence du champ magnétique extérieur, l'aimantation de chaque domaine prend le sens du champ externe.

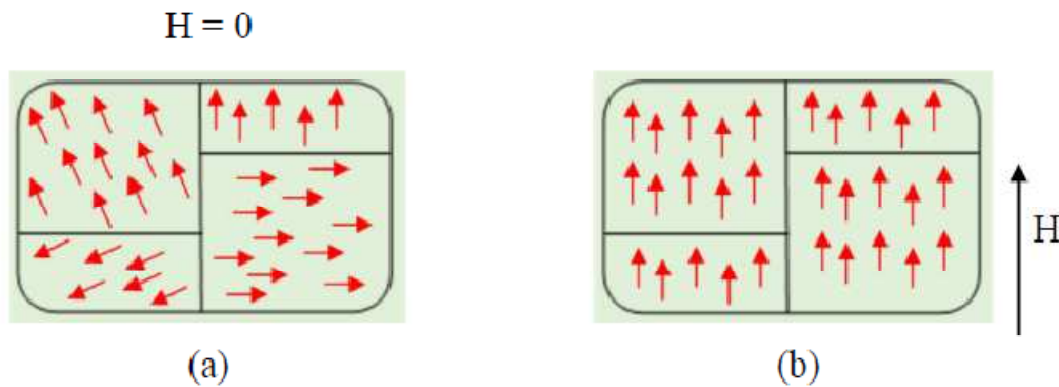


Figure I.11 : Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe (b) en présence de champ magnétique externe.

L'augmentation de la température dans les matériaux ferromagnétiques diminue l'aimantation de saturation. L'élévation de la température augmente les vibrations du réseau qui entraînent une perturbation de l'alignement des spins. Le comportement ferromagnétique disparaît à une température critique, appelée température de Curie (T_C). Au-delà de cette température, le cristal se comporte comme paramagnétique.

d) Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques possèdent de petites valeurs de la susceptibilité. Ils ne présentent pas d'aimantation en l'absence d'un champ magnétique externe, contrairement aux matériaux ferromagnétiques. Dans ces matériaux, le couplage du moment magnétique pour chaque atome individuel ne s'aligne pas de manière constructive comme pour le ferromagnétisme. L'alignement des moments de rotation des atomes adjacents est dans des directions opposées en raison de l'intégrale d'échange négative. La figure I.12 montre un cas d'exemple de MnO où O^{2-} n'a pas de moment et Mn^{2+} a un moment magnétique linéaire. L'antiferromagnétisme se produit à des températures inférieures à la température de Néel (T_N) (Meiklejohn et Bean, 1956). Au-dessus de cette température, ils deviennent paramagnétiques.

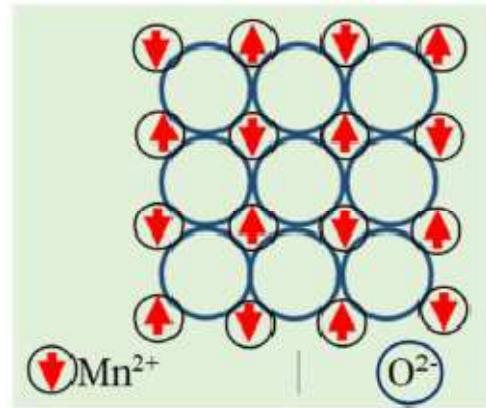


Figure I.12: Structure anti-ferromagnétique

e) Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques, tels que les ferrites, présentent un comportement magnétique tout comme les matériaux ferromagnétiques (Bobak et Jašćur, 1995). Ils ont également une dépendance à la température caractérisée par la température de Curie (T_C).

Typiquement, les matériaux ferrimagnétiques possèdent une aimantation importante à température ambiante. Les ferrimagnétiques, se composent de domaines magnétiquement saturés et présentent une saturation magnétique. En outre, ils deviennent paramagnétiques au-dessus de T_C . Ils sont donc des matériaux magnétiques d'importance industrielle. La classe la plus importante de matériaux ferrimagnétiques est les ferrites, qui sont des doubles oxydes de fer et un autre métal.

L'origine du ferrimagnétisme repose sur la structure magnétique spécifique. La magnétite est schématiquement illustrée à la figure I.13. Cette figure suggère que tous les atomes A ont leurs spins alignés dans une direction et tous les atomes B ont leurs moments dans la direction opposée. L'échange entre un atome A et un atome B est négatif tandis que l'échange entre deux atomes A, ainsi qu'entre deux atomes B, est positif. Puisque le moment magnétique d'un atome A est plus grand que celui d'un atome B, les moments ne s'annulent pas complètement, et l'échantillon ferrimagnétique pourrait éventuellement avoir une aimantation.

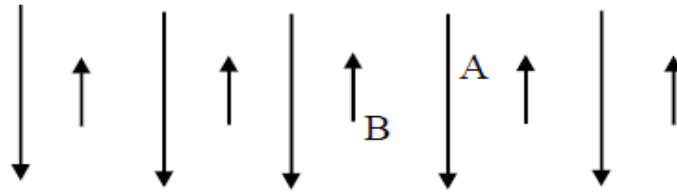


Figure I.13 : Distribution des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique.

I. 3. 2. Cycles d'hystérésis des matériaux

La caractérisation magnétique d'un matériau consiste idéalement à mesurer l'aimantation, M , en fonction du champ magnétique appliqué H . La courbe $M(H)$ est appelée courbe d'aimantation ou cycle d'hystérésis. D'une manière générale, un matériau magnétique est caractérisé par le cycle d'hystérésis représenté sur la (figure I.14). On y distingue les grandeurs suivantes :

- **l'aimantation à saturation M_s** : c'est l'aimantation maximale obtenue dans le matériau lorsque tous les moments sont orientés parallèlement au champ appliqué.
- **le champ à saturation H_s** : c'est le champ nécessaire pour orienter tous les moments parallèlement au champ.
- **aimantation rémanente M_r** : c'est l'aimantation qui subsiste dans le matériau lorsqu'on supprime le champ extérieur.
- **le champ coercitif H_c** : c'est le champ à appliquer pour annuler l'aimantation dans le matériau aimanté.

La (**Figure I.9**) représente des cycles d'hystérésis possibles, associés à différents matériaux magnétiques. Les grandeurs remarquables, susceptibles d'être extraites de ce graphe, sont également mentionnées.

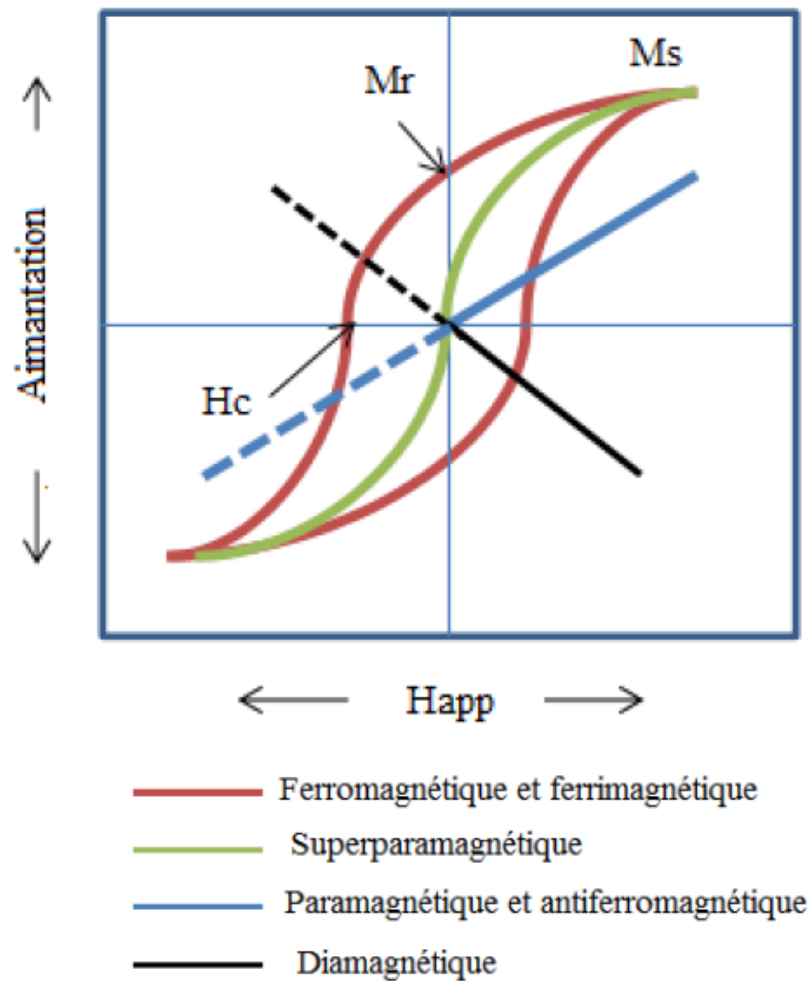


Figure I. 14: Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques (Villars, 1985).

I.3.3. Classification des matériaux ferromagnétiques (cycle d'hystérésis)

Selon la forme du cycle d'hystérésis et la valeur de champ coercitif, les matériaux magnétiques (ferromagnétiques et ferrimagnétiques) peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétique durs et matériaux magnétiques doux.

a) Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs se caractérisent par un cycle d'hystérésis large (**Figure I.15 a**), et gardent une polarisation importante après l'élimination du champ appliqué. Ils

possèdent un grand champ coercitif (supérieur à 125 Oe) (Venturini, 2005). On peut citer à titre d'exemple les ferrites durs et les aimants à base de terres rares.

b) Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et peuvent être aimantés ou désaimantés facilement (**Figure I .15 b**). Le champ coercitif ne dépasse pas 12.5 Oe (Guittoum, 2008). Ces matériaux, entre autres FeNi et FeSi, sont utilisés dans les circuits magnétiques comme transformateurs ou pièces de blindage magnétique.

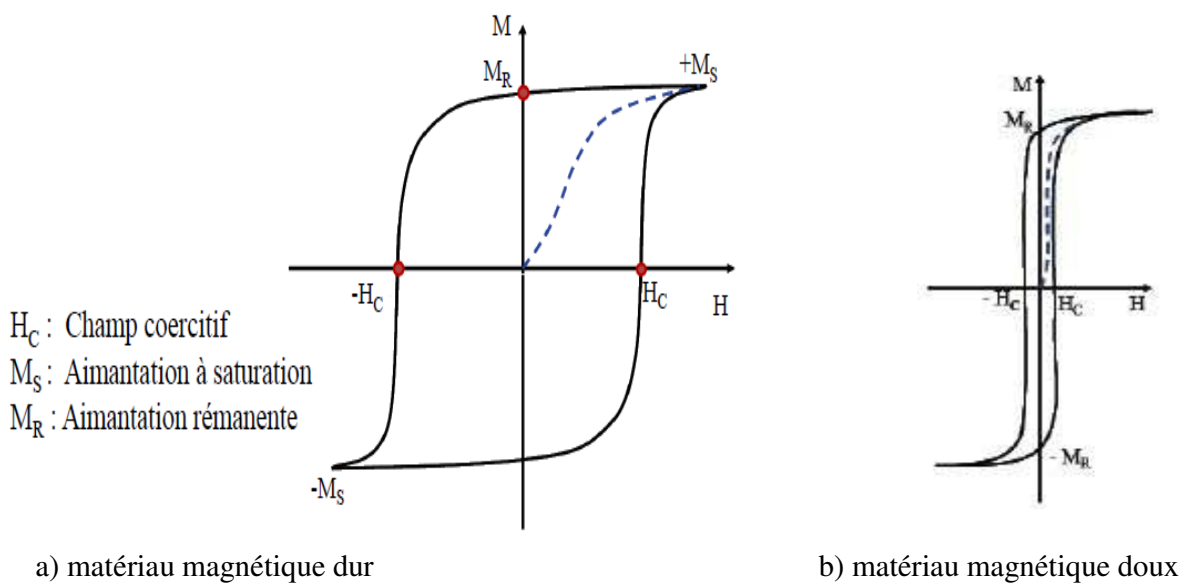


Figure I.15 : Cycles d'hystérésis (Venturini, 2005).

I.4. Diagramme d'équilibre

I.4.1. Transformation allotropique des éléments purs

I.4.1.1. Fer métallique

Le fer métallique présente trois variétés allotropiques différentes. Le fer α (fe α) et le fer δ (fe δ), tous les deux de structure cubique centrée (CC) et de paramètres cristallins respectifs $a_{Fe\alpha} = 2.8644 \text{ \AA}$ et $a_{Fe\delta} = 2.9315 \text{ \AA}$ et le fer γ (fe γ) de structure cubique face centrée (CFC) et de paramètres cristallin $a_{ce} = 3.659 \text{ \AA}$. Cette phase est stable dans le domaine de température $910^\circ\text{C} < T < 1690^\circ\text{C}$, respectivement (Richard et Tilley, 2004).

I.4.1.2. Niobium

Le niobium pur cristallise en une seule structure cubique centrée (CC) et de paramètre cristallin $a_{\text{Nb}} = 3.3 \text{ \AA}$ pour toutes les conditions de température et pression. Le tableau I.2 résume les principales caractéristiques du fer et du niobium.

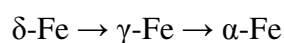
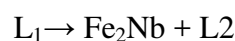
Tableau I.2. Quelques caractéristiques Fe et Nb [<https://pt.kle.cz/fr>].

Propriétés	Elément	
	Fer	Niobium
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹
Numéro atomique	26	41
Température de fusion (°C)	1538	2468
Masse volumique	7,874 g.cm ⁻³ à (20°C)	8,57 g.cm ⁻³ (20 °C)
Rayon atomique (nm)	0,140	0.145
Structure cristallographique	Cubique centré	cubique centrée
Résistivité à 300 K (μΩcm)	10	15.2
Propriétés magnétiques	Ferromagnétique	Paramagnétique

I.4.2 Diagramme de phase du système binaire Fe-Nb

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Fe-Nb est présenté sur la figure I.16 (Paul et Swartzendruber, 1986).

Selon le diagramme de phase, l'alliage Fe-10% Nb se situe dans la zone hypo- et hyper-eutectiques, respectivement. Ainsi, la séquence de la formation de phase est:



La phase première solidifiée est δ -Fe ou Fe_2Nb , puis la structure eutectique des formes δ -Fe + Fe_2Nb . À la fin de la solidification, la phase δ -Fe se transforme en α -Fe par transformation polytypique. Ces informations nous aideront à comprendre la solidification de ce système binaire.

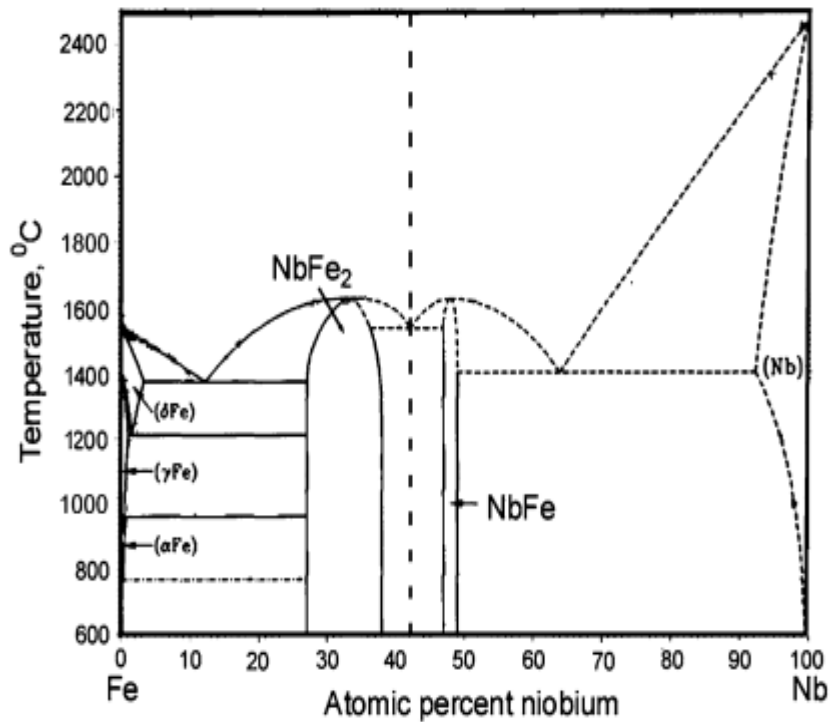
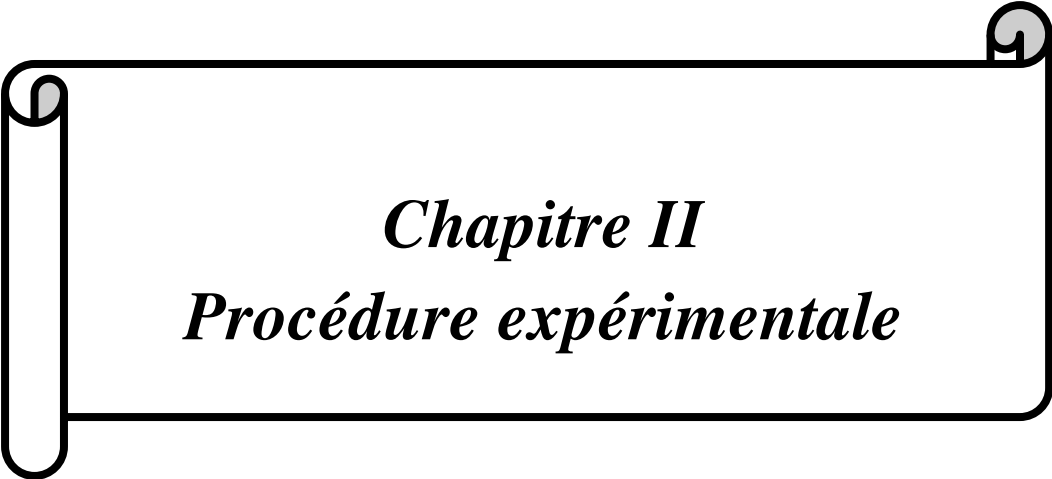


Figure .I .16 : Diagramme de phases du système Fe-Nb(Paul et Swartzendruber,1986).

I.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons abordé en premier lieu les notions sur les nanomatériaux, leurs classifications, leurs domaines d'applications et leurs méthodes de fabrication. Ensuite, nous avons présenté des généralités concernant les différents types de matériaux magnétiques, leurs propriétés et leurs comportements. Parmi les propriétés magnétiques, l'aimantation et la susceptibilité constituent des grandeurs d'une grande importance. Ces grandeurs sont influencées par la structure du matériau considéré et par des paramètres tels que la température, d'où la nécessité de l'étude des diagrammes de phases et des cycles d'hystérésis du matériau.



Chapitre II
Procédure expérimentale

Chapitre II

Procédure expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre ,nous présentons d'abord les conditions d'élaboration de nos échantillons. Ensuite, nous passons en revue les aspects essentiels concernant les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre l'évolution des mélanges de poudres au cours du broyage, notamment la Diffraction des Rayons X (DRX) et le Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM).

II. 1. L'élaboration

II.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons d'un alliage Fe₉₀Nb₁₀(at.%) étudiés dans ce mémoire ont été pesée à l'aide d'une balance analytique OHAUS de grande précision à partir de poudres élémentaires de fer (Fe)et de niobium(Nb) de puretés respectives égales à 99.98% et 99.95%.La granulométrie des poudres de départ est de l'ordre de 7µm pour le fer et 15 µm pour le niobium. Ce mélange de poudre a été mis dans la jarre, qui contient cinq billes en acier inoxydable de 10 mm de diamètre .La jarre est alors scellée par un couvercle muni d'un joint circulaire d'étanchéité en téflon. Ce joint permet de maintenir l'étanchéité de la jarre pendant le broyage et évite le contact entre l'atmosphère extérieure et la poudre lors du traitement mécanique.

Il est important de relever que cette opération s'est produite dans une boîte à gants de type Plas-La bsInc 850 NB EXP (Figure II .1) et a nécessité un pompage primaire initial et une injection de gaz neutre, l'azote en l'occurrence, dont le flux est maintenu constant et continu jusqu'à ce qu'on soit sûr que l'atmosphère régnant dans les jarres est inerte et ce n'est qu'à la fin de ce processus que ces dernières sont soigneusement fermées à l'aide d'essers joints et par la suite, transférées de la boîte à gants vers le broyeur pour être fixées sur le support de rotation.

II. 1. 2. Atmosphère de broyage (boîte à gants)

Toutes les opérations de préparation de la poudre avant le broyage, telles que la pesée, le chargement et sa récupération à partir des jarres doivent être faites sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants (Figure II .1)



Figure II.1 : boîte à gants

La boîte à gants utilisée dans ce présent travail est une boîte en plexiglas de forme trapézoïdale, elle comprend en plus des deux orifices circulaires qui servent à la fixation des gants, deux autres entrées ; la première(A)est reliée à une pompe primaire, pour évacuer les gaz et créer un vide de 10^{-3} bar en quelques minutes (les gants se gonflent fortement), alors que la deuxième (B) sert à injecter un flux permanent de gaz inerte N (les gants se dégonflent). La circulation du flux d'azote (N) est maintenue durant le pompage primaire jusqu'à ce qu'on s'assure que l'atmosphère régnante est inerte.

Une fois ce protocole expérimental scrupuleusement suivi, l'opération de broyage peut enfin être lancée, elle est réalisée à température ambiante.

II.1.3 Elaboration des échantillons par broyage

L'élaboration de nos alliages a été réalisée au laboratoire de Physicochimie des Matériaux de l'Université Chadli Bendjedid, El-Tarf par un broyeur planétaire de type RETSCH PM 400 modèle Pulvérisette (Figure II.2). Pour chaque échantillon, 5 g d'un mélange de poudres élémentaires (Fer, Niobium) sont placées dans la jarre ainsi que 5 billes en acier chromé d'un diamètre de 20 mm. Le rapport de la masse des billes sur la masse de la poudre est alors de 5/1.

II.1.3.1 Nature des équipements de broyage

La mécanosynthèse est réalisée dans un broyeur planétaire de marque RETSCH PM 400 (figure II.2), équipé de quatre jarres en acier inoxydable d'une capacité de 250 ml chacune. La vitesse de rotation élevée de 30 à 400 tr/min ainsi que le très grand diamètre de 300 mm de la roue solaire garantissent des finesses extrêmement grandes en un minimum de temps. Grâce à son entraînement puissant et sans entretien, le broyeur PM 400 convient particulièrement bien aux essais de longue durée.



Figure II.2 : Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages.

II.1.3.2 Principe de fonctionnement (Broyeur planétaire à billes PM 400)

Dans les broyeurs planétaires à billes, la pulvérisation de l'échantillon se fait essentiellement par effets d'impact de billes à haute énergie cinétique. Le bol (ou jarre) de broyage contenant la poudre à traiter et les billes sont disposés sur un disque en rotation rapide, le bol tourne sur eux-mêmes en sens inverse. Dans cette configuration les effets de la force centrifuge provoquent à partir d'une certaine vitesse le détachement de l'échantillon et des billes de la paroi interne du bol. Les billes de broyage circulent à haute vitesse à l'intérieur du bol, désagglomèrent, concassent et pulvérisent la poudre par des chocs multiples et incessants dans toutes les directions (Figure II. 3).

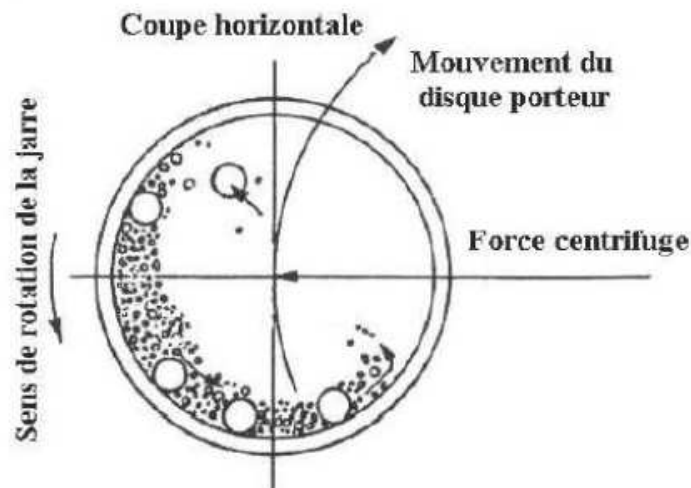


Figure II.3 : Illustration du mouvement relatif de jarre et des billes au cours du broyage

La caractéristique d'un broyeur planétaire est de présenter deux rotations combinées effectuées selon des axes verticaux du plateau et celle des bols de broyages excentrés par rapport au centre du plateau (Figure II. 4). Les bols de broyage sont placés en opposition sur leur post respectif pour ne pas déséquilibrer l'appareil. La vitesse de rotation est identique pour le plateau et la jarre, pouvant varier de 100tr/min à 800 tr/min, par pas de 10 tr/min. En revanche, les sens de rotation sont opposés de façon à générer des forces centrifuges.

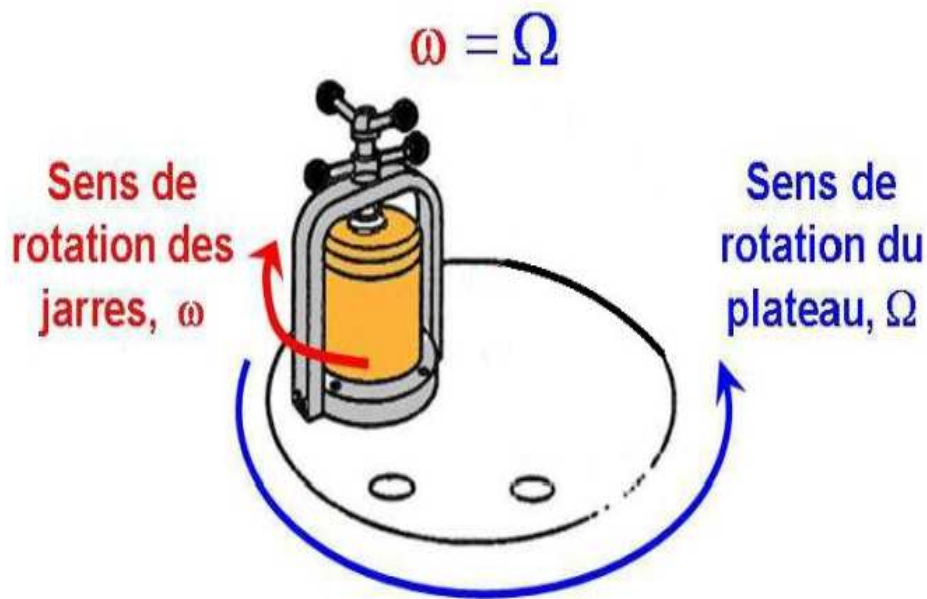


Figure II.4 : Représentation des rotations relatives de la jarre de broyage et du plateau solaire.

II.1.3.3. Conditions expérimentales

Le mélange de poudre de composition nominale $Fe_{90}Nb_{10}$ (% massique) a été broyé pendant 2h, 3h et 6h en considérant une vitesse de rotation de jarre de 350 trs/min. Le broyage a été réalisé en plusieurs cycles d'une heure interrompus toutes les 30 min afin d'éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres.

Enfin, nous avons pu optimiser les paramètres de broyage tels qu'ils sont récapitulés dans le tableau II.1. Notons qu'avec ces conditions que nous avons élaborées nos échantillons.

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

Paramètres	Choix effectué
Vitesse de rotation de jarre (Tr/m)	350
Durée de broyage en heures (h)	2h, 3h et 6h
Nombre de billes	5
Cycle de broyage	1h de broyage et 30min de pause
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	5

II.2. Caractérisation structurale

La cinétique de formation de ces alliages et l'évolution des paramètres de maille au cours du broyage ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X.

II.2.1 Caractérisation par diffraction de Rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plan réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller.

Le diffractomètre utilisé au cours de ce travail est de type Bruker D8 Advance Eco (Figure. II.5) existant à l'Université Chadli Bendjedid- El Tarf.

Ce diffractomètre dispose d'un goniomètre vertical de configuration θ - θ « thêta-thêta » (Figure. II.6) pouvant couvrir une gamme de 10° jusqu'à 140° avec une anticathode de Cuivre (raie $K\alpha$) $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$.



Figure II.5: Diffractomètre Bruker D8 Advance.

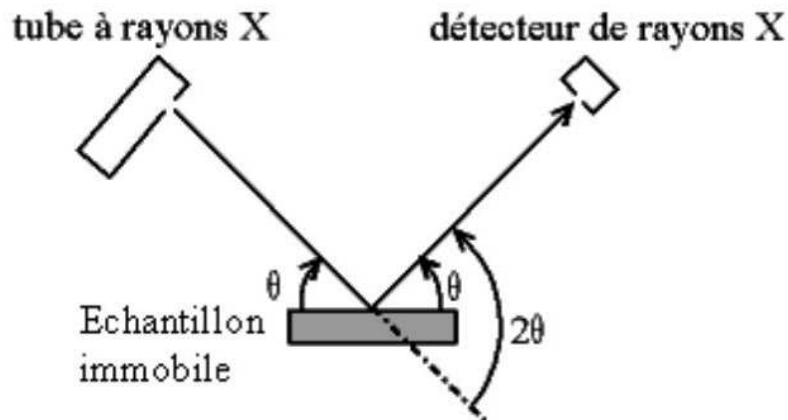


Figure II.6: Configuration du montage θ - θ (montage de Bragg-Brentano)

II. 2. 1.1. Principe de diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse permettant de déterminer la structure cristalline des matériaux aussi bien sous forme de matériaux massifs, de poudres ou de couches minces. L'intérêt de cette technique pour l'étude de l'état solide vient du fait que ces radiations électromagnétiques ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström, c'est-à-dire de l'ordre de grandeurs des distances interatomiques dans la matière à l'état condensé (Denarles & Duval, 1962).

Lorsque les rayons X éclairent un échantillon, ils sont diffusés par chacun des atomes qui le constituent. Si les atomes sont ordonnés et placés selon des plans réticulaires désignés par les indices de Miller (hkl) avec une distance d inter plans, le matériau présente les caractéristiques de l'état cristallin (Figure II-7). La diffusion des rayons X va, dans ce cas, donner lieu à des interférences constructives ou destructives selon la direction. Ces interférences d'ondes diffusées constituent le phénomène de diffraction.

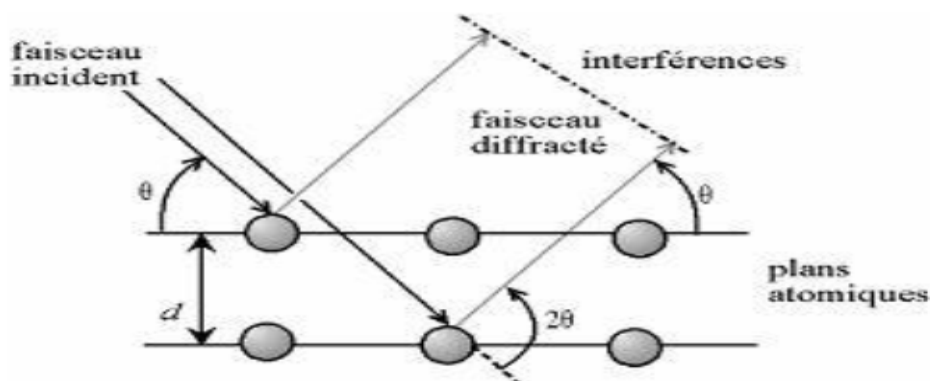


Figure II.7: Phénomène de diffraction de RX.

Un exemple de diffractogramme est représenté sur la Figure II-8 et a été réalisé sur un substrat de cuivre pur. Celui-ci représente donc l'intensité du signal reçu par le détecteur de rayons X en fonction de l'angle 2θ avec θ , l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon. La position de chaque pic vérifie la loi de Bragg suivant la relation (Pawlowski,2003 et Hollek,1995):

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

Où ;

λ (nm) : longueur d'onde monochromatique

n: ordre de diffraction ;

d_{hkl} (nm): distance inter réticulaire des plans ;

h. k. l : sont les indices de Miller

θ (°): angle de diffraction.

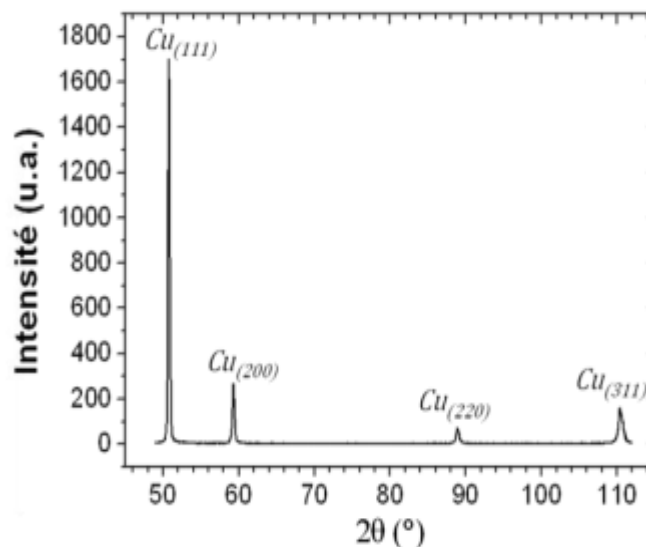


Figure II.8: exemple de diffractogramme obtenu sur un substrat de cuivre pur.

L'identification des phases se fait par comparaison des spectres expérimentaux de diffraction RX et les spectres théoriques (fichiers ASTM). Cette comparaison permet d'indexer les différentes raies de diffraction obtenues.

II.2.1.2 Dispositif expérimental

Le diffractomètre utilisé est muni d'un goniomètre vertical de mode θ - θ (figure II.9). Ce mode permet de travailler en gardant l'échantillon immobile et faire varier symétriquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle θ . L'appareil est muni d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur le bras du goniomètre.

Il permet de balayer une gamme d'acquisition comprise entre 10° et 140° avec une précision angulaire absolue de 0.0025° .

Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre, d'un filtre monochromateur (Suryanarayana, 2004).

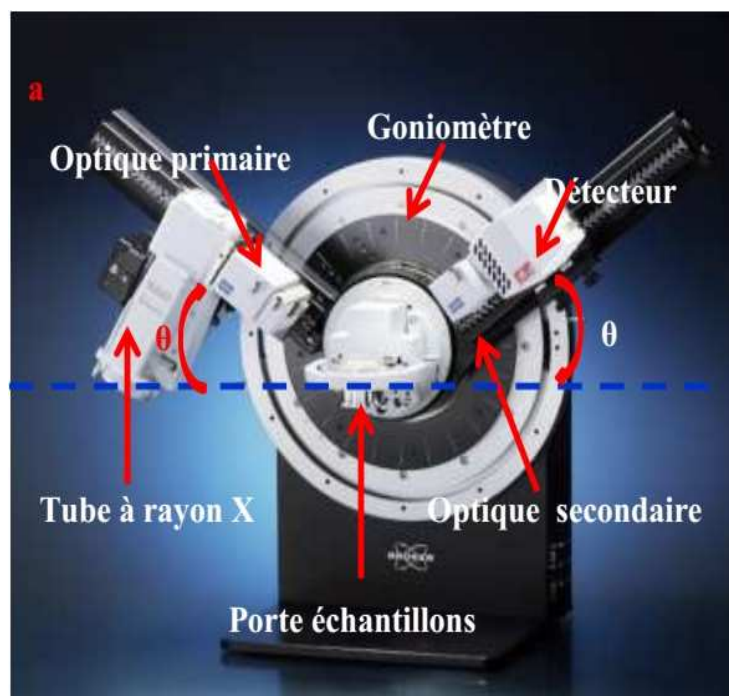


Figure. II.9 : Configuration du goniomètre en mode θ - θ .

II.2.1.3 Calcul des paramètres cristallins

A l'aide de la relation exprimant la distance inter réticulaire, d , en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg (Eq. II.1), il est possible de calculer les paramètres de maille des réseaux cristallins dans le cas de systèmes cubiques (Suryanarayanan et al, 1985) :

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

où a est le paramètre de maille et (hkl), les indices de Miller pour le plan considéré.

La combinaison des équations II.1 et II.2 rend possible le calcul des paramètres de maille

pour les deux systèmes :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \Rightarrow a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta} \quad (\text{II.3})$$

II.2.1.4 Calcul de la taille des grains

P. Scherrer est le premier à énoncer que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristaux (*Young et Wiles, 1982*).

Par ailleurs, F. Bertaut propose de décrire le matériau comme un ensemble de Domaines Cohérents de Diffraction (DCD) à l'intérieur des particules (*Novikov, 2002 et Hauk, 1997*).

La méthode de P. Scherrer et la théorie de F. Bertaut ont souvent été vérifiées sur des matériaux bien recristallisés dont la taille des cristaux ne dépassait pas quelques dizaines de nanomètres. La présence de défauts cristallins se traduit par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne, entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de l'intensité maximale et en utilisant, en première approximation,

la formule de Scherrer qui s'écrit (*Scherrer, 1912*):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{II.4})$$

D: taille moyenne de cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction.

K: constante (K=0.9).

β : est la largeur à mi-hauteur.

La figure II.10 propose un exemple de pic de diffraction X

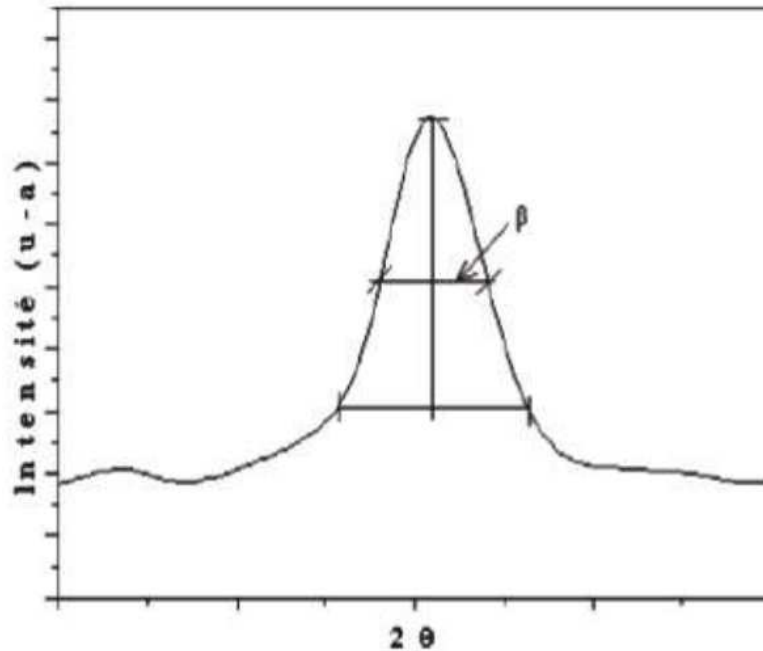


Figure. II.10 : Illustration d'un pic de DRX.

II.3.Caractérisations magnétiques

II. 3.1. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

Le VSM est un appareil de mesures magnétiques qui permet de tracer le cycle d'hystérésis d'un matériau. Rappelons que le cycle d'hystérésis représente l'aimantation du matériau magnétique en fonction du champ magnétique extérieur appliqué.

Dans le cas de matériaux ferromagnétiques, les grandeurs accessibles via le cycle d'hystérésis sont : l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c) (Boukherroub, 2015).

II. 3.1.1 Principe de cette technique

L'échantillon est placé au bout d'une tige en quartz et positionné au centre d'un bobinage produisant un champ magnétique (Figure II.11).

On varie progressivement le champ magnétique appliqué H , ce qui permet d'aimanter l'échantillon. Ensuite, on fait vibrer l'échantillon aimanté à une fréquence déterminée, ceci produit un flux magnétique variable avec le temps à travers les bobines. En vertu de la loi de Faraday, ce flux variable induit dans les bobines un courant i dont l'intensité est proportionnelle au moment magnétique total μ de l'échantillon. On obtient ainsi une courbe μ

vs H . L'aimantation de l'échantillon, M , sera obtenue en divisant ce moment m par la masse de l'échantillon ($M = \mu \text{ (emu)/m(g)}$) [<http://iramis.cea.fr>].

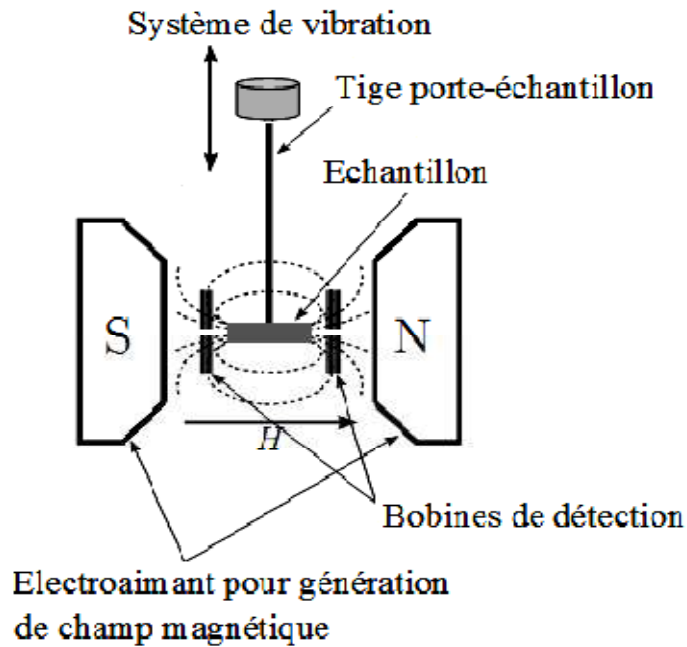


Figure. II.11 : Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM (Boukherroub, 2015).

II. 3.1.2 Caractéristiques de l'appareil

Les caractérisations magnétiques des poudres broyées ont été effectuées avec magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de type EV7 (Figure. II.12) et appartenant au Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Chadli Bendjedid – El Tarf.

Cet équipement équipé d'un générateur de tension relié à un amplificateur, d'un électroaimant formé de 480 spires, d'un tesla-mètre relié à une sonde à effet de Hall, d'un oscilloscope numérique de marque Microsense.

Une masse de poudre de l'ordre 300 mg est entassée dans une gélule diamagnétique en plastique transparent. Cette gélule est suspendue à une canne à l'intérieur du magnétomètre.

Les mesures ont été faites à température ambiante sous un champ magnétique peut arriver jusqu'à 2,15 Tesla, avec une résolution au-dessous de $1\mu\text{emu}$.



Figure. II.12 : Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENSE de modèle EV7.

II.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter la méthode de synthèse utilisée, son principe et ses étapes, en commençant des matières premières jusqu'à l'obtention des produits (poudres). Différents types de caractérisations ont été utilisés, structurale et magnétique pour déterminer les différentes propriétés :

- Structurales,
- Microstructure et taille des grains,
- Magnétiques.

L'ensemble de ces résultats de mesures sera traité et analysé en détail dans le chapitre III.



Chapitre III
Résultats et Discussion

Chapitre III

Résultats et Discussion

Introduction

Ce chapitre, fait l'objet à l'étude de l'évolution des propriétés structurales et magnétiques de l'alliage nanostructuré $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$ élaborés par mécanosynthèse en différents temps de broyage. Les analyses de DRX ont été utilisées pour déterminer les différentes phases formées ainsi qu'à partir des courbes d'aimantation obtenues, nous déterminons les grandeurs magnétiques: champ coercitif H_c , moment rémanente M_r . Ces caractéristiques permettent d'évaluer le comportement magnétique.

III.1 Etude par diffraction des rayons X

III.1.1 Evolution structurale de l'alliage $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$

L'évolution des spectres de diffraction des rayons X, obtenues à température ambiante, de l'alliage élaboré $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$ en fonction du temps de broyage est présentée dans la figure III. 1, où le spectre de la poudre initiale avant le broyage est ajouté pour la comparaison. Ce dernier montre la présence des pics de fer (110), (200), (211) et (220) correspondants à la structure cubique centré (cc) et des pics de niobium (110), (211), (220) (431) et (222) correspondant à la structure cubique centrée. L'indexation des spectres a été faite en faisant référence aux fiches ASTM (ICDD-JCPDS 1997) du fer et de niobium.

Nous constatons, sur les spectres obtenus sur les poudres broyées pendant 2 h, 3h et 6h, les disparitions quasi-totales des raies de Nb sauf le raie de $2\theta = 38^\circ$ est apparent qui nécessite d'augmenté le temps de broyage et un léger décalage des raies du fer vers les plus grands angles. Nous avons aussi observé à partir de 3h de broyage un élargissement

progressif des raies du fer accompagné d'une diminution de leurs intensités. . Cela démontre que les atomes de Nb se sont dissous dans la matrice de Fe donnant lieu à la formation de la solution solide $\alpha\text{Fe}(\text{Nb})$, C'est cohérent avec la formation de solution solide due que le rayon atomique de Nb (0,145 nm) est grand comparé à Fe (0,12405 nm). Celle-ci a été identifiée comme étant la phase $\alpha\text{Fe}(\text{Nb})$ de structure cubique centré (cc) (figure III. 2). Le petit décalage angulaire des pics de diffraction est associé au premier ordre de contraintes internes induit par le broyage et qui modifie le paramètre de maille.

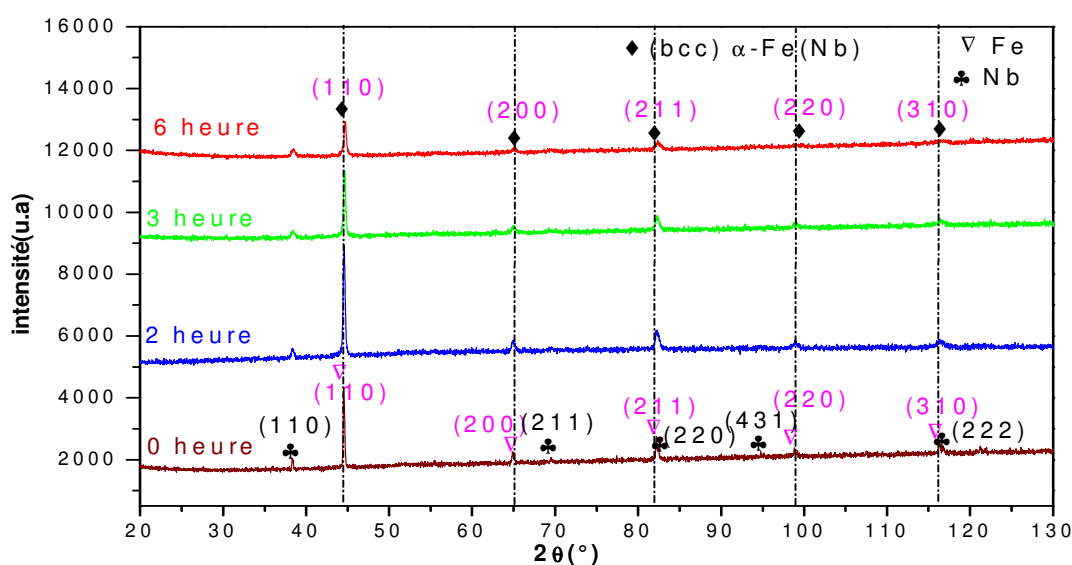


Figure III. 1 Evolution des diffractogrammes des rayons X de la poudre du $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$ fonction du temps de broyage.

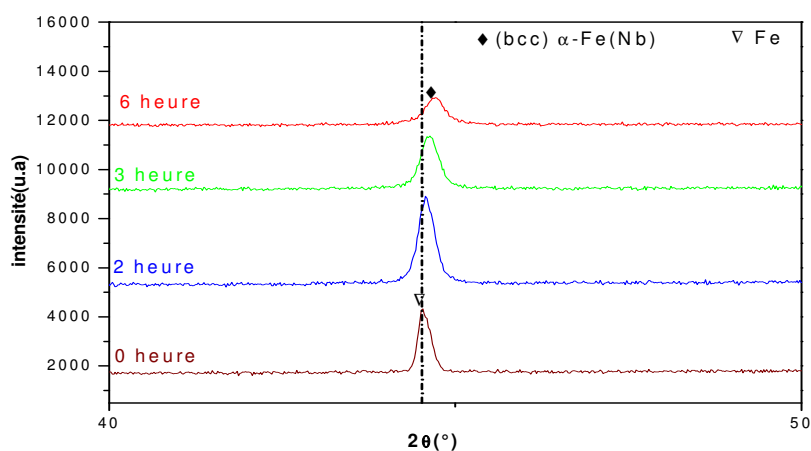


Figure III. 2 : Superposition de la réflexion de Bragg de l'intense (110) pour les différents temps de broyage.

III.1.1.1 Variations de la taille moyenne des cristallites

La figure III 3, représente l'évolution du paramètre de maille, a (nm), en fonction de la durée de broyage. Nous avons remarqué que le paramètre de maille décroît de façon monotone lorsque la durée de broyage augmente. Sa valeur diminue de 0,2869 nm pour Fe-Nb de 0 heure de broyage jusqu'à 0,2860 nm pour 6 heures de broyage.

Cette diminution de a (nm) est clairement traduite par le décalage des pics de diffraction X vers les grands angles (voir la figure III.1) et est due à la diffusion des atomes de Nb dans la matrice de Fe (*DelshadChermahinia ,2008*).

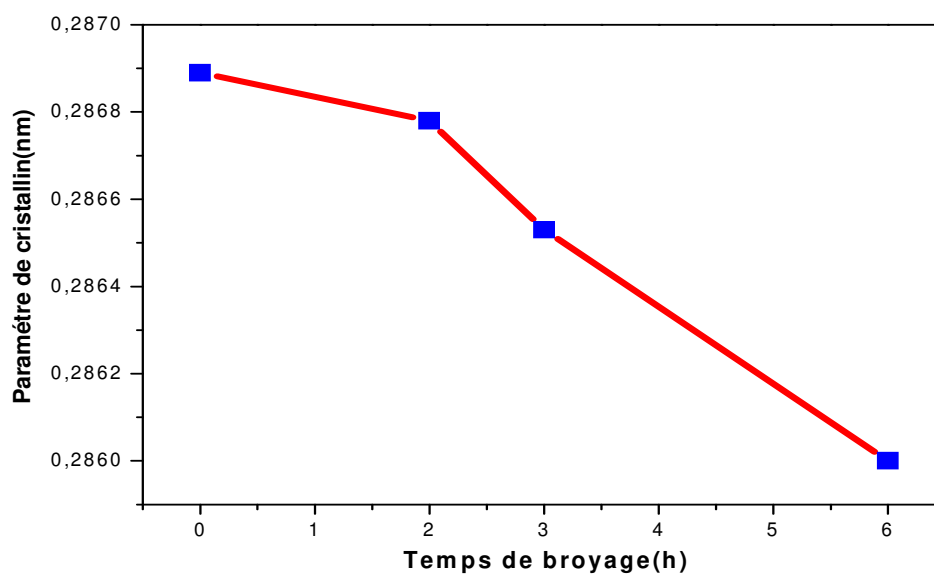


Figure III. 3 : Evolution du paramètre de cristallin en fonction du temps de broyage.

III.1.2 Etude microstructurales

La figure III. 4, montre la variation de la taille moyenne des grains, $\langle D(\text{nm}) \rangle$, en fonction du temps de broyage, la diminution de la taille des grains $\langle D(\text{nm}) \rangle$ (diminue de 43,47nm de 0h jusqu'à 27,86 nm après 6 heures de broyage) en fonction du temps de broyage est due à un choc de haut énergie ou l'impact broyage à grande énergie est intensifié suite à un choc billes - billes et billes- parois à l'intérieur des jarres.

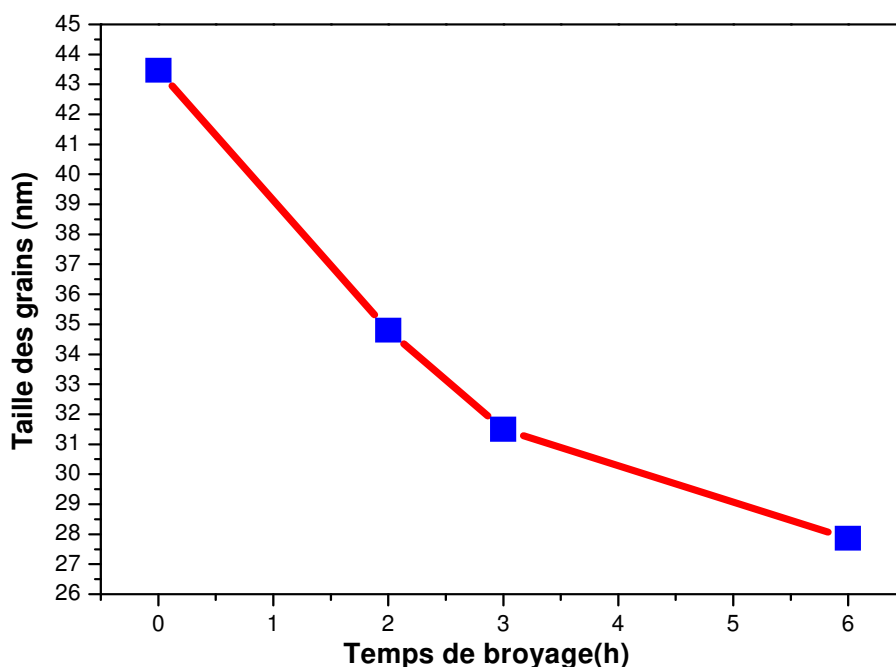


Figure III. 4 : Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage.

III.2. propriétés magnétiques

III.2.1 Cycles d'hystérésis

En l'absence de champs, les moments magnétiques associés aux domaines ferromagnétiques du matériau sont orientés au hasard et leur somme vectorielle est nulle, macroscopiquement le matériau ne présente aucune aimantation magnétique ($H=0$). Lorsque la valeur de champs magnétique H commence à croître, les domaines

ferromagnétiques se réorientent progressivement et il y a apparition d'une aimantation M dans le matériau. Quand le champ H augmente, cette aimantation atteint une valeur maximale.

Quand les domaines ferromagnétiques sont tous orientés dans la direction du champ magnétique exciteur, cette valeur maximale M_s est appelée aimantation à saturation. Toute augmentation ultérieure de la valeur de H n'entraîne aucune modification de l'état de l'aimantation maximale, la courbe ainsi obtenue est appelée courbe première aimantation. Quand le champ exciteur H décroît et atteint une valeur nulle, la réorganisation des domaines ferromagnétiques n'est pas instantanée. Pour une valeur ($H=0$), le matériau possède une aimantation M_r non nulle appelée aimantation rémanente, lorsque le sens du champs H est inversé et que sa valeur absolue augmente, il faut atteindre une valeur critique ($H=-H_C$) pour que macroscopiquement le matériau ne présente aucune aimantation, cette valeur H_C est appelée le champ coercitif.

Lorsque la valeur de H continue à croître ou atteindre de nouveau l'aimantation à saturation du matériau au cours de la demi alternance suivante du champ magnétique exciteur, les mêmes étapes se produisent pour l'état instantané de l'aimantation du matériau, on décrit ainsi une boucle complète fermée sur elle-même est appelée boucle d'hystérésis. Remarquons que la surface de cette boucle représente physiquement l'énergie dépensée pour déplacer les parois des domaines ferromagnétiques et réorienter les moments magnétiques du matériau au cours d'un cycle complet du champ exciteur.

La connaissance d'un tel cycle est importante puisqu'il indique les caractéristiques essentielles d'un matériau ferromagnétique:

- L'aimantation à saturation M_s .
- L'aimantation rémanente M_r .
- Le champ coercitif H_C (c'est la valeur du champ nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente).

Les changements des propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins proviennent souvent de la microstructure et sont attribués à la fraction importante des atomes situées dans les grains et les joints de grains.

L'évolution de l'aimantation des échantillon en fonction du champ magnétique appliqué (H), prises à 300 K, des poudres après différents temps de broyage sont montrées sur la figure III.5

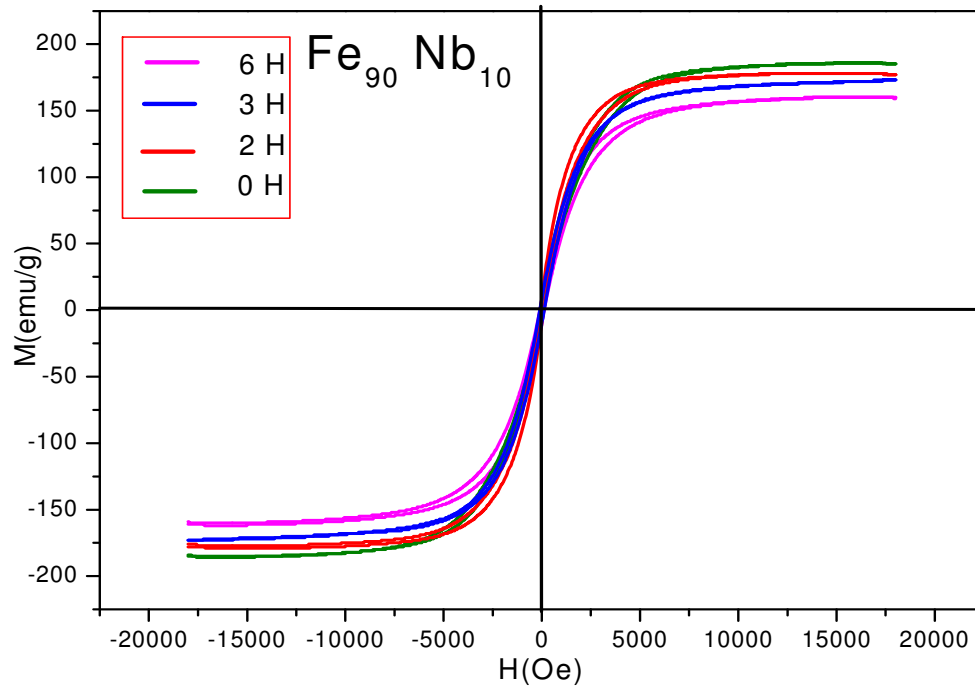


Figure III. 5 Courbes d'aimantation en champ parallèle (H) mesurée au VSM (Cycles d'hystérésis) des poudres $Fe_{90}Nb_{10}$

III.2.2 Champ coercitif

Pour être un bon matériau magnétique doux un alliage doit avoir un champ coercitif aussi petit que possible. Pour obtenir les valeurs du champ coercitif, les cycles d'hystérésis, montrés dans la **figure III.6** ont été enregistrés pour les échantillons sélectionnés.

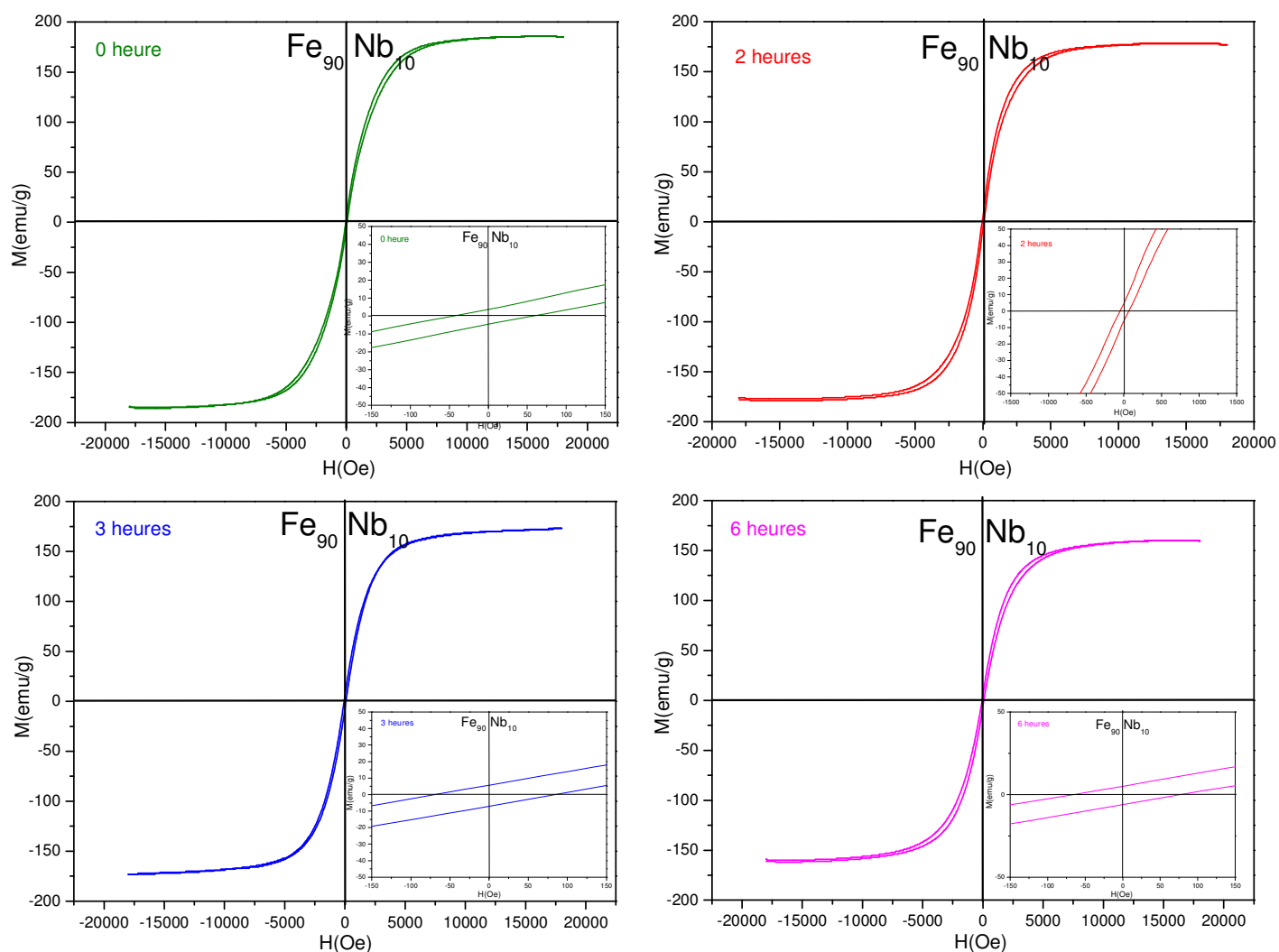


Figure III. 6 Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés 0, 2, 3 et 6 heures, respectivement. Dans le détail est montrée la zone à bas champ, utilisé pour la détermination du champ coercitif.

Une étude sur chaque courbe indique que tous les échantillons sont ferromagnétiques et possèdent de très faibles champs coercitifs. Par conséquent, ces alliages sont des matériaux magnétiques doux, comme il est montré dans la **figure III.6**.

III.2.3 Evolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage.

La variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage est représentée sur la figure III.7. On observe une augmentation jusqu'à 3 heures de broyage, suivie d'une diminution jusqu'à atteindre une faible valeur de l'ordre de 104,18 emu/g après 6 heures de broyage.

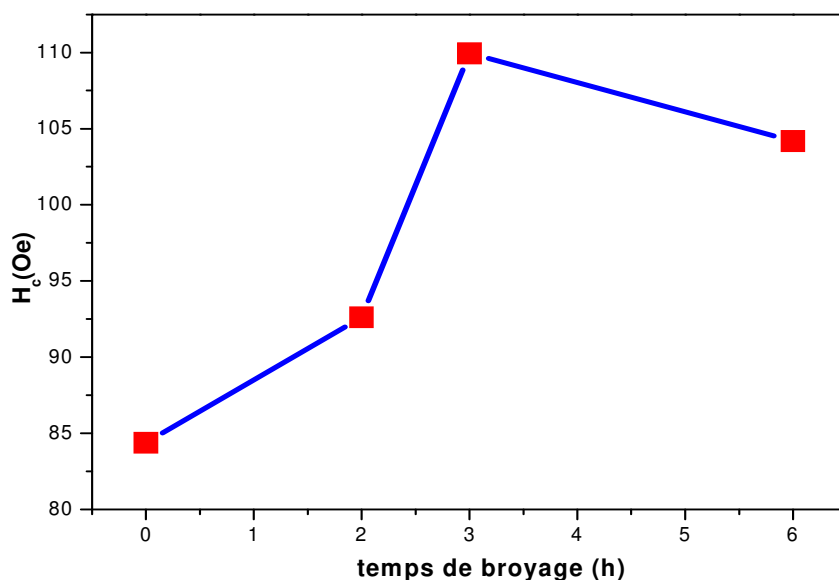


Figure III. 7 Variation de H_c en fonction du temps de broyage.

L'augmentation de H_c peut être liée à l'effet de la déformation plastique et par conséquent, à l'introduction de contraintes internes dues aux différents types de défauts cristallins (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.) qui altèrent le mouvement des parois des domaines magnétiques.

Par ailleurs, La diminution, peut être une conséquence de raffinement de la taille des grains qui réduit l'anisotropie magnétocristalline (Sourmail,2005). En effet, pour les matériaux magnétiques nanocristallins doux, il a été constaté que quand la taille des grains est réduite, l'anisotropie magnétique effective est moyennée au niveau des amas des grains et le champ coercitif H_c diminue avec la puissance six de la taille des grains ($H_c \propto D^6$) (Sourmail, 2005).

III.2.4 Evolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage

La variation de M_r en fonction du temps de broyage de notre matériau est présentée sur la figure III.8.

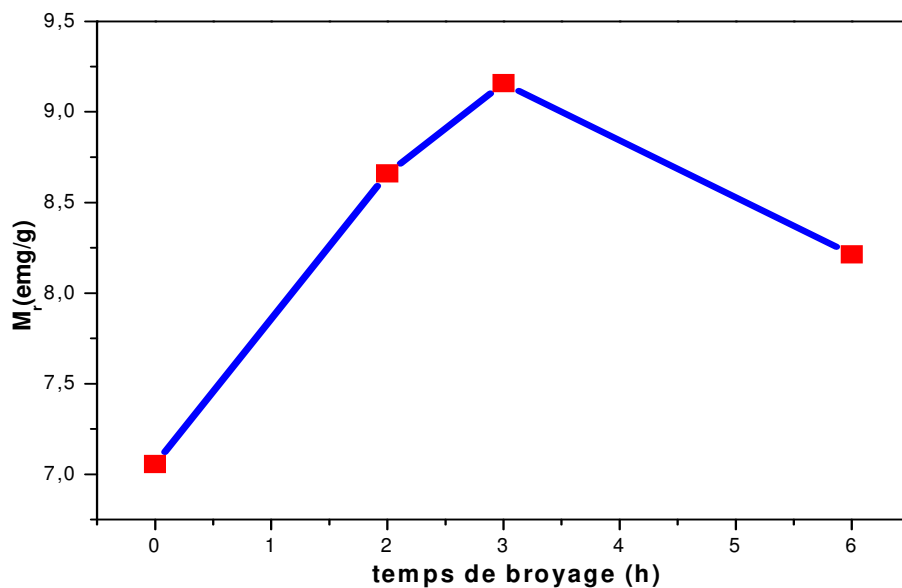


Figure III. 8 Variations de l'aimantation rémanente, M_r , pour $Fe_{90}Nb_{10}$ en fonction de la durée du broyage.

Il est observé deux stades :

-Stade (0h-3h): On observe une augmentation de l'aimantation rémanente pour le temps de broyage (3h-4h) est probablement due à l'introduction et la dissolution des atomes de niobium dans les atomes de fer ce qui a provoqué un accroissement de la pression dans la poudre de Fe-Nb.

- Stade (3h-6h): une diminution de l'aimantation rémanente M_r en fonction de l'augmentation du temps de broyage (3h-6h) attribue et engendre des contraintes internes due aux différents défauts cristallins comme les lacunes, les interstices, les dislocations et

l'augmentation des nombres et d'épaisseur des joints de grains qui altèrent le mouvement des parois des domaines magnétiques.

III.2.5 Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage

L'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage présente (figure III.9) une diminution de 185,662 jusqu'à 160,877 emu/g pendant 6 heures de broyage.

La diminution de l'aimantation à saturation peut être due à l'augmentation de la densité des joints de grains et à la dissolution importante du Nb dans le réseau cristallin du Fe.

Aussi, la diminution de M_s conduit un changement remarquable du moment magnétique dû à la modification de la configuration de plus proches voisins de l'élément magnétique Fe. La réduction de M_s est liée à l'existence de l'élément non magnétique (Nb) dans le voisinage des atomes de Fe. La présence du Nb dans le voisinage de Fe cause la diminution du moment magnétique du fer.

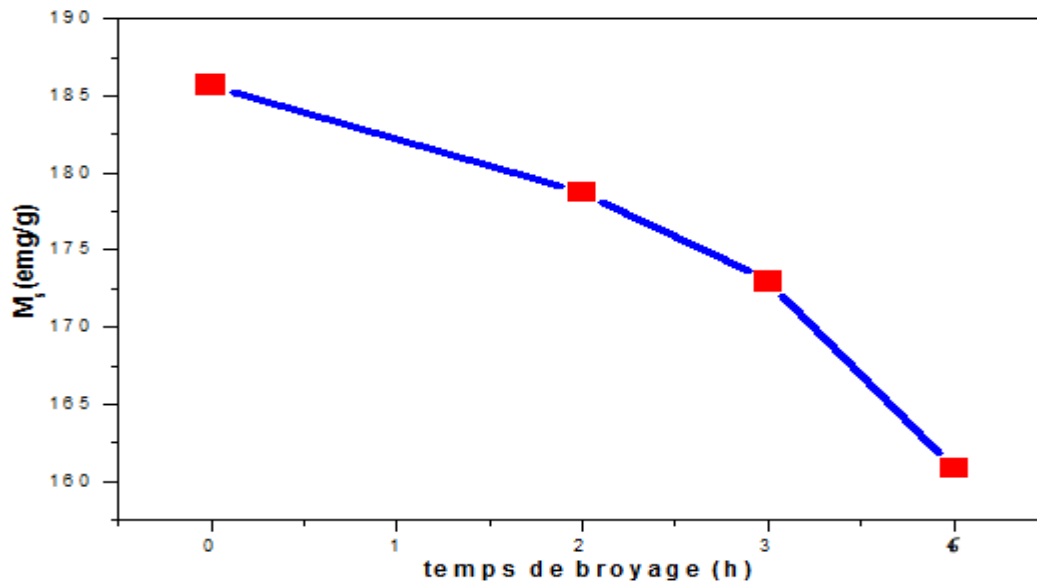


Figure III. 9 Variations de l'aimantation à saturation, M_s , pour $Fe_{90}Nb_{10}$ en fonction de la durée du broyage.

III.3. Conclusion du chapitre

Le mécanisme de formation de composé $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$ en fonction du temps de broyage a été suivi par diffraction de rayons X et par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Les principaux résultats se résument comme suit :

- A partir des spectres DRX, nous avons suivi la formation de l'alliage $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$, l'évolution de la taille des grains (diminue et atteint une valeur minimale de 27,50 nm) et du paramètre de cristallin (diminution jusqu'à une valeur de 0,2860 nm après 6 h de broyage) en fonction de la durée de broyage.
- La caractérisation par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) montré que l'introduction des atomes de Niobium dans la matrice de Fer en fonction du temps de broyage ont un effet significatif sur les propriétés magnétiques (champ coercitif H_c , aimantation rémanente M_r et l'aimantation à saturation M_s).



Conclusion et Perspectives

Conclusion et Perspectives

Le travail expérimental présenté dans le cadre de cette mémoire porte sur l'élaboration, pour la première fois, d'un alliage Fe₉₀Nb₁₀ par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures de Fe, et Nb dans un broyeur planétaire type Retsch PM400 existant au Laboratoire de Physico chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Chadli Bendjedid – El Tarf. Les différentes propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des poudres élaborées ont été étudiées en fonction du temps de broyage en utilisant différentes techniques expérimentales (DRX et VSM).

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) a montré que la solution solide Fe(Nb) à se former de 3 h de broyage. Le paramètre de maille diminue au cours du broyage pour atteindre une valeur de 0.2860 nm après 6 h de broyage. D'autre part, la taille des grains diminue pour atteindre une valeur minimale de 27,86 nm après 6 h de broyage.

L'étude des propriétés magnétiques retenues à partir des cycles d'hystérésis obtenus à température ambiante pour différents temps de broyage fait apparaître que le champ coercitif H_c augmente jusqu'à 3 heures de broyage suivie d'une diminution de l'ordre de 104,18 Oe après 6 heures de broyage.

De plus, l'évolution de l'aimantation rémanente présente deux stades, une augmentation au début de broyage mécanique (0h-3h) suivie d'une diminution entre (3h-6h). L'augmentation de l'aimantation rémanente pour le temps de broyage (0h-3h) est probablement due à l'introduction et la dissolution des atomes de Nb dans les atomes de Fe ce qui a provoqué un accroissement de la pression dans la poudre de FeNb. Dans le cas de la diminution de la magnétisation rémanente M_r en fonction de l'augmentation de la durée de broyage (3h-6h) attribue et génère des contraintes internes dues aux différents

Autre étude, c'est l'évolution de l'aimantation saturation, cette aimantation de saturation se diminue pendant 0 heure jusqu'à 6 heures de broyage.

La diminution de M_s durant le stade initiale et finale peut être liée à la diminution de l'anisotropie de forme à cause de la diminution de la distribution de forme des particules au cours de broyage. Toutefois, il est supposé que la diminution de l'anisotropie apparente suite à l'affinement de la taille des grains ne peut se produire effectivement avec l'existence de phases non magnétiques le long des joints de grains. Cet affinement empêche le couplage d'échange entre les grains.

Dans la perspective de d'améliorer ce travail, il souhaitable de faire de cycles d'hystérésis à haute et à basse température et aussi l'étude des propriétés hyperfine à l'aide de la spectroscopie Mössbauer.



Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

B :

- Boukherroub N., thèse de doctorat de l'université M'Hamed Bougara-Boumerdes, (2015).
- Bobak, A., Jaščur, M. Ferrimagnetism in diluted mixed Ising spin systems. *Physical Review B*, **51**(17) (1995) 11533.
- Bozorth, R. M. *Ferromagnetism*. *Ferromagnetism*, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN0-7803-1032-2. Wiley-VCH, August, (1993) 992.
- Benjamin J.S, *Met.Conster .Mech*.Vol 1 (1972) 12.
- Benjamin J.S, *Metall.Trans* ,1 (1970) 2943.

D

- De Los Santos H.J. *Principles and applications of nanomems Physics (Microsystems) Application*. 2005.
- Denarles F & C. Duval. *Mesures et Analyses*. Techniques de l'ingénieur, page 1080, 1962.
- DelshadChermahinia M., S.Sharafi,H. Shokrollahi, Zandrahimi, J. *Alloys. Compd* (2008), doi/10.1016/j.jallcom 2008.10.163.
- Dunlop, D. J., Özdemir, Ö. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers* (Vol. 3). Cambridge university press (2001).

F

- Fecht H.J., "Synthesis and properties of nanocrystallinemetals and alloysprepared by mechanical attrition", *Nanostruct. Mat.* 1, 125-130 (1992).

G

- Gleiter H., *Prog. Mater. Sci.* 32, 223 (1989)]
- Guérault H. Thèse de doctorat, (LPEC) Université du Maine-Le Mans (2000).
- Guerault H., M. Tamine and J. M. Greneche, *J. Phys. Condensed Matter*, 129497-9508 (2000).
- Gaffet E ., F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.- L. Guichard, P.

Références Bibliographiques

Delcroix, A Mocellin and O. Tillement, "Somerecentdevelopments in mechanical activation andmechanosynthesis", *J. Mater. Chem.* 9, 305-314 (1999).

- Gaffet E., G. Le Caër: Mechanicalprocessing for nanomaterials, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American ScientificPublishers (2003).

- Gaffet E. and G. Le Caër, "Mechancialprocessing for nanomaterials", *EncyclopediaofNanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, (2004) 1-39.

-Guittoum, A., Layadi, A., Bourzami, A., Tafat, H., Souami, N., Boutarfaia, S., & Lacour, D. (2008). Diffraction des rayons X, microstructure, Mössbauer et magnétisation études de nanostructuré Fe 50 Ni 50 alliage préparé par mécanosynthèse. *Journal of Magnetism and MagneticMaterials* , 320 (7), 1385-1392.

H

- Hollek V.S.H., *Surface and Coating Technology*, 76-77. (1995), p.p. 328-336.

-Hauk, V. (Ed.). *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods: Evaluation-Application-Assessment*. Elsevier. (1997).

J

-Johnson W. C., Lee J. K., Shiflet G. J., *Acta. Mater.* **54** (2006) 5123-5133.

K

- Kwon Y.S., K. B. Gerasimov and S. K. Toon, Ball temperaturesduringmechanicalalloyingin planetarymills *J. Alloys. Comp.* 346 (2002) 276-281.

L

- Liu, J., Huang, J., Hao, L., Liu, H., Li, X. SnO2 nano-spheres/graphene hybrid for highperformance lithium ion battery anodes. *Ceramics International*, **39**(8) (2013) 8623.

- Lahti, P. M. (Ed.). *Magnetic properties of organic materials*. CRC Press (1999).

-Lech Pawlowski, *Dépôts physiques Techniques, Microstructures et Propriétés*. Presse polytechniques et universitaires romandes, (2003), p. 53.

M

- Mott, N. F. A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics. Proceedings of the Physical Society, **47**(4) (1935) 571.
- Minoli, D. Nanotechnology applications to telecommunications and networking. John Wiley & Sons (2005).
- Morrish, A. H. The physical principles of magnetism (Vol. 74). New York: Wiley (1965).
- Meiklejohn, W. H., Bean, C. P. New magnetic anisotropy. Physical review, **102**(5) (1956)1413
- Mazaleyrat F. Contribution à l'étude des propriétés des matériaux magnétiques nanostructurés. PhDthesis, février 2005.

N

- Novikov, V. (2002). Concise dictionary of materials science:structure and characterization of polycrystalline materials. CRC Press.

P

- Pecharsky, V. K., Gschneidner Jr, K. A. Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂). Physical review letters, **78**(23) (1997) 4494.
- Paul E.and L.J. Swartzendruber: Bull. Alloy Phase Diagrams,1986, vol. 7 (3), pp. 248–53.

R

- Robert, C. P. Monte Carlo methods. John Wiley & Sons, Ltd. (2004).
- Richard J. D. Tilley, "Understandingsolids: the science of materials", John Wiley& Sons LTD, 2004.

S

- Suryanarayana C., Mechanicalalloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1- 184.
- Suryanarayana C., "Mechanicalalloying and milling", Marcel Dekker, USA, 2004.
- Suryanarayana C., Marcel Dekker, USA (2004).

Références Bibliographiques

- Suryanarayanan, R., & Mitchell, A. G. (1985). Evaluation of two concepts of crystallinity using calcium gluceptate as a model compound. *International journal of pharmaceutics*, 24(1), 1-17.
- Sparchez Z. and I. Chicinas, *Proceeding of European Congress on Powder Metallurgy, EuroPM2005, Prague*. 2 (2005) 99-104.
- Sparchez Z. and I. Chicinas, *Proceeding of World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004, Vienna, Austria*. 1 (2004) 213-218.
- Siegel R.W. *Encycl. App. Phys*, Trigg. G.L. (ed.), (1994) 173.
- Saito, Y. (Ed.). *Carbon nanotube and related field emitters: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons (2010).
- Scherrer, P. (1912). *Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen* (pp. 387-409). Springer Berlin Heidelberg.
- Sourmail T., *Near FeCo equiatomic alloys: constitution, mechanical and magnetic properties*, *Prog. Mater. Sci.* 50 (20 05) 816–880.
- V**
- Valdrè G., G.A. Botton and L.M. Brown, "High spatial resolution characterization of FeAl nanograins prepared by mechanical alloying", *Acta Mater.* 47 (7), 2303-2311 (1999).
- Venturini, G. (2005). Propriétés cristallographiques et magnétiques de HfFe₆Ge₆ type REFe₆Sn₄Ge₂ composés (RE = Y, Gd-Er). *Journal d'Alliages et de Composés*, 400 (1), 37-42.
- Villars, P., Calvert, L. D., & Pearson, W. B. (1985). *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Volumes 1, 2, 3. American Society for Metals, 1985,, 3258.
- W**
- Wexler, G. The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. *Proceedings of the Physical Society*, **89**(4) (1966) 927.

Y

-Young, R. A., & Wiles, D. B. (1982). Profile shape functions in Rietveld refinements *Journal of Applied Crystallography*, 15(4), 430-438.

Z

- Zhang, Q., et al. Synthesis of a MoS₂@ MWNT nanostructure with enhanced field emission and electrochemical properties. *RSC Advances*, 3(27) (2013) 10994.

- Zhang D.L., Processing of advanced material using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science* 49, 537-560 (2004)

- Zhang D. L., *Progress Mater. Sci.* **49** (2004) 537-560

Site Internet

https://pt.kle.cz/fr_FR/niobium.html.

<http://iramis.cea.fr>.

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration des alliages nanocristallins Fe₉₀Nb₁₀ par broyage mécanique à haute énergie, à partir de poudres élémentaires pures de Fe et Nb. L'évolution des phases et les propriétés magnétiques ont été étudiées en fonction du temps de broyage, en utilisant la diffraction des rayons X (XRD) et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

À partir des résultats de XRD, nous avons conclu la formation, après 3 h de broyage, d'une phase désordonnée α -Fe (Nb) (bcc). Il a été démontré que l'augmentation du temps de broyage diminue le paramètre cristallin et la taille des grains. Lorsque le paramètre cristallin diminue, le champ coercitif, H_c, augmente d'abord puis diminue et atteint une valeur d'environ 104,18 Oe après 6 heures de broyage.

Au cours de la période de formation de l'alliage, la magnétisation rémanente Mr et l'aimantation à saturation Ms à partir des cycles d'hystérésis ont été discutés en fonction de la durée de broyage. Finalement, les mesures magnétiques montrent le comportement ferromagnétique doux des poudres broyées.

Mots clés: Alliage Fe-Nb ; Nanostructures ; Broyage haute énergie ; Diffraction X ; Mesures magnétiques.

Abstract

The aim of this work is to prepare nanocrystalline Fe₉₀Nb₁₀ alloys by the mechanical alloying process using planetary high-energy ball mill, from pure elementary powders of Fe and Nb. The phase evolution and magnetic properties were investigated, as a function of milling time, using the X-ray diffraction (XRD) and the vibrating sample magnetometer (VSM).

From XRD results, we concluded the formation, after 3 h of milling, of a disordered phase α -Fe(Nb) (bcc). It has been shown that the increase of milling time decreases the crystallites size and the grain size. When the crystallites size decreases, the coercive field, H_c, increases first and then decreases to a value of about 104.18 Oe after 6 hours of milling.

During the period of the alloy formation, the remanent magnetization Mr and the saturation magnetization Ms derived from the hysteresis curves were discussed as a function of milling time. Finally, Magnetic measurements show the soft ferromagnetic behavior of crushed powders.

Key-words: FeNb alloy; Nanostructured; High energy ball milling; X-ray diffraction; Magnetic Measurements