

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



**Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES**  
**Faculté des sciences de l'Ingénieur**



**Ecole Doctorale** : Science et Ingénierie: Matériaux-Structure et Environnement

**Spécialité** : Sciences et Génie des Matériaux

**Option** : Physique des matériaux, couches minces et hétérostructures

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Présenté par

**BOUKHERROUB Nadia**

### **THEME**

**Elaboration et étude des propriétés structurales  
et hyperfines des nanomatériaux  $Fe_{100-x}Al_x$**

**Soutenu le : 06 / 05 / 2010 devant le Jury composé de :**

|                                |                          |       |               |
|--------------------------------|--------------------------|-------|---------------|
| <b>Mme. BENBRAHIM Nassima</b>  | Professeur               | UMMTO | Présidente    |
| <b>Mr. GUITTOUM Abderrahim</b> | Maitre de Recherche      | CRNA  | Rapporteur    |
| <b>Mr. SOUAMI Nassim</b>       | Chargé de Recherche      | CRNA  | Co-Rapporteur |
| <b>Mr. BELHADI Mehand</b>      | Professeur               | UMMTO | Examineur     |
| <b>Mr. LAGGOUN Ali</b>         | Maitre de conférences /A | UMBB  | Examineur     |

## REMERCIEMENTS

*Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de spectroscopie Mössbauer de la division des techniques nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.*

*Je tiens, en premier lieu, à remercier Allah, le tout puissant, de m'avoir donné autant de patience, courage et force pour réaliser ce travail. Dieu Merci.*

*Je remercie Monsieur Abadlia Tahar Professeur à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès et Directeur de notre école Doctorale, Pour tous les efforts qu'il a déployé afin de mener à terme notre post-graduation. Je remercie également Monsieur Abaidia Seddik El Hak Maitre de conférences à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès et chef de notre option, physique des matériaux, pour sa disponibilité.*

*Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur Guittoum Abderrahim, Maître de Recherche au centre de Recherche Nucléaire d'Alger, de m'avoir proposé ce sujet. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la qualité de son encadrement, pour la confiance qu'il m'a prodigué pour la direction de ce travail, sans jamais cesser de m'encourager et me pousser vers les horizons de la recherche scientifique. Encore merci pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses conseils et sa disponibilité.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur Souami Nassim, Chargé de Recherche au centre de Recherche Nucléaire d'Alger, qui a accepté de co-encadrer ce travail. Par ses compétences scientifiques, ses précieux conseils, il a contribué à la réussite de ce projet. Encore merci pour son soutien et sa compréhension.*

*J'adresse ma profonde reconnaissance à Madame Benbrahim Nassima, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse aussi mes remerciements à Messieurs : Belhadi Mehand, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et Laggoun Ali, Maitre de conférences à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès, qui ont accepté d'être examinateurs de ce modeste travail.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur Bendjedda Nour-Edine, Ingénieur de laboratoire à la Division des Techniques Nucléaires pour sa contribution aux mesures Mössbauer et pour son aide technique précieuse. Je remercie également mon collègue, Kamel Akkouché, qui a bien contribué à la réalisation de ce travail de recherche.*

*Que Melle Remil Ferafi, Ingénieur de laboratoire à la Division des Techniques Nucléaires, soit remercié pour les expériences de diffraction des rayons X.*

*J'aimerais adresser un remerciement assez particulier à Samir, Malika, Nassima et Djouza qui m'ont toujours soutenu, encouragé tout au long de ce travail. Ainsi je n'oublie pas non plus de remercier chaleureusement mes amis (es) si précieux, mes fidèles amis (es) de l'université de Tizi-ouzou.*

*Je remercie également mes collègues de l'école doctorale qui, par leur sympathie et leur gentillesse, ont contribué à rendre agréable ces deux années passées au LMMC : Kamel, Khaled, Farid, Salem, Mohend, Lyamine, M'hana, Hamza, Nabil, Brahim, Abd Arezak, Salim, Saliha et bien évidemment Zakia, Djedjiga, Fazia et Malika, qui occupent une grande place dans mon estime.*

*Enfin, je ne saurais trouver les mots exacts pour remercier toute ma famille, mes frères, mes sœurs et surtout mes chers parents –que Dieu les protèges- pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont toujours apporté. J'ai toujours voulu qu'ils soient fiers de moi, j'espère réussir mon pari. A eux, je dédie ce modeste travail.*

***Merci à tous !***

# SOMMAIRE

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

## Chapitre I: Synthèse bibliographique et état de l'art sur les alliages Fe-Al élaborés par broyage mécanique

|   |    |
|---|----|
| I. 1. Définition et classification des nanomatériaux.....                 | 3  |
| I. 1. 1. Définition des nanomatériaux.....                                | 3  |
| I. 1. 2. Diverses classes des nanomatériaux .....                         | 3  |
| I. 2. Procédés d'élaboration des nanomatériaux.....                       | 5  |
| I. 2. 1. Procédés par voie physique.....                                  | 6  |
| I. 2. 2. Procédés par voie chimique .....                                 | 6  |
| I. 2. 3. Procédés par voie mécanique.....                                 | 7  |
| I. 3. Propriétés des nanomatériaux.....                                   | 7  |
| I. 3. 1. Propriétés mécaniques.....                                       | 7  |
| I. 3. 1. 1. Limite élastique .....  | 7  |
| I. 3. 1. 2. Dureté.....   | 8  |
| I. 3. 1. 3. Malléabilité .....  | 9  |
| I. 3. 2. Propriétés électriques.....                                      | 9  |
| I. 3. 3. Propriétés magnétiques .....                                     | 9  |
| I. 3. 3. 1. Généralités sur les matériaux magnétiques .....               | 9  |
| I. 3. 3. 1. 1. Domaines magnétiques .....                                 | 9  |
| I. 3. 3. 1. 2. Phénomène d'hystérésis .....                               | 10 |
| I. 3. 3. 1. 3. Classification des matériaux ferromagnétiques .....        | 11 |
| I. 3. 3. 2. Propriétés magnétiques des alliages nanocristallins.....      | 13 |
| I. 3. 3. 2. 1. Le modèle de l'anisotropie aléatoire .....                 | 14 |
| I. 4. Elaboration des poudres nanostructurées par broyage mécanique ..... | 17 |
| I. 4. 1. Les différents types de broyeurs .....                           | 17 |
| I. 4. 1. 1. Broyeurs à applications de type industriel.....               | 17 |
| I. 4. 1. 1. 1. Broyeur de type attriteur.....                             | 17 |
| I. 4. 1. 1. 2. Broyeur horizontal .....                                   | 18 |
| I. 4. 1. 2. Broyeurs pour les études de Recherches et Développement.....  | 18 |
| I. 4. 1. 2. 1. Le broyeur vibrant.....                                    | 18 |
| I. 4. 1. 2. 2. Le broyeur planétaire.....                                 | 19 |
| I. 4. 2. Mécanisme physique de broyage et formation des phases.....       | 20 |

|  |           |
|--|-----------|
| I. 4. 3. Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse.....  | 20        |
| I. 4. 4. Types de matériaux soumis au broyage .....  | 22        |
| I. 5. Etat de l'art sur les propriétés structurales et hyperfines des alliages nanostructurés Fe-Al élaborés par mécanosynthèse..... | 23        |
| I. 5. 1. Alliages binaires FeAl .....  | 23        |
| I. 5. 2. Diagramme de phase et structures cristallines des alliages FeAl .....   | 24        |
| I. 5. 2. 1. Diagramme de phase des alliages FeAl.....  | 24        |
| I. 5. 2. 2. Structures cristallines des alliages FeAl.....   | 25        |
| I. 5. 3. Propriétés structurales et hyperfines des alliages FeAl élaborés par mécanosynthèse...27                                    |           |
| I. 5. 3. 1. Propriétés structurales des alliages FeAl élaborés par mécanosynthèse.....   | 28        |
| I. 5. 3. 2. Les propriétés hyperfines des alliages FeAl élaborés par mécanosynthèse (Etude Mössbauer).....                           | 33        |
| <b>Références bibliographiques du chapitre I.....</b>  | <b>38</b> |

## **Chapitre II: Elaboration, caractérisation structurale et microstructurale des poudres nanostructurées Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>**

|  |    |
|--|----|
| II. 1. Elaboration des échantillons .....  | 41 |
| II. 1. 1. Description du Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 » à haute énergie.....                          | 41 |
| II. 1. 2. Description de la boîte à gants .....  | 42 |
| II. 1. 3. Préparation des échantillons et optimisation des conditions de broyage.....                              | 43 |
| II. 2. Techniques de caractérisations structurales et microstructurales des poudres élaborées..45                  |    |
| II. 2. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X .....   | 45 |
| II. 2. 1. 1. Description de diffractomètre .....   | 46 |
| II. 2. 1. 2. Les différents effets susceptibles d'entraîner un élargissement des pics de Bragg..48                 |    |
| II. 2. 1. 3. Méthodes d'analyses de profil de raies .....  | 49 |
| II. 2. 2. Caractérisation par microscope électronique à balayage XL 30 ESEM FEG couplé à l'EDX.....                | 51 |
| II. 2. 2. 1. Dispositif expérimental.....  | 51 |
| II. 2. 2. 2. Imagerie en électrons secondaires .....   | 53 |
| II. 2. 2. 3. Imagerie en électrons rétrodiffusés .....   | 54 |
| II. 2. 2. 4. Micro-analyse X .....   | 54 |
| II. 3. Evolution structurales et microstructurales des poudres élaborées Fe <sub>100-x</sub> Al <sub>x</sub> ..... | 55 |
| II. 3. 1. Evolution structurales.....  | 55 |
| II. 3. 1. 1. Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition .....                                  | 57 |

|   |    |
|---|----|
| II. 3. 1. 2. Détermination des paramètres microstructuraux : taille moyenne des grains et taux moyen de microdistorsions..... | 59 |
| II. 3. 2. Etude de la morphologie et analyse par EDX des poudres Fe <sub>100-x</sub> Al <sub>x</sub> .....                    | 61 |
| <b>Références bibliographiques du chapitre II</b> .....   | 67 |

### **Chapitre III: Etude par spectroscopie Mössbauer des poudres nanostructurées**

#### **Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>**

|   |    |
|---|----|
| III. 1. Spectroscopie Mössbauer : aspects théoriques .....  | 68 |
| III. 1. 1. Principe de la spectrométrie Mössbauer .....   | 68 |
| III. 1. 1. 1. Généralités sur le phénomène de résonance $\gamma$ nucléaire.....   | 68 |
| III. 1. 1. 2. Problème de l'énergie de recul.....   | 69 |
| III. 1. 1. 3. Elargissement Doppler ou thermique.....   | 71 |
| III. 1. 2. Emission et absorption sans recul -effet Mössbauer.....  | 72 |
| III. 1. 3. Action de l'environnement sur les niveaux nucléaires : Interactions hyperfines.....  | 73 |
| III. 1. 3. 1. L'effet de taille ou déplacement isomérique (D.I).....  | 73 |
| III. 1. 3. 2. L'effet de forme du noyau ou effet quadripolaire.....   | 74 |
| III. 1. 3. 3. Interaction magnétique hyperfine : l'effet Zeeman nucléaire.....  | 75 |
| III. 2. Dispositif expérimental.....  | 76 |
| III. 2. 1. Source Mössbauer.....  | 77 |
| III. 2. 2. Absorbeur : échantillon.....   | 78 |
| III. 2. 3. Porte échantillon.....   | 78 |
| III. 2. 4. Détecteur proportionnel .....  | 79 |
| III. 2. 5. Chaîne électronique.....   | 79 |
| III.3. Mise en œuvre expérimental : spectromètre Mössbauer à accélération constante.....  | 80 |
| III. 3. 1. Acquisition d'un spectre Mössbauer .....   | 81 |
| III.3.2. Etalonnage du spectromètre Mössbauer.....  | 82 |
| III. 3. 3. Préparation des échantillons .....   | 83 |
| III.3.4. Analyse des spectres Mössbauer .....   | 84 |
| III. 4. Evolution de la structure hyperfine des poudres nanostructurées Fe <sub>100-x</sub> Al <sub>x</sub> en fonction du pourcentage de Al..... | 85 |
| III. 5. Application de modèle du champ local des poudres nanostructurées Fe <sub>100-x</sub> Al <sub>x</sub> .....                                | 90 |
| <b>Références bibliographiques du chapitre III</b> .....  | 92 |
| <b>Conclusion générale</b> .....  | 94 |

## *Introduction générale*

Les matériaux nanostructurés ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, ...etc. Ces matériaux, variant sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité et sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale avec un arrangement désordonné appelée communément joint de grain dans le cas des poudres nanostructurées. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent des propriétés physiques nouvelles, par comparaison à celles du matériau massif.

Les matériaux magnétiques nanocristallins ont été intensivement étudiés à cause de leurs propriétés remarquables à savoir l'aimantation à saturation, le champ coercitif, la perméabilité magnétique et la perte d'énergie par hystérésis, la température de l'ordre magnétique et le champ magnétique hyperfin, qui diffèrent considérablement de celles des matériaux microcristallins et sont étroitement liées à la structure et la microstructure. On sait que la microstructure, en particulier la taille des grains, essentiellement détermine le comportement des matériaux ferromagnétiques.

Les alliages Fe-Al nanostructurés riches en fer se comportent comme des matériaux ferromagnétiques, ils ont des propriétés magnétiques exceptionnelles et une bonne tenue à la corrosion, ce qui peut leur donner la possibilité de remplacer les matériaux amorphes dans plusieurs applications par exemple pour les têtes d'enregistrements et de lecture, amplificateur magnétique...

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élaboration des alliages nanocristallins FeAl. Parmi ces méthodes nous citons : la méthode de chimie douce (sol-gel), condensation en phase vapeur et le broyage mécanique à haute énergie ou mécanosynthèse. Cette dernière est une technique d'élaboration hors équilibre puissante, qui permet de synthétiser des alliages FeAl sous forme de poudres nanocristallines.

Dans ce travail de mémoire nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par broyage mécanique à haute énergie, à l'aide du vario-broyeur planétaire innovant « pulverisette 4 », des composés nanostructurés  $Fe_{100-x}Al_x$  ( $x = 25, 30, 34$  et  $40$  at% Al). L'effet du pourcentage en aluminium ( $x$  at% Al) sur les propriétés structurales, microstructurales et hyperfines des échantillons élaborés pour une durée de broyage égale à 35 h heures sera étudié. Pour cela,

nous avons associé plusieurs techniques expérimentales de caractérisation : diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX, spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ .

Ce manuscrit de mémoire s'articule en trois chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique assez générale où nous avons présenté une classification des matériaux nanocristallins, leurs procédés d'élaboration ainsi que leurs propriétés. Un état de l'art sur les propriétés physiques des alliages Fe-Al obtenus par broyage mécanique est aussi présenté.

Le second chapitre se compose de deux parties différentes. La première partie comprend une description du vario-broyeur planétaire P4 que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos échantillons. Les conditions optimales d'élaboration des composés  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x = 25, 30, 34$  et  $40$  at% Al) sont aussi détaillées. Dans la deuxième partie, une description des dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation structurale et microstructurale des échantillons élaborés est présentée. L'effet du pourcentage en aluminium sur les propriétés structurales et microstructurales est aussi discuté.

Le troisième chapitre fait l'objet de l'étude par spectroscopie Mössbauer des poudres  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ . Tout d'abord, nous avons parlé du principe de la spectroscopie Mössbauer ainsi que du dispositif expérimental utilisé. Après, nous avons détaillé la procédure utilisée pour l'enregistrement des spectres Mossbauer relatifs aux poudres  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ . Une discussion des résultats obtenus pour ce qui est de l'évolution de la structure hyperfine en fonction de la teneur en Al est aussi présentée.

Enfin, ce manuscrit de mémoire se termine par une conclusion générale qui illustre les principaux résultats obtenus à travers notre étude.



# *Chapitre I*

*Synthèse bibliographique et état de l'art sur les  
alliages FeAl élaborés par broyage mécanique*

Dans ce chapitre, nous allons présenter tout d'abord une classification des matériaux nanocristallins, leurs procédés d'élaboration ainsi leurs propriétés où on a mis l'accent sur les propriétés magnétiques. Puis nous décrirons le processus d'élaboration des poudres nanostructurés par broyage mécanique. Enfin, nous exposerons l'état de l'art sur les alliages Fe-Al obtenus par mécanosynthèse dans toute la gamme de compositions.

## **I. 1. Définition et classification des nanomatériaux**

### **I. 1. 1. Définition des nanomatériaux**

Un nanomatériau se rapporte à un matériau composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui contient une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [1, 2].

Les nano-objets peuvent se présenter sous forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Ils sont utilisés soit en tant que tels (comme catalyseur, pour transporter des médicaments, pour le polissage de wafers et disques durs en microélectronique...), soit en vue d'élaborer des matériaux.

La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille, etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts, peut-être des impuretés) [3, 4]. Le comportement des amas de nanoparticules peut être vu comme résultant de l'interaction de ces deux types de structures : le noyau préserve des propriétés spécifiques pour les matériaux massifs, mais ces propriétés sont transmises seulement à courte distance, généralement les nanoparticules sont monodomains. Par l'intermédiaire des interfaces, certaines interactions (par exemple l'interaction d'échange dans les particules magnétiques) sont transmises aux grains voisins qui deviennent plus ou moins corrélés dans leur comportement. Macroscopiquement nous mesurons donc une réponse (comportement) collective de ces matériaux avec des grains orientés aléatoirement.

### **I. 1. 2. Diverses classes des nanomatériaux**

D'après Siegel [5] (figure I. 1), les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation : nanomatériaux à zéro dimension, à une dimension, à deux dimensions et à trois dimensions.

### **a) Nanomatériaux à zéro dimension**

Une dimension zéro signifie que le matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace, et n'a en conséquence aucune dimension micro ou macrométrique. Ceci correspond à la définition des nanoparticules [6] :

Les nanoparticules sont des particules de taille inférieure à 100 nm dans les trois directions de l'espace. Elles reçoivent aussi le nom de particules ultrafines lorsqu'elles sont dans un gaz ou en état de poudre. Les nanoparticules peuvent être isolées ou s'associer entre elles pour former des agglomérats nanostructurés. Elles peuvent se trouver déposées sur une surface, en suspension dans un gaz ou un liquide, ou en état de poudre. Dans ce dernier cas, on parle d'une nanopoudre ou poudre nanostructurée. Une nanopoudre est une poudre constituée de nanoparticules ou d'agglomérats nanostructurés [6].

### **b) Nanomatériaux à une dimension**

Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, il convient de considérer les nanofils et les nanotubes [5].

➤ **Les nanofils** : structures monocristallines avec un diamètre de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui peut aller de 500 nm jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ . A ces échelles de taille, les nanofils gardent encore des propriétés quantiques, c'est pourquoi ils sont parfois qualifiés de fils quantiques [6]. Les nanofils de matériaux semi-conducteur (Si, SiGe...) sont envisagés dans des systèmes thermoélectriques à performances élevées, l'idée étant de transformer toutes les sources de chaleur en source électrique. Les nanofils sont également envisagés comme fibres de renforts de textiles à haute limite élastique (blindage anti-chocs) et peuvent être utilisés pour le stockage de l'énergie et la conception de batteries à très hautes performances [7, 5].

➤ **Les nanotubes** : structures tubulaires de 1 ou 2 nm de diamètre et jusqu'à 1 mm de longueur. Les nanotubes les plus connus sont les nanotubes de carbone [6].

### **c) Nanomatériaux à deux dimensions**

Ce sont des matériaux sous forme de couches minces, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique [5].

### **d) Nanomatériaux à trois dimensions**

Ce sont des matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés [5].

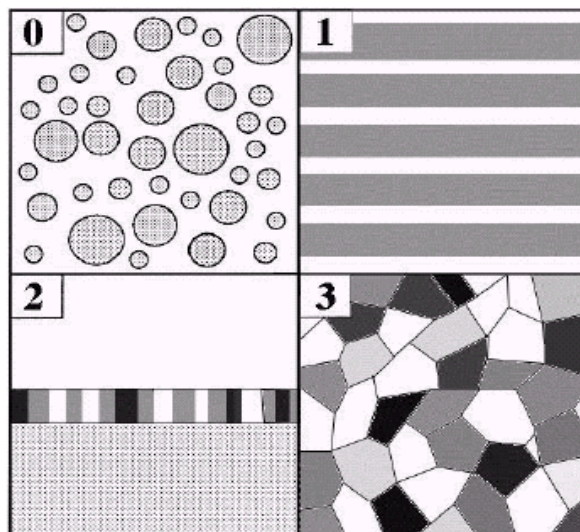
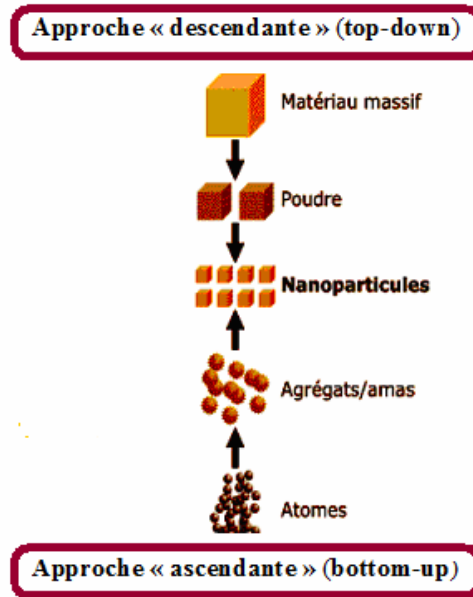


Figure I. 1. Différentes classes de nanomatériaux selon Siegel [5].

## I. 2. Procédés d'élaboration des nanomatériaux

Les nano-objets et les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down). Les deux approches sont illustrées sur la figure I. 2. L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat [8]. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [8].

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.



**Figure I. 2.** Les deux approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés [8].

### I. 2. 1. Procédés par voie physique

Par voie physique, l'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide.

Une autre voie physique d'obtention de nanopoudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique [9].

### I. 2. 2. Procédés par voie chimique

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des

nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisation inorganiques [9].

### **I. 2. 3. Procédés par voie mécanique**

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprécipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion,...) sont également développées pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures [9].

### **I. 3. Propriétés des nanomatériaux**

Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer: les propriétés mécaniques, électriques et magnétiques.

#### **I. 3. 1. Propriétés mécaniques**

##### **I. 3. 1. 1. Limite élastique**

La limite élastique  $R_e$  des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain. Il s'agit là d'un fait d'expérience de tous temps reconnu, qui est quantifié par une loi la plus utilisée en métallurgie physique à savoir la loi de Hall-Petch [10] :

$$R_e = R_{e_0} + kd^{-1/2} \quad (\text{I. 1})$$

Avec  $R_{e_0}$  est la limite élastique du monocristal,  $K$  est un coefficient et  $d$  est le diamètre du grain.

Cette croissance de la limite élastique lorsque la taille du grain décroît s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de la transition fragile-ductile.

### - Exemple

Champion et al. (2002) [2], ont fait des tests sur deux échantillons de cuivre à taille de grains conventionnelle et nanocristallins notés respectivement ( $\mu\text{Cu}$ ) et ( $\text{nCu}$ ). L'expérience a été effectuée dans les mêmes conditions. Les deux échantillons ont été identiquement soumis à la même charge. La figure I. 3, montre la courbe contrainte-déformation obtenue. On constate que la contrainte d'écoulement du  $\text{nCu}$ , environ égale à 385 MPa est beaucoup plus élevée que celle du  $\mu\text{Cu}$  environ égale à 165 MPa soit une augmentation de la contrainte d'écoulement de 43%, ce qui vérifie la loi de Hall-Petch.

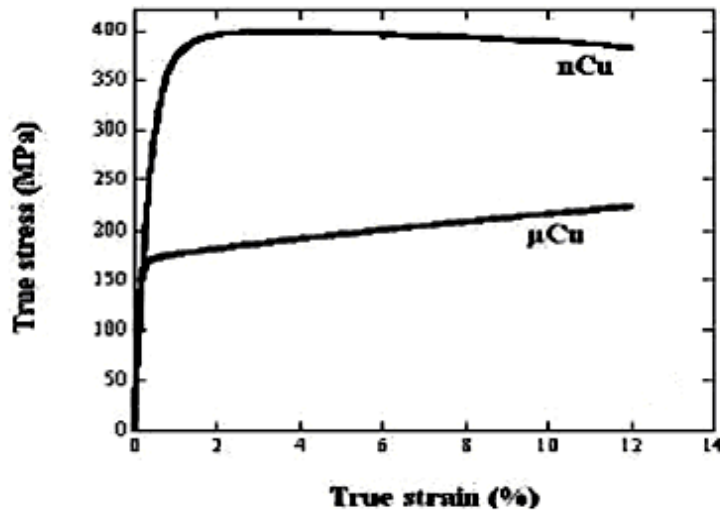


Figure I. 3. Courbe contrainte-déformation du ( $\mu\text{Cu}$ ) et ( $\text{nCu}$ ) (Champion et al, 2002) [2].

### I. 3. 1. 2. Dureté

Plus un métal est constitué de grains fins, plus il est dur. Au sein d'un métal classique, il existe des dislocations, qui sont des défauts de la structure unissant les agrégats. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans les nanomatériaux, la fraction de dislocation est très faible par rapport à la fraction des joints des grains et les joints triples. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante : le nanomatériau est plus dur qu'un métal polycristallin [11].

### - Exemples

La dureté Vickers d'un alliage FeAl est de 251 pour une taille des grains de 16 nm alors qu'elle est de 140-150 pour une taille des grains de 10  $\mu\text{m}$ . Ainsi le Nickel nanophasé (élaboré par Electrodeposition, la taille des grains est de l'ordre de 10 nm) est quatre fois plus dur que le Nickel normal [11].

### **I. 3. 1. 3. Malléabilité**

La malléabilité d'un matériau représente ses capacités à se déformer sans se casser. Généralement il y a un choix à faire entre la dureté et la ductilité d'un matériau, or celui composé de nano particules peut être plus dure et plus ductile qu'un matériau ordinaire. En fait, on pense que la réduction de taille des particules entraîne des modifications des liaisons atomiques, qui seraient responsables de la dureté élevée d'un matériau. Pour ce qui est de la ductilité, les particules à cette échelle glisseraient entre elles lorsqu'un début de fracture survit [12].

- **Exemple :** les céramiques nano sont plus malléables que les céramiques classiques [12].

### **I. 3. 2. Propriétés électriques**

Lorsque la taille des grains des matériaux est réduite à l'échelle nanométrique, la résistivité électrique devient très élevée par rapport à la résistivité électrique des matériaux classiques (la taille des grains est à l'échelle micrométrique). Par exemple, la résistivité mesurée dans le nickel nanométrique (taille des grains 11 nm) est trois fois plus grande que celle mesurée dans le nickel polycristallin (avec une taille de grains de 100  $\mu\text{m}$ ). On observe des augmentations semblables dans le cuivre, le fer et le plomb nanométriques (élaborés par condensation-évaporation, avec une taille des grains de l'ordre 6-25 nm). Cette augmentation de la résistivité électrique peut être attribuée à l'électron dispersant aux défauts tels que les joints de grains et les joints triples [13].

### **I. 3. 3. Propriétés magnétiques**

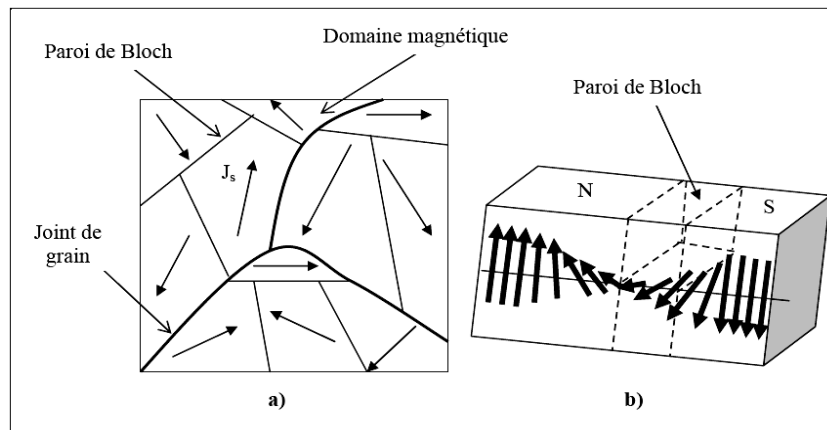
#### **I. 3. 3. 1. Généralités sur les matériaux magnétiques**

##### **I. 3. 3. 1. 1. Domaines magnétiques**

Le phénomène d'orientation des moments magnétiques à l'intérieur des matériaux ferromagnétiques se produit de manière localisée. L'expérience montre que tous les matériaux magnétiques de volume suffisant se divisent spontanément en régions plus petites qu'on appelle « domaines magnétiques » ou « domaines de Weiss » (ils peuvent mesurer jusqu'à 1mm). A l'intérieur d'un domaine tous les moments magnétiques atomiques sont maintenus parallèles par les forces d'échange, de telle sorte que chaque domaine se présente comme un petit volume aimanté à saturation ( $J_s$ ) avec une orientation différente de celles de ces voisins de telle sorte que la polarisation globale de l'échantillon peu forte et peut être nulle. Historiquement, cette idée d'une structure en domaine a été introduite pour la première fois par P. Weiss en 1907 pour lever l'incompatibilité entre l'existence d'un arrangement ordonné des moments atomiques et la possibilité d'un état désaimanté. Les interfaces entre les



domaines sont appelées « parois de Bloch » (1932) à travers lesquelles l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à l'autre (figure I. 4) [14].

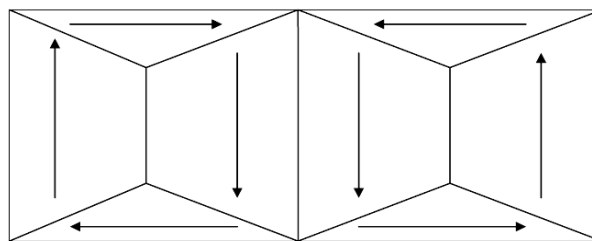


**Figure I. 4.** a) Domaines magnétiques et b) changement d'orientation des moments magnétiques à travers une paroi de Bloch [14].

### I. 3. 3. 1. 2. Phénomène d'hystérésis

Pour caractériser du point de vue magnétique un matériau, il est donc nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué.

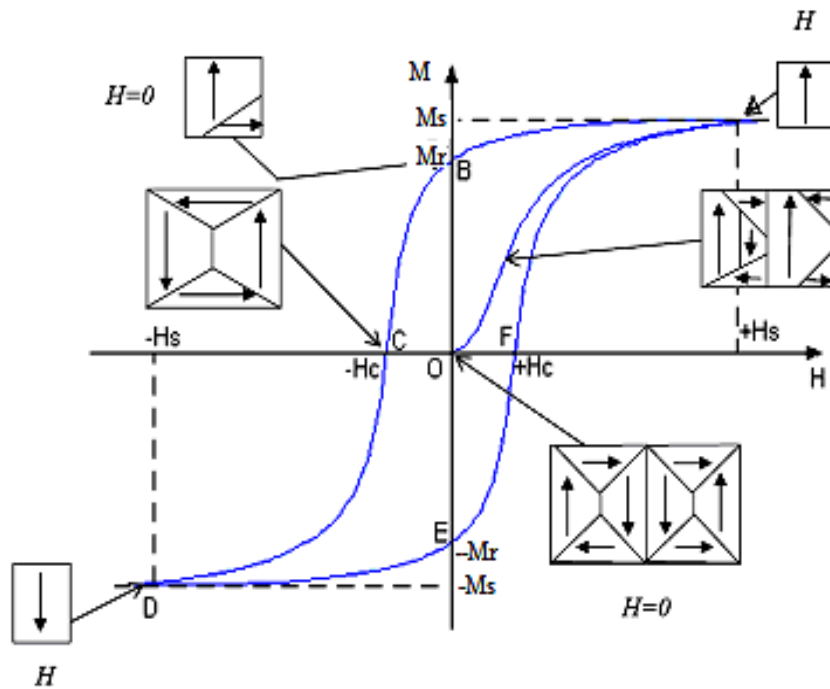
Considérons un monocristal ferromagnétique dont l'orientation moyenne des domaines est globalement nulle en l'absence de champ magnétique extérieur  $H$ . (figure I. 5).



**Figure I. 5.** Orientations des domaines magnétiques d'un monocristal ferromagnétique en l'absence de champ magnétique extérieur.

Lorsqu'on place ce matériau ferromagnétique dans un champ  $H$  extérieur, les parois vont se déplacer de manière à renforcer le champ  $H$  extérieur. Si  $H$  augmente beaucoup, le domaine favorablement orienté occupera tout le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La courbe qui relie l'aimantation  $M$  au champ  $H$  extérieur s'appelle le cycle d'hystérésis du matériau (figure I. 6). Lorsque  $H$  augmente à partir de zéro, les parois de Bloch se déplacent, entraînant une aimantation de l'échantillon. Quand  $H$  est suffisamment intense

( $H_s$ ), un seul domaine occupe tout l'échantillon. L'aimantation correspondante est l'aimantation à saturation ( $M_s$ ). Si on diminue  $H$ , on oblige les parois à se déplacer de nouveau. Le mouvement de retour n'est pas le même que celui suivi lorsque  $H$  augmentait parce qu'une partie du mouvement des parois est irréversible (en raison des défauts cristallins). L'aimantation qui reste lorsque  $H$  est nul s'appelle aimantation rémanente à saturation ( $M_r$ ). Le champ nécessaire pour ramener à zéro l'aimantation s'appelle le champ coercitif ( $H_c$ ). Le champ permettant d'annuler l'aimantation rémanente s'appelle le champ coercitif rémanent ( $H_c$ ). La courbe d'aimantation ainsi obtenue est une boucle d'hystérésis ou cycle d'hystérésis (ABCDEF); dont les paramètres caractéristiques sont les grandeurs  $M_s$  ( $H_s$ ) et  $H_c$ . L'aire du cycle d'hystérésis représente l'énergie dépensée, par unité de volume du matériau, pour réorienter les moments magnétiques des domaines et déplacer les parois de Bloch, au cours d'un cycle complet de variation de champ magnétique extérieur [15].



**Figure I. 6.** Courbe de première aimantation (OA) d'un matériau ferromagnétique, et cycle d'hystérésis (ABCDEF) de ce matériau, lorsque le champ extérieur varie alternativement de  $+H_s$  à  $-H_s$  [14].

### I. 3. 3. 1. 3. Classification des matériaux ferromagnétiques

Selon la forme du cycle d'hystérésis, les matériaux magnétiques peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétique doux et matériaux magnétiques durs.

### **a) Matériaux magnétiques doux**

On appelle matériaux magnétiques doux ceux dans lesquels le champ coercitif est faible (en générale inférieur à 1000 A/m). Pour ces matériaux, lorsque le champ extérieur varie, aucun obstacle ne doit s'opposer au déplacement des parois de Bloch et à la réorientation des domaines magnétiques, c'est-à-dire les parois de domaine doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué. En d'autres termes ces matériaux présentent peu de défauts dans leurs structures cristallines, ainsi qu'une anisotropie réduite. Ils sont caractérisés par une très haute perméabilité (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement), une aimantation à saturation  $M_s$  élevée, un faible champ coercitif (ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué) et des faibles pertes par hystérésis (faible surface du cycle d'hystérésis) [14].

On utilise un matériau magnétique doux lorsque celui-ci doit canaliser un flux magnétique variable à de hautes fréquences. Le matériau magnétique doit réagir rapidement et franchement à de faibles variations du champ inducteur sans subir d'échauffement ou sans que sa réaction soit trop sensible à la fréquence du champ. Pour cela les matériaux magnétiques doux sont utilisés dans les noyaux (ou circuits magnétiques) des transformateurs, des moteurs et des générateurs, dans les inductances de précision des circuits électroniques, les écrans magnétiques,...etc. [14, 15, 16]. Parmi les matériaux magnétiques doux les plus utilisés, nous citons : le fer pur, les alliages Fe-Ni (permalloy), les alliages Fe- Si, les alliages Fe-Al,... etc [17].

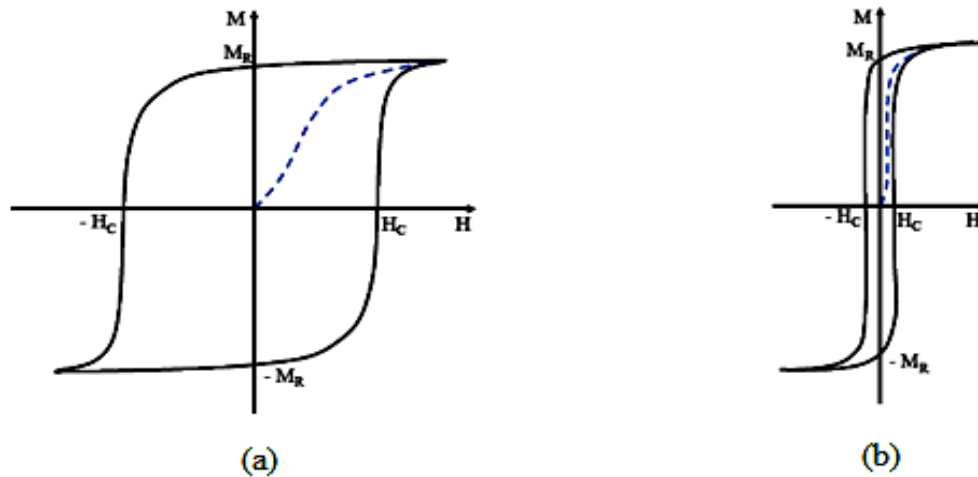
### **b) Matériaux magnétiques durs**

On appelle matériaux magnétiques durs ceux caractérisés par un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 KA/m), une induction rémanente élevée, une faible perméabilité (sont difficiles à aimanter et désaimanter) et un large cycle d'hystérésis. Dans ces matériaux, on cherche à entraver au maximum la réorientation des moments magnétiques dans les domaines de Weiss, ainsi que le déplacement des parois de Bloch. C'est pourquoi on utilise fréquemment les aciers eutectoïdes à l'état trempé (structure martensitique) pour réaliser des aimants permanents. Ainsi un aimant permanent de bonne qualité sera caractérisé par une forte valeur de l'anisotropie magnétique nécessaire à la persistance d'une partie importante de l'aimantation spontanée (rémanente) et à la valeur élevée du champ coercitif.

On utilise les matériaux magnétiques durs lorsque le champ magnétique engendré par le matériau doit rester stable dans le temps et être si possible élevé, et ce même en présence de champs magnétiques extérieurs parasites. Ils sont utilisés dans les aimants permanents, les

aimants de levage, les noyaux des haut-parleurs, les moteurs électriques de faible puissance, les lentilles magnétiques pour tube cathodiques,...etc. [15, 18]. Parmi les matériaux magnétiques durs les plus utilisés, nous citons : les alliages PtCo, les ferrites dures, Samarium-Cobalt,... etc [14].

Dans la figure I. 7, les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques durs (a) et doux (b) sont montrés; la courbe de première aimantation est indiquée avec une ligne pointillée.



**Figure I. 7.** a) Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur et b) Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique doux.

### I. 3. 3. 2. Propriétés magnétiques des alliages nanocristallins

En ce qui concerne les propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins, il est en général observé une diminution de l'aimantation à saturation dans l'état nanocristallin par rapport à l'état massif [1, 3, 4]. Dans le même ordre, il est aussi observé une réduction de la température de Curie pour certains matériaux (Ni) [4]. Dans ces matériaux il est constaté que leur état magnétique est monodomaine. Il a aussi été observé un effet magnéto-calorique dans les nanocomposites [3]. Dans certains cas (par exemple le  $\text{FeF}_2$ ), il est constaté que les cristallites ont une température de Néel comparable à celle du monocristal massif, mais les interfaces donnent une largeur de la transition s'étalant sur une dizaine de degrés [4].

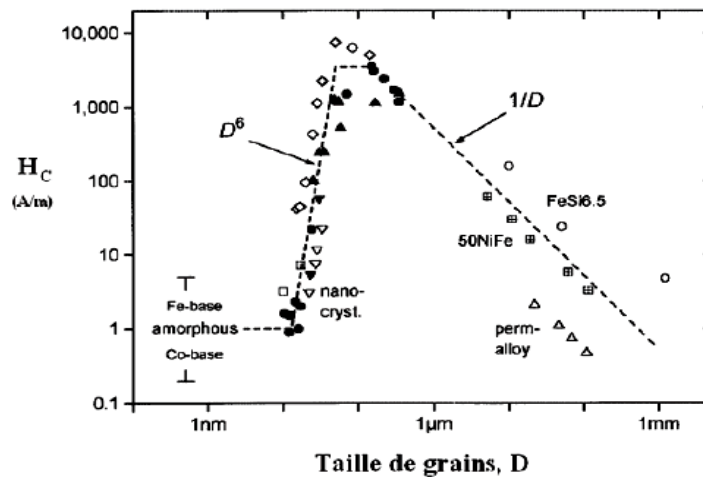
Les deux types de matériaux magnétiques (durs et doux) ont été obtenus dans l'état nanocristallin. Pour les matériaux magnétiques durs, l'idée est de réaliser un couplage entre une phase magnétique dure avec une phase magnétique douce dans le but d'amplifier les propriétés des matériaux magnétiques durs [19, 20]. Pour ce qui concerne les matériaux magnétiques doux, une taille de grain la plus petite possible est désirée (parce que dans ce

domaine la résistivité augmente), ainsi qu'une structure monodomaine dans chaque grain, qui est accompagnée d'une réduction du champ coercitif dans certaines conditions.

Une méthode employée pour l'obtention des alliages magnétiques doux nanocristallins est la recristallisation des alliages amorphes. Les avantages de cette technique sont le fait que l'on peut produire de grandes quantités de matériaux, l'absence de porosité et la dimension variable de la taille de grains [1]. En plus, il est possible d'obtenir des matériaux composites formés de nanocristaux incorporés dans une matrice amorphe [1].

### I. 3. 3. 2. 1. Le modèle de l'anisotropie aléatoire

Pour un bon matériau magnétique doux, il est nécessaire d'avoir un champ coercitif le plus petit possible (un taux de défauts très bas, une quantité plus basse que possible d'impuretés) et une perméabilité la plus grande que possible (réponse rapide sous l'action d'un champ appliqué). En ce qui concerne le champ coercitif, il est montré, figure I. 8, que celui-ci est plus faible pour des tailles de grains relativement grandes (le cas de permalloy) [21]. Avec la diminution de la taille des grains, il est d'abord observé une augmentation du champ coercitif en  $1/D$ ,  $D$  étant la taille des grains. Quand a lieu le passage dans le domaine nanocristallin, on observe une diminution du champ coercitif avec la puissance six de la taille des grains, suivie du passage dans le domaine amorphe.



**Figure I. 8.** Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour les alliages magnétiques doux [21].

La baisse du champ coercitif avec la diminution de la taille des grains dans le domaine nanométrique et l'amélioration des propriétés magnétiques douces pour ces matériaux peuvent être expliquées par le fait que dans ce domaine nous avons aussi une réduction de l'anisotropie

magnétocristalline. Par exemple, pour le fer nanocristallin, il n'a pas été trouvé de structure de domaines magnétiques, donc ces nanoparticules sont monodomaines [4].

L'aimantation locale dans le matériau est déterminée par l'anisotropie de chaque cristallite et par l'interaction magnétique entre les cristallites voisines. L'interaction magnétique entre les cristallites voisines essaie d'aligner l'aimantation de toutes les cristallites dans une même direction. Le fait que les différentes cristallites soient orientées aléatoirement fait que le matériau n'a son aimantation dans une direction que pour quelques cristallites et que l'anisotropie magnétocristalline n'a pas une direction précise. Au niveau des amas des grains, elle est remplacée par une anisotropie moyennée [4, 21]. Une image de la représentation de ce comportement est montrée dans la figure I. 9.

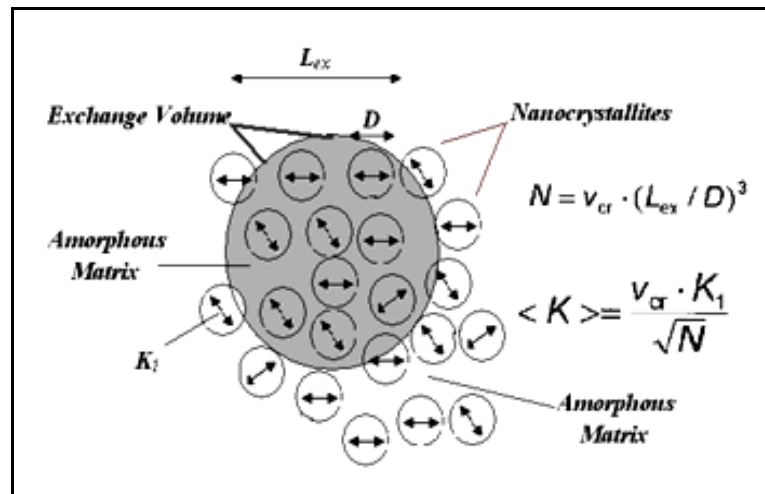


Figure I. 9. Représentation du modèle de l'anisotropie moyennée [21].

La théorie a comme base le modèle proposé par Alben – Becker - Chi pour expliquer les propriétés magnétiques douces des alliages ferromagnétiques amorphes [22]. Pour la représentation mathématique de ce modèle, un amas de particules avec une taille  $D$ , est considéré dans un volume. Les particules contenues dans ce volume sont considérées couplées par l'interaction d'échange et chaque particule possède une constante d'anisotropie orientée aléatoirement. La constante d'anisotropie globale ( $\langle K \rangle$ ) de ce volume est la moyenne sur tous les grains ( $N = v_{cr} \left(\frac{L_{ex}}{D}\right)$ ) comprise dans le volume de corrélation ferromagnétique ( $V = L_{ex}^3$ ) déterminée par la longueur d'échange  $L_{ex}$  ( $L_{ex} \gg D$ ). Dans ce volume fini, l'aimantation a une direction facile, donc l'anisotropie moyennée est déterminée par la moyenne des fluctuations d'amplitude de l'énergie d'anisotropie pour les  $N$  grains, qui peut être écrite sur la forme suivante [21]:

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr} K_1}{\sqrt{N}} = \sqrt{v_{cr}} K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}}\right)^{3/2} \quad (I. 2)$$

La longueur d'échange est déterminée par le point où l'énergie d'échange devient comparable à l'énergie d'anisotropie, dans le cas d'anisotropie moyennée la définition de la longueur d'échange devient :

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} \quad (I. 3)$$

où  $A$  est la constante d'échange.

Remplaçant dans l'équation (I. 2), nous obtenons pour la constante d'anisotropie moyennée [21]:

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr}^2 D^6 K_1^4}{A^3} \quad (I. 4)$$

Le modèle montre une variation de la constante d'anisotropie moyennée avec la puissance six de la taille des grains, ce qui donne pour le champ coercitif [21] :

$$H_c = P_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} = P_c \frac{v_{cr}^2 D^6 K_1^4}{J_s A^3} \quad (I. 5)$$

où  $P_c$  est un facteur dimensionnel près d'unité, et  $J_s$  est l'aimantation moyenne à saturation du matériau.

De manière équivalente pour la perméabilité, il est obtenu [21] :

$$\mu_i = P_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle} = P_\mu \frac{J_s^2 A^3}{\mu_0 v_{cr}^2 D^6 K_1^4} \quad (I. 6)$$

où  $P_\mu$  est un facteur dimensionnel près de l'unité.

Ce modèle explique théoriquement la diminution avec la puissance six de la taille de grains pour les matériaux nanocristallins observés expérimentalement et prévoit une variation en puissance moins six pour la perméabilité.

Le modèle proposé par Herzer [21] est strictement applicable aux systèmes monophasés, mais des développements ultérieurs ont montré la possibilité d'utiliser le modèle d'anisotropie moyennée pour des systèmes biphasés. Ces modèles sont réduits au modèle proposé par Herzer, quand le nombre de phases est égal à un [22, 23].

## **I. 4. Elaboration des poudres nanostructurées par broyage mécanique (La mécanosynthèse)**

La mécanosynthèse (MA, mechanical alloying en anglais) est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires. Cette méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [24]. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux: des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique, des composés quasi cristallins [25].

### **I. 4. 1. Les différents types de broyeurs**

L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur de haute énergie. Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure et pour éviter la contamination.

Les broyeurs peuvent être classés selon le domaine d'application et la modalité d'action sur les jarres/billes : broyeurs à applications de type industriel (attriteur, horizontal,... etc.), broyeurs pour les études de recherches et développement.

#### **I. 4. 1. 1. Broyeurs à applications de type industriel**

Parmi les broyeurs à applications de type industriel et historiquement le broyeur de type attriteur utilisé en 1922 par A. Szigari pour la vulcanisation du Caoutchouc, suivi par les broyeurs horizontaux permettant de traiter une grande quantité de poudre. Le diamètre d'un tel appareil est de 2 m [26].

##### **I. 4. 1. 1. 1. Broyeur de type attriteur**

L'attriteur est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes (figure I. 10) [27, 28]. La capacité de ce type de broyeur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible; l'attriteur est un broyeur de faible énergie.



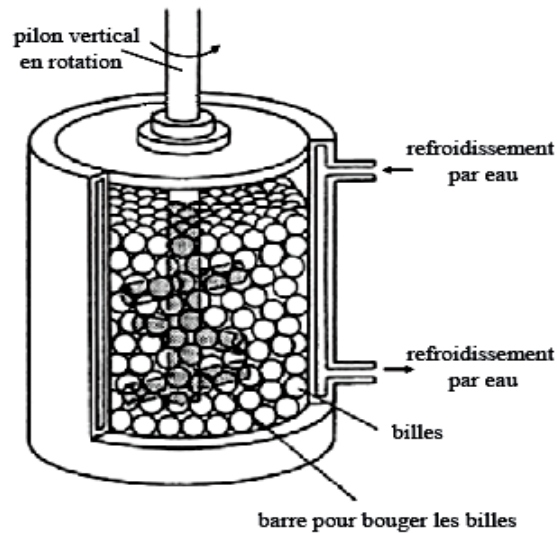


Figure I. 10. Schéma d'un broyeur à attrition [27].

#### I. 4. 1. 1. 2. Broyeur horizontal

Dans un tel type de broyeur (figure. I. 11) les poudres et les billes (on utilise parfois des barreaux, à la place des billes), sont mis dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre en général. Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inférieure à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre d'une tonne avec un ajout de  $10^6$  billes (avec une masse de 10 tonnes) [29].

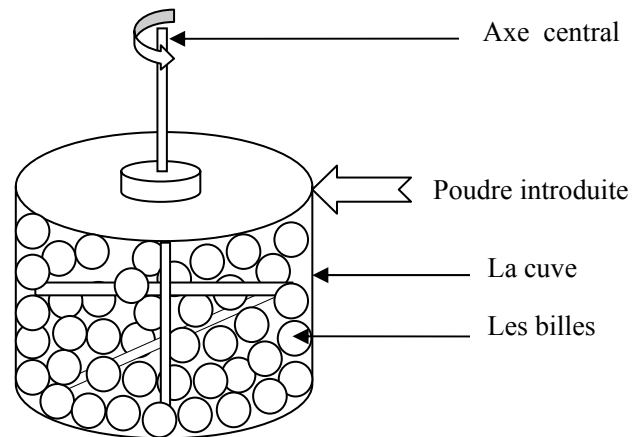


Figure I. 11. Broyeur horizontal [30].

#### I. 4. 1. 2. Broyeurs pour les études de Recherches et Développement

##### I. 4. 1. 2. 1. Le broyeur vibrant

Ce type de broyeur est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence

d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000) [27, 28, 31]. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure I. 12.

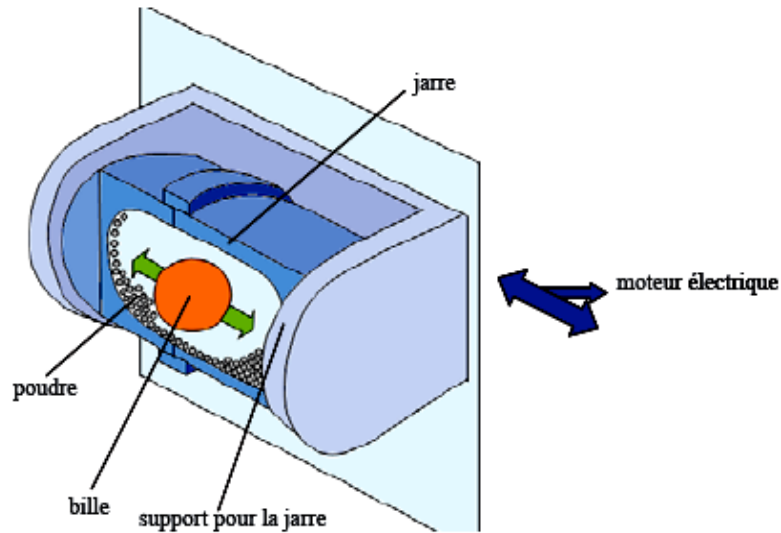


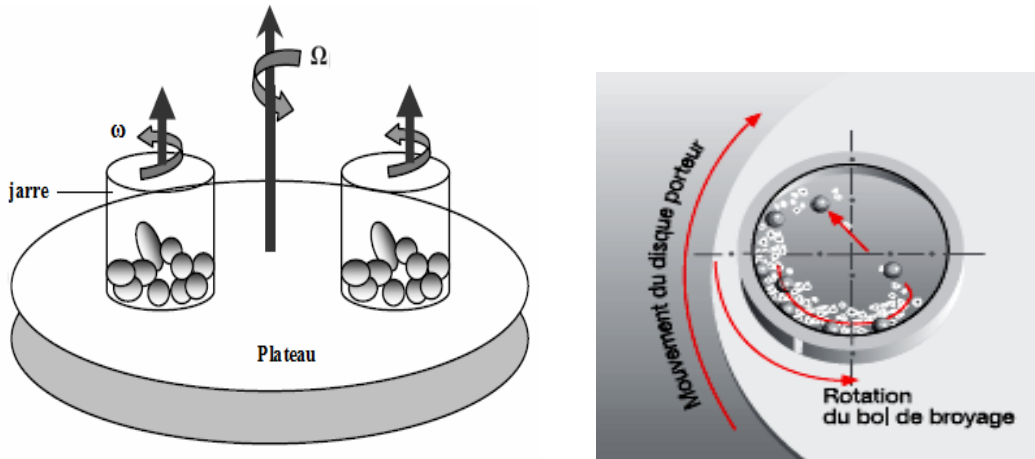
Figure I. 12. Exemple de broyeur vibrant [32].

La capacité de ce type de broyeur est de quelques dizaines de grammes de poudre, mais la vitesse d'impact des billes est de l'ordre du m/s et la fréquence de choc de l'ordre de cents de Hz [27, 28, 31]. Le broyeur vibrant à la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés dans la mécanosynthèse.

#### I. 4. 1. 2. 2. Le broyeur planétaire

Dans ces types de broyeurs connus comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on place des billes de 1 ou 2 cm de diamètre avec la poudre, sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant. Les jarres de rayon  $r$  tournent avec une vitesse angulaire  $\omega$ , le plateau de rayon  $R$  tourne avec une vitesse  $\Omega$  (figure I. 13). Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du des jarres est comprise entre 50 et 120 °C, suivant la vitesse des billes; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300 °C [33]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. Généralement, l'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés [25].

Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritsch pulvérisette (c'est-à-dire, capable de pulvériser et de réduire un solide en poudre ou en fines parcelles) P7, P6, P5 et P4.



**Figure I. 13.** Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes pendant le processus [2].

#### I. 4. 2. Mécanisme physique de broyage et formation des phases

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 [34]. 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 [35].

#### I. 4. 3. Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

Le broyage mécanique est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ne sont pas encore maîtrisés et ont un effet considérable sur la nature du produit final.

Parmi ces paramètres : le type de broyeur, le rapport masse billes/masse poudre, l'atmosphère, le degré de remplissage, le temps de broyage,... etc.

➤ **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 [36]. 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) [27, 28].

➤ **La nature des billes et des jarres** : elle considère le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont des influences sur l'efficacité du broyage [27, 28, 31].

➤ **Le rapport masse bille/masse poudre** : il 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 [27, 28, 31].

➤ **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 du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [27, 28, 31].

➤ **L'atmosphère dans laquelle se poursuit le 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, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc [27, 28]. 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 [37]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ou humide (des composées organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

➤ **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 [31].

➤ **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 [38].

➤ **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 leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [27, 28]. 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) [39].

➤ **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 [27, 28] ;
- les poudres broyées : le type de poudre (fragile, ductile) [40], la dimension des particules ;
- l'atmosphère de broyage : réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés;
- agents de contrôle du processus : généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 – 5 % massique aux poudres broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final [27, 28] ;
- temps de broyage.

Cependant, une méthode qui permet la réduction de la contamination sans pour autant diminuer le rendement des broyeurs a été proposée par E. Gaffet [41].

#### **I. 4. 4. Types de matériaux soumis au broyage**

L'élaboration d'un nouveaux composé à partir de ses éléments par broyage mécanique a comme base les processus de soudage et fracturation répétés assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité de poudre entre eux et entre les billes et la paroi [27, 28, 36]. La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés [42]. Quand le produit final est obtenu entre les processus de soudage et fracture, un équilibre est établi, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale de grains est probablement donnée par l'impossibilité de la propagation et nucléation des fissures dans la cristallite [43].

Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile – ductile, ductile – fragile et fragile – fragile.

##### **a) Système ductile – ductile**

Au début, les particules s'aplatissent, et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées par la continuation du broyage, et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre atomique, exemple FeNi et CuFe [27, 28, 36].

### b) Système ductile – fragile

Le composé ductile est laminé et le fragile est fragmenté dans la première étape, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Avec la poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile et en final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique (un vrai alliage ou un composé intermétallique), exemple CuFeCo[27,28, 36].

### c) Système fragile – fragile

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique [36], mais, sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique [31] accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation) [27, 28]. Quand un constituant est devenu ductile, le processus a lieu comme pour les systèmes fragiles – ductiles.

## I. 5. Etat de l'art sur les propriétés structurales et hyperfines des alliages nanostructurés Fe-Al élaborés par mécanosynthèse

### I. 5. 1. Alliages binaires FeAl

Le fer et l'aluminium sont deux éléments chimiques situés loin l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleïev; cette situation fait que les propriétés physiques et chimiques sont différentes pour les deux éléments. Quelques propriétés physiques d'aluminium et du fer sont présentées dans le tableau I. 1 [44, 45].

| Propriétés physiques                      | Fe                                   | Al  |
|---|--------------------------------------|---|
| Structure électronique                    | [Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup> |
| Numéro atomique (Z)                       | 26                                   | 13  |
| Rayon métallique (Å)                      | 1.24                                 | 1.43  |
| Point de fusion (°C)                      | 1535                                 | 660   |
| Etat magnétique                           | Ferromagnétique                      | Paramagnétique  |
| Température de curie (°C)                 | 768                                  | -   |
| Moment magnétique (μ <sub>B</sub> )/atome | 2.274                                | -   |
| Masse volumique ρ (g.cm <sup>-3</sup> )   | 7.87                                 | 2.7   |
| Résistivité (μΩ.cm)                       | 9.7                                  | 2.63  |

Tableau I. 1. Propriétés physiques du fer et d'aluminium.

Les alliages FeAl présentent l'avantage indéniable d'être composés de métaux non stratégiques : ils sont abondants et peu chers. C'est probablement ce qui a motivé les nombreuses études menées sur ces alliages depuis les années soixante en vue d'application dans le nucléaire, jusqu'à plus récemment pour des applications comme matériaux de structure [46], pour l'aéronautique ou l'automobile par exemple.

Les composés FeAl sont très attractifs pour des applications structurales aux températures élevées dues à leurs propriétés physico-chimiques : faible densité (entre 5.4 g/cm<sup>3</sup> et 6.7 g/cm<sup>3</sup> selon % at. Al), une bonne résistance au frottement, oxydation élevée et résistance à la corrosion même dans des milieux très agressifs. En effet, une couche de passivation adhérente d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se forme à leur surface et leur procure ainsi une protection efficace [47, 49].

Ces alliages sont caractérisés par une bonne résistance à la carburation et à la sulfidation [49]. En outre, FeAl présente une résistivité électrique élevée (130–170 μΩ/cm), comparable à beaucoup d'éléments de chauffe métalliques commerciaux [50]. Cependant, un des inconvénients principaux des alliages FeAl est leur ductilité très basse c'est-à-dire leur fragilité à la température ambiante.

Généralement l'amélioration de ductilité de composé intermétallique FeAl nécessite l'ajout d'éléments d'alliage comme le chrome, le Molybdène, le Nickel et le bore qui améliorent la ductilité en renforçant les joints de grains par ségrégation intergranulaire modifiant en conséquence le mode de rupture. Quelques auteurs ont montré une autre approche pour améliorer leur ductilité est en ramenant la taille de cristallite à la gamme de nanomètre [51].

## **I. 5. 2. Diagramme de phase et structures cristallines des alliages FeAl**

### **I. 5. 2. 1. Diagramme de phase des alliages FeAl**

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Fe-Al est présenté sur la figure I. 15. Du côté gauche du diagramme on peut voir que la solubilité d'Al en Fe est dans la gamme de plusieurs pourcent. A partir de 12 % d'Al des phases intermétalliques se produisent. Au contraire, la solubilité du fer dans l'aluminium est près de zéro, et qui a comme conséquence une formation rapide des phases interfaciales quand du fer est dissous dans l'aluminium. Selon la teneur en aluminium les phases Fe<sub>3</sub>Al, FeAl, FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et FeAl<sub>3</sub> sont formées, respectivement. D'après des calculs thermodynamiques, on peut assumer que les phases riches en aluminium seront de préférence formées. Généralement, ces phases ont une



dureté élevée dans la gamme de 600-1100 HV qui augmente avec le contenu d'aluminium [48].

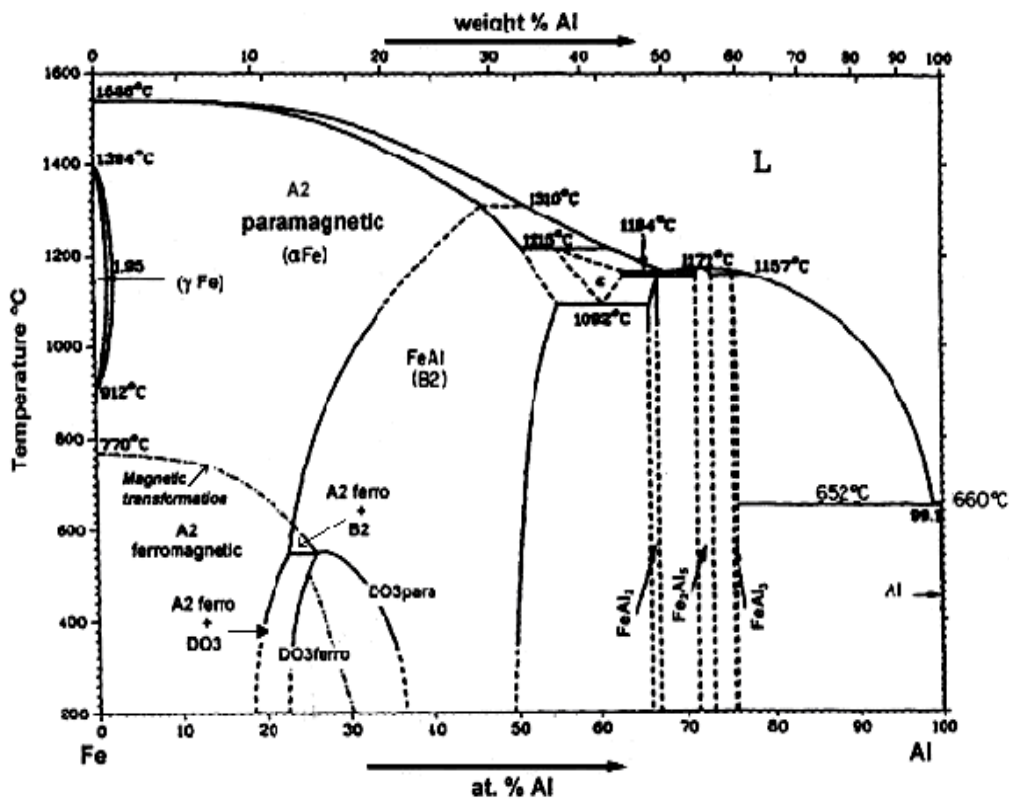


Figure I. 15. Diagramme de phase des alliages FeAl [52].

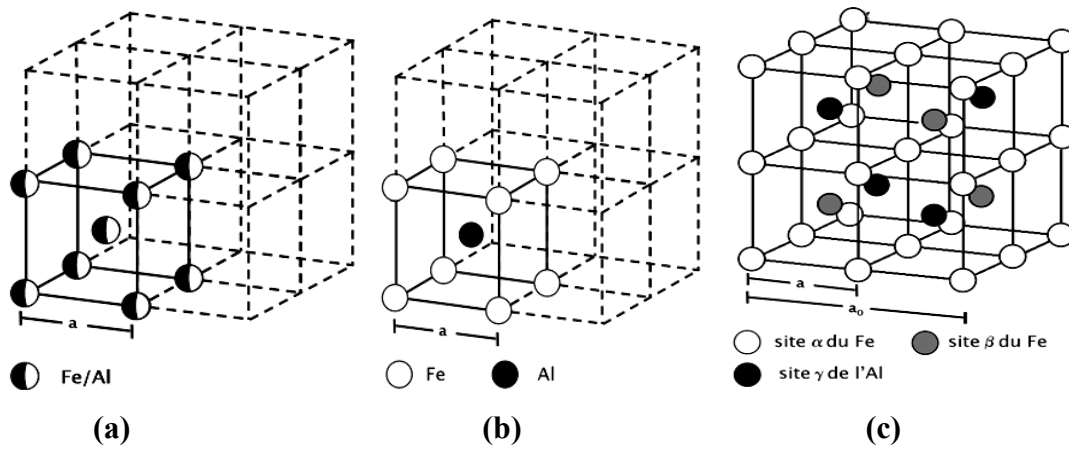
### I. 5. 2. 2. Structures cristallines des alliages FeAl

Les alliages Fe-Al riches en fer peuvent présenter une structure cristallographique ordonnée (B2 ou D0<sub>3</sub>) ou désordonnée (A2), la structure cristallographique et/ou la proportion entre les deux phases étant fonction de la composition, de la température, et éventuellement des traitements thermiques [53].

Les structures cristallines A2, B2 et D0<sub>3</sub> sont schématisées sur la figure I. 16. La structure désordonnée A2 correspond aux basses teneurs en aluminium est une structure cubique centrée, possède un paramètre de maille  $a$ , les atomes de fer et d'aluminium sont distribués de manière aléatoire dans le réseau comme le montre la figure I. 16. a. La structure ordonnée B2 est aussi cubique avec un paramètre identique à celui de la structure désordonnée, les atomes de fer étant situés sur les sommets et les atomes d'aluminium au centre de la maille, cette phase est présente entre 23 et 52 % d'Al (figure I. 16. b). Enfin, la structure cristalline D0<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>Al) est présente entre 23 et 36 % d'Al et possède un paramètre de maille  $a_0 = 2a$  (voir figure I. 16. c). Dans l'alliage stœchiométrique Fe<sub>3</sub>Al de structure D0<sub>3</sub> les



sites  $\alpha$  et  $\beta$  sont occupés par les atomes de fer tandis que les atomes d'aluminium occupent les sites  $\gamma$  tel que définis sur la figure I. 16. c.



**Figure I. 16.** Structures cristallines des alliages FeAl : (a) désordonnée A2, (b) ordonnée B2 et (c) ordonnée D0<sub>3</sub> [53].

Les structures ordonnées peuvent être décrites par un paramètre d'ordre ( $L$ ) qui varie de 1 à 0 en fonction de la température, des éléments d'addition et du traitement thermique de l'alliage.  $L$  vaut 1 quand la structure est complètement ordonnée : dans un composé AB, les atomes A (B) occupent les sites du sous réseau A (B). En revanche, les atomes A et B présentent une distribution aléatoire sur les sites de la maille lorsque  $L$  vaut 0. Pour un alliage AB,  $L$  est défini par :

$$L = \frac{r_A - X_A}{1 - X_A} \quad \text{ou} \quad L = \frac{r_B - X_B}{1 - X_B} \quad (\text{I. 7})$$

où  $X_A$  (ou  $X_B$ ) représente la fraction molaire de l'élément A (ou B) et  $r_A$  (ou  $r_B$ ) est la probabilité qu'un site du sous réseau A (B) soit occupé par l'atome correct [53].

Une manière équivalente de définir le paramètre  $L$  est d'écrire :

$$L = \frac{2(N_A^{(1)} - N_A^{(2)})}{N} \quad \text{ou} \quad L = \frac{2(N_B^{(1)} - N_B^{(2)})}{N} \quad (\text{I. 8})$$

Avec  $N$  est le nombre total d'atomes et  $N_A$  et  $N_B$  nombre d'atomes A sur les sous réseaux 1 et 2 respectivement.

$L=0$  : structure désordonnée

$L=1$  : structure complètement ordonnée.

De façon générale les transitions ordre-désordre peuvent être de premier ordre ou de deuxième ordre au sens thermodynamique. Lors des transformations de premier ordre, le volume et l'enthalpie du système changent de manière discontinue, la variation brusque de l'enthalpie correspondant à la chaleur latente de transformation. La transition a lieu par germination et croissance d'une nouvelle phase qui coexiste avec la phase mère. Les grandeurs telles que la composition et le paramètre d'ordre changent localement dans les sites de germination, et la transformation se poursuit par la croissance de ces germes. En revanche, pendant les transformations de deuxième ordre, il n'y a pas de changement discontinu de l'enthalpie et donc il n'y a aucune chaleur latente impliquée dans ce type de transition et l'état d'ordre change de manière continue dans l'alliage. Tout le matériau se trouve dans un état intermédiaire entre l'ancienne et la nouvelle phase et il n'y a pas coexistence de phases [54, 55].

La figure I. 17 représente la variation du paramètre d'ordre des alliages fer-aluminium sans et avec addition de Cr, Nb, Si et B [56]. L'état d'ordre a été estimé dans cette étude à partir de l'intensité des pics de diffraction de rayons X, le paramètre d'ordre de la structure  $D0_3$  étant déterminé par le rapport entre les réflexions 111 et 222 ( $I_{111}/I_{222}$ ). L'état d'ordre de la structure change de manière continue avec la température.

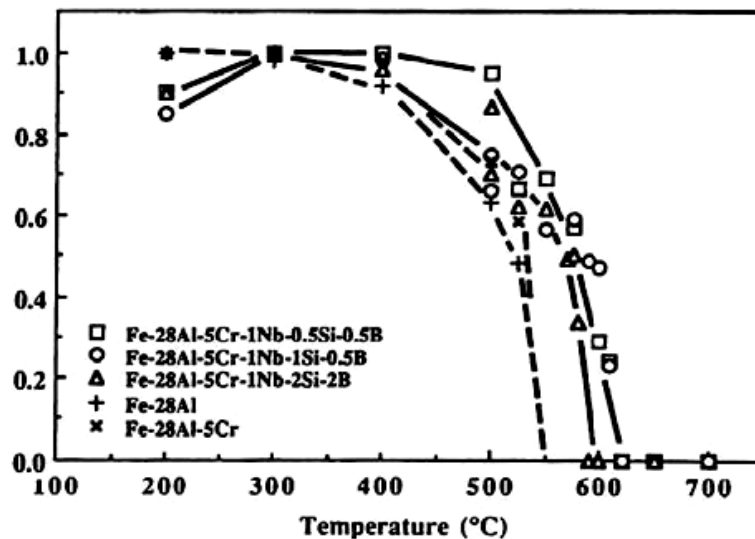


Figure I. 17. Paramètre d'ordre correspondant de la structure  $D0_3$  ( $I_{111}/I_{222}$ ) [56].

### I. 5. 3. Propriétés structurales et hyperfines des alliages FeAl élaborés par mécanosynthèse

Les propriétés structurales et hyperfines des alliages FeAl élaborés par mécanosynthèse ont été intensément étudiées par plusieurs chercheurs [57, 58, 59, 60, 61]. Ainsi, d'après la

littérature, nous avons constaté que ces propriétés dépendent étroitement de la composition et des conditions d'élaborations (intensité du broyage, durée du broyage,...). A ce propos, nous citerons quelques résultats des travaux de recherches qui ont été obtenus sur les alliages nanostructurés FeAl élaborés par mécanosynthèse.

### I. 5. 3. 1. Propriétés structurales des alliages FeAl élaborés par mécanosynthèse

#### a) Effet du temps de broyage

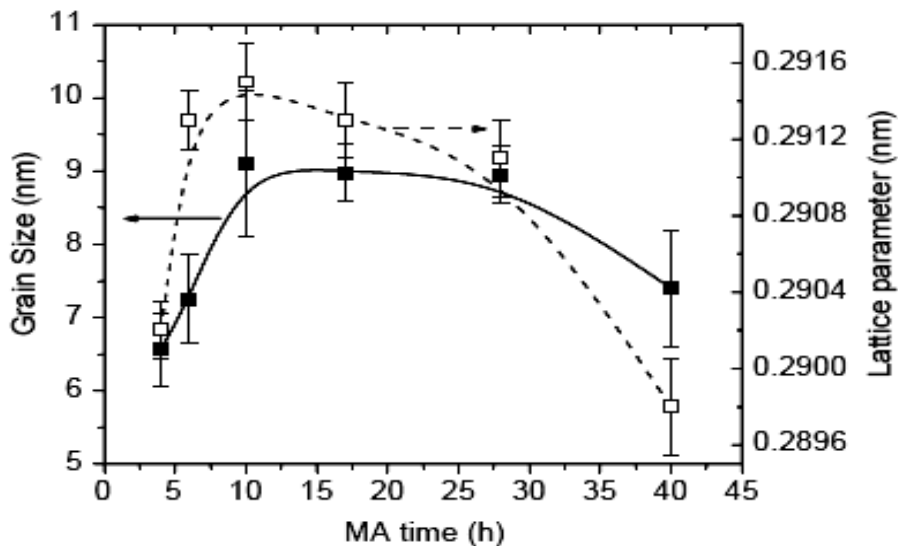
E. Jartych et al. [57] ont étudié l'effet de la durée de broyage (10, 25, 50, 100, 200, 400, 600 et 800 h) sur le changement de structure dans l'alliage Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> élaboré au moyen d'un broyeur à basse énergie (Broyeur horizontal). Ils ont observé par diffraction des rayons X (DRX), que la solution solide désordonnée de structure cubique centrée (c.c) s'est formée après 400 h de broyage. Ces auteurs, ont aussi suivi l'évolution du paramètre de maille *a* (nm), la taille moyenne des grains <D> (nm) ainsi que le taux de microdistorsions  $\epsilon$  (%) et ce en fonction de la durée de broyage. Ils ont constaté que le paramètre de maille de l'alliage Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> broyé pendant 800 h est égal à 0,2915 nm et la taille moyenne des grains obtenue pour cette durée est de 7 nm. Le tableau I. 2. (ci-dessous) récapitule les différents résultats obtenus:

| t (h) | a (nm) | <D> (nm) | $\epsilon$ (%) |
|-------|--------|----------|----------------|
| 10    | 0.2867 | 30       | 0.10           |
| 25    | 0.2870 | 20       | 0.50           |
| 50    | 0.2875 | 12       | 0.62           |
| 100   | 0.2884 | 10       | 0.75           |
| 200   | 0.2892 | 7        | 0.95           |
| 400   | 0.2907 | 7        | 0.70           |
| 600   | 0.2911 | 7        | 0.55           |
| 800   | 0.2915 | 7        | 0.50           |

**Tableau I. 2.** Les paramètres structuraux et microstructuraux de l'alliage Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> obtenues pour différent temps de broyage [57].

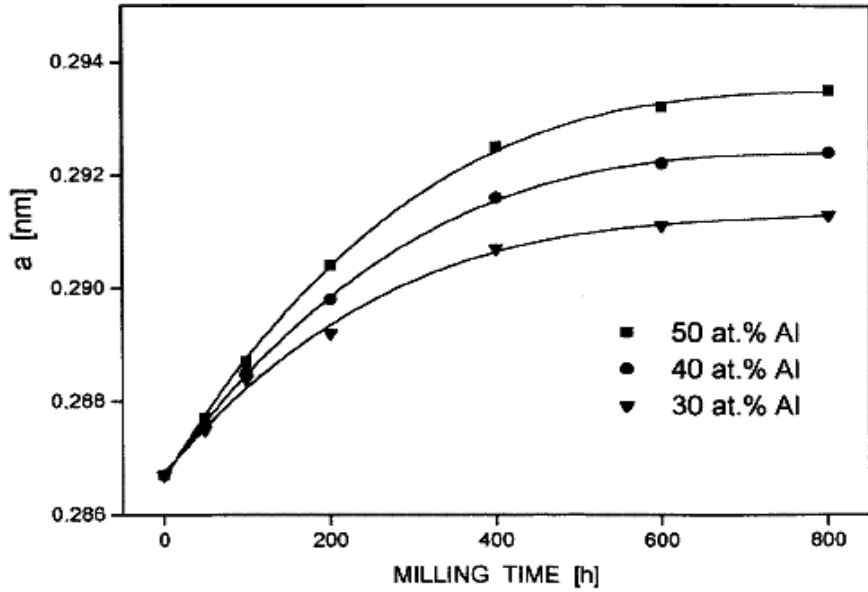
En utilisant un broyeur de type SPEX 8000 Mixer/Mil, Q. Zeng et al. [58], ont étudié l'effet de la durée de broyage sur les propriétés structurales de l'alliage Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>. Les auteurs ont constaté que la solution solide FeAl (cc) (A2) s'est formée après 4 h de broyage. Les auteurs ont aussi calculé le paramètre de maille ainsi que la taille moyenne des grains

(figure I. 18). Ils ont montré que le paramètre de maille augmente rapidement durant les premières heures de broyage pour atteindre une valeur maximale de 0.29140 nm à 10 h puis diminue jusqu'à la valeur de 0.28962 nm pour la plus grande durée de broyage. Cette diminution a été expliquée par l'oxydation pendant le broyage, qui fait diminuer la concentration en Al. Pour ce qui est de la taille des grains, les auteurs ont remarqué qu'après 4 h de broyage,  $\langle D \rangle$  (nm) est inférieur à 7 nm, ce qui indique la nano cristallisation rapide du composé étudié. Après 6 h de broyage, ils ont constaté que  $\langle D \rangle$  (nm) augmente pour atteindre une valeur de 9 nm après 27 h. Les auteurs ont expliqué cette augmentation de  $\langle D \rangle$  (nm) à l'effet probable du chauffage local pendant le processus de broyage mécanique. Pour une durée de broyage supérieure à 27 h de broyage, Q. Zeng et al. ont observé que  $\langle D \rangle$  (nm) diminue de nouveau pour atteindre une valeur de 7 nm après 40 h.



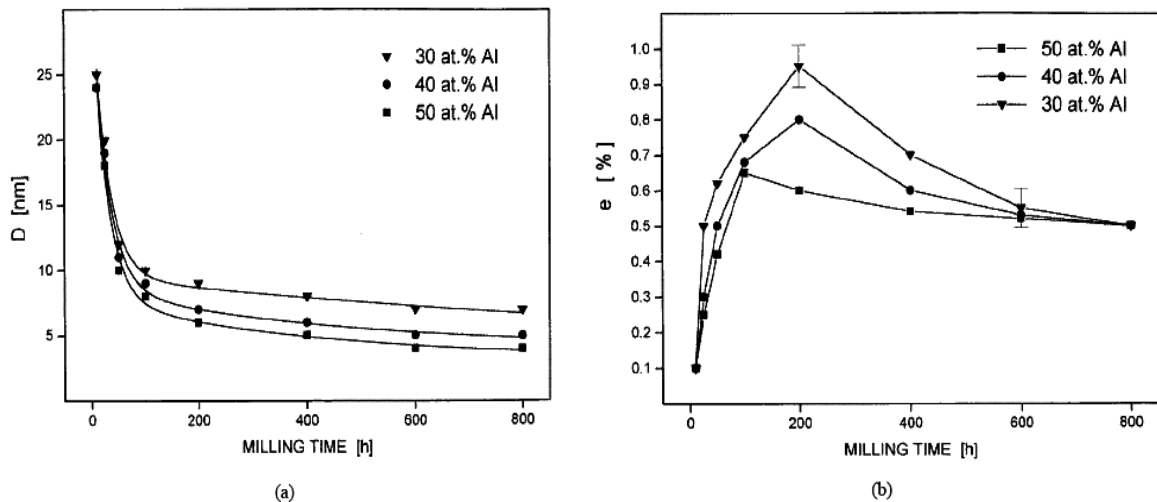
**Figure I. 18.** La taille moyenne des grains et le paramètre de maille en fonction de la durée de broyage des alliages Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> [58].

D'autre part, E. Jartych et al. [59] ont fait une étude comparative, en fonction du temps de broyage, de l'évolution du paramètre de maille (figure I. 19), de la taille moyenne des grains et des microdistorsions (figure I. 20) pour les composés Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>, Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> et Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>. Les auteurs ont montrés que le paramètre de maille augmente de façon monotone de 0.2867 (0 h) jusqu'à 0.2915, 0.2925 et 0.2935 nm pour Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>, Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> et Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> respectivement, puis se stabilisent à partir de 600 h de broyage. Les auteurs ont expliqué l'augmentation du paramètre de maille avec la concentration en Al et avec le temps de broyage au fait que la taille atomique des atomes Al est plus grande que celle de Fe.



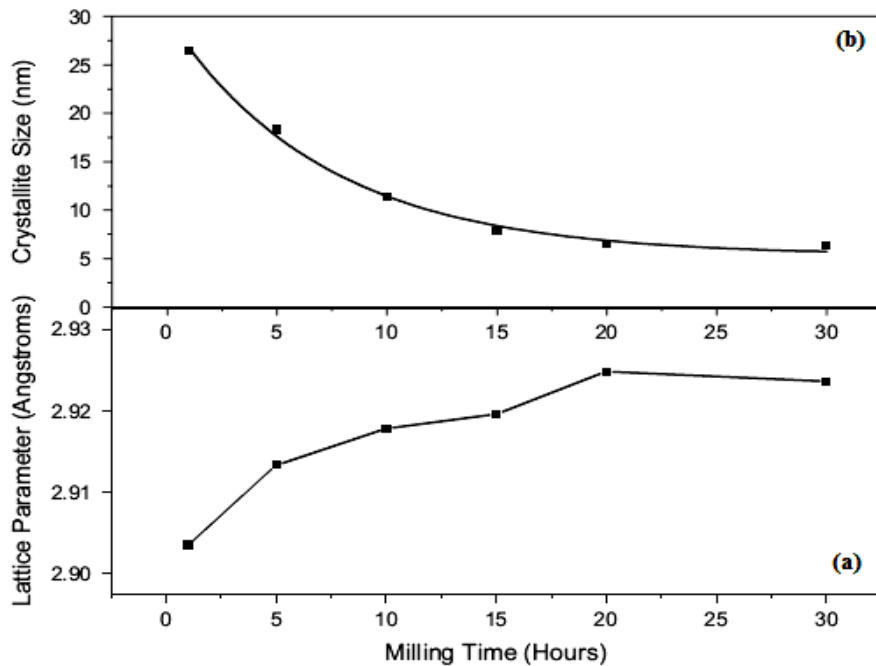
**Figure I. 19.** Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage des alliages  $Fe_{50}Al_{50}$ ,  $Fe_{60}Al_{40}$  et  $Fe_{70}Al_{30}$  [59].

Par ailleurs, ils ont observé que la taille moyenne des grains  $\langle D \rangle$  (nm) et le taux de microdistorsions  $e$  (%) dépendent faiblement de la concentration en Al. Alors qu'une claire variation de  $\langle D \rangle$  (nm) et  $e$  (%) a été observée en fonction de la durée de broyage. En effet, une décroissance monotone de la taille des grains est accompagnée par une augmentation du taux de contraintes lorsque la durée de broyage augmente.



**Figure I. 20.** (a) La taille moyenne des grains et (b) le taux de microdistorsions de la maille en fonction de la durée de broyage des alliages  $Fe_{50}Al_{50}$  [59].

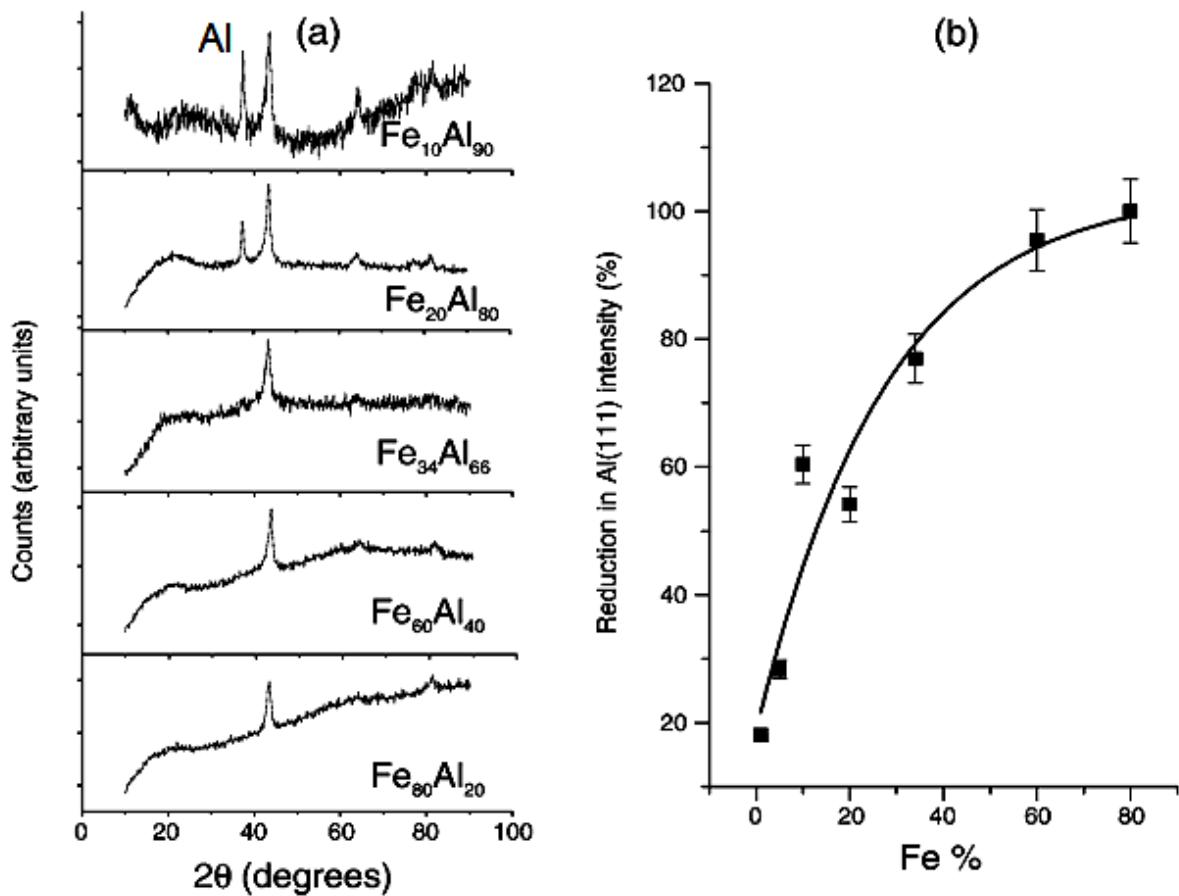
V. Sebastian et al. [60] ont étudié l'effet de la durée de broyage sur les propriétés structurales de l'alliage  $\text{Fe}_{66}\text{Al}_{34}$  élaboré au moyen d'un broyage à haute énergie de type SPEX 8000M. Les auteurs ont montré que la solution solide FeAl cubique centré (cc) s'est formée à partir d'un temps de broyage de 30 h. V. Sebastian et al. ont aussi calculé le paramètre de maille ainsi que la taille des grains (figure I. 21) en fonction de la durée du broyage. Ils ont observé que le paramètre de maille augmente lentement avec le temps de broyage. Par ailleurs, la taille moyenne des grains décroît rapidement et de façon monotone pour les premières heures de broyage pour atteindre une valeur presque constante ( $\approx 7$  nm) après 15 h de broyage.



**Figure I. 21.** Variation du paramètre de maille et la taille moyenne des grains des poudres  $\text{Fe}_{66}\text{Al}_{34}$  en fonction de la durée de broyage [60].

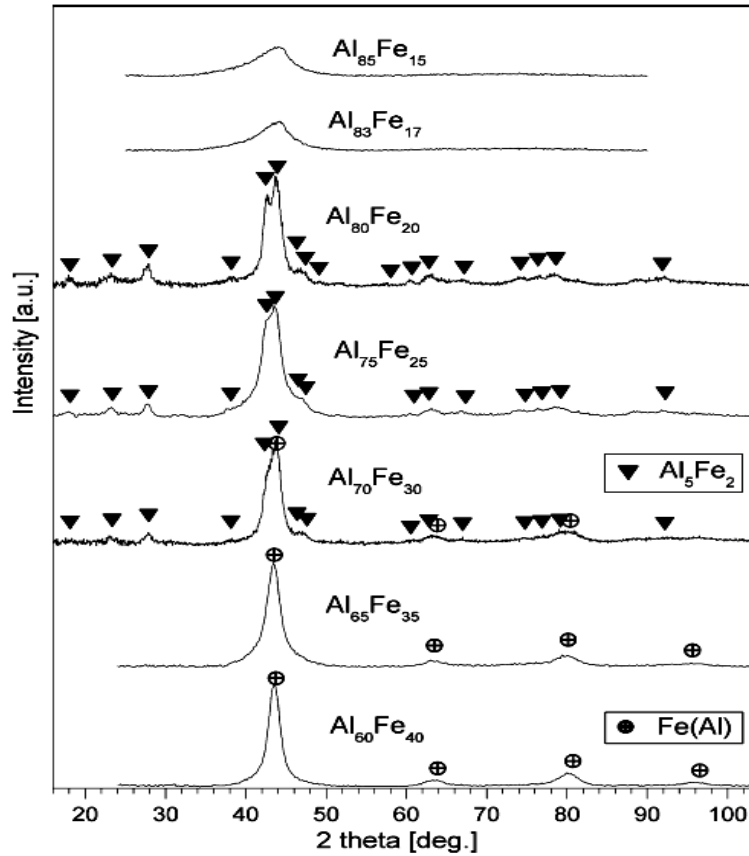
### b) Influence de la composition

V. Sebastian et al. [61] ont étudié l'évolution des propriétés structurales du composé  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=20, 40, 66, 80$  et  $90$  at% de Al) en fonction de la composition en utilisant un broyeur à haute énergie de type SPEX 8000 M avec un temps de broyage fixé à 10 h. A partir des spectres DRX, les auteurs ont remarqué que les composés sont bien formés pour les compositions riches en fer ce qui permet de dire que la formation de la solution solide FeAl (cc) dépend de la teneur en Al (figure I. 22). Pour ce qui est de l'évolution de la taille moyenne des grains, V. Sebastian et al ont montré que  $\langle D \rangle$  (nm) est constante et sa valeur est égale à 10 nm pour toutes les compositions.



**Figure I. 22.** (a) : Spectres de DRX des poudres Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> après 10 h de broyage,  
 (b) : Réduction de l'intensité de pic Al (111) après 10 h de broyage [61].

En utilisant un broyeur à haute énergie de type SPEX 8000D, M. Krasnowski et T. Kulik [62] ont étudié, en fonction du temps de broyage, les changements structuraux et de phase des alliages Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub> (x= 60, 65, 70, 75, 80, 83 et 85 at % Al). La figure I. 23, montre les spectres DRX de tous les alliages obtenus après 35 h de broyage pour les compositions 60, 65, 70, 75 et 80 at % de Al et après 50 h pour 83 et 85 at % de Al. A partir des spectres DRX, les auteurs ont constaté que pour les alliages avec 60 et 65 at % de Al, une solution solide (FeAl) sursaturée s'est formée après 10 h et 15 h de broyage respectivement. Pour la composition Al-30% Fe, c'est l'alliage biphasé Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> + FeAl (B2) qui s'est formée après 10 h de broyage. Cependant, pour les compositions Al-25% Fe et Al-20% Fe, une phase Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> intermétallique s'est formée après une durée de broyage de 25 h et de 35 h respectivement. Enfin, des alliages amorphes ont été obtenus pour les compositions avec 83 et 85 at % de Al après 50 h de broyage.



**Figure I. 23.** Spectres de DRX des produits finals de toutes les compositions obtenus après le processus de broyage mécanique [62].

### c) Effet de l'intensité de broyage

K. Wolski [63] a étudié l'effet de l'intensité de broyage sur la formation du composé Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> élaboré à l'aide d'un broyeur planétaire de type Fritsch P7. L'auteur a montré que lorsque la vitesse de rotation des jarres (identique à celle du disque) augmente entre 200 et 400 tr/min (augmentation de la puissance injectée), la taille des grains diminue (de 22 à 15 nm) et le taux de microdistorsions augmente (de 0.2 % à 1.1 %).

## I. 5. 3. 2. Les propriétés hyperfines des alliages FeAl élaborés par mécanosynthèse (Etude Mössbauer)

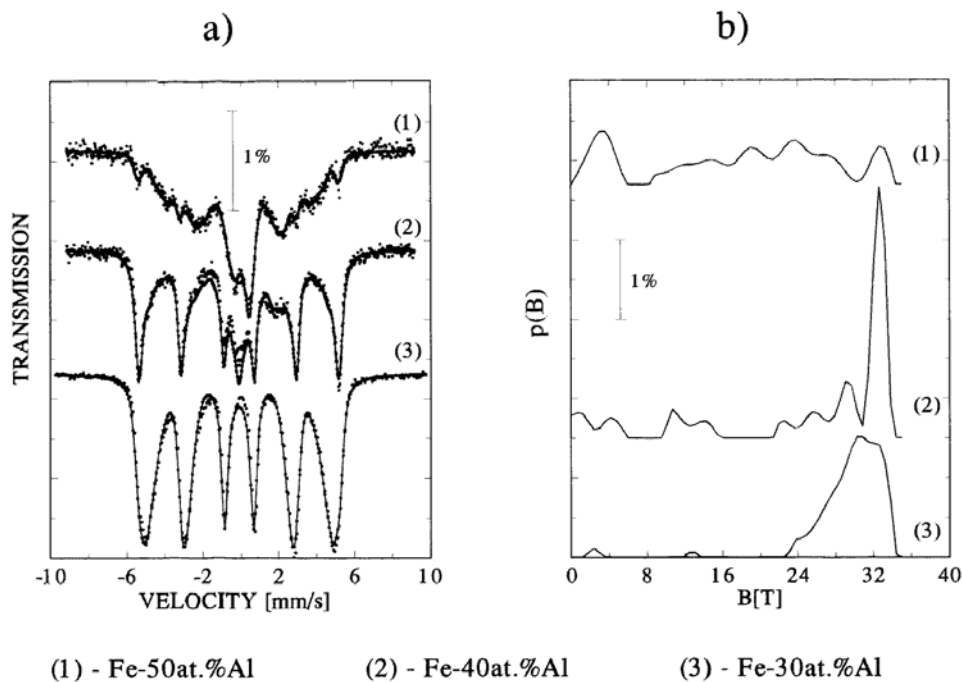
### a) Effet du temps de broyage

E. Jartych et al. [57] ont étudié l'effet du temps de broyage sur les propriétés hyperfines du système Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> élaboré au moyen d'un broyeur horizontal. Les auteurs ont montré à partir des spectres Mössbauer que l'alliage Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> de caractère désordonné a été formé après 400 h de broyage. De plus les auteurs ont noté que pour une durée de broyage allant de 25 à 200 h, les spectres Mössbauer indiquent la présence, en plus du site



caractéristique du Fe possédant une valeur du champ hyperfin  $\langle B_{\text{hyp}} \rangle$  (T) de 33 T, d'un second site avec un  $\langle B_{\text{hyp}} \rangle$  d'environ 25.75 T et qui a été attribué à la formation de l'alliage  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ .

L'effet du temps de broyage sur les propriétés hyperfines des systèmes  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ ,  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$  et  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$  élaboré au moyen d'un broyage à basse énergie (Broyeur horizontal) a été étudiée par E. Jartych et al. [59]. A partir des spectres Mössbauer obtenu pour différent temps de broyage ainsi que la distribution  $P(B)$  du champ magnétique hyperfin (HMF) obtenu pour l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ , les auteurs ont constaté qu'après 800 h de broyage, cet alliage montre en plus du caractère paramagnétique une forte interaction ferromagnétique. Les auteurs ont aussi fait une comparaison entre les spectres Mössbauer de Fe-30 at% Al, Fe-40 at% Al et Fe-50 at% Al ainsi que les distributions respectives des champs magnétiques hyperfins après 800 h de broyage (figure I. 24). Ils ont attribué la large distribution du champ hyperfin pour l'alliage Fe-40 at% Al à la densité élevée des joints des grains, au niveau élevée des contraintes et aussi à l'existence des défauts. D'autre part, les auteurs ont constaté que le model du champ local (voir chapitre III) peut seulement être appliqué pour l'alliage Fe-30 at% Al. En effet, pour une valeur du champ magnétique hyperfin moyen d'environ 29 T, les atomes de Al les plus proches voisins de l'atome  $^{57}\text{Fe}$  sont estimés au nombre de trois (03).



**Figure I. 24.** (a) Spectres Mössbauer des composés Fe–50 at.% Al (1), Fe–40 at.% Al (2) et Fe–30 at.% Al (3) après 800 h de broyage et (b) distribution du champ magnétique hyperfin correspondantes [59].

### a) Effet de la composition

V. Sebastian et al. [61] ont étudié l'effet de la composition sur les propriétés hyperfines des poudres  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  broyées pendant 10 h de broyage à l'aide d'un broyeur horizontal. A partir de l'analyse des spectres Mössbauer et aussi de la distribution  $P(B)$  du champ magnétique hyperfin (HMF) (figure I. 25), les auteurs ont remarqué la présence d'un sextet ferromagnétique avec une distribution de  $\langle B_{\text{hyp}} \rangle$  (T) centrée sur la valeur de 32 T pour toutes les compositions. Pour les compositions riches en Al ( $x=80$  et  $x=90$ ), les auteurs ont attribué cette valeur élevée de  $\langle B_{\text{hyp}} \rangle$  (T) à la formation des clusters de Fe (phase riche en Fe). Ces mêmes auteurs ont montré aussi que l'existence d'un dédoublement quadripolaire dans le spectre Mössbauer de l'échantillon  $\text{Fe}_{34}\text{Al}_{66}$ , indique la présence d'une phase paramagnétique de type  $\text{FeAl}_2$ . Par contre pour les compositions riches en Fe, les auteurs ont indiqué que la formation de la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$  est favorisée.

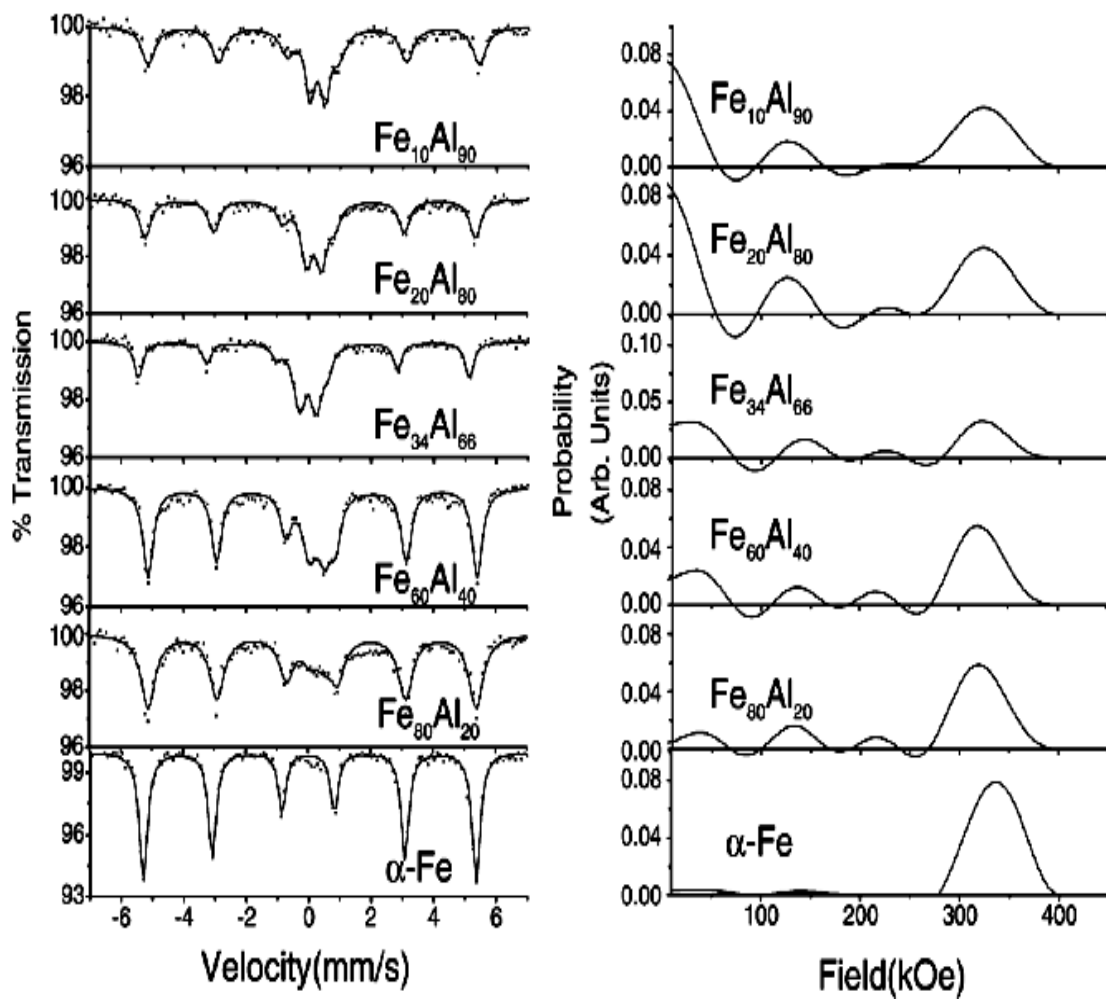
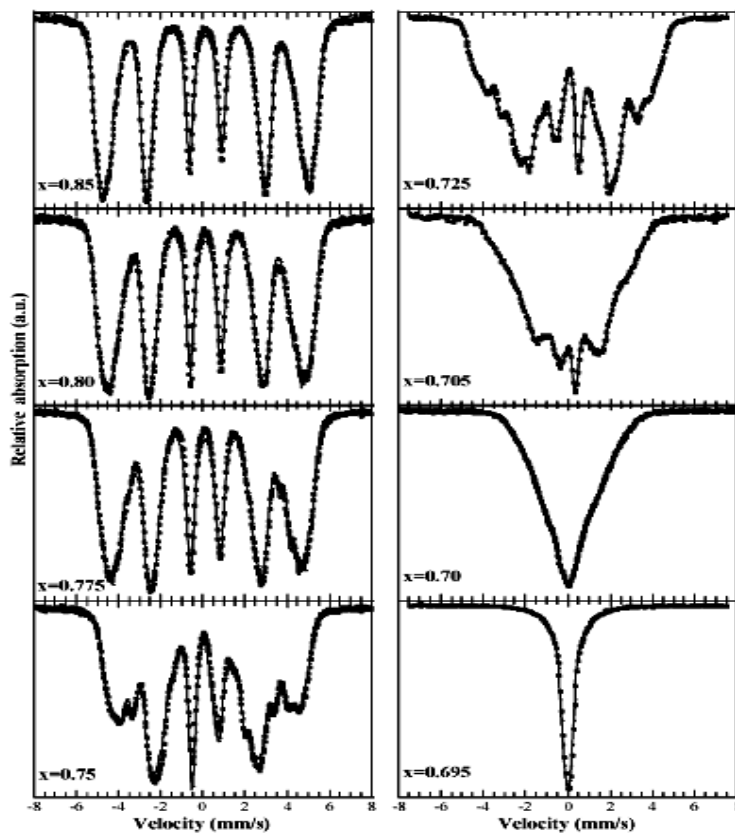


Figure I. 25. Spectres Mössbauer de Fe, des poudres  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  après 10 h de broyage et distributions du champ magnétique hyperfin correspondantes [61].

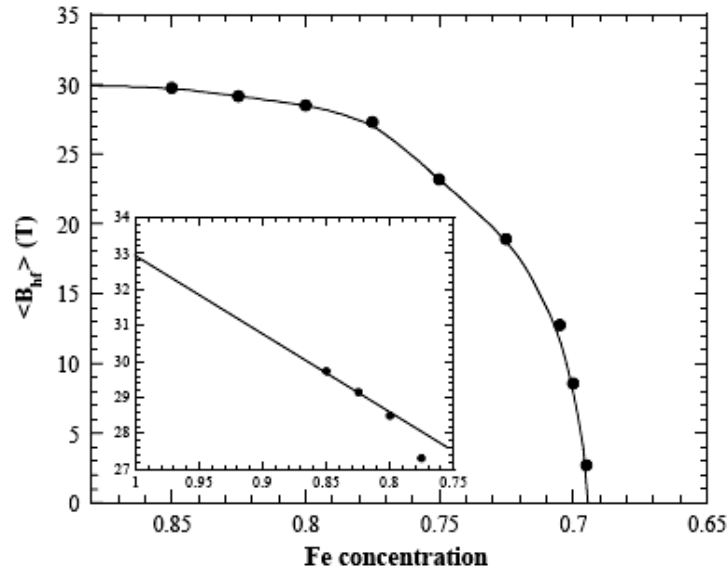
D.S. Schmool et al. [64] ont étudié par spectroscopie Mössbauer l'évolution de la structure Hyperfine du composé  $Fe_xAl_{100-x}$  riche en fer ( $0.695 < x < 0.85$ ) produit par la technique de filage à chaud (melt spinning). A partir des spectres Mössbauer obtenus pour divers concentrations de Fe et Al (figure I. 26), les auteurs ont distingué deux régions de comportement :

- la 1<sup>ère</sup> pour  $x=0.85$  jusqu'à 0.775 pour laquelle l'échantillon est complètement ferromagnétique.
- la 2<sup>ème</sup> pour  $x=0.75$  jusqu'à 0.695; l'échantillon montre la destruction progressif de comportement ferromagnétique.



**Figure I. 26.** Spectres Mössbauer des poudres  $Fe_xAl_{1-x}$  riche en fer ( $0.695 < x < 0.85$ ) [64].

D. S. Schmool et al. [64] ont suivi aussi l'évolution de  $\langle B_{hyp} \rangle$  (T) pour différentes concentrations de Fe ( $x=0.695, 0.70, 0.705, 0.725, 0.75, 0.755, 0.80$  et  $0.85$ ) (figure I. 27). Ils ont remarqué que pour les échantillons avec une teneur de Fe supérieur à 0.775,  $\langle B_{hyp} \rangle$  (T) varie linéairement. Pour  $x$  inférieure à 0.775 une déviation linéaire est observée. Les auteurs ont expliqué que cette déviation de  $\langle B_{hyp} \rangle$  (T) marque le début de la disparition du comportement ferromagnétique.



**Figure I. 27.** Évolution de  $\langle B_{\text{hyp}} \rangle$  pour différentes concentrations de Fe [64].

Enfin, nous dirons qu'il est bien clair d'après ces études que les alliages FeAl obtenus par mécanosynthèse présentent beaucoup de propriétés très intéressantes et qui sont étroitement liées aux conditions d'élaboration et aussi au type de broyeur. En effet, les résultats obtenus par les différents chercheurs montrent une diversité dans l'évolution des propriétés structurales et hyperfines en fonction du temps de broyage et de la composition des éléments d'alliages FeAl. Ceci nous a motivé à entreprendre notre étude sur les propriétés structurales et hyperfines des nanomatériaux  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=25, 30, 34$  et  $40$  at% de Al) élaborés par broyage mécanique à haute énergie dans des conditions optimisés en utilisant un vario-broyeur planétaire innovant « pulverisette 4 » de marque Fritsh. Nous tenons à signaler, qu'à notre connaissance, aucun travail portant sur l'élaboration des nanomatériaux  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  à l'aide du vario-broyeur planétaire (P4) n'a été effectué jusqu'à ce jour.

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] K. Lu, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-221.
- [2] S. Benkassem, thèse doctorat, université Paul Verlaine de Metz, 2007.
- [3] C. Suryanarayana, International Mater. Reviews. 40 (1995) 41-64.
- [4] H. Gleiter, Progress Mater. Sci. 33 (1989) 223-315.
- [5] AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), « les nanomatériaux », France, 2006.
- [6] N. Ibaseta, thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [7] S. Laveissiere, « Recherches dans les domaines de la production et de l'utilisation sécurisées des nanomatériaux; Applications aux nouvelles technologies de l'énergie », CEA Grenoble, 2008.
- [8] [http://www.inrs.fr/htm/les\\_nanomateriaux.html](http://www.inrs.fr/htm/les_nanomateriaux.html).
- [9] Y. Clavel, « Nanomatériaux : un potentiel énorme pour les produits industriels », revue de salon international des microtechniques, France, (2006).
- [10] P. Costa, “*Nanomatériaux, propriétés et applications*”, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2006.
- [11] A. Karimpoor, thèse de Master, Université de Totonto Canada, 2001.
- [12] K. Akkouche et M. Azibi, mémoire d'ingénieur, université de Tizi-ouzou, 2007.
- [13] W. Laslouni, mémoire de Magister, U.S.T.H.B Alger, 2006.
- [14] A. Miouat, thèse doctorat, Université de Batna, 1996.
- [15] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, “*Des Matériaux*”, Presse Internationale Polytechnique, troisième édition, Canada, 2000.
- [16] P. Robert, “*Matériaux de l'électrotechnique, Traité d'électricité*”, Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, 1989.
- [17] G. Lacroux, “*Les Aimants Permanents*”, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, France, 1989.
- [18] A. Ivanyi “*Hysteresis models in electromagnetic computation*”, Academia Kiado, Budapest, Hungary, 1997.
- [19] V. Pop and I. Chicinas, Proceedings of European Congress on Powder Metallurgy, Euro PM 2005 1 (2005) 487-493.
- [20] J. Sort, S. Surinach, J. S. Munoz, M. D. Baro and J. Nogué, Phys. Rev. B 65 (2002)174-420.

- [21] G. Herzer, "Nanocrystalline soft magnetic alloys", in Handbook of magnetic materials, vol. 10, edited by K. H. J. Buschow (1997) 415-462.
- [22] R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi, J. Appl. Phys. 49 (1978) 1653-1658.
- [23] J. G. Labiano and C. Gomez-Polo, Physica B. 372 (2006) 256-259.
- [24] J. S. Benjamin, Metall. Trans. 1 (1970) 2943-2951.
- [25] A. Guittoum, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif, 2008.
- [26] [http://www.bls.fr/amatech/sciences/Mecanosynthese/les\\_bases.htm](http://www.bls.fr/amatech/sciences/Mecanosynthese/les_bases.htm).
- [27] C. Suryanarayana, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- [28] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Marcel Dekker, USA, 2004.
- [29] M. Abdellaoui and E. Gaffet, J. Alloys. Comp. 209 (1994) 351-361.
- [30] S. Galdeano, Thèse de Doctorat, Paris7, 2001.
- [31] E. Gaffet and G. Le Caër, "Mechanical processing for nanomaterials", Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, (2004) 1-39.
- [32] <http://archiv.fritsch.de/>.
- [33] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, Appl. Phys. Lett. 55 (1988) 117-119.
- [34] D. L. Zhang, Progress Mater. Sci. 49 (2004) 537-560.
- [35] W. C. Johnson, J. K. Lee and G. J. Shiflet, Acta. Mater. 54 (2006) 5123-5133
- [36] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, Intermetallics 4 (1996) 339-355.
- [37] Z. Sparchez and I. Chicinas, Proceeding of World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004, 17-21, Vienna, Austria. 1 (2004) 213-218.
- [38] Z. Sparchez and I. Chicinas, Proceeding of European Congress on Powder Metallurgy, EuroPM2005, Prague. 2 (2005) 99-104.
- [39] Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov and S. K. Toon, J. Alloys. Comp. 346 (2002) 276-281.
- [40] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada and F. Abe, Mater. Trans. 46 (2005) 681-686.
- [41] E. Gaffet, Mater. Sci. Eng. A 132 (1991) 181-193.
- [42] R. Watanabe, H. Hashimoto and G. G. Lee, Mater. Trans. 36 (1995) 102-109.
- [43] D. L. Zhang, Progress Mater. Sci. 49 (2004) 537-560.
- [44] <http://www.encyclopedie-gratuite.fr/Definition/Technique/aluminium.php>.
- [45] <http://lycees.ac-rouen.fr/galilee/propriete.html>.
- [46] D. G. Morris, J. Chao, C. G. Oca and M. A. Munoz-Morris, Mat. Sci. Eng. 339(2003) 232-240.
- [47] L. D'Angelo, L. D'onofrio and G. Gonzalez, J. Alloys. Comp 483 (2009) 154-158.

- [48] H. Si Abdelkader, mémoire de Magister, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen, 2008.
- [49] S. C. Deevi and V. K. Sikka, *Intermetallics* 4 (1996) 357-375.
- [50] J. L. Jordan and S. C. Deevi, *Intermetallics* 11(6) (2003) 507-528.
- [51] Q. Zeng and I. Baker, *Intermetallics* 14 (2006) 396–405.
- [52] O. Ould Fella, D.E.A. physique des matériaux, Université du Maine- France 2001-2002.
- [53] M. M. Celis, thèse doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [54] S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metallurgica* 24 (1976) 425-437.
- [55] A. Loiseau, *Solids State et Materials Science* 1(1996) 369-377.
- [56] D. G. Morris, J. C. Joyce, and M. Leboeuf, *Philosophical Magazine A* 69. (1994) 961-980.
- [57] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, J. Sarzynski and M. Budzynski, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 299-305.
- [58] Q. Zeng and I. Baker, *Intermetallics* 14 (2006) 396–405.
- [59] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak and M. Pekala, *J. Phys : Condens. Matter* 10 (1998) 4929–4936.
- [60] V. Sebastian, N. Lakshmi and K. Venugopalan, *Intermetallics* 15 (2007) 1006-1012.
- [61] V. Sebastian, N. Lakshmi and K. Venugopalan, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4635–4638.
- [62] M. Krasnowski and T. Kulik, *Materials Chemistry and Physics* 116 (2009) 631-637.
- [63] K. Wolski, G. Le Caër, P. Delcroix, R. Fillit, T. Thévenot and J. Le Coze, *Mat. Sci. Eng. A* 207 (1996), 97-104.
- [64] D. S. Schmool, E. Araujo, M. M. Amado, M. Alegria Feio, D. Martin Rodriguez, J. S. Garitaonandia and F. Plazaola, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 1342–1344.

# *Chapitre II*

*Elaboration, caractérisation structurale et  
microstructurale des poudres nanostructurées  
 $Fe_{100-x}Al_x$*



Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord la technique d'élaboration de nos échantillons par broyage mécanique avec les paramètres impliqués dans le processus. Puis nous présenterons les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation structurales et microstructurales (DRX et MEB) de ces échantillons. Enfin, nous exposerons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

## **II. 1. Elaboration des échantillons**

### **II. 1. 1. Description du Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 » à haute énergie**

Les composés étudiés dans ce mémoire ont été élaborés à l'aide d'un Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 » à haute énergie de marque Fritsh existant au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) (figure II. 1). Ce type de broyeur est idéal pour la synthèse des nanomatériaux, son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose deux jarres (ou une jarre et un contrepoids) tournant autour de leurs axe dans le sens opposé du mouvement du plateau.

Contrairement aux broyeurs planétaires conventionnels, avec le vario-broyeur planétaire innovant « pulverisette 4 », il est possible de paramétrer les vitesses de rotation des bols de broyage et du disque porteur de façon tout à fait individuelle. La variation du rapport de démultiplication permet d'influer à souhait sur les mouvements et les trajectoires des billes de broyage, de façon à provoquer un impact vertical des billes sur la paroi interne du bol (grande énergie de choc), une approche tangentielle des billes (friction importante), ou uniquement un roulement des billes sur la paroi interne du bol (broyeur centrifuge).

Ce type de broyeur est un équipement donc qui fonctionne selon le même principe que les autres broyeurs planétaire mais possède des avantages et des caractéristiques meilleures à savoir :

- la vitesse angulaire du plateau  $\Omega$  et la vitesse angulaire  $\omega$  de la jarre sont découplées (indépendance entre les deux vitesses);
- Sollicitation de l'échantillon réglable au choix (friction ( $\Omega < \omega$  )) et/ou choc( $\Omega > \omega$ ));
- Rapport de démultiplication variable ;
- Par l'intermédiaire du PC et du logiciel livré avec l'appareil, possibilité de programmation des durées de pause et de broyage, ainsi que les cycles de broyage;
- Affichage en temps réel des vitesses de rotation pour la surveillance du procédé de broyage (c'est-à-dire garde en mémoire le temps de broyage écoulé lors d'une coupure d'électricité);
- Fonctionnement réversible;

- Espace de broyage à ventilation forcée.

Etant donné la grande flexibilité de choix de paramètres de broyage (paramétrage optimal des conditions de broyage), on peut obtenir des résultats uniques, qui ne peuvent être atteints avec d'autres broyeurs à billes.



**Figure II. 1.** (a) Vario-broyeur planétaire innovant « pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage et (c) jarre hermétiquement fermée avec un serrage approprié.

### II. 1. 2. Description de la boîte à gants

Afin de minimiser la contamination en oxygène, les poudres élémentaires de fer et d'aluminium, avant et après broyage, doivent être manipulées et récupérées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon (figure II. 2). Cette dernière est une boîte en plexiglas de forme rectangulaire et 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 délivrer 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 Ar (les gants se

dégonflent). La circulation du flux d'Ar est maintenue durant le pompage primaire jusqu'on s'assure que l'atmosphère régnante est inerte.



**Figure II. 2.** Boite à gants.

### **II. 1. 3. Préparation des échantillons et optimisation des conditions de broyage**

Pour la préparation des échantillons  $Fe_{100-x}Al_x$  (% massique), des poudres de fer et d'aluminium avec une pureté de 99.995 % ont été pesées à l'aide d'une microbalance en quartz, dans les proportions souhaitées. Nous avons utilisé des poudres commercialisées par Goodfellow : fer tamisé en dessous de 50  $\mu m$ , aluminium tamisé en dessous de 4  $\mu m$ . Chaque composé a été homogénéisé dans un mortier pendant 10 minutes, pour obtenir une distribution homogène des éléments de départ.

Afin de déterminer la durée et l'intensité de broyage ainsi que le rapport masse billes/masse poudres nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, nous avons effectué plusieurs essais.

Dans un premier temps, nous avons mis 17.4 g de la poudre  $Fe_{50}Al_{50}$  (% massique) et 8 billes en acier chromé d'un diamètre de 20 mm dans des jarres en acier chromé de 250 ml sous atmosphère d'argon en utilisant une boîte à gants (figure II. 2). Le rapport masse billes /masse poudres est alors de 15:1. Les jarres sont soigneusement fermées à l'aide d'une serre joint et par la suite transférées de la boîte à gants vers le broyeur pour être fixées sur le support de rotation. Nous avons lancé l'opération de broyage, en faisant appel au logiciel de programmation (P4\_CONTROL) et en introduisant sur la fenêtre les conditions suivantes : la vitesse de rotation du disque  $\Omega = 200$  tr/mn (tours par minute) et celle des jarres  $\omega = 100$  tr/mn ( $\Omega > \omega$  mode choc) en mode reverse, la durée de broyage  $t = 12$  h avec un cycle de 15 mn de

broyage et 15 mn de pause donc 47 répétitions (voir figure II. 3). Après ce temps de broyage nous avons remarqué que la poudre s'est fusionnée et s'est collée sur les parois et le fond des jarres.

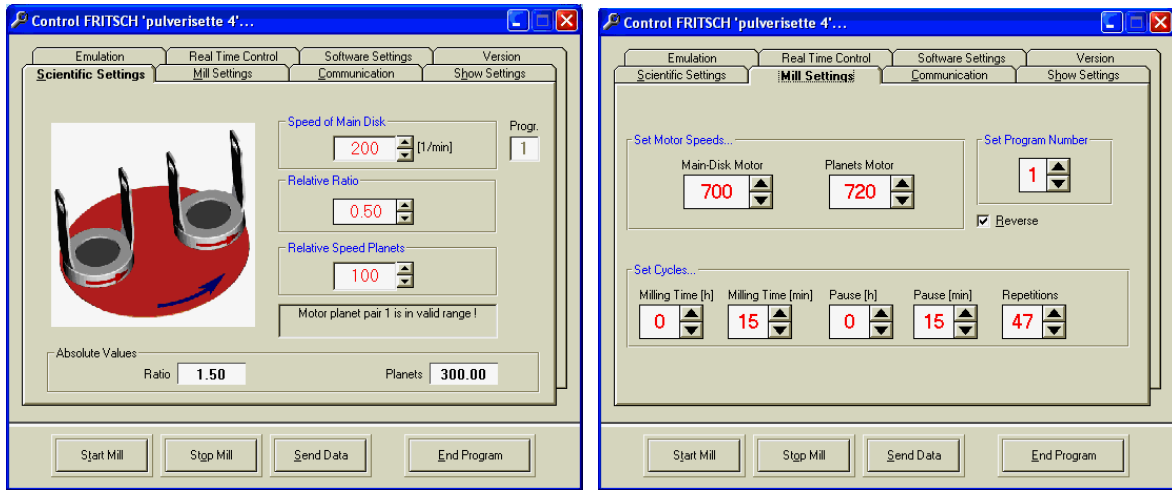


Figure II. 3. Fenêtres de programmation des conditions de broyage.

Au cours d'un deuxième essai, en suivant les mêmes étapes que précédemment, nous avons broyé la poudre Fe<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> (% massique) pendant 25 h en considérant une vitesse de rotation du disque 151 tr/mn et celle des jarres de 250 tr/mn ( $\Omega \ll \omega$  mode friction) en mode reverse toujours et en gardant les autres conditions telles qu'elles sont. Après ce temps de broyage nous avons remarqué que la poudre est fusionnée et collée sur les parois et le fond des jarres.

Afin de tenter la formation des solutions solides FeAl riches en Fe en gardant les mêmes conditions utilisées pour broyer la poudre Fe<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> (riche en Al), nous avons broyé la poudre Fe<sub>82</sub>Al<sub>18</sub> (% massique) c'est-à-dire Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> (% atomique) pendant 24 h. Après l'écoulement du temps imposé, nous avons constaté que la poudre n'est pas fusionnée mais sa récupération été très difficile. Une analyse quantitative et qualitative par EDX (spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X) a permis de mettre en évidence l'absence de contamination et la formation de l'alliage Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>. Au vu des résultats obtenus dans ce dernier essai, nous avons pensé à renouveler le broyage pour la même composition c'est-à-dire Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> en gardant les mêmes conditions, mais en doublant le rapport masse billes/masse poudres, 30:1 (16 billes) et en prolongeant la durée de broyage jusqu'à 35 h. En effet, après le broyage nous avons remarqué la facilité de récupération de la poudre. L'analyse par EDX (spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X) et par DRX (diffraction des rayons X) ont permis de mettre en évidence l'absence de contamination et la formation totale de l'alliage Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>.

En fin, nous avons pu optimiser les paramètres de broyage tels qu'elles sont récapitulé dans le tableau II. 1. Notons qu'avec ces conditions nous avons élaboré une série de 04 échantillons Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> (x= 25, 30, 34 et 40 at% de Al).

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| Vitesse de broyage en tours par minute (tr/mn)        | 401                                  |
| Capacité de la jarre en acier chromé (ml)             | 250                                  |
| Diamètre des billes en acier chromé D (mm)            | 20                                   |
| Durée de broyage en heures (h)                        | 35                                   |
| Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g) | 17.4                                 |
| Rapport de masse billes-poudre                        | 30:1                                 |
| Nombre de billes                                      | 16                                   |
| Cycle de broyage                                      | 15 min de broyage et 15 min de pause |

**Tableau II. 1.** Paramètres de broyage des alliages Fe<sub>100-x</sub> Al<sub>x</sub> au moyen du Vario-broyeur planétaire innovant « pulverisette 4 ».

## **II. 2. Techniques de caractérisations structurales et microstructurales des poudres élaborées**

Pour une meilleure caractérisation structurale et microstructurale des échantillons élaborés nous avons utilisé trois techniques expérimentales :

- a) la diffraction des rayons X pour suivre l'évolution structurale de l'alliage;
- b) Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais Scanning Electron Microscopy), qui permettent d'obtenir une image du matériau à une échelle de l'ordre de 100 nm;
- c) les analyses par microsonde électronique EDX (spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X), qui renseignent sur la composition chimique du matériau à l'échelle du micron et permettent aussi de suivre l'évolution de la formation de l'alliage.

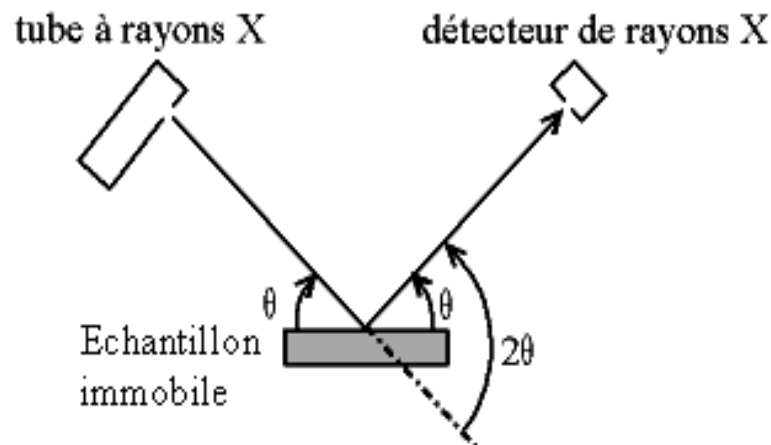
### **II. 2. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X**

Les propriétés structurales des échantillons sous forme de poudre, ont été caractérisées par diffraction des rayons X. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet en effet de déterminer la taille moyenne des grains cristallisés ainsi que les microdéformations du réseau.

Nous allons tout d'abord présenter le diffractomètre utilisé pour l'étude des poudres Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>. Ensuite, nous présenterons un bref rappel sur les différents effets susceptibles d'entraîner un élargissement des pics de Bragg sur les diffractogrammes, ainsi que les différentes méthodes de simulation et d'analyse des diagrammes expérimentaux. Enfin, nous exposerons les résultats obtenus et l'évolution des paramètres microstructuraux en fonction du pourcentage d'Aluminium.

### II. 2. 1. 1. Description de diffractomètre

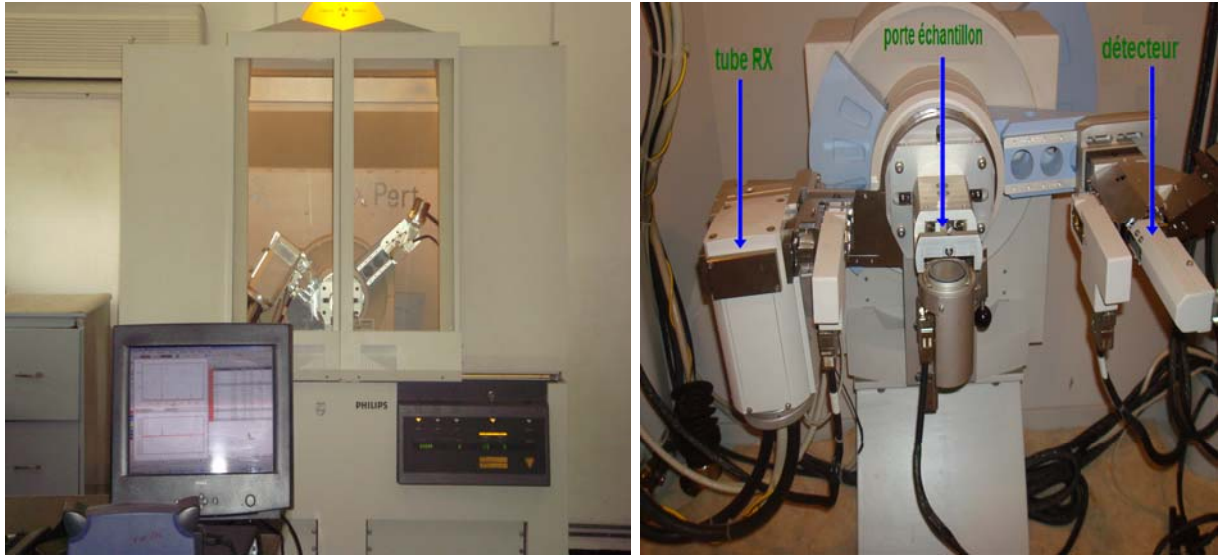
Nous avons réalisé les expériences de diffraction des rayons X au moyen d'un diffractomètre de type Philips X'Pert Pro existant au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Ce diffractomètre dispose d'un goniomètre vertical de configuration  $\theta$ - $\theta$  « thêta-thêta » (figure II. 4) pouvant couvrir une gamme de  $10^\circ$  jusqu'à  $140^\circ$ . Dans cette configuration, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur des rayons X bougent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom de la géométrie  $\theta$ - $\theta$ . Le diffractomètre dispose aussi d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre et d'avoir une remarquable précision angulaire absolue de  $0.0025^\circ$ .



**Figure II. 4.** Configuration du montage  $\theta$ - $\theta$  (montage de Bragg-Brentano).

L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultrarapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation des mesures, la programmation des différents modes analytiques, le traitement des données de mesure et l'interprétation des résultats.





**Figure. II. 5.** Diffractomètre du type Philips X'Pert PRO.

Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X sous vide avec une anti-cathode en cuivre et est muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre monochromateur). Le rayonnement utilisé provient de l'émission de la raie K $\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ .

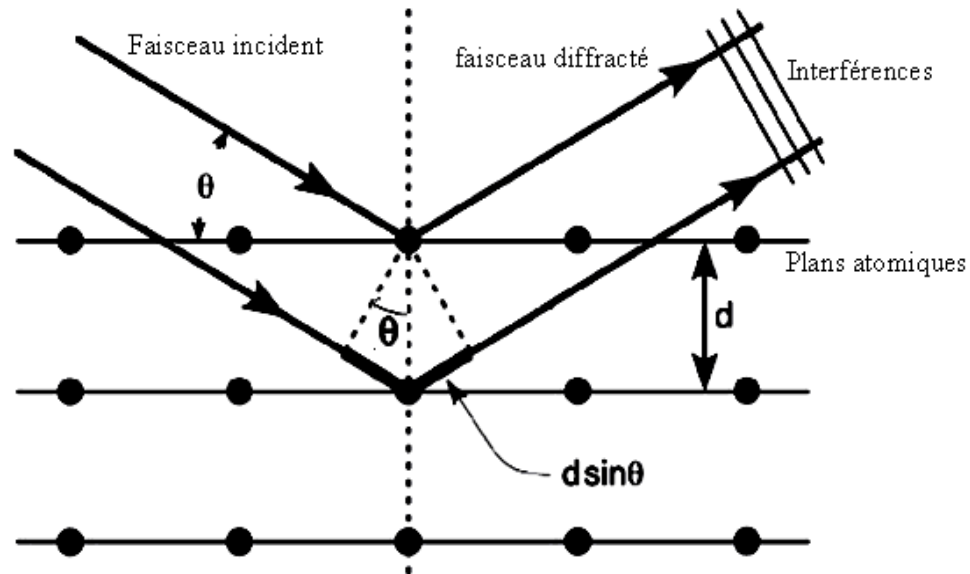
Le détecteur à rayons X est de type proportionnel scellé par fusion et est rempli par du Xénon avec un additif de désionisation. Le compteur (le détecteur) convertit les photons X incidents en impulsions électriques qui sont amplifiées par un préamplificateur et dirigées par le canal de mesure compact. Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X.

A partir des pics de diffraction, il est possible de déterminer la structure cristallographique du matériau. En effet, en utilisant la loi de Bragg (Eq. II. 1 et figure II. 6), on peut associer chaque pic de diffraction à un plan atomique. On sait de plus que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle alors d'indexation des pics.

D'après la loi de Bragg (Eq. II. 1) [1], condition de diffraction, il existe une relation entre la déviation  $2\theta$  et la distance inter-réticulaire  $d$ . Un pic est présent en position  $2\theta$  s'il existe, dans le matériau, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance  $d$  et qui vérifient la relation suivante :

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

où  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $n$  est appelé ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.



**Figure II. 6.** Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire  $d_{hkl}$ .

## II. 2. 1. 2. Les différents effets susceptibles d'entraîner un élargissement des pics de Bragg

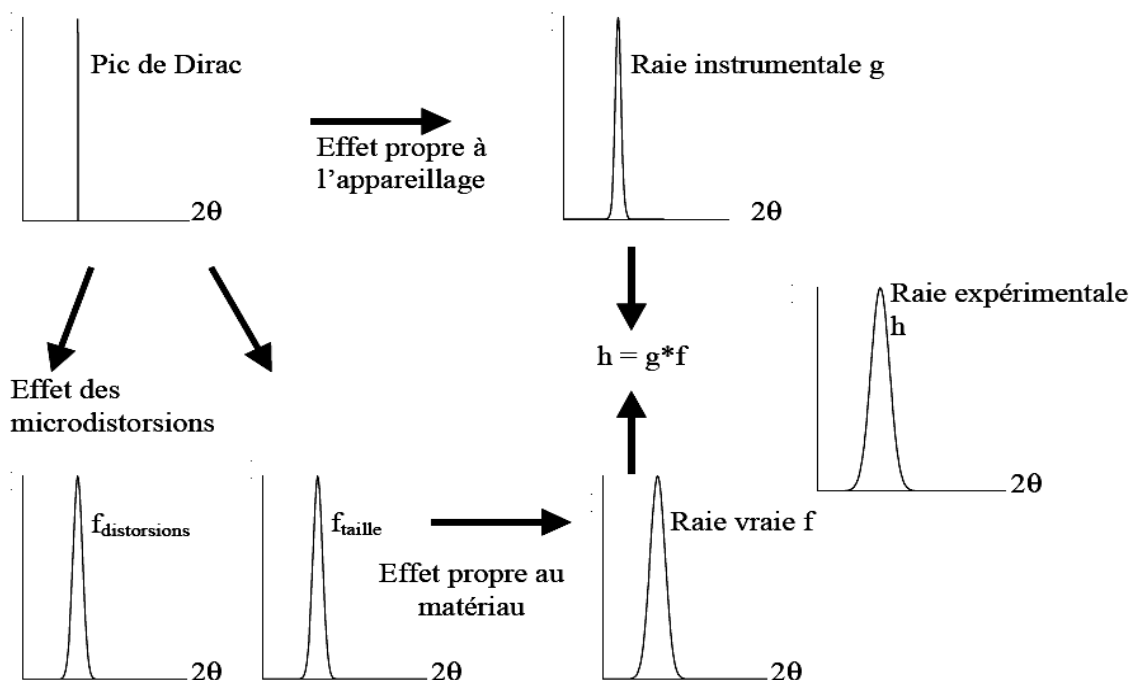
Dans un spectre de diffraction des rayons X, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de microdistorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution de Dirac. Dans le cas des microdistorsions, c'est une variation des distances interréticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale  $h$  du profil d'une raie de diffraction peut donc être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon ( $f$ ) et à l'instrument ( $g$ ) [2].

$$h_{\text{expérimental}} = f_{\text{taille}} * f_{\text{distorsion}} * g_{\text{instrument}} \quad (\text{II. 2})$$

Comme le montre l'équation (II. 2), la détermination de la valeur réelle de la taille des cristallites nécessite la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction et donc une déconvolution de la fonction expérimentale  $h$ .

Sur la figure II. 7, nous montrons schématiquement les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions des rayons X.





**Figure III. 7.** Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction [1].

En général, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes :

- être chimiquement et structuralement bien caractérisé,
- ne présente qu'un minimum de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction.

Les échantillons de références les plus utilisées pour la correction instrumentale sont la poudre LaB<sub>6</sub> ou le silicium polycristallin massif (Si).

### II. 2. 1. 3. Méthodes d'analyses de profil de raies

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la taille moyenne des grains en tenant compte ou non des effets de contraintes. Parmi les méthodes les plus utilisées, nous citerons : la méthode de Scherrer, Williamson-Hall et Halder Wagner.

#### a) Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des grains (cristallites) car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de

Bragg d'intensité maximale. Le diamètre moyen, D, des grains diffractants est donné par la formule suivante [3] :

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

D est la taille des cristallites en nm,

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X en nm,

$\beta$  : largeur intégrale vraie égale à  $[(\beta(\text{observée}) - \beta(\text{instrumentale}))]$ ,  $\beta(\text{observée})$  est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et  $\beta(\text{instrumentale})$  représente la contribution de l'instrument à la largeur observée,

$\theta$  : angle de diffraction,

K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1).

#### **b) Méthode de Williamson-Hall**

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions. Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante [4] :

$$\beta^*_{L} = \frac{1}{\langle D \rangle} + \varepsilon \cdot d^* \quad (\text{II. 4})$$

où :  $\beta^*_{L}$  est la largeur en coordonnées réduites égale à  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ ,  $\beta$  représente la largeur intégrale physique (vraie) qui est égale à  $[\beta(\text{observée}) - \beta(\text{instrumentale})]$ ,

$$d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{distance inter-réticulaire en coordonnées réduites}),$$

$\varepsilon$  : taux de microdistorsions.

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des microdistorsions, Il faut donc tracer l'évolution de  $\beta^*_{L} = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$  en fonction de  $d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$  pour tous les pics de diffraction du spectre. L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine

, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites,  $1/\langle D \rangle$  (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microdistorsions  $\varepsilon$  (%).

### c) Méthode de Halder-Wagner

L'hypothèse de cette méthode est que les profils sont ajustés par une fonction de Voigt qui est la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss. De la même façon que la méthode de Williamson-Hall, cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions. La formule proposée est donnée par [5] :

$$\frac{\beta^{*2}}{d^{*2}} = \frac{1}{D} \left( \frac{\beta^*}{d^{*2}} \right) + \left( \frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \quad (\text{II. 5})$$

Avec :

$\beta^*_L$  est la largeur en coordonnées réduites égale à  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ ,  $\beta$  représente la largeur intégrale physique égale à  $\left[ \beta (\text{observé}) - \frac{\beta (\text{instrumental})}{\beta^2 (\text{observé})} \right]$ ,

$d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$  (Distance inter-réticulaire en coordonnées réduites),

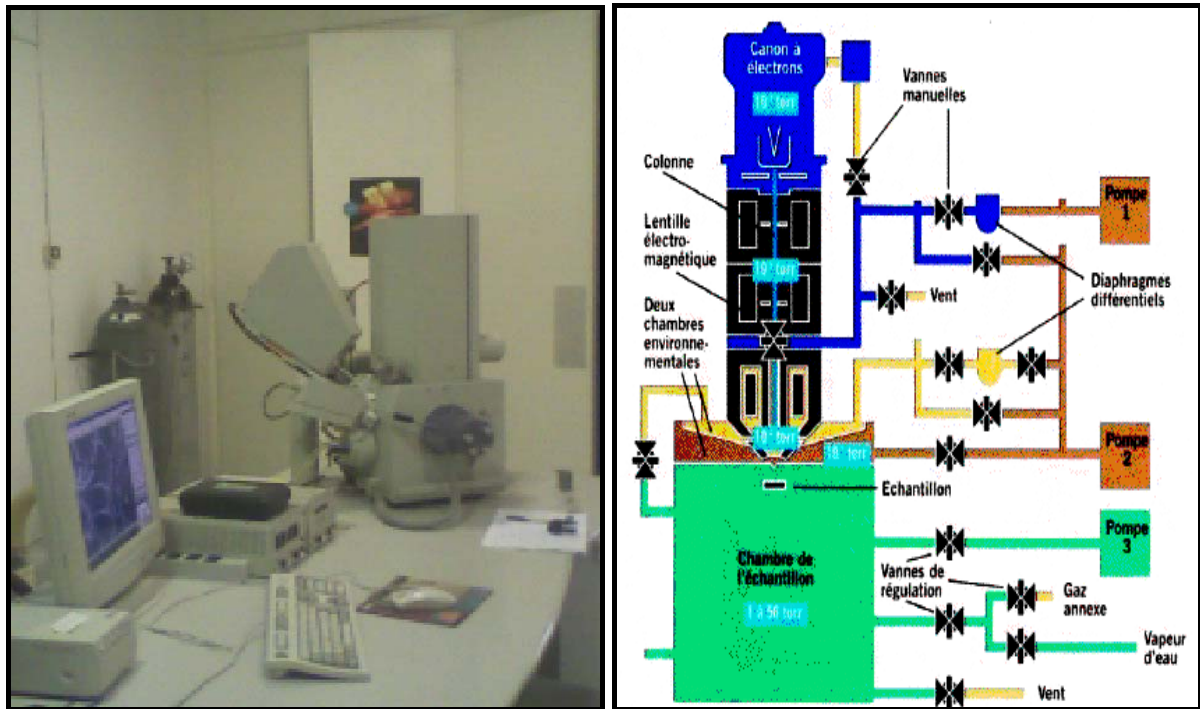
$\varepsilon$  : taux de microdistorsions.

Pour extraire à la fois la valeur de la taille des grains et des microdistorsions, il est donc question de tracer l'évolution de  $\left( \frac{\beta^{*2}}{d^{*2}} \right)$  en fonction de  $\left( \frac{\beta^*}{d^{*2}} \right)$  pour tous les pics de diffraction. L'extrapolation à l'aide d'une droite permet d'avoir d'une part la pente, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites,  $1/\langle D \rangle$  (nm), et d'autre part l'ordonnée à l'origine qui est proportionnelle aux taux de microdéformations  $\varepsilon$  (%).

## II. 2. 2. Caractérisation par microscope électronique à balayage XL 30 ESEM FEG couplé à l'EDX

### II. 2. 2. 1. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé pour l'étude de la morphologie et de la composition chimique de nos échantillons un microscope électronique à balayage (MEB) de type PHILIPS ESEM XL 30 FEG (figure II. 8) doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).



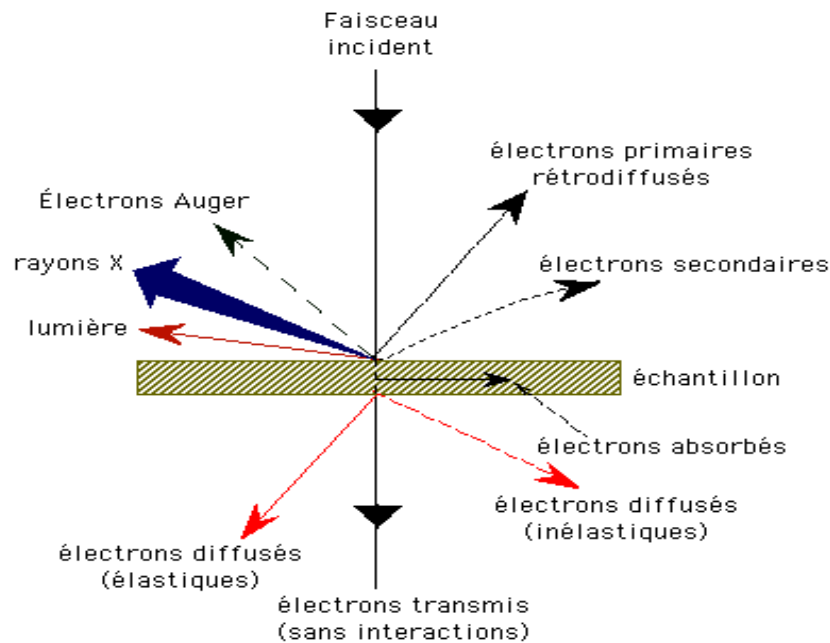
**Figure. II. 8.** Photo et schéma de principe d'un microscope électronique à balayage ESEM XL 30 FEG.

Ce microscope comme le schématise la figure II. 8, est essentiellement constitué : d'un canon à électrons, un système de lentilles, un système de pompage, des détecteurs et une platine porte-objet.

L'ESEM a le même principe de fonctionnement que le microscope électronique à balayage classique. Dans sa forme de base ce microscope permet l'examen de la surface d'objets massifs par un faisceau fin délivré par une source d'électrons à canon à émission de champ (connu sous les initiales FEG : Field Emission Gun en Anglais) de type Schottky qui combine la très haute résolution (une résolution de 2 nm) avec la microanalyse. D'autre part, il possède des spécificités particulières, à savoir, deux techniques principales qui sont : le mode pression contrôlé « low vacuum » et le mode environnemental. Ces deux modes permettent de faire des observations sur tous les types d'échantillons (non conducteur, hydraté etc...) et permettent ainsi la possibilité de surmonter la contrainte d'une nécessité de la métallisation de l'échantillon [6].

Le principe général du MEB est basé sur la formation de l'image d'un objet à l'aide d'un faisceau d'électrons. Les électrons générés par une source se propagent sous l'effet d'une tension d'accélération dans la colonne (maintenue sous vide) pour atteindre l'échantillon situé dans la chambre contenant les détecteurs. L'impact donne lieu à l'émission d'électrons de

différentes énergies et de rayonnements (figure II. 9) qui sont recueillis par un ou plusieurs détecteurs pour former une image et analyser l'échantillon.



**Figure. II. 9.** Différents sortes de signaux émis par les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon [6].

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le microscope ESEM XL 30 qui peut fonctionner avec trois modes différents : l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la micro-analyse X (EDX).

### II. 2. 2. 2. Imagerie en électrons secondaires

Lors du choc des électrons primaires avec les atomes, ceux-ci éjectent des électrons secondaires de faible énergie (< 50 eV) et donc provenant des couches proches de la surface (<10 nm). De ce fait ces électrons sont sensibles à la topographie de la surface et donnent des images dont le contraste vient du relief de l'échantillon. Du fait de leur faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible tension (de l'ordre de 200V) et de les focaliser vers le détecteur (figure II. 10). Ce qui permet d'obtenir des images de haute résolution (environ 10 nm) [7].

Les électrons secondaires donnent peu de renseignements sur le numéro atomique de la cible, donc sur sa composition. En effet, les électrons incidents excitent les électrons de la cible, avec perte d'énergie, au potentiel moyen d'ionisation dont l'expression est en Z. L'énergie des électrons secondaires ainsi émis, est modifiée au cours de la traversée de la

surface qui est généralement contaminée : il y a donc peu d'information sur la nature des éléments légers. Toutefois, on peut observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques [6].

### II. 2. 2. 3. Imagerie en électrons rétrodiffusés (ou élastique)

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus des collisions du faisceau primaire avec les noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont interagi de façon quasi élastique avec eux [7]. Ces électrons sont plus énergétiques que les électrons secondaires; ils ont une énergie voisine de celle du faisceau primaire et proviennent d'une profondeur plus importante de la cible (100 à 200 nm) [6]. De plus, les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaissent très brillantes (clair) alors que les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent plus sombres, produisant un contraste chimique [7].

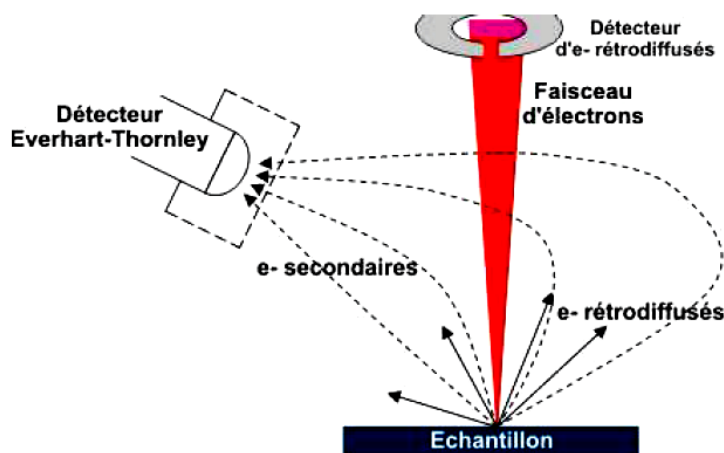


Figure. II. 10. Configuration des détecteurs des imageries en électrons secondaires et rétrodiffusés [7].

### II. 2. 2. 4. Micro-analyse X

Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, ce dernier est dans un état excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons X. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies, dont les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon X dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons X est donc

plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents. La détection des rayons X se fait soit en fonction de la longueur d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) soit en fonction de l'énergie (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) des rayons X. La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. Les détecteurs de type EDX sont des semi-conducteurs (cristal de Silicium dopé au Lithium en surface). Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique [7]. Dans notre cas, le détecteur de rayons X que nous avons utilisé est un détecteur en énergie (la technique EDX) sur le MEB du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. Il s'agit d'une diode silicium dopé au Lithium à fenêtre en mylar ultra mince de 0.6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre d'impulsions (nombre de photons reçus) en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X détectés). Ceci nous permet de déterminer la composition chimique des échantillons. La zone analysée de l'échantillon sera donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse sera celle de toute la surface de toute l'image (analyse globale). Cependant, il est possible de stopper le balayage et donc d'analyser en un point de l'image de notre choix (analyse ponctuelle).

## **II. 3. Evolution structurales et microstructurales des poudres élaborées Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>**

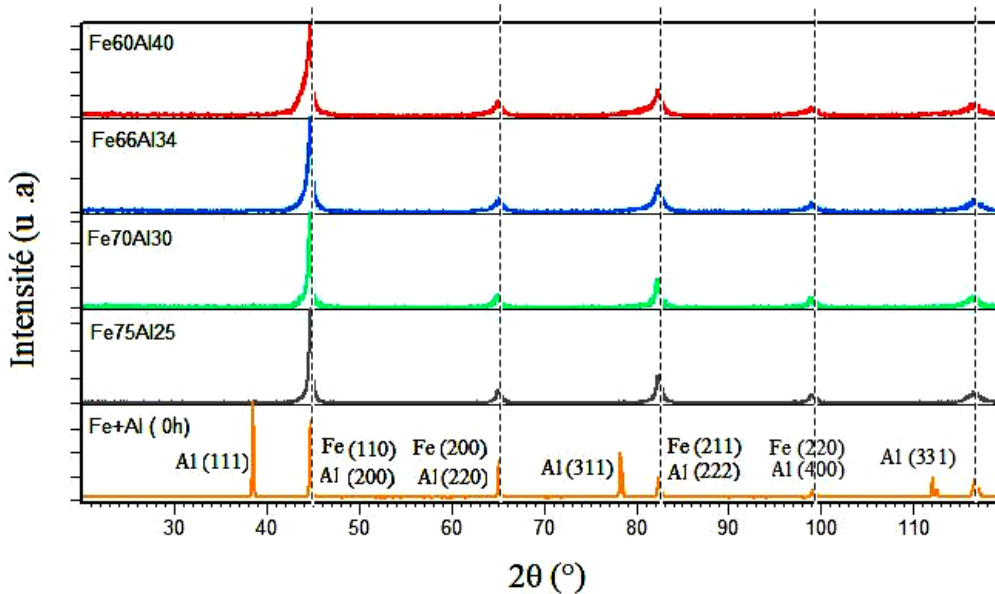
### **II. 3. 1. Evolution structurales**

Les différents diffractogrammes des poudres broyées pendant 35 h (Fe<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>, Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>, Fe<sub>66</sub>Al<sub>34</sub> et Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>) ainsi que le diffractogramme de la poudre de départ ont été enregistrés dans la gamme  $10^\circ < 2\theta < 140^\circ$  avec un pas angulaire de  $0.02^\circ$  pour minimiser le bruit de fond, et d'autre part recueillir toutes les informations contenus dans la forme, largeur et le profil des raies.

La simulation des spectres de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide du logiciel X'Pert High Score [8]. Ce dernier, utilise des fonctions analytiques approximant la fonction Pseudo -Voigt. Il permet dans un premier temps de visualiser les diffractogrammes puis de procéder à un ajustement de chaque pic par un habillage constitué de gaussiennes et de lorentziennes [9].



La figure II. 11 montre les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange de poudres ( $Fe_{75}Al_{25}$ ,  $Fe_{70}Al_{30}$ ,  $Fe_{66}Al_{34}$  et  $Fe_{60}Al_{40}$ ) avant et après le broyage mécanique pendant une durée de 35 h.



**Figure II. 11.** Spectres de diffraction des rayons X des échantillons  $Fe_{100-x}Al_x$  ( $x=25, 30, 34$  et  $40$  at % de Al) broyés pendant 35 h.

Le spectre de DRX du mélange initial FeAl (marqué 0 h dans la figure II. 11) montre la présence des pics correspondants à la structure de fer (Fe) cubique centré (cc) [10] et à celle d'aluminium (Al) cubique à faces centrées [11]. Ce spectre montre aussi que le pic Al(111) est le plus intense et les pics de Al (200), (220), (222) et (400) se recouvrent avec les pics de Fe (110), (200), (211) et (220) respectivement. Après 35 h de broyage nous avons remarqué que les diagrammes de diffraction de rayons X de tout les échantillons sont semblables dans la forme, toutefois ils marquent une différence entre eux dans l'intensité des pics et leurs positions angulaires. Nous avons aussi constaté la disparition totale des pics d'aluminium, pour toutes les compositions étudiées, alors que les pics relatifs aux Fe deviennent asymétriques et se déplacent vers les petits angles. Ce décalage qui est visible sur nos spectres prouve que les atomes de Al se sont complètement dissous dans le réseau (cc) de Fe donnant ainsi lieu à une formation totale de la solution solide FeAl de structure cubique centré (cc). Le décalage angulaire des pics de diffraction, visible dans nos spectres, peut être aussi attribué aux contraintes internes (microdistorsions) du premier ordre induites par le broyage. Le premier ordre des contraintes internes agit au niveau macroscopique en modifiant la distance interréticulaire donc le paramètre du réseau et par conséquent provoque un déplacement des pics de diffraction X [2].



En plus de la disparition totale des pics d'aluminium ainsi que le déplacement des pics relatifs aux Fe vers les petits angles, nous avons observé aussi un élargissement des pics de diffraction. Cet élargissement est attribué à une diminution de la taille des cristallites, qui est accompagné d'une introduction des contraintes internes du second ordre et qui agissent à un niveau macroscopique dans les cristallites [2].

La formation de la solution solide FeAl a été observée par plusieurs auteurs dans leurs travaux de recherches sur les alliages Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> élaborés par mécanosynthèse. Nous citerons à titre de comparaison, E. Jartych et al. [12], qui ont mis en évidence la formation de la solution solide Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> (cc) après 800 h de broyage à l'aide d'un broyeur à basse énergie (Broyeur horizontal) et pour une vitesse de broyage de 90 tr/mn. V. Sebastian et al. [13] ont observé la formation de la solution solide Fe<sub>34</sub>Al<sub>66</sub> (cc) en utilisant un broyeur à haute énergie de type SPEX 8000M après 30 h de broyage. En utilisant un broyeur de type SPEX 8000 Mixer/Mil, Q. Zeng et al. [14], ont constaté la formation de la solution solide Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> cubique centré (A2) après 4 h de broyage. Enfin, l'étude des propriétés structurales des composés Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> (x =20, 40, 66, 80 et 90) faite par V. Sebastian et al. [15] en utilisant un broyeur à haute énergie de type SPEX 8000 M pour un temps de broyage fixé à 10 h, montre que les alliages FeAl (cc) sont bien formés pour les compositions riches en fer.

### **II. 3. 1. 1. Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition**

L'analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de maille pour tous les échantillons de la série Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> (x= 25, 34, 30 et 40 at% de Al) en utilisant la relation suivante:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II. 6})$$

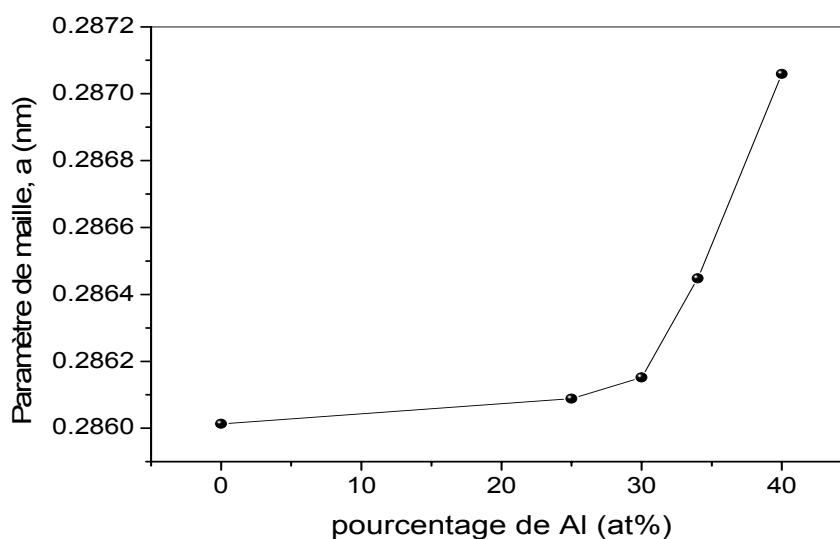
Avec  $(h, k, l)$  sont les indices de Miller  $(h, k, l)$  et  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire.

A 0 h de broyage le paramètre de maille  $a$  (nm) a été calculé à partir du pic le plus intense relatif au fer (cc) (les pics correspondants au Al disparaissent après un temps de broyage de 35 h). Après la formation de la solution solide FeAl, le paramètre de maille a été aussi calculé en tenant compte du pic de diffraction le plus intense correspondant à la phase FeAl. Pour cela, la distance réticulaire  $d_{hkl}$  est directement calculée par le logiciel. Le tableau II. 3 rassemble un exemple des résultats de la simulation avec le logiciel X'Pert High Score du spectre DRX de l'échantillon Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>.

| No. | Pos. [°2 $\theta$ .] | FWHM [°] | d-spacing [Å] |
|-----|----------------------|----------|---------------|
| 1   | 44,6043              | 0,9742   | 2,02982       |
| 2   | 65,0022              | 1,1580   | 1,43361       |
| 3   | 82,2459              | 1,4084   | 1,17124       |
| 4   | 98,8856              | 0,9459   | 1,01388       |
| 5   | 116,2809             | 1,6105   | 0,90693       |

**Tableau II. 3.** Positions ( $2\theta$ ), largeurs à mi-hauteur et distances interréticulaires des pics DRX de l'alliage Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>.

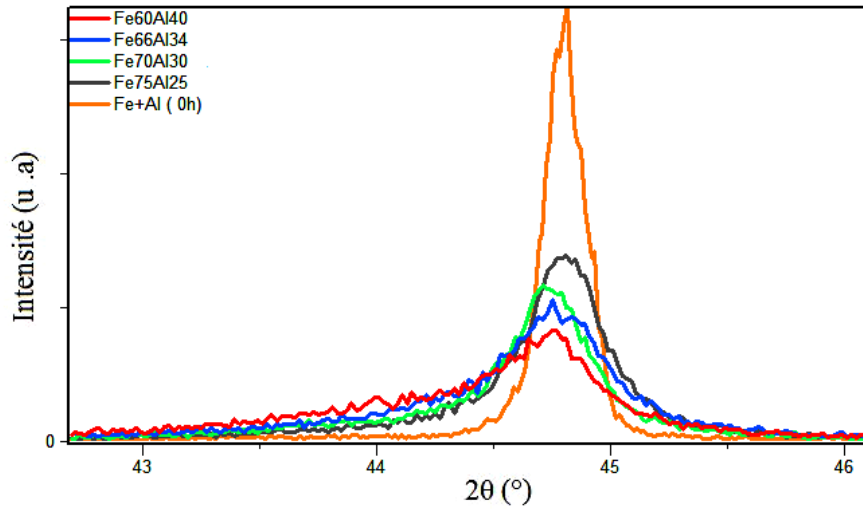
La figure II. 12 présente l'évolution de  $a$  (nm) en fonction du pourcentage d'aluminium (at % Al) pour l'alliage Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>.



**Figure II. 12.** Evolution du paramètre de maille  $a$  (nm) en fonction du pourcentage d'aluminium (at % Al) dans l'alliage Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>.

Cette figure montre bien que la valeur de paramètre de maille croît avec la croissance de la teneur en Al. Sa valeur augmente de  $0.28601 \pm 0.00001$  nm pour le Fe pur (0 h de broyage) jusqu'à  $0.28609 \pm 0.00001$ ,  $0.28615 \pm 0.00001$ ,  $0.28645 \pm 0.00001$ ,  $0.28706 \pm 0.00001$  nm pour 25, 30, 34 et 40 at % de Al (broyés pendant 35 h) respectivement. Cette croissance de  $a$  (nm) qui est traduite sur nos diffractogrammes par un décalage des pics de diffraction vers

les petits angles (voir figure II. 13) est due au grand rayon atomique de Al ( $r_{Al} = 0.143$  nm) en comparaison à celui du Fe ( $r_{Fe} = 0.124$  nm) [16].



**Figure II. 13.** Décalage des pics (110) de diffraction vers les petits angles.

Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature sur les poudres nanostructurées Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>, Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> et Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>, obtenues par broyage à basse énergie (Broyeur horizontal) pendant une durée de 800 h. Dans cette étude E. Jatyck et al. [16] ont observé que le paramètre de maille augmente de 0.2867 (à 0 h) à 0.2915, 0.2925 et 0.2935 nm pour Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>, Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> et Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> respectivement.

### II. 3. 1. 2. Détermination des paramètres microstructuraux: taille moyenne des grains et taux moyen de microdistorsions

A partir des spectres de diffraction des rayons X simulés et après l'élimination de la contribution de la raie  $K\alpha_2$  aux pics de diffraction en utilisant un logiciel dit X'Pert High Score [8], nous avons calculé conjointement la taille moyenne des grains,  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ , et le taux moyen des microdistorsions,  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) en utilisant la méthode de Williamson Hall [17]. Cette méthode consiste à tracer l'évolution de  $\beta^*_L = \frac{\beta \cos \theta}{K\lambda}$  en fonction de  $d^* = 2 \frac{\sin \theta}{K\lambda}$  pour tous les pics de diffraction du spectre.

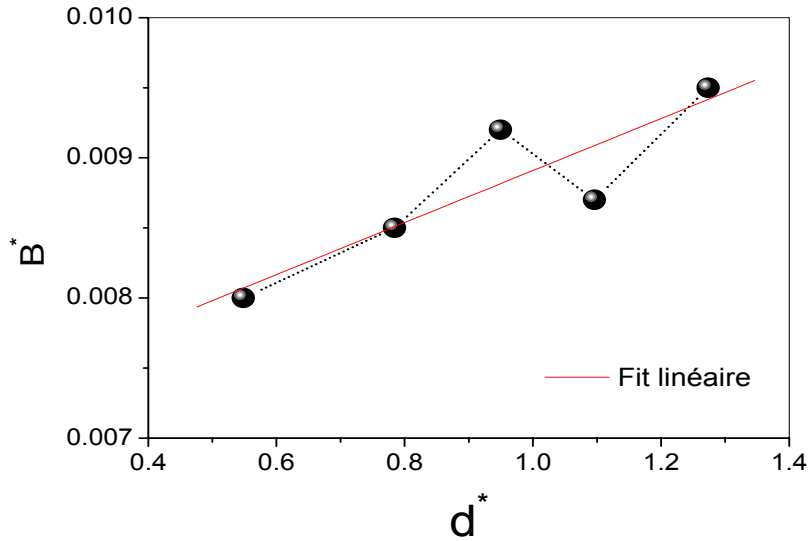
Où  $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X est égale à 1.5406 Å°,

$\theta$  : Position du pic,

K : représente le facteur de forme qui change avec la géométrie de la cristallite. Pour une forme sphérique, la valeur de K est égale à 0.9.

$\beta$  : représente la largeur intégrale à mi-hauteur des pics.

Après avoir extrait les valeurs de  $\theta$  et  $\beta$  à partir du spectre simulé, le diagramme de Williamson Hall a été ploté sur Origin suivi d'un fit linéaire. L'ordonnée obtenue par extrapolation de la droite à l'origine, correspond à l'inverse de la taille moyenne des cristallites,  $1/\langle D \rangle$  (nm), alors que la pente représente le taux moyen de microdistorsions  $\langle \varepsilon \rangle$  (%). Un exemple de calcul de  $\langle D \rangle$  (nm) et  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) par la méthode Williamson Hall pour l'alliage Fe<sub>66</sub>Al<sub>34</sub> est illustré sur la figure II. 14.



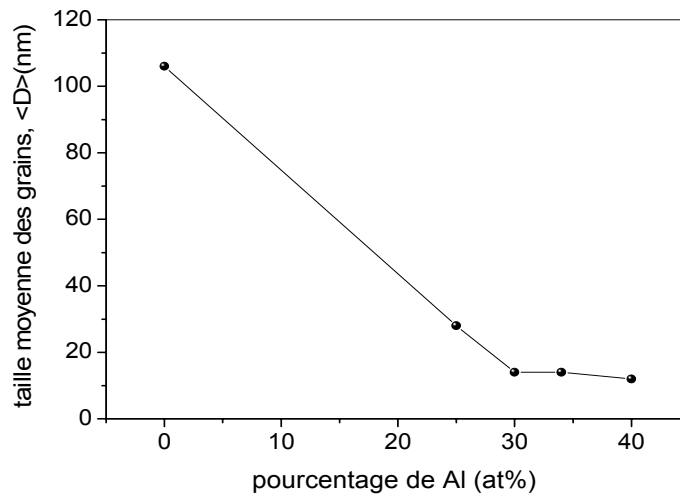
**Figure II. 14.** Représentation du diagramme de Williamson Hall pour les pics de diffraction du spectre de Fe<sub>66</sub>Al<sub>34</sub>.

Le tableau II. 4 récapitule les valeurs numériques de  $\langle D \rangle$  (nm) et  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) correspondantes aux différents pourcentages de Al.

| Echantillon                       | $\langle D \rangle \pm 1$ (nm) | $\langle \varepsilon \rangle$ (%) |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Fe+Al (0 h)                       | 106                            | 0.047                             |
| Fe <sub>75</sub> Al <sub>25</sub> | 28                             | 0.49                              |
| Fe <sub>70</sub> Al <sub>30</sub> | 14                             | 0.15                              |
| Fe <sub>66</sub> Al <sub>34</sub> | 14                             | 0.19                              |
| Fe <sub>60</sub> Al <sub>40</sub> | 12                             | 0.51                              |

**Tableau II. 4.** Taille moyenne des grains et le taux de microdistorsions  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) calculés pour les différentes compositions.

La figure II. 15 présente l'évolution de la taille moyenne des grains,  $\langle D \rangle$  (nm) en fonction du pourcentage de Al. On voit clairement que la taille moyenne des grains décroît rapidement et passe de  $106 \pm 1$  nm pour l'échantillon non broyé à  $28 \pm 1$  nm pour l'alliage Fe<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>, puis à  $14 \pm 1$  nm pour Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> et Fe<sub>66</sub>Al<sub>34</sub>. Enfin l'échantillon Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> marque la plus petite valeur,  $12 \pm 1$  nm.



**Figure II. 15.** Evolution de la taille moyenne des grains  $\langle D \rangle$  (nm) en fonction du pourcentage  $x$  de l'aluminium.

Concernant le taux moyen des microdistorsions  $\langle \varepsilon \rangle$  (%), les résultats obtenues montrent bien l'augmentation de  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) pour tout les échantillons après 35 h de broyage, mais présente une évolution différente en fonction du pourcentage  $x$  en aluminium.

Il est intéressant de noter, à titre de comparaison, que la diminution de la taille moyenne des grains  $\langle D \rangle$  (nm) en fonction du pourcentage de Al (Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>, Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> et Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>) a été observé par E. Jatyck et al. [18] en utilisant un broyeur à basse énergie (Broyeur horizontal) avec un rapport masse billes / masse poudre de 50:1 et un temps de broyage fixé à 800 h. Dans cette étude, les auteurs ont trouvé que  $\langle D \rangle$  est égale à : 7, 5 et 4 nm pour Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>, Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> et Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> respectivement. D'autre part, M. Krasnowski et al. [19] ont constaté que pour l'alliage nanostructuré Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> obtenu à l'aide d'un broyeur à haute énergie, la taille des grains  $\langle D \rangle$  (nm) est égale à 15 nm.

### II. 3. 2. Etude de la morphologie et analyse par EDX des poudres Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>

Au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 30 FEG ESEM, la morphologie de nos échantillons a été observée en mode électrons secondaires.



Les figures II. 16 et II. 17 illustrent la morphologie de la poudre initiale ainsi que celle relative aux différentes compositions broyées pendant 35 h.

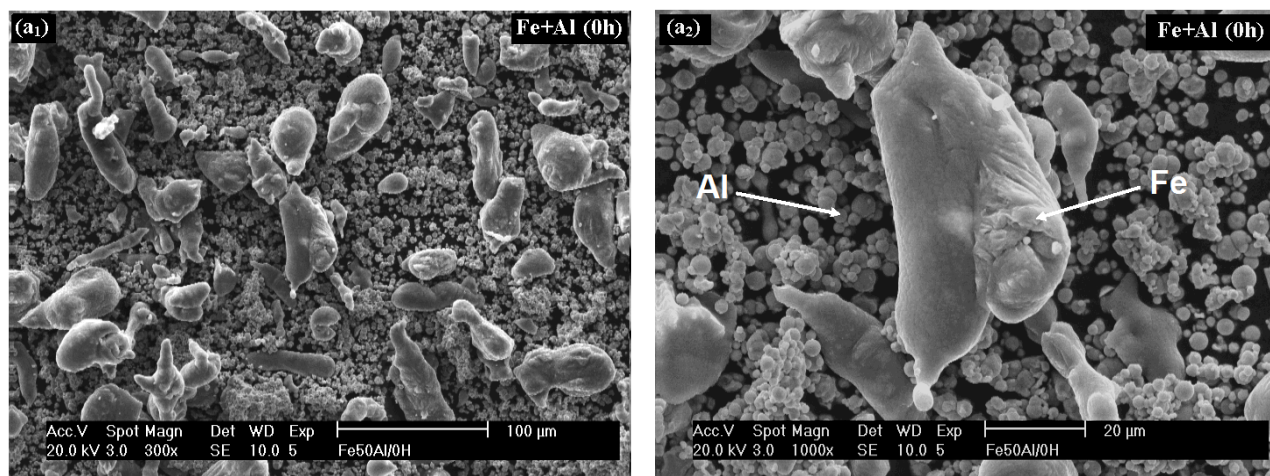
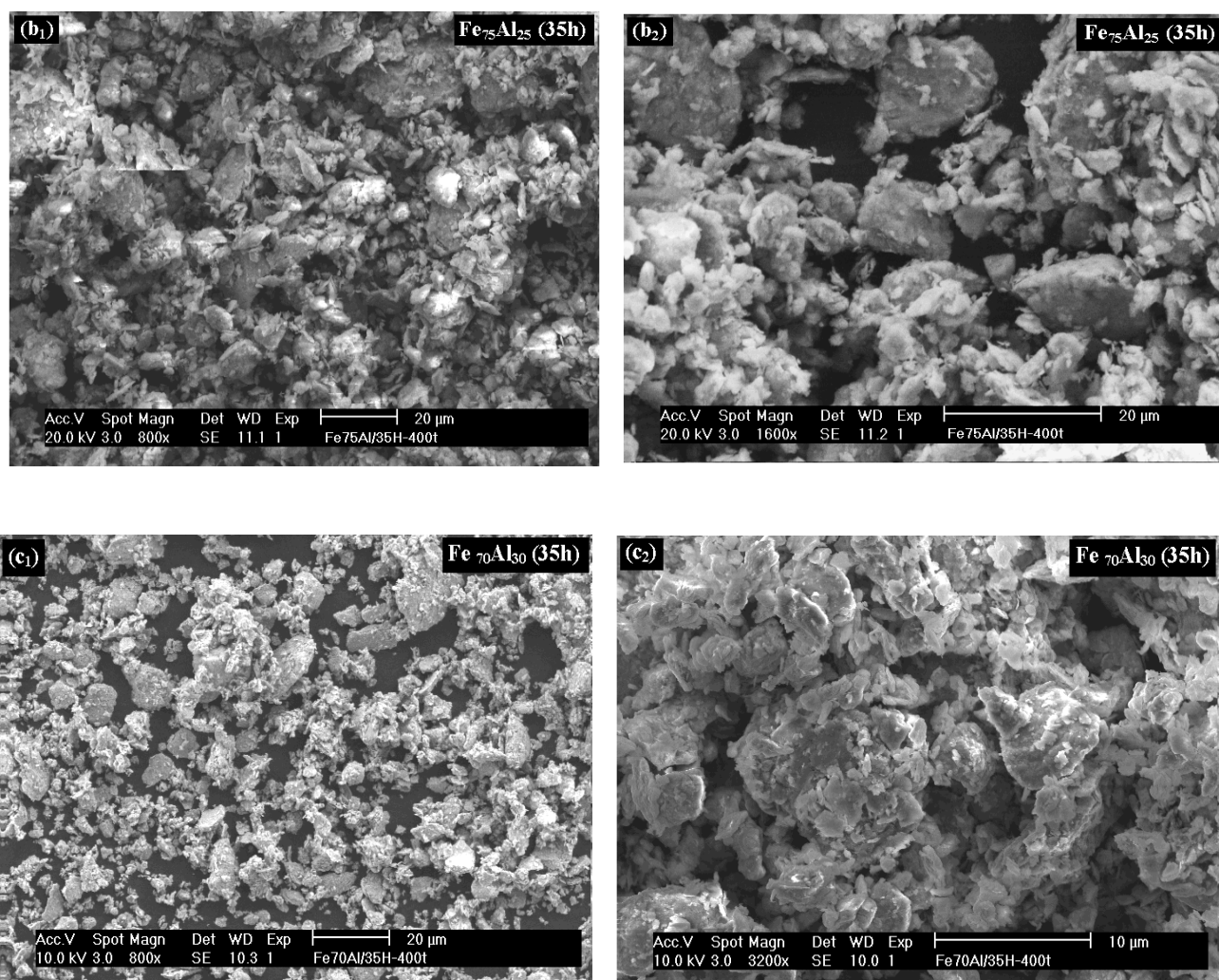
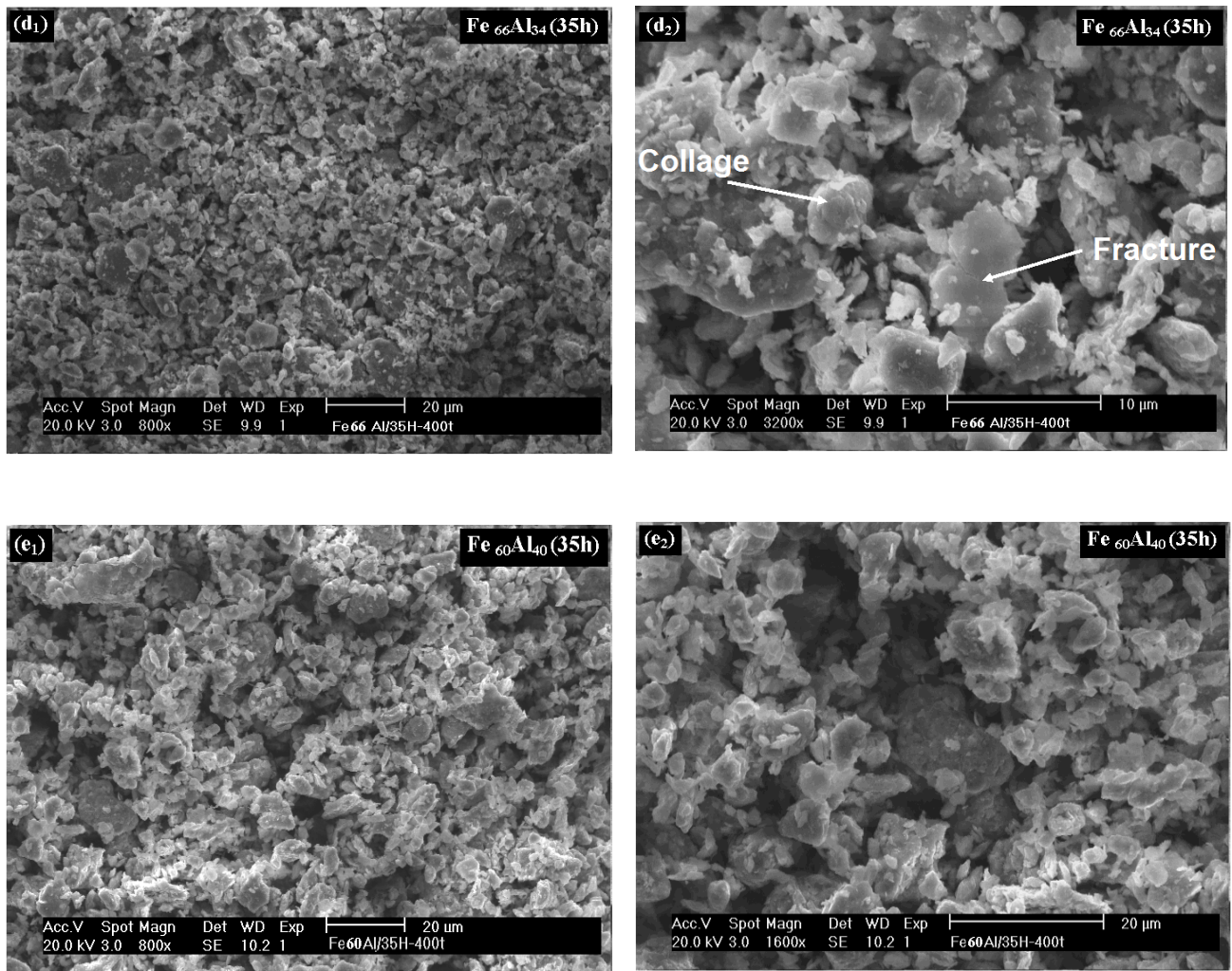


Figure II. 16. Micrographies MEB des poudres (Fe+Al) à 0h de broyage.





**Figure II. 17.** Micrographies MEB des poudres Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> après 35 h de broyage:

(b) Fe<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>, (c) Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>, (d) Fe<sub>66</sub>Al<sub>34</sub> et (e) Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>.

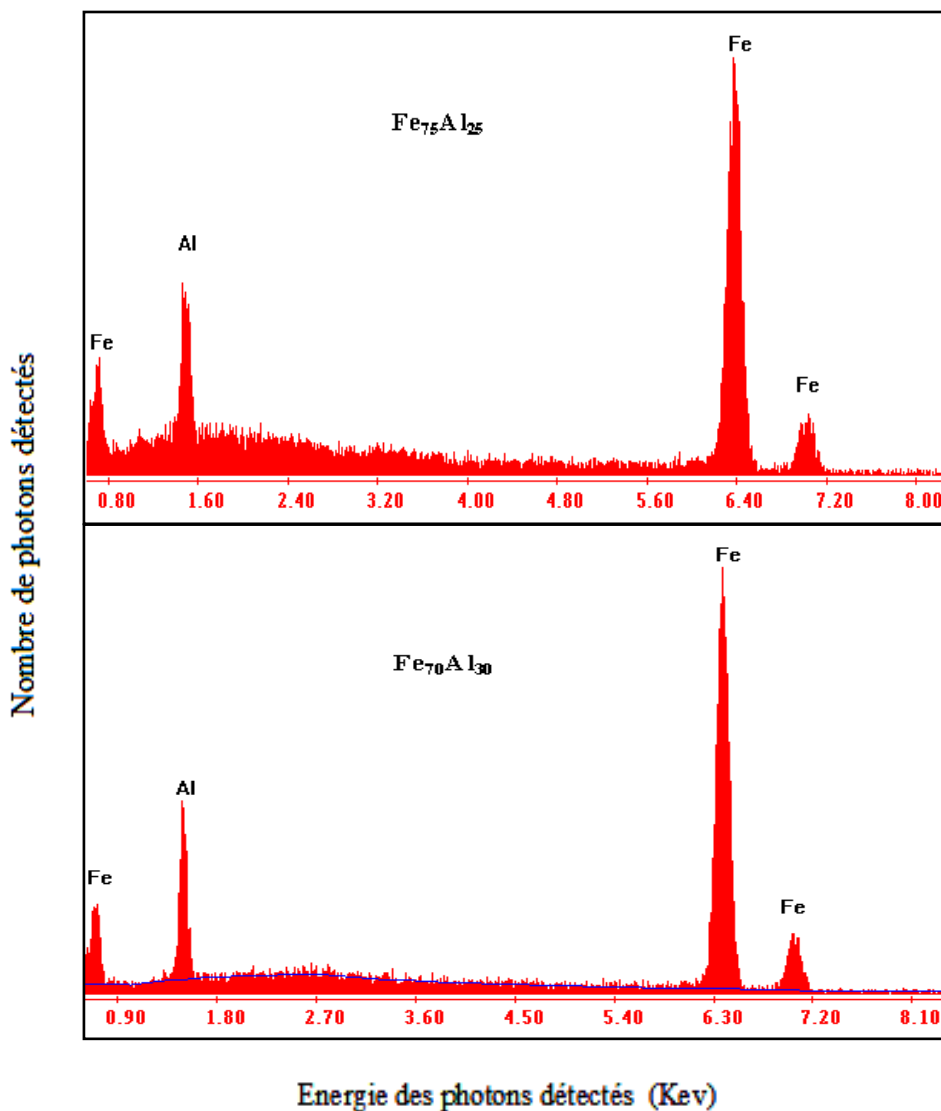
La micrographie de la poudre non broyée (figure II. 16) montre clairement l'existence des particules de Fe (grosses) et Al (petites).

Après 35 h de broyage, les différentes micrographies observées (figure II. 17) montrent la quasi similitude de la morphologie des particules dans chaque échantillon ainsi que la distribution non homogène de leurs tailles. Nous avons constaté des détériorations qui apparaissent sur la surface de quelques particules, ceci met en évidence le phénomène de fracture caractéristique de la mécanosynthèse. D'autre part, l'existence de fines particules, qui sont majoritaires, et de quelques unes plus au moins grosses, résulte de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage, ceci indique que l'équilibre entre ces deux processus est difficile à atteindre pour 35 h de broyage.

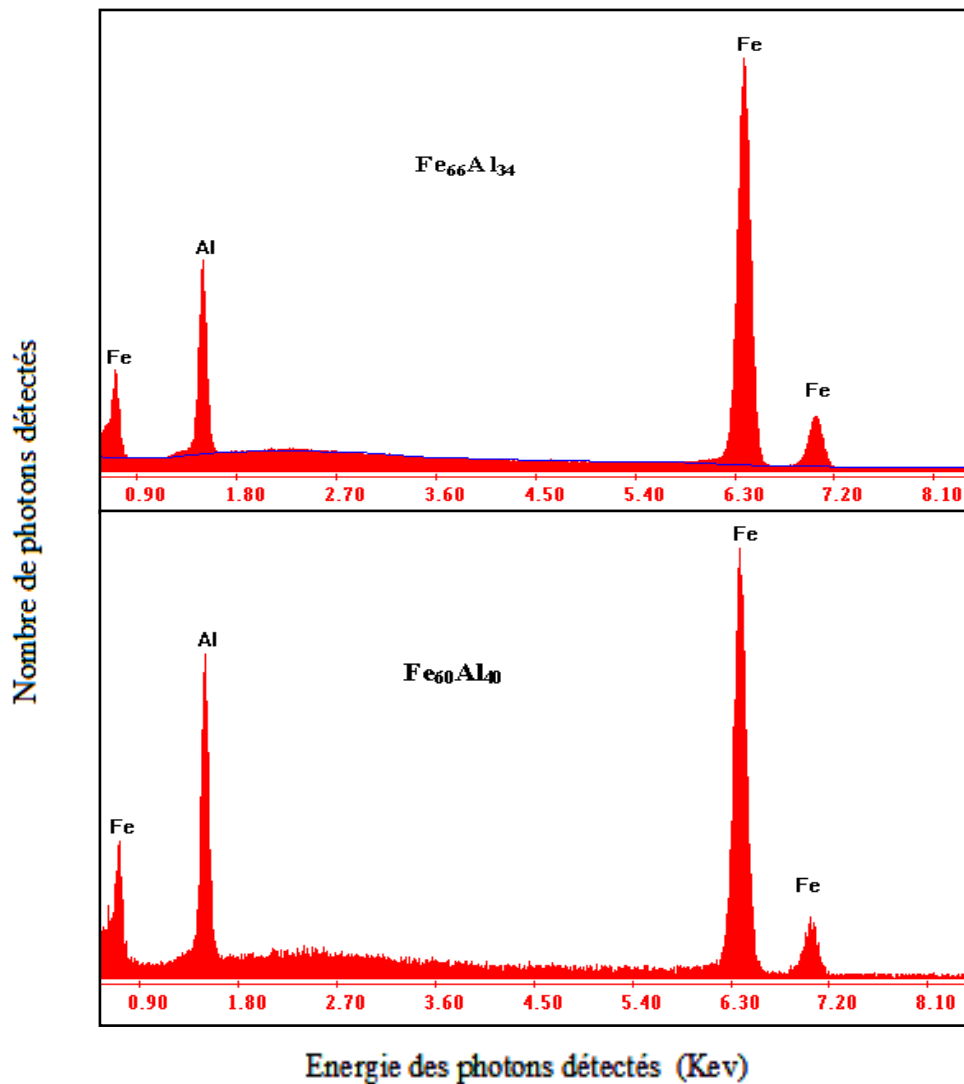


En analysant les tailles des différentes particules (grosses, moyennes et petites), nous avons constaté un affinement considérable. En effet, la taille moyenne des particules passe de 30 µm pour 0 h à 5 µm après 35 h de broyage. Rappelant que la particule est formée d'un ensemble de grains ou de cristallites. Sa taille est de l'ordre de quelques microns (observable directement par la micrographie MEB) tandis que celle des grains est de quelques nanomètres (inobservable par la micrographie MEB) et est indirectement déterminée par la DRX.

Nous avons aussi effectué des quantifications par EDX sur les poudres élaborées. La figure II. 18 présente les spectres EDX relatifs à chaque échantillon.







**Figure II. 18.** Spectres EDX des poudres  $Fe_{100-x}Al_x$  pour différents pourcentage de Al ( $x=25$ , 30, 34 et 40 at%).

Ces spectres montrent clairement la formation de chaque alliage FeAl avec une composition très proche de la composition nominale. Ceci confirme les résultats de la DRX concernant la formation totale de chaque composé après 35 h de broyage. Cette analyse révèle aussi la non contamination de nos échantillons par les outils de broyage (jarres et billes), ainsi que l'absence d'oxygène  $O_2$ .

## Conclusion

Le processus de formation des alliages nanostructurés  $Fe_{100-x}Al_x$  ( $x= 25, 30, 34$  et 40 at% de Al) par broyage mécanique à haute énergie a été suivi par diffraction des rayons X (DRX) et microscope électronique à balayage (MEB).

A partir des spectres (DRX), nous avons constaté qu'après 35 h de broyage, la solution solide FeAl de structure cubique centrée (cc) est complètement formée pour toutes les compositions.

L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leurs intensités sont causés par la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations.

Par analyse des spectres de DRX, nous avons constaté que lorsque la composition en aluminium augmente, le paramètre de maille augmente jusqu'à 0.28706 nm alors que la taille moyenne des grains décroît rapidement et passe de 106 nm pour l'échantillon non broyé à 12 nm pour l'échantillon Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>.

Les micrographies MEB observées pour les échantillons broyés pendant 35 h, montrent clairement la diminution de la taille des particules en comparaison avec ceux de départ. D'autre part l'analyse EDX confirme les résultats trouvés par DRX pour ce qui est de la formation totale de la solution solide et permet en plus de mettre en évidence l'absence de contamination pour tous les échantillons.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] P. Parnière, “*Métallographie par les méthodes de diffraction*”, Technique d’ingénieur, Paris, 2006.
- [2] A. Guittoum, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif, 2008.
- [3] S. Vives, E. Gaffet and C. Meunier, Mater. Sci. Eng. A 366 (2004) 229–238.
- [4] G. K. Williamson and W. H. Hall. Acta Metallurgica. Vol 1 (1953) 22-31.
- [5] L. H. Qian, S. C. Wang, Y. H. Zhao and K. Lu, Acta Materialia 50 (2002) 3425-3434.
- [6] D. Sahel, Rapport de Laboratoire de Microscopie Electronique, Centre de Recherche Nucléaire d’Alger, 2004.
- [7] Y. Dahmane, thèse doctorat, université Joseph Fourier - Grenoble1, 2007.
- [8] High Score software for crystallography, Philips analytical, 2002.
- [9] R. Lardé, thèse de doctorat, Université du Rouen, 2005.
- [10] JCPDS card N° 00-006-0696.
- [11] JCPDS card N° 00-001-1176.
- [12] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, J. Sarzynski and M. Budzynski, J. Magn. Mater. 186 (1998) 299-305.
- [13] V. Sebastian, N. Lakshmi and K. Venugopalan, Intermetallics 15 (2007) 1006-1012.
- [14] Q. Zeng and I. Baker, Intermetallics 14 (2006) 396–405.
- [15] V. Sebastian, N. Lakshmi and K. Venugopalan, Mater. Lett. 61 (2007) 4635–4638.
- [16] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak and M. Pekala, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 4929–4936.
- [17] S. Vives, E. Gaffet and C. Meunier, Mater. Sci. Eng. A366 (2004) 229–238.
- [18] E. Jartych J. Magn. Mater. 265 (2003) 176–188.
- [19] M. Krasnowski, A. Grabias and T. Kulik, J. Alloys. Comp. 424 (2006) 119–127.

# *Chapitre III*

*Etude par spectroscopie Mössbauer des  
poudres nanostructurées  $Fe_{100-x}Al_x$*

Ce chapitre est consacré à la spectroscopie Mössbauer qui est une technique d'observation nucléaire très fine, non destructive qui vient compléter notre étude du système FeAl. Dans la première partie, nous parlerons de l'effet Mössbauer, des interactions hyperfines et leur caractérisation par spectrométrie Mössbauer ainsi que de l'appareillage expérimental utilisé dans le cadre de ce mémoire. Après, nous détaillerons l'étape de l'enregistrement des spectres des alliages nanostructurés  $Fe_{100-x}Al_x$  et celui du fer pur, tout en citant les conditions de travail. Ensuite, nous passerons à l'analyse des spectres à l'aide du logiciel "Recoil" qui nous permettra de suivre l'évolution de la structure hyperfine du composé  $Fe_{100-x}Al_x$  en fonction de la teneur en aluminium. Une corrélation entre les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer et ceux de la DRX et MEB-EDX sera aussi discutée.

### III. 1. Spectroscopie Mössbauer : aspects théoriques

La spectroscopie Mössbauer est basée sur la résonance sans recul du photon gamma, fut découverte par Rudolf Ludwig Mössbauer en 1958 [1]. A cause de la largeur naturelle de la raie de ce rayonnement gamma, l'effet Mössbauer est observable sur des échantillons solides dans la gamme d'énergie 10-100 KeV [2]. La technique Mössbauer ne s'applique qu'à l'état solide de la matière, elle est de plus limitée à un certains nombre d'éléments, ou plus exactement aux certains isotopes de composés solides comme le fer, l'étain, le nickel, le zinc, dont le plus utilisé est le  $^{57}Fe$  ( $E_0 = 14.4$  KeV et  $f \approx 0.8$  à température ambiante), à cause de l'importance technologique de cet élément ainsi qu'à son abondance dans la nature [1, 3]. En effet, elle permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat (les atomes proches voisins) du noyau sondé et sur les types de sites présents. De plus, cette technique permet de suivre à l'échelle locale l'évolution de la formation d'un composé à base de fer et peut donc compléter le manque d'informations structurales que la diffraction des rayons X ne peut révéler.

#### III. 1. 1. Principe de la spectrométrie Mössbauer

##### III. 1. 1. 1. Généralités sur le phénomène de résonance $\gamma$ nucléaire

Le phénomène de résonance  $\gamma$  nucléaire se produit quand un photon  $\gamma$  émis par un noyau émetteur  $S$  lors de la désexcitation de ce noyau est absorbé par un noyau absorbeur  $A$  identique, qui passe alors dans un état excité (figure III. 1). La distribution spectrale des photons  $\gamma$  émis et absorbés  $N(E_\gamma)$  est une lorentzienne de largeur en énergie  $\Gamma$  appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité d'équation [1] :

$$N(E_\gamma) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\Gamma^2}{(E_\gamma - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right] \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

$$E_0 = E_e - E_f,$$

$E_e$  est l'énergie de l'état excité,

$E_f$  est l'énergie de l'état fondamental.

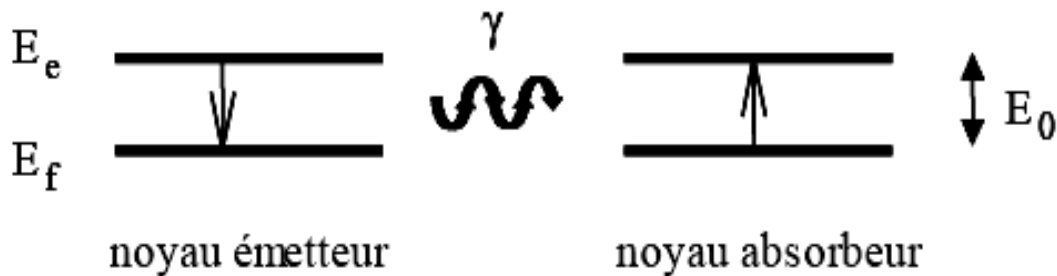


Figure III. 1. Principe de la résonance  $\gamma$  nucléaire [3].

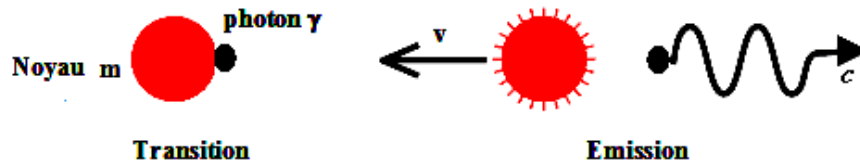
Pour une valeur typique de  $E_0 = 100$  keV,  $\Gamma$  est de l'ordre de  $10^{-8}$  eV. La largeur relative  $\Gamma/E_0$  est donc de l'ordre de  $10^{-13}$ , faisant de ce rayonnement un des rayonnements les mieux définis et conduisant à une sélectivité énergétique extrême qui permet de différencier les très faibles valeurs d'énergie correspondant aux interactions hyperfines [1].

Pour des atomes libres ou faiblement liés, l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou l'absorption d'un photon  $\gamma$  et l'élargissement par effet Doppler associé au mouvement thermique des atomes diminuent très fortement cette résonance.

### III. 1. 1. 2. Problème de l'énergie de recul

Le phénomène de recul nous empêche d'avoir l'absorption nucléaire résonante [3].

- **à l'émission** : quand la transition nucléaire vient juste de s'effectuer et que le photon n'a pas encore quitté le noyau, le système se compose de deux particules : un noyau de masse  $m$ , de quantité de mouvement nulle, et un photon d'énergie  $E_0$  et de quantité de mouvement nulle. Quand la séparation s'effectue, le photon emporte une énergie  $E_\gamma$  et une quantité de mouvement  $p = \frac{E_\gamma}{c}$  alors que le noyau recule avec une vitesse  $v$  (Figure III. 2).



**Figure III. 2.** Schéma de l'émission d'un photon par transition nucléaire.

En appliquant le principe de conservation de l'énergie (III. 2) et celui de la quantité de mouvement (III. 3) on obtient:

$$E_0 = E_\gamma + \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{III. 2})$$

$$\frac{E_\gamma}{c} - mv = 0 \quad (\text{III. 3})$$

L'énergie du photon après émission aura une énergie inférieure à son énergie initiale  $E_0$ , égale à :

$$E_\gamma = E_0 - \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (\text{III. 4})$$

On déduit l'énergie de recul du noyau  $E_R$  égale à :

$$E_R = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (\text{III. 5})$$

L'énergie du photon n'est plus  $E_0$  comme dans le cas de l'absorption résonante mais  $E_0 - E_R$ . Le pic d'émission est donc déplacé vers les basses énergies par rapport à ce que l'on pourrait attendre de la transition nucléaire.

► **à l'absorption** : un photon incident d'énergie initiale  $E_\gamma$  et de quantité de mouvement  $p = \frac{E_\gamma}{c}$ , rencontrant un noyau au repos, sera absorbé si son énergie est correspond à la somme de l'énergie de la transition  $E_0$  et de l'énergie de recul du noyau donnée par  $E_C = \frac{1}{2}mv^2$  [3].



**Figure III. 3.** Schéma de l'absorption d'un photon engendrant une transition nucléaire.

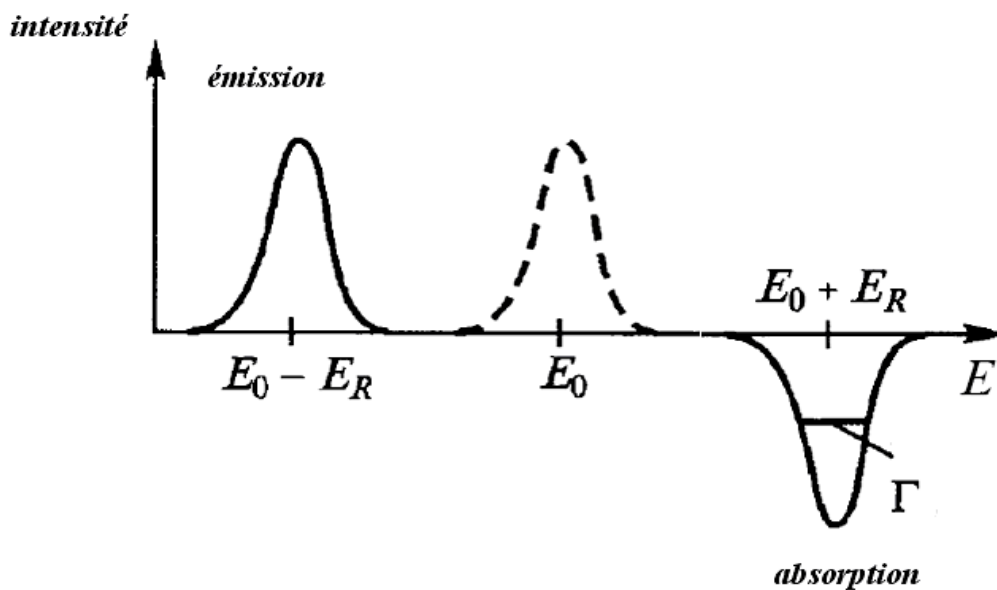
En appliquant encore une fois le principe de conservation de l'énergie et celui de la quantité de mouvement:

$$E_\gamma = E_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{III. 6})$$

$$E_\gamma = E_0 + E_R = E_0 + \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (\text{III. 7})$$

Le pic d'absorption est donc déplacé vers les hautes énergies par rapport à l'énergie de la transition nucléaire.

Théoriquement, l'absorption résonante est donc impossible.



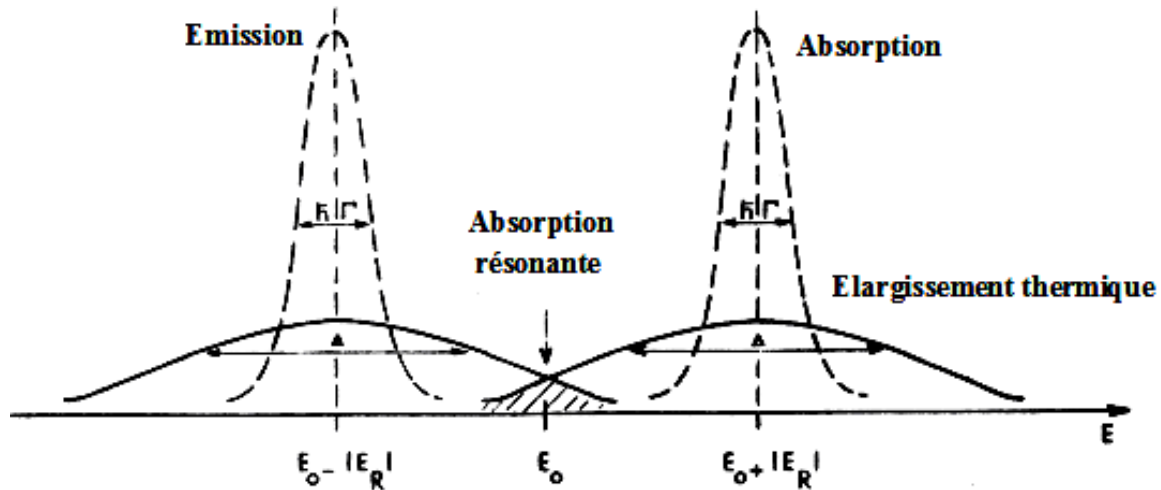
**Figure III. 4.** Décalage de  $E_R$  des spectres d'émission et d'absorption vis-à-vis de l'énergie moyenne de transition  $E_0$ .

### III. 1. 1. 3. Elargissement Doppler ou thermique

Sous l'influence de l'agitation thermique les noyaux vibrent autour de leur position d'équilibre dans le réseau cristallin et acquièrent une vitesse  $v$  non nulle. Ce phénomène se traduit par une modification de l'énergie du rayonnement et conduit à un élargissement



$\Delta = \sqrt{E_0 k_B T} \gg \hbar \Gamma$  des raies d'émission et d'absorption, où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue [3, 4]. Cet élargissement provoque un recouvrement de ces raies, mais sa faible étendue rend difficile l'observation de la résonance nucléaire [3] comme le montre la figure III. 5.



**Figure III. 5.** Spectre d'émission et d'absorption des photons  $\gamma$  en présence simultanée de l'effet du recul et de l'effet Doppler [3].

### III. 1. 2. Emission et absorption sans recul -effet Mössbauer-

Pour certains noyaux, il existe, en phase solide, une fraction  $f$  de noyaux (appelée fraction résonante ou facteur de Lamb- Mössbauer) pour lesquels les perturbations cités ci-dessus sont négligeables. Ce sont ceux pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans modification de l'état vibratoire du réseau (processus à zéro phonon) [1], Par conséquent :

- C'est l'ensemble du réseau de masse  $M \gg m$  qui recule en bloc en absorbant tout entier l'énergie de recul associée à l'absorption du photon  $\gamma$ . l'énergie de recul peut être écrite sous la forme suivante [3] :

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx 0 \quad (\text{III. 8})$$

L'énergie de recul devient ainsi négligeable devant l'énergie de liaison du solide.

- L'élargissement thermique pour cette fraction  $f$  est nul.

Les photons  $\gamma$  possèdent alors exactement l'énergie  $E_0$  de la transition nucléaire (à  $\Gamma$  près).

Dans le cas d'un solide isotrope, la fraction  $f$  de noyaux résonnants, appelée facteur de Lamb Mössbauer, s'écrit [1] :

$$f = \exp\left[-\frac{E_\gamma^2 \langle X^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right] \quad (\text{III. 9})$$

Avec :  $\langle X^2 \rangle$  est l'amplitude quadratique moyenne de vibration de l'atome résonnant,  $C$  est la vitesse de la lumière et  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  étant la constante de Planck =  $6.626 \times 10^{-34}$  J.s).

Cette résonance (facteur  $f$ ) diminue quand  $E_0$  ou  $\langle X^2 \rangle$  augmente. Elle n'est appréciable que pour l'état solide, cristallin et amorphe, et augmente quand la température diminue. Elle n'est observée que pour des noyaux présentant des transitions de l'état excité vers l'état fondamental d'énergie  $E_0 < 100$  keV [1].

### III. 1. 3. Action de l'environnement sur les niveaux nucléaires : Interactions hyperfines

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement, qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Ces perturbations, appelées interactions hyperfines, sont de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  eV et peuvent donc être résolues par SM ( $\Gamma$  de l'ordre de  $10^{-8}$  eV) [1].

On distingue trois types d'interactions [5, 6] :

- L'interaction monopolaire électrique, qui fournit le paramètre déplacement Isomérique (ou effet de taille) ;
- L'interaction quadripolaire électrique, qui fournit le paramètre séparation quadripolaire (ou effet de forme) ;
- L'interaction dipolaire magnétique, qui fournit le paramètre champ hyperfin.

#### III. 1. 3. 1. L'effet de taille ou déplacement isomérique (D.I)

C'est un effet de taille du noyau dû à l'interaction électrostatique entre les protons du noyau et les électrons "s" atomiques (interaction monopolaire) qui ont une probabilité de présence non nulle dans le volume nucléaire [6]. Ceci entraîne un déplacement des niveaux d'énergie nucléaire fondamental et excité de quantité  $\Delta E_f$  et  $\Delta E_e$  ; donc changement de la taille de noyau c'est à dire le noyau dans l'état fondamental n'a pas la même taille qu'a l'état excité. Il en résulte un changement d'énergie de photon  $\gamma$  donné par [3, 4] :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) \quad (\text{III. 10})$$

Avec :  $Ze$  est la charge nucléaire,

$\Psi(0)$  est la fonction d'onde électronique au site nucléaire,

$\langle r_e^2 \rangle$  et  $\langle r_f^2 \rangle$  sont les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et l'état fondamental.

Si les environnements électroniques des noyaux émetteur S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité  $\delta$  [8] :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2) \quad (\text{III. 11})$$

$\delta$  est appelé déplacement isomérique « Isomeric Shift (I.S) en Anglais » entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur. La connaissance de D.I fournit des informations sur la valence de l'élément considéré et la configuration électronique de l'atome résonnant, la coordination [3, 4].

La figure III. 6, montre l'effet de l'interaction monopolaire sur les niveaux d'énergies ainsi que le spectre Mössbauer correspondant (intensité de la raie d'absorption en fonction de la vitesse de la source  $v$  (mm/s) [7].

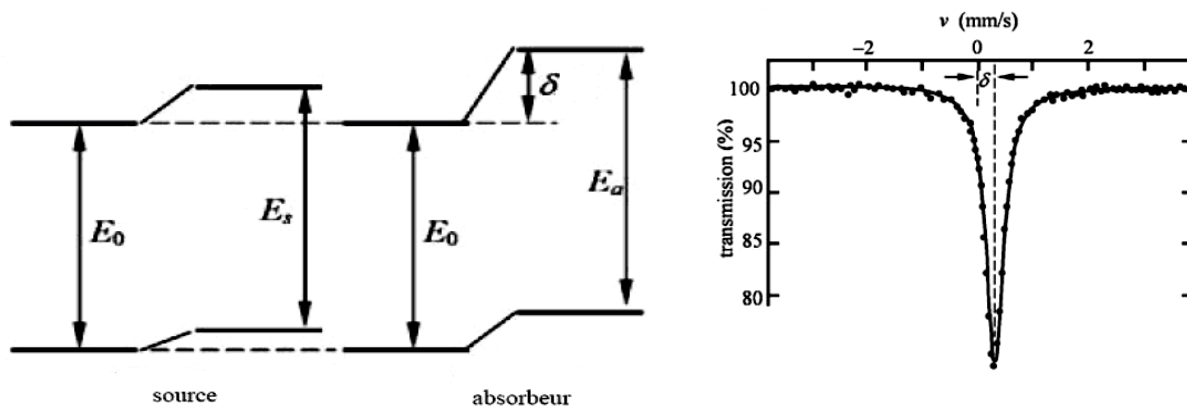


Figure III. 6. Déplacement isomérique  $\delta$  et spectre Mössbauer décalé [9].

### III. 1. 3. 2. L'effet de forme du noyau ou effet quadripolaire

Pour les états de spins nucléaires  $I > 1/2$ , la distribution des charges nucléaires n'est plus sphérique et ces états sont caractérisés par un moment quadripolaire  $Q$ . Si à son tour la distribution des charges électroniques entourant le noyau n'est pas de symétrie sphérique, il apparaît une interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient du champ électrique (G.C.E) dû aux charges extérieures au noyau (la distribution électronique) levant partiellement la dégénérescence des niveaux  $I > 1/2$  [7]. Ce gradient du champ électrique s'écrit :

$$G.C.E = [V_{ij}] = \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right] \quad (III. 12)$$

Avec V est le potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges et  $x_i, x_j$  sont les directions X, Y, ou Z.

Dans le cas du  $^{57}Fe$ , le niveau fondamental ( $I=1/2$ ) reste inchangé alors que la dégénérescence du niveau excité ( $I=3/2$ ) est partiellement levée, donnant deux niveaux séparés  $m_i = 1/2$  et  $m_i = 3/2$ . On observe alors deux transitions séparées par un écart énergétique, appelé séparation quadripolaire. Sur un spectre paramagnétique, la séparation quadripolaire se mesure par l'écart entre les deux raies (noté SQ) égale à [7]:

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (III. 13)$$

$\Delta E_Q$  est appelée séparation quadripolaire ;

Q : moment quadripolaire électrique, e la charge de l'électron ;

$V_{zz}$  est la composante du tenseur du gradient de champ électrique suivant l'axe principal oz.

Cette séparation montre la symétrie de l'environnement et la structure locale au voisinage de l'atome absorbant; la nature de l'état des impuretés et des défauts.

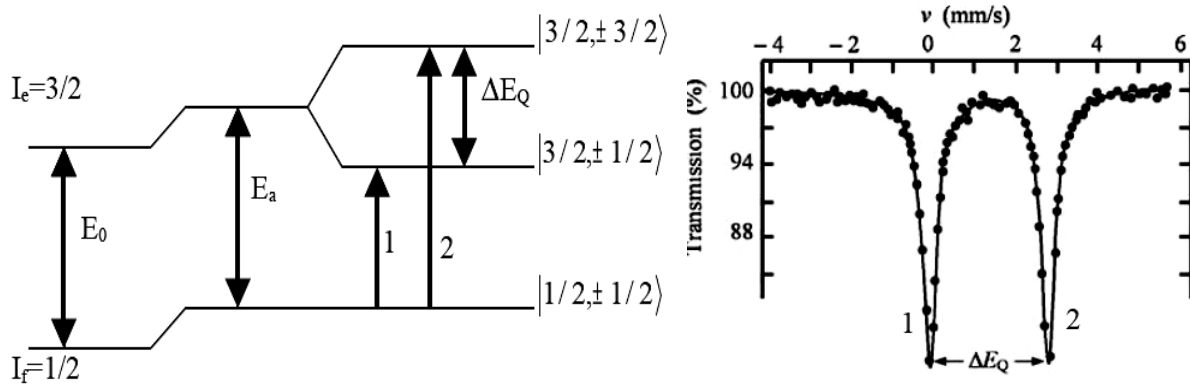


Figure III. 7. Interaction quadripolaire pour le  $^{57}Fe$  et le spectre Mössbauer correspondant.

### III. 1. 3. 3. Interaction magnétique hyperfine : l'effet Zeeman nucléaire

Quand un noyau est soumis à un champ magnétique extérieur, ou d'origine atomique et si ce champ est stable pendant la transition  $I_f \rightarrow I_e$ , l'interaction du moment magnétique du

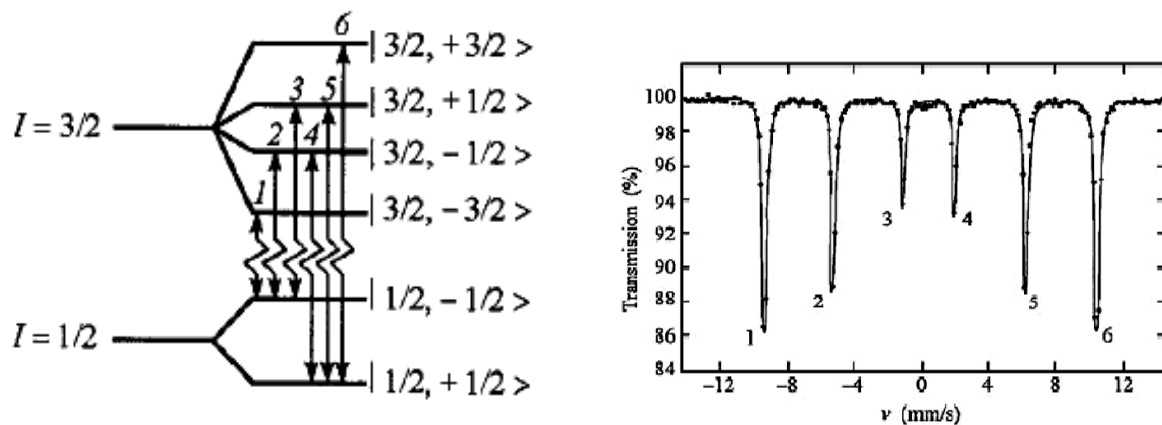
noyau avec le champ magnétique lève la dégénérescence de chaque niveau nucléaire I; chaque niveau se scinde en  $2I+1$  sous niveaux équidistants de  $\Delta E_m$  [7].

$$\Delta E_m = -g_n \mu_B H_{\text{eff}} \cdot m_I \quad (\text{III. 14})$$

Dans cette expression,  $g_n$  est le facteur de Landé nucléaire,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr nucléaire,  $m_I$  est le nombre quantique magnétique et  $H_{\text{eff}}$  désigne le champ magnétique effectif au noyau qui résulte de plusieurs contributions (le champ magnétique total).

Pour le fer, la transition entre l'état fondamental ( $I_f$ ) et excité ( $I_e$ ) de spin nucléaire respectif  $1/2$  et  $3/2$  est susceptible d'induire 6 transitions (figure II. 8), conformément aux règles de sélection  $\Delta m_s = 0, \pm 1$ .

Ce paramètre donne des informations sur l'ordre magnétique et les structures des systèmes magnétiquement ordonnés, surtout elle peut aussi analyser et étudier les changements de phases. [10].

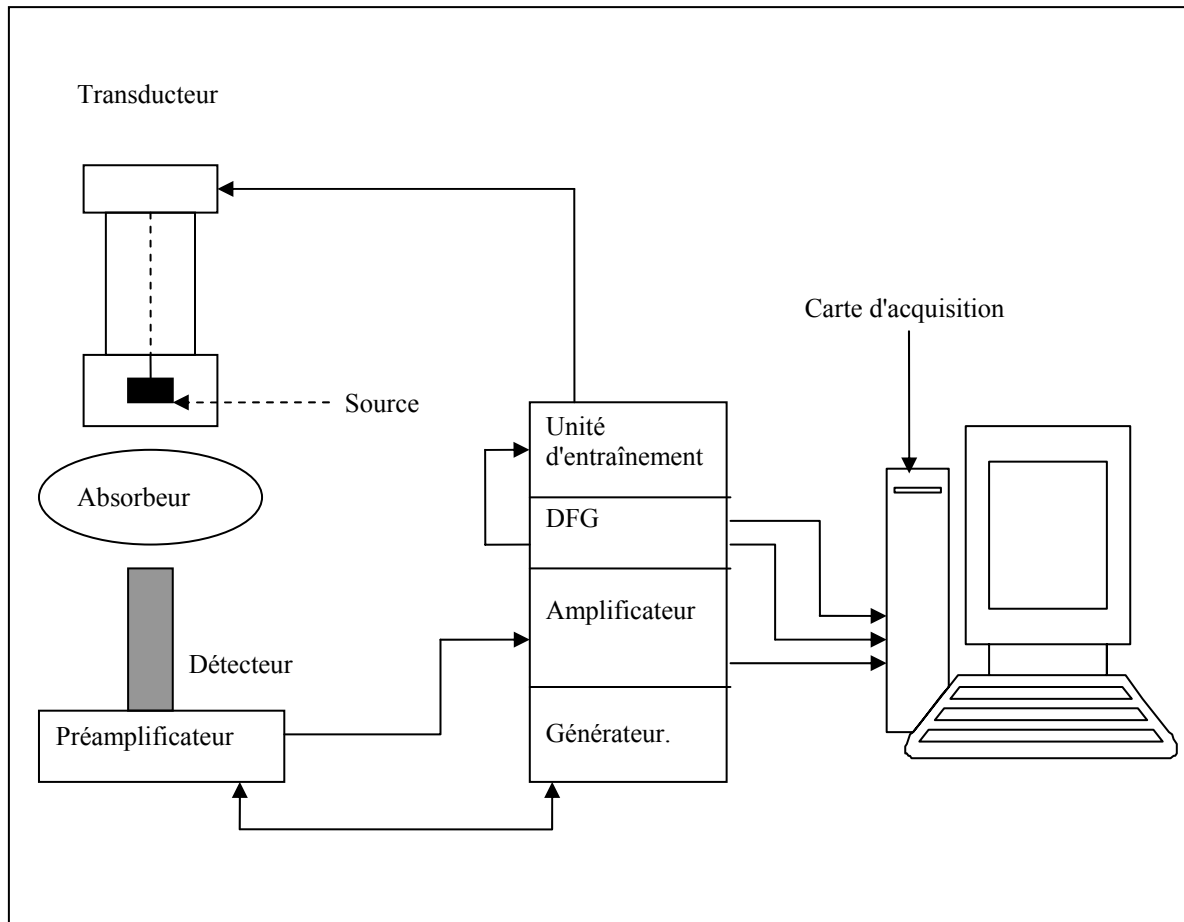


**Figure III. 8.** Interaction magnétique dans le  $^{57}\text{Fe}$  et le spectre Mössbauer correspondant [8].

### III. 2. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé dans ce travail de mémoire un spectromètre Mössbauer de type Wissel fonctionnant en mode transmission. Ce mode consiste à détecter le rayonnement gamma émis par l'échantillon après l'absorption résonnante.

Le spectromètre est constitué d'une source de  $^{57}\text{Co}$ , d'un porte échantillon qui supporte un absorbeur, d'un détecteur proportionnel à gaz, d'une chaîne électronique de commande et d'un micro-ordinateur équipé d'une carte pour l'acquisition des spectres (figure II. 9).

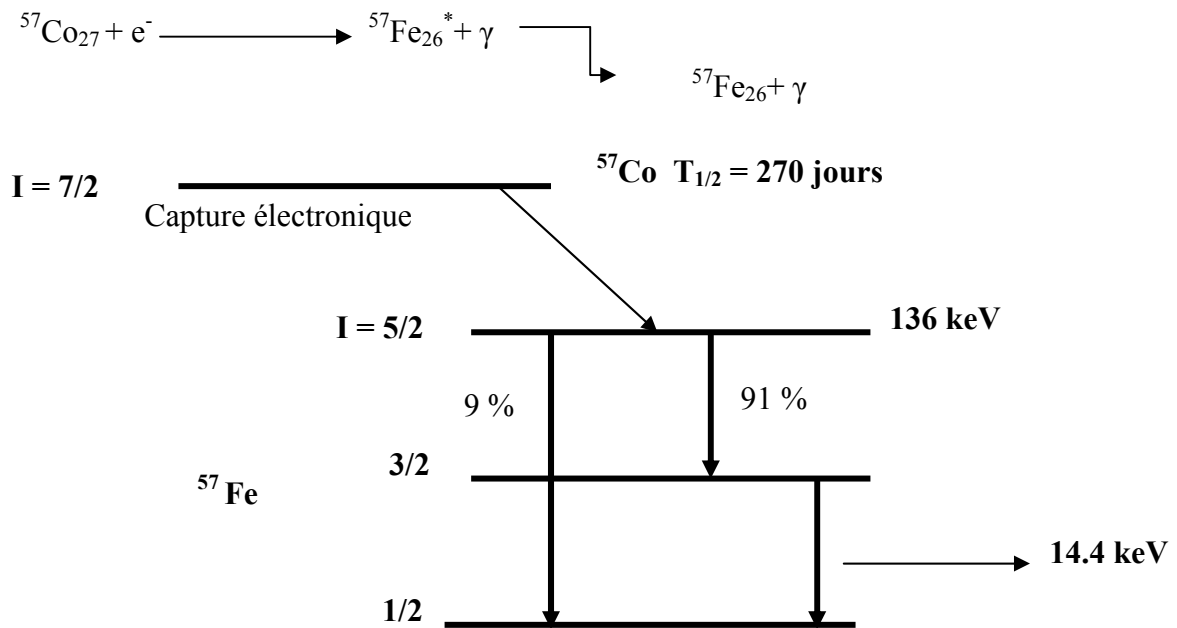


**Figure III. 9.** Représentation schématique du montage de la spectroscopie Mössbauer.

### III. 2. 1. Source Mössbauer

Notre source du laboratoire est constituée d'un isotope de  $^{57}\text{Co}$ , diffusé dans une matrice métallique à symétrie cubique : le Rhodium (Rh) qui délivre un rayonnement monochromatique et rectiligne, possédant le facteur (Lamb-Mössbauer)  $f$  assez bon. Son activité actuelle est de 10 mCi et sa durée de vie de deux années ou plus (selon l'application). Moins l'activité de la source est, plus le temps d'acquisition des spectres est long et dépasse un jour. La surface qui délivre ce rayonnement est appelée "surface active" et vaut  $0.5 \text{ mm}^2$ . Le schéma de désintégration du  $^{57}\text{Co}$  est représenté sur la figure III. 10.

Le cobalt absorbe un électron de la couche K et donne lieu à la chaîne :



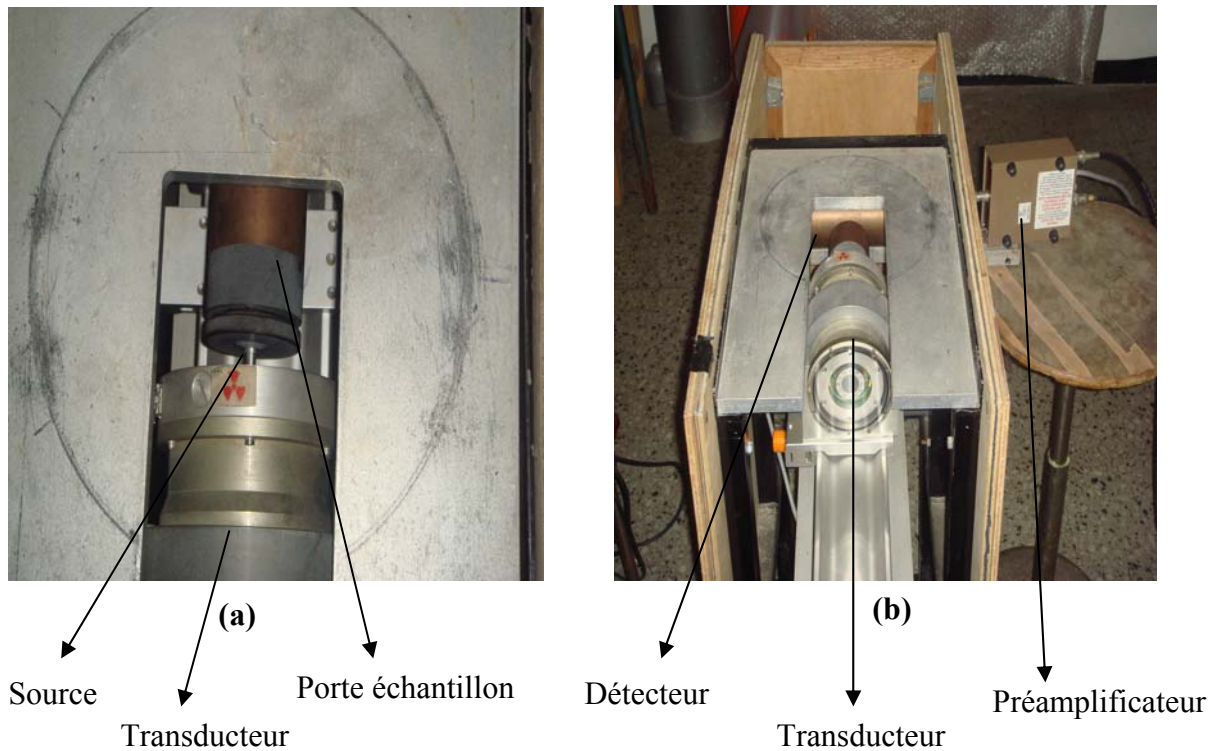
**Figure III. 10.** Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope instable  $^{57}\text{Co}$  vers  $^{57}\text{Fe}$  délivrant la raie  $\gamma$  Mössbauer 14,4 keV.

### III. 2. 2. Absorbeur : échantillon

En géométrie de transmission, il est nécessaire d'utiliser des absorbants minces et uniformes. Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , l'épaisseur optimale de l'échantillon à étudier est de  $25\mu\text{m}$ , qui pour les poudres, correspond à une masse surfacique de  $30\text{-}40\text{ mg/cm}^2$ . Pour les poudres, il est important d'éliminer toute orientation préférentielle des microcristaux et ce dans le but de prévenir tout effet de texture.

### III. 2. 3. Porte échantillon

Le porte échantillon utilisé est de forme cylindrique. Il contient un orifice circulaire de même diamètre que la source et la fenêtre du compteur proportionnel (détecteur). Il est muni dans sa partie inférieure de deux supports réglables qui permettent, d'une part, de le fixer à une plaque coulissante pour ajuster la distance entre la source et le détecteur et d'autre part de centrer en hauteur l'échantillon avec la source et la fenêtre du détecteur. L'ensemble est protégé latéralement et d'en haut par un blindage en plomb pour absorber et stopper d'éventuels rayonnement  $\gamma$  divergents (figure III. 11).



**Figure. III. 11.** (a) vue de la source  $^{57}\text{Co}$  supporté par le transducteur et du porte échantillon contenant l'absorbeur et (b) détecteur polarisé par le biais du préamplificateur.

### III. 2. 4. Détecteur proportionnel

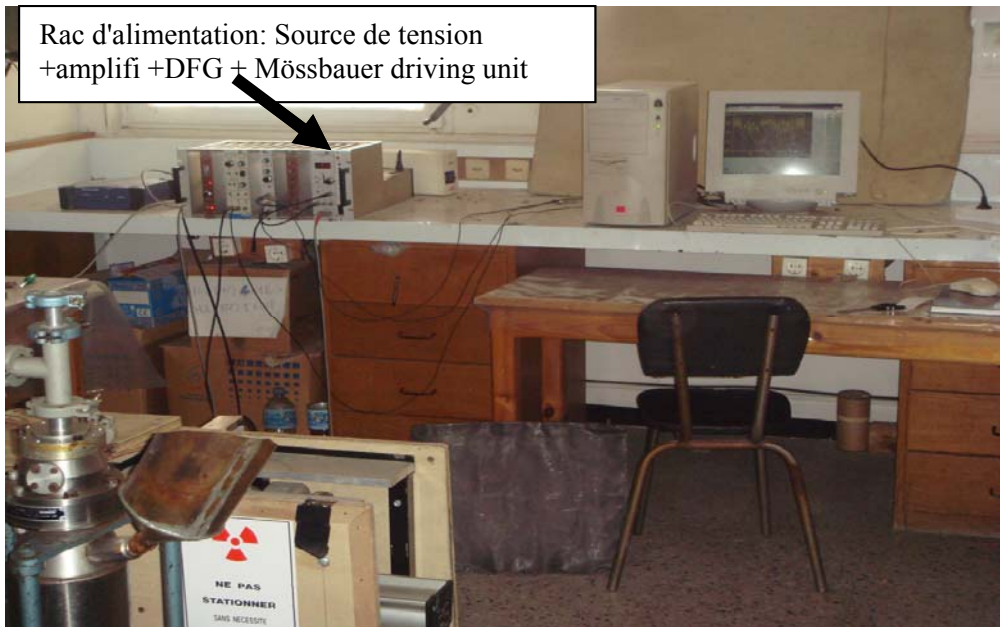
Nous avons utilisé en géométrie de transmission un compteur de type proportionnel scellé et protégé par un cylindre en plomb présentant une fenêtre en Béryllium de 1.2 cm de diamètre en face de la source rempli de gaz Kr-CO<sub>2</sub> sous pression de 1 atm. Ce type de détecteur repose sur le phénomène d'ionisation des molécules d'un gaz placées dans un champ électrique. Il est polarisé positivement à travers un préamplificateur de type Ortec 142 PC qui est alimenté (1,7 kV) à son tour par le biais d'un générateur de tension positive placé dans un rac d'alimentation. Une fois polarisé, le signal énergie du préamplificateur est directement connecté à un amplificateur de type Canberra 2021 (figure III. 12).

### III. 2. 5. Chaîne électronique

La chaîne électronique est constituée d'un rac d'alimentation NIM qui comprend trois modules électroniques: un générateur de tension positive (entre 0 kV et 5 kV), un amplificateur, une unité d'entraînement (driving unit en anglais) et un générateur de fonction digital (digital function generator DFG en Anglais). Ce dernier représente le module maître de



l'équipement parce qu'il permet de choisir le type du mouvement (accélération constante- sinusoïdale- vitesse constante) qui sera imposé à la source par l'intermédiaire de l'unité d'entraînement.



**Figure. III. 12.** Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer du CRNA.

### III. 3. Mise en œuvre expérimental : spectromètre Mössbauer à accélération constante

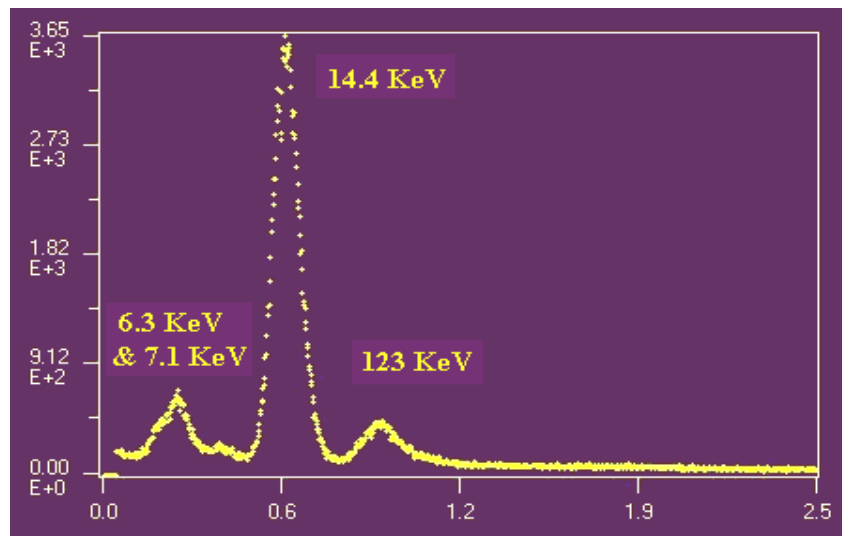
Nous avons utilisé dans ce travail de mémoire un spectromètre Mössbauer fonctionnant en mode à accélération constante (vitesse linéaire de la source). Les photons émis par la source sont modulés en énergie puis les photons transmis par l'absorbeur sont détectés et analysés. La modulation en énergie est effectuée par le transducteur qui est lui-même piloté par l'unité d'entraînement et le générateur de fonction. Le transducteur imprime à la source une variation continue de vitesse entre deux valeurs extrêmes ( $+v_{\max}$  et  $-v_{\max}$ ) selon une loi temporelle qui est linéaire. Chaque spectre est donc enregistré selon une période ( $-v, +v, -v$ ). Le transducteur est constitué de deux bobines de haut-parleur couplées et fonctionne à une fréquence comprise entre 5 et 50 Hz. L'unité d'entraînement reçoit le signal de référence du générateur de fonction DFG qui délivre une tension périodique triangulaire. Le générateur de fonction est combiné à une horloge qui envoie un signal de départ et un signal d'avance-adresse à la carte d'acquisition. Le domaine de vitesse est découpé en tranches  $v+\Delta v$  contiguës. Les canaux sont ainsi ouverts les uns après les autres en synchronisme avec le mouvement de la source et pendant le temps d'ouverture  $\Delta t$ , le  $i^{\text{ème}}$  canal reçoit, via le sélecteur monocanal (incorporé dans la carte d'acquisition), un nombre d'impulsions proportionnel au signal fourni par le

détecteur. La vitesse est considérée comme constante pendant le temps  $\Delta t$ , soit  $v_i$  pour le canal  $i$ . Le spectre Mössbauer ainsi enregistré est constitué par une collection de  $N$  canaux, contenant chacun  $N(i)$  impulsions correspondant à la vitesse  $v_i$ .

La carte d'acquisition des spectres Mössbauer est du type CMCA 550 contrôlée par un logiciel sous Windows. Cette carte permet de faire une collection des spectres selon trois modes: mode PHA (pulse high analysis en anglais), mode MCS (multiple canal scaling en anglais) et mode MCS window. Le mode MCS window nouvellement incorporé dans le mode d'acquisition permet de se passer du sélecteur monocanal qui est généralement associé au mode MCS classique.

### III. 3. 1. Acquisition d'un spectre Mössbauer

Pour collecter un spectre Mössbauer d'un échantillon donné, nous commençons tout d'abord par faire une acquisition en mode PHA du spectre de la source  $^{57}Co$  (figure III. 13) à vitesse du transducteur nulle, c'est-à-dire la source est immobile. Ce spectre comprend en plus des raies X 6.3 KeV et 7.1 KeV, la raie 14.4 KeV (raie Mössbauer) et la raie 123 KeV.



**Figure III. 13.** Spectre de la source de  $^{57}Co$  montrant les différentes raies apparues dans le spectre de la source.

La deuxième étape consiste à sélectionner la raie Mössbauer 14.4 KeV du  $^{57}Fe$  qui est comprise entre 0.52 V et 0.72 V, i. e, seule la région contenant la raie Mössbauer sera délimitée alors que toutes les autres raies seront ignorées. Une fois la sélection faite, nous passerons en mode MCS Window pour ensuite lancer l'acquisition du spectre expérimental de

l'échantillon sur un nombre de canaux choisi et qui dans notre cas est de 1024; un choix imposé par le logiciel de simulation des spectres Mössbauer.

### III. 3. 2. Etalonnage du spectromètre Mössbauer

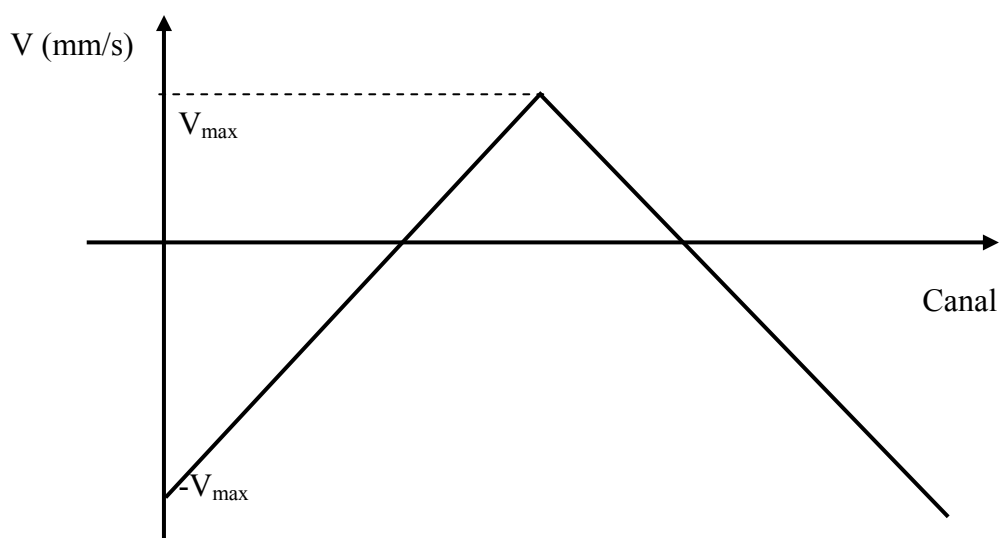
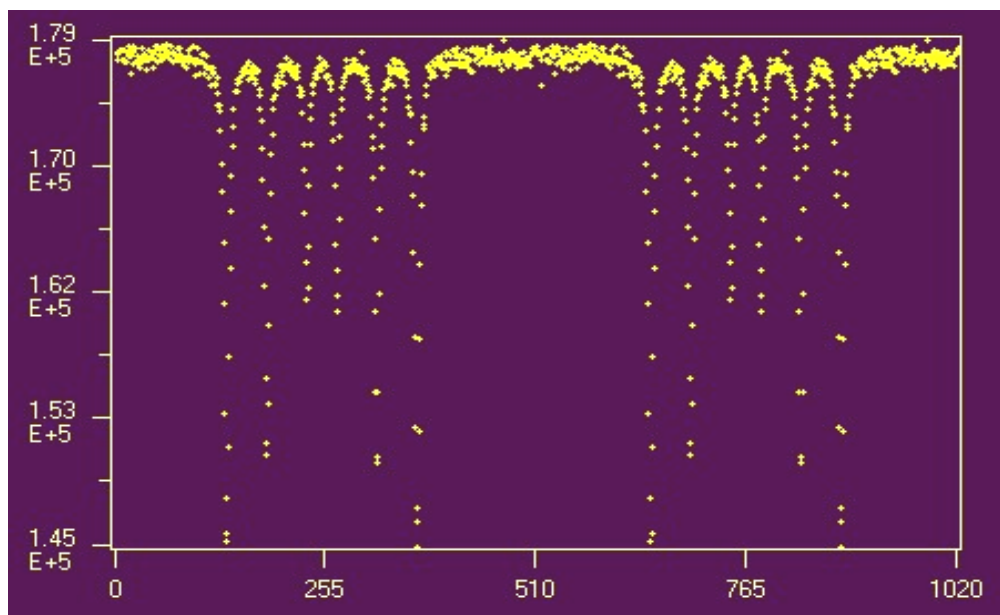
L'étalonnage ou encore la calibration du spectromètre Mössbauer est une étape très importante devant se faire avant l'acquisition des spectres Mössbauer pour une série d'échantillons donnée. La calibration consiste donc à déterminer la relation entre le numéro de canal et la vitesse de la source en mm/s.

Dans notre cas, l'étalonnage a été réalisé en faisant une acquisition du spectre d'un standard de Fe- $\alpha$  métallique d'épaisseur 25  $\mu\text{m}$ .

L'acquisition du spectre se fait en mode MCS window. Nous avons commencé par centrer le porte échantillon entre la source et le détecteur à gaz et par la suite imposer un mouvement à accélération constante à la source entre deux valeurs de vitesse extrêmes (-v, +v).

En réalité, un spectre Mössbauer expérimental est composé de deux sextuplets qui sont l'image miroir l'un de l'autre puisque sur une période, la source possède deux fois la même vitesse mais à deux distances différentes de l'échantillon (figure II. 14). Pour le standard de Fer, la position des raies est théoriquement connue et la différence entre les raies extrêmes qui est de 10.6246 mm/s, correspond à une valeur du champ hyperfin égale à 33 T. Aussi, la valeur du déplacement isomérique,  $\delta$ , dans le cas de ce standard est égale à zéro.

Le traitement du spectre de calibration se fait au moyen du logiciel MOSMOD [11] qui permet de superposer le spectre expérimental sur le théorique pour donner ainsi l'allure du mouvement à accélération constante (mouvement triangulaire de la vitesse) de la source sur toute la gamme d'acquisition (figure III. 14). Ceci nous permet d'une part de s'assurer que le mouvement de la source se fait de la même manière pendant le cycle allé et retour et aussi d'avoir les valeurs des deux pentes qui en réalité correspondent à la valeur du canal en mm/s. Un bon spectre de calibration est celui qui présente des valeurs identiques pour les deux pentes. Le fer standard possède un champ hyperfin de 33 T et un déplacement isomérique nul.



**Figure III. 14.** Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante).

### III. 3. 3. Préparation des échantillons

Nous avons utilisé entre 30 à 40 mg de poudre FeAl pour la préparation des échantillons destinés aux expériences de spectroscopie Mössbauer. Cette quantité de poudre a été pesée à l'aide d'une microbalance à quartz. La poudre pesée est ensuite étalée de façon uniforme sur une feuille mince en Aluminium collée à un anneau circulaire en duralumin de dimension 1

cm<sup>2</sup>. Cette dimension est choisie égale à celle de la fenêtre du détecteur proportionnel. Pour augmenter la masse de la matière, nous avons additionné à la poudre de FeAl une pincé de sucre. Ensuite, nous versons sur le mélange (poudre+sucre) une petite quantité de benzène et on remue le tous lentement et plusieurs fois jusqu'à obtenir une patte étalée sur toute la surface de l'anneau.

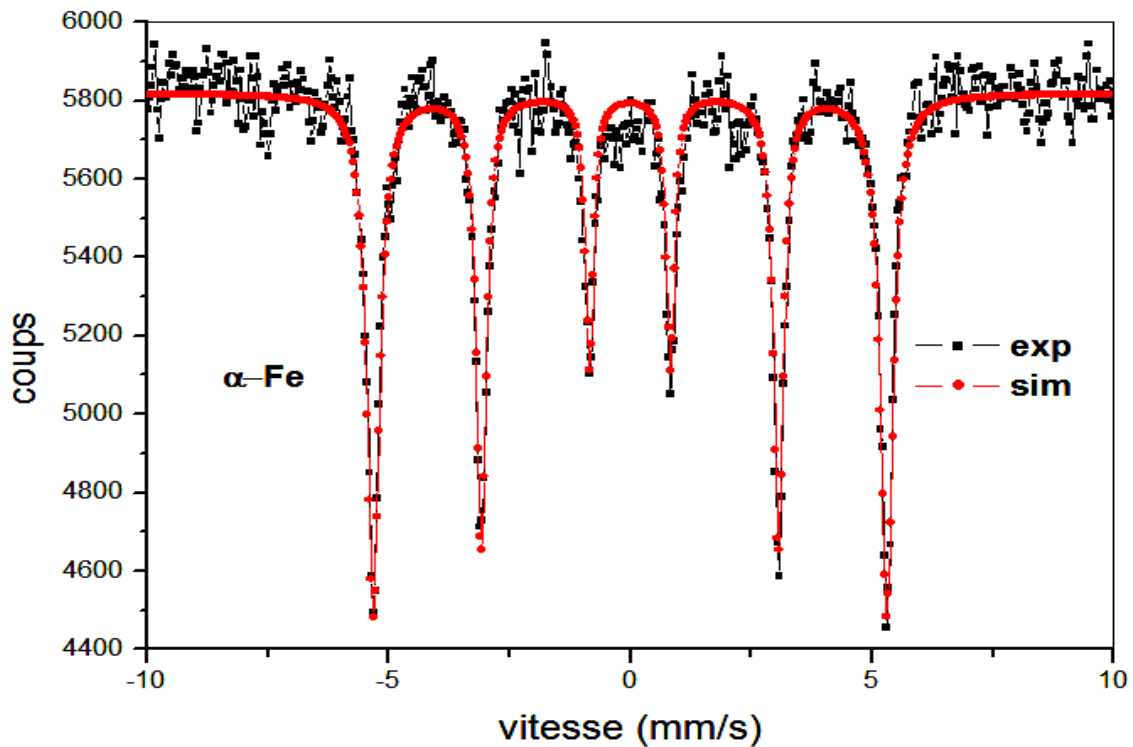
### III. 3. 4. Analyse des spectres Mössbauer

Avant d'être analysé, un spectre Mössbauer doit contenir un seul sextet. Pour cela une opération de plie des deux sextuplets du spectre expérimental est nécessaire. Celle-ci se fait à l'aide d'un logiciel commercialisé dit Recoil [12] et consiste à symétriser les deux sextuples l'un sur l'autre par rapport au canal milieu en prenant comme référence le spectre du standard de Fer calibré. L'opération de plie permet d'éliminer d'une part la distorsion de la ligne de base causée par la variation de la distance source-détecteur au cours du mouvement et d'autre part d'augmenter la statistique de comptage des spectres. L'ajustement des spectres pliés repose sur le critère des moindres carrés et s'effectue à l'aide du logiciel Recoil. Le fit d'un spectre expérimental est jugé bon lorsque le spectre théorique est bien superposé sur l'expérimental donnant ainsi une valeur de la variance réduite,  $\chi^2$ , proche de l'unité.

En général les paramètres hyperfins extraits d'un spectre Mössbauer analysé sont : le déplacement isomérique CS (mm/s), l'éclatement quadripolaire QS (mm/s), la largeur à mi-hauteur HWHM (mm/s) de la raie, le champ magnétique hyperfin H (T) et la population du site qui donne une valeur de la contribution en pourcent au spectre.

En fait, un spectre à analyser peut contenir un ou plusieurs sites. Chaque site représente un environnement particulier de l'atome de fer. Il existe en général deux méthodes pour l'analyse d'un spectre Mössbauer et l'extraction des paramètres hyperfins. La première est une analyse des sites par des lorentziennes (« lorentzian site analysis », en Anglais) alors que la seconde dite méthode de fit basée sur la fonction Voigt («Voigt based fitting method (VBF)», en Anglais) permet d'avoir les valeurs moyennes des paramètres hyperfins avec leurs distributions correspondantes. Un exemple d'ajustement, à l'aide du logiciel Recoil, du spectre Mössbauer correspondant au standard de fer alpha est montré sur la figure III. 15.

Pour le standard de fer alpha ( $\alpha$ -Fe), les paramètres hyperfins calculés sont :  $\langle CS \rangle = 0$ ,  $\langle QS \rangle = 0$ ,  $\langle H_{hf} \rangle = 32.92$  T,  $HWHM = 0.101$  mm.s<sup>-1</sup>.



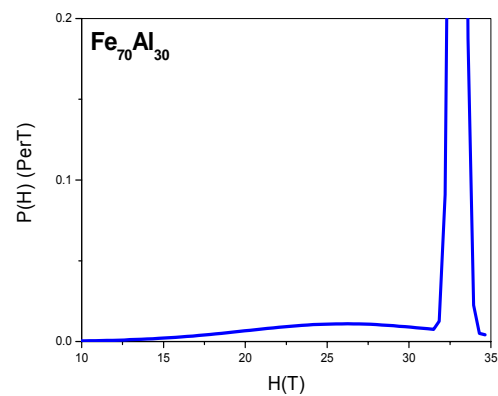
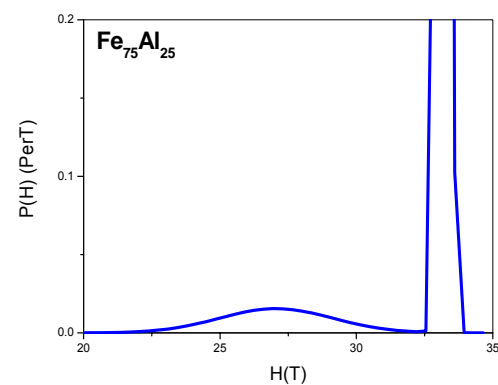
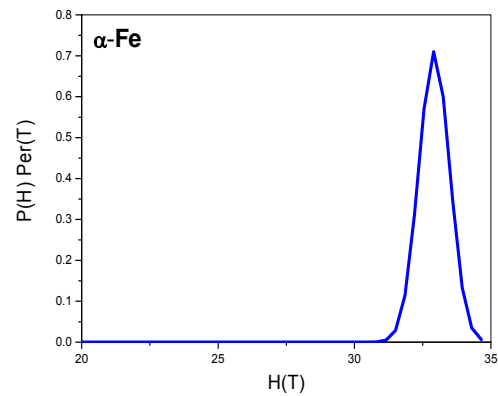
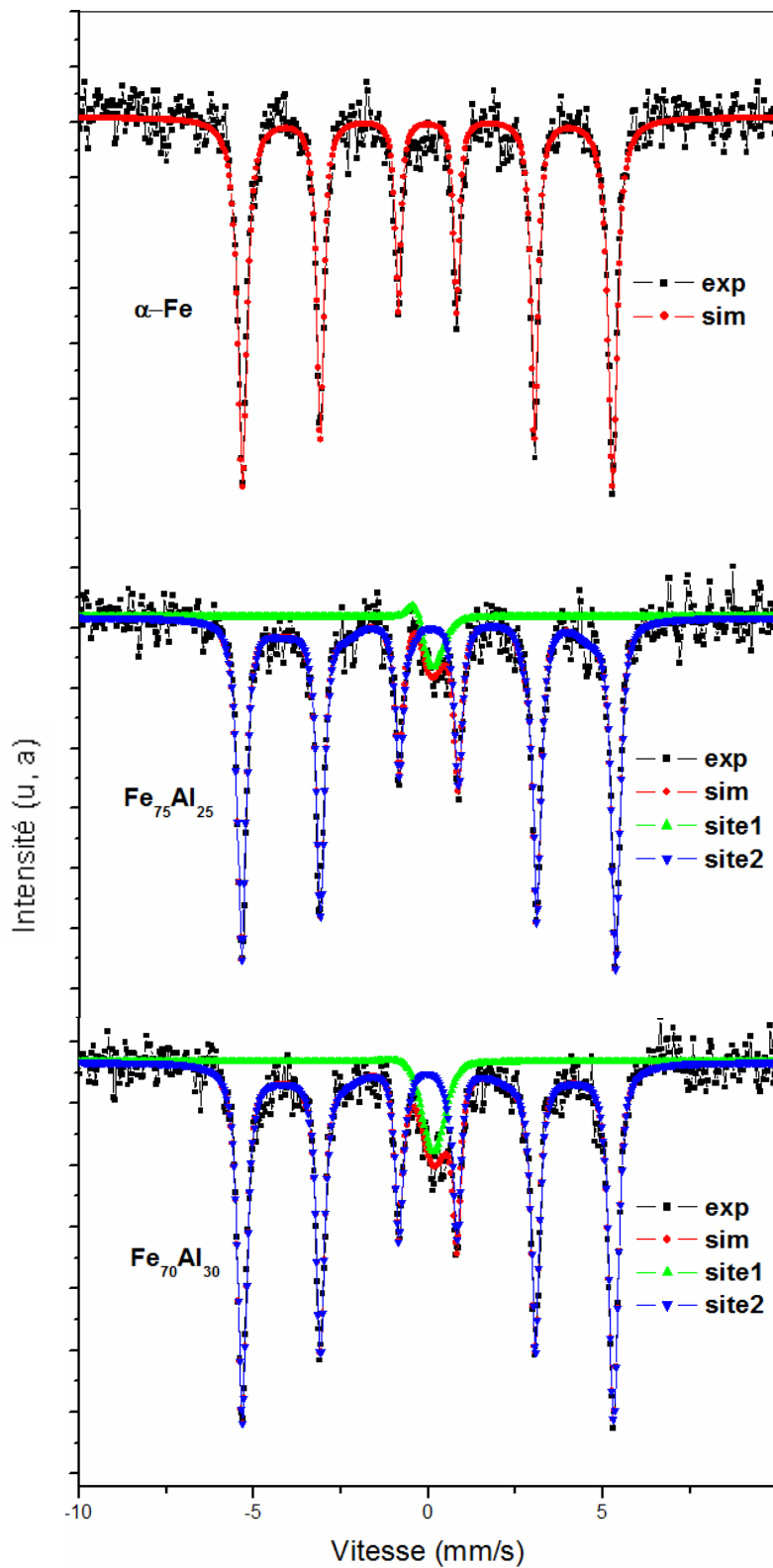
**Figure III. 15.** Spectre Mössbauer du standard de Fe simulé par le logiciel Recoil.

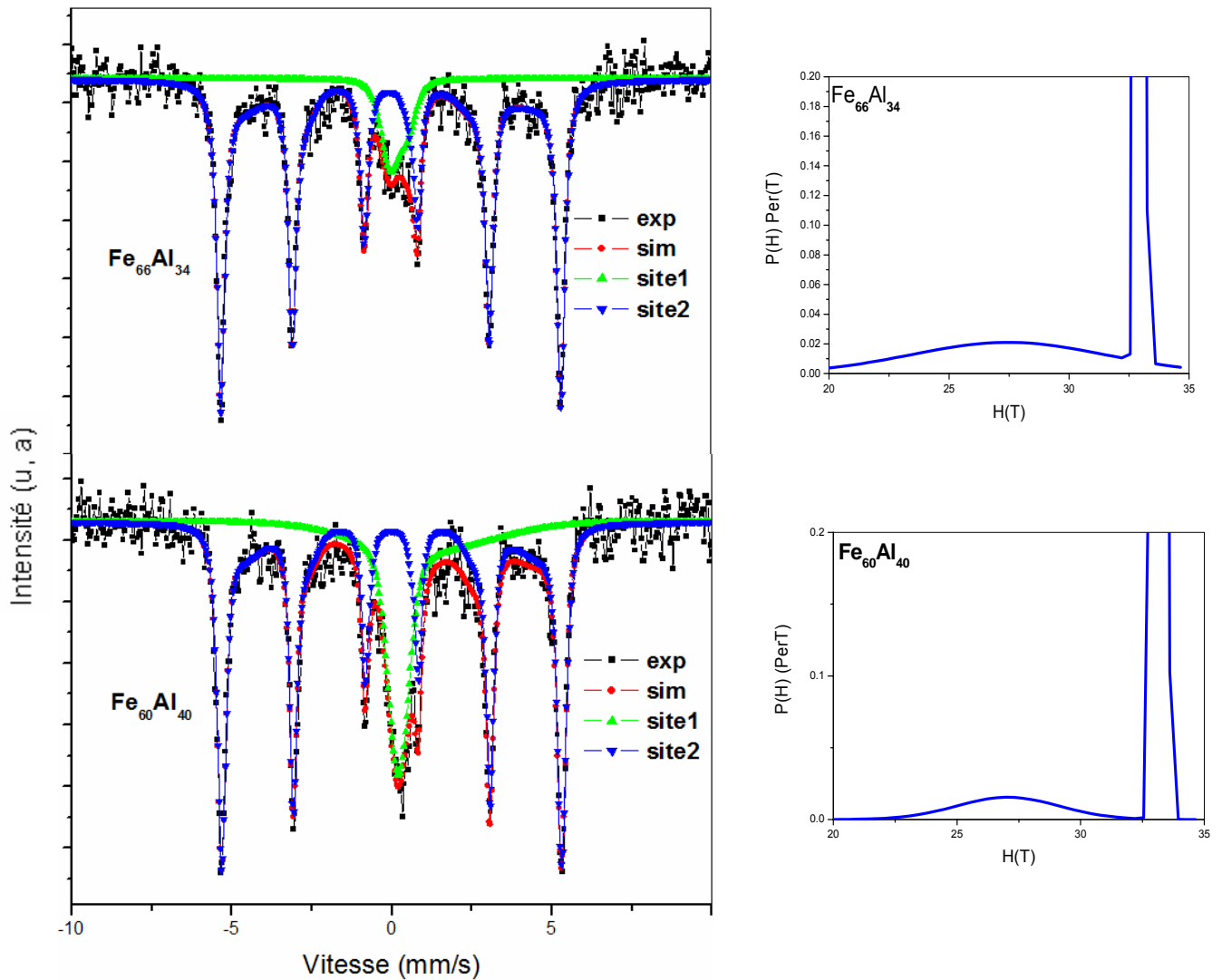
Dans le cas des alliages à base de fer élaborés par broyage mécanique à haute énergie, il est en général préférable d'ajuster les spectres Mössbauer par la méthode VBF qui donne entre autre une distribution du champ hyperfin (HFD : hyperfine field distribution en Anglais) propre à chacun des sites (environnements) présents dans l'échantillon.

#### III. 4. Evolution de la structure hyperfine des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Al_x$ en fonction du pourcentage de Al

Nous avons effectué les expériences de spectroscopie Mössbauer sur les quatre échantillons de la poudre  $Fe_{100-x}Al_x$  broyée durant 35 h. Le but est de suivre l'évolution de la formation de l'alliage pour différentes compositions en aluminium, à savoir : 25, 30, 34 et 40 at% Al.

En utilisant le logiciel Recoil avec la méthode VBF (Voigt Based Fitting en Anglais) et qui considère que les raies d'absorption sont composées d'une mixture de fonctions gaussiennes et Lorentziennes, les spectres Mössbauer obtenus ont été simulés avec un seul sextet mais avec deux différentes composantes. La figure III. 16 montre les spectres obtenus à température ambiante ainsi que les distributions du champ correspondantes pour les différents pourcentages en Al.





**Figure III. 16.** Spectres Mössbauer des poudres nanocristallins  $Fe_{100-x}Al_x$  pour différents pourcentages de Al avec les distributions du champ hyperfin correspondantes.



Les valeurs des paramètres hyperfins extraites à partir du fit des spectres sont aussi données dans le tableau III. 1.

| Poudres<br>$Fe_{100-x}Al_x$ | sites    | composantes | Intensité<br>relative<br>(%) | Déplacem-<br>ent<br>isomérique<br>moyen<br>< CS ><br>(mm/s) | Eclatem-<br>ent<br>Quadripo-<br>laire moyen<br>< QS ><br>(mm/s) | Champ<br>hyperfins<br>moyen<br><H <sub>hf</sub> ><br>(T) | Largeur<br>à mi-<br>hauteur<br>des raies<br>HWHM<br>(mm/s) |
|-----------------------------|----------|-------------|------------------------------|---|---|--|--|
| $Fe_{75}Al_{25}$            | Singulet | .....       | 100                          | -0.145  |   |  |  |
|                             |          | Compos.1    | 91.95                        | 0.016   | .....   | 33.19  | 0.137  |
|                             | Sextet1  | Compos.2    | 8.04                         |   |   | 27.05  |  |
| $Fe_{70}Al_{30}$            | Singulet | .....       | 100                          | -0.058  |   |  |  |
|                             |          | Compos.1    | 83.24                        | -0.006  | .....   | 32.96  | 0.128  |
|                             | Sextet1  | Compos.2    | 16.76                        |   |   | 26.12  |  |
| $Fe_{66}Al_{34}$            | Singulet | .....       | 100                          | 0.26  |   |  |  |
|                             |          | Compos.1    | 78.73                        | -0.023  | .....   | 32.96  | 0.144  |
|                             | Sextet1  | Compos.2    | 21.26                        |   |   | 27.45  |  |
| $Fe_{60}Al_{40}$            | Singulet | .....       | 100                          | 0.66  |   |  |  |
|                             |          | Compos.1    | 76.68                        | -0.004  | .....   | 32.91  | 0.118  |
|                             | Sextet1  | Compos.2    | 23.31                        |   |   | 28.04  |  |

**Tableau III. 1.** paramètres hyperfins des poudres nanocristallins  $Fe_{100-x}Al_x$  obtenus par la méthode VBF.

Pour l'échantillon non broyé, le spectre montre la présence d'un sextuplet typique du standard de fer. Nous avons effectué l'ajustement de ce spectre avec une composante possédant une valeur moyenne du champ hyperfin  $\langle H_{hf} \rangle$  égale à 32.92 T. Cette valeur de  $\langle H_{hf} \rangle$  correspond à celle du  $\alpha$ -Fe présent dans la poudre de départ. Pour cet échantillon, la largeur à mi-hauteur (HWHM) des raies du spectre est de 0.101 mm/s.

Après 35 h de broyage, nous avons remarqué que les spectres Mössbauer correspondants aux différentes compositions sont presque similaires dans la forme et montrent la présence d'un sextet magnétique avec un élargissement des raies d'absorption

comparativement à ceux du  $\alpha$ -Fe. En effet, l'analyse des spectres a montré que la largeur des raies des spectres augmente de 0.101 à 0 h de broyage jusqu'à 0.137, 0.128, 0.144 et 0.118 pour les poudres  $Fe_{75}Al_{25}$ ,  $Fe_{70}Al_{30}$ ,  $Fe_{66}Al_{34}$  et  $Fe_{60}Al_{40}$  respectivement ; cet élargissement peut être dû à l'augmentation de la densité des joints de grains, à la diminution de la taille de grains et à l'augmentation des microdéformations [13, 14]. Parallèlement, nous avons bien constaté l'émergence d'un singulet au centre de chaque spectre Mössbauer. La surface sous ce singulet est maximale pour l'alliage  $Fe_{60}Al_{40}$ . La manifestation du singulet s'explique par la formation d'une phase paramagnétique [15, 16]. Cette dernière est associée à la structure désordonnée de type A2 [15]. Puisque l'état magnétique d'un atome de fer donné est déterminé seulement par le nombre de ses plus proches voisins [15] donc la phase paramagnétique peut être liée à un environnement riche en élément non magnétique (Al).

La présence d'un sextuplet magnétique conjointement avec un singulet paramagnétique a été observé par D. S. Schmool et al. [16] pour l'alliage  $Fe_xAl_{1-x}$  ( $x=0.75, 0.725, 0.705, 0.70$ ) élaboré par la technique de filage à chaud (melt spinning). Aussi, V. Sebastian et al. [18] ont noté la présence du sextuplet avec le singulet dans l'alliage Fe-66%Al élaboré par broyage à haute énergie.

Pour les quatre échantillons, les premières composantes avec des valeurs du champ hyperfin moyen égales à 33.19, 32.96, 32.96 et 32.91 T pour  $Fe_{75}Al_{25}$ ,  $Fe_{70}Al_{30}$ ,  $Fe_{66}Al_{34}$  et  $Fe_{60}Al_{40}$  respectivement, ont été attribuées à la formation des clusters riches en de fer comme l'a mentionné V. Sebastian et al. [19]. Cependant, les secondes composantes avec des valeurs du champ hyperfin moyen égales à : 27.05, 26.12, 27.47 et 28.04 T pour  $Fe_{75}Al_{25}$ ,  $Fe_{70}Al_{30}$ ,  $Fe_{66}Al_{34}$  et  $Fe_{60}Al_{40}$ , respectivement, ont été attribuées à la phase ferromagnétique  $DO_3'$ . La mise en évidence de la phase  $DO_3'$  a été aussi mentionnée par H. C.Verma et al. [20] dans le cas du composé  $Fe_{72}Al_{28}$  élaboré par fusion à arc.

D'autre part, il est bien connu que la variation du champ hyperfin des différentes phases existantes est liée au changement de la composition et par conséquent, au changement de l'environnement local du noyau sonde (Fe). En effet, la diminution du champ hyperfin  $\langle H_{hyp} \rangle$  est due au mélange des poudres élémentaires et donc, à la diffusion de l'élément non magnétique (Al) dans le réseau du Fe. Ceci est en bon accord avec le fait que dans les alliages Fe-Al, le champ hyperfin diminue en présence d'un atome ou plus d'Al positionné en première ou seconde coordinance par rapport à l'atome de Fe [17].

Il est important de noter que nos valeurs pour le champ hyperfin,  $\langle H_{hyp} \rangle$  (T), attribuées à la phase  $DO_3'$ , ne sont pas loin de celles trouvées par d'autres auteurs. En effet, en utilisant

la technique d'élaboration par filage à chaud (melt spinning), D. S. Schmool et al. [16] ont obtenu à partir des spectres Mössbauer des valeurs de  $\langle H_{hyp} \rangle$  égales à 27 T et 28 T pour les alliages  $Fe_{77.5}Al_{22.5}$  et  $Fe_{80}Al_{20}$ , respectivement. D'autre part, E. Jartych et al. [21] ont obtenu une valeur de  $\langle H_{hyp} \rangle$  égale à 26 T pour l'alliage  $Fe_{70}Al_{30}$  élaboré à l'aide d'un broyeur à basse énergie après une durée de 800 h. Par ailleurs, E. Jartych [17] a trouvé une valeur du champ hyperfin égale à 23.2 T dans le cas du composé  $Fe_{60}Al_{40}$  élaboré par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur horizontal. Cette valeur est loin de celle obtenue pour notre échantillon,  $Fe_{60}Al_{40}$ . Nous pensons que cette différence est due aux conditions d'élaboration ainsi qu'aux types de broyeurs utilisés.

### III. 5. Application de modèle du champ local dans le cas des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Al_x$

Nous avons appliqué le modèle de l'environnement local [22] pour déterminer le nombre d'atomes proches voisins d'un site de Fe dans les poudres FeAl élaborées par mécanosynthèse.

Dans le cas des alliages binaires Fe-X, pour chaque atome X auquel se substitue un atome de fer, l'alliage se caractérise par un changement du champ hyperfin pour un site de  $^{57}Fe$  donné avec une valeur  $\Delta H_i$  (le changement  $\Delta H_i$  est additif). Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux premiers et aux seconds voisins. La valeur du champ hyperfin  $H(m, n)$  d'un site  $^{57}Fe$  est décrite de la manière suivante [17] :

$$H(m, n) = H(0, 0) + m \cdot \Delta H_1 + n \cdot \Delta H_2 \quad (\text{III. 15})$$

où  $H(0, 0)$  est le champ hyperfin du noyau  $^{57}Fe$  entouré avec des atomes Fe,  $m$  est le nombre d'atomes X du premier voisin et  $n$  le nombre d'atomes X du second voisin (pour un cubique centré,  $m$  est compris entre 1 et 8 et  $n$  est compris entre 1 et 6 et pour un cubique à faces centrées,  $m$  est compris entre 1 et 12 et  $n$  est compris entre 1 et 6).  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  sont les changements du champ hyperfin dus aux substitutions des atomes X à la place des atomes de fer, dans le cas des premiers et seconds voisins. Selon les références [23, 24], pour l'alliage FeAl, il est supposé qu'un atome de Al dans la première sphère de coordination diminue le champ hyperfin d'une valeur de 2.54 T ( $\Delta H_1 = -2.54$  T) lorsqu'au plus trois atomes de Al entourent le noyau de Fe et d'une valeur de 4.7 T ( $\Delta H_1 = -4.7$  T) quand quatre et plus atomes d'aluminium entourent le noyau de Fe. De plus, la localisation d'un atome de Al dans la seconde sphère fait diminuer le champ hyperfin d'une valeur de 0.89 T ( $\Delta H_2 = -0.89$  T). La valeur du champ magnétique hyperfin, s'écrit alors [17] :

$$H(m, n) = H(0, 0) - m \cdot 2.54 - n \cdot 0.89 \quad (\text{pour } m \leq 3) \quad (\text{III. 16})$$

$$H(m, n) = H(0, 0) - m \cdot 4.7 - n \cdot 0.89 \quad (\text{pour } m \geq 4) \quad (\text{III. 17})$$

Dans notre cas, les valeurs du champ hyperfin moyen associées aux alliages  $Fe_{75}Al_{25}$ ,  $Fe_{66}Al_{34}$ ,  $Fe_{60}Al_{40}$  sont égales à : 27.05, 27.47 et 28.04 T, respectivement. Ceci correspond à au moins deux (02) atomes d'Al proches voisins de l'atome  $^{57}Fe$ . Pour l'alliage  $Fe_{70}Al_{30}$ , la valeur du champ hyperfin moyen est égale à 26.12 T, ce qui correspond à au moins trois (03) atomes d'Al proches voisins de l'atome Fe.

Il est important de noter, à titre de comparaison, que pour le composé  $Fe_{70}Al_{30}$ , le même nombre d'atomes Al proches voisins (au moins trois) a été trouvé par E. Jartych et al. [25] dans le cas de l'alliage  $Fe_{70}Al_{30}$  de structure cubique centré (cc) élaboré après 800 h de broyage avec un broyeur horizontal.

### Conclusion

L'évolution des propriétés hyperfines des alliages nanostructurés  $Fe_{100-x}Al_x$  ( $x = 25, 30, 34$  et  $40$  at%Al) obtenus par broyage mécanique à haute énergie a été suivie par la spectrométrie Mössbauer. Cette dernière confirme les résultats obtenus par DRX pour ce qui est de la formation totale de la solution solide après 35 h de broyage. De plus, elle a fourni des informations précises sur les phases existantes ( $A2$  et  $DO_3'$ ) que la diffraction des rayons X n'a pu révéler. Mieux encore, elle a permis de quantifier le nombre d'atomes d'Al proches voisins du noyau sonde de Fe.

**Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] J. P. Eymer et J. Teillet, “*Spectrométrie Mössbauer*”, Technique d'ingénieur, Paris, 2006.
- [2] H. Guérault, thèse de doctorat, Physique des Matériaux et des Surfaces, Université du Maine, 2000.
- [3] C. Dupeyrat, Etude théorique de la spectrométrie Mössbauer, Rapport de stage, Université de Rouen, 2005.
- [4] O. Ould Fella, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, 2009.
- [5] U. Gosner, “*Basics of Mössbauer Spectroscopy*” Proceeding of the school on “*Application of Nuclear Gamma Resonance spectroscopy (Mössbauer spectroscopy)*”, Trieste, Italy, 1986.
- [6] J. Danon, “*Lectures on the Mössbauer effect*” Scientific Publishers New York-London-Paris, 1968.
- [7] A. Guittoum, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif, 2008.
- [8] V. V. Ovchinnikov, “*Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys*”, Cambridge Internattional Science Publishing, 2006.
- [9] Y. L. Chen and D. P. Yang “*Mössbauer effect in lattice dynamics; experiences techniques and applications*”, ed. Wiley, vch verlag Gmbh and Co KGaA, Weinheim, 2007.
- [10] R. Lardé, thèse de doctorat, Université du Rouen, 2005.
- [11] D. Rancourt, Mosmod software, Physics Department, University of Ottawa, 1990.
- [12] K. Lagarek and D. Rancourt, Recoil Software, Physics Department, University of Ottawa, 1998.
- [13] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet and J. M. Greneche, *J. Alloys. Comp.* 417 (2006) 32-38.
- [14] M. Pekala, D. Olezak, E. Jartych and J. K. Zurawicz, *J. Non-Crystalline Solids* 250-252 (1999) 757-761.
- [15] M. Krasnowski, A. Grabias and T. Kulik, *J. Alloys. Comp.* 424 (2006) 119–127.
- [16] D. S. Schmool, E. Araujo, M. M. Amado, M. Alegria Feio, D. Martin Rodriguez, J.S. Garitaonandia and F. Plazaola, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 1342–1344.
- [17] E. Jartych, *J. Magn. Magn. Mater.* 265 (2003) 176–188.
- [18] V. Sebastian, N. Lakshmi and K. Venugopalan, *Intermetallics* 15 (2007) 1006-1012.
- [19] V. Sebastian, N. Lakshmi and K. Venugopalan, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4635–4638.
- [20] H. C. Verma and S. Suwas, *J. Magn. Magn. Mater.* 212 (2000) 361-367.
- [21] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, J. Sarzynski and M. Budzynski, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 299-305.

- [22] I. Vincze and I. A. Campbell, J. Phys. F. 3 (1973) 647-663.
- [23] E. P. Yelsukov, E. V. Voronina and V. A. Barinov, J. Magn. Magn. Mater. 115 (1992) 271.
- [24] S. M. Dubiel and W. Zinn, Phys. Rev. B 26 (1982) 1574.
- [25] E. Jartych, J. Phys. Condens. Matter. 10 (1998) 4929–4936.

## *Conclusion générale*

Nous avons réussi à élaborer des alliages  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x= 25, 30, 34$  et  $40$  at % de Al), sous forme de poudres nanostructurées à l'aide du Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4» de marque Fritsh existant au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Les différentes propriétés structurales, microstructurales et hyperfines des poudres élaborées ont été étudiées en fonction du pourcentage de Al en utilisant différentes techniques expérimentales à savoir : DRX, MEB, EDX et spectroscopie Mössbauer.

A partir des spectres de diffraction X, nous avons constaté qu'après 35 h de broyage, la solution solide FeAl de structure cubique centré (cc) est complètement formée pour toutes les compositions. L'affinement des spectres DRX a montré que lorsque le pourcentage d'aluminium  $x$  (at %Al) augmente, le paramètre de maille augmente de  $0.28601$  nm pour  $x= 0$  (le fer pur) jusqu'à  $0.28706$  nm pour  $x=40$ . Cependant, la taille moyenne des grains,  $\langle D \rangle$  (nm), décroît de façon monotone et sa valeur diminue de  $106$  nm pour l'échantillon non broyé jusqu'à  $12$  nm pour  $x=40$ .

Concernant le taux moyen de microdistorsions,  $\langle \varepsilon \rangle$  (%), les résultats trouvés montrent que  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) augmente pour toutes les compositions, mais présente une évolution différente en fonction du pourcentage  $x$  en Aluminium.

L'observation par microscope électronique à balayage de nos échantillons, montre bien la similitude de la morphologie pour toutes les compositions ainsi qu'une diminution dans la taille des particules après 35 h de broyage. L'analyse EDX a permis de mettre en évidence l'absence de contamination et la formation des alliages nanostructurés  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x= 25, 30, 34, 40$  at % de Al) avec des compositions proches de celles du départ.

L'évolution de la structure hyperfine des alliages nanostructurés  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x= 25, 30, 34$  et  $40$  at%Al) a été aussi suivie par spectrométrie Mössbauer. L'analyse des spectres Mössbauer a confirmé les résultats obtenus par DRX pour ce qui est de la formation totale de la solution solide après 35 h de broyage. De plus, l'existence des phases A2 (paramagnétique) et  $\text{DO}_3'$  (ferromagnétique) a été mis en évidence. Mieux encore, l'exploitation des spectres Mössbauer nous a permis de quantifier le nombre d'atomes d'Aluminium proches voisins du noyau sonde de Fe.

Pour une continuation de ce travail, il serait intéressant d'étudier l'évolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction de la composition en Aluminium.

De plus, nous proposons d'étudier l'effet de la durée de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques de chaque composé. Aussi, une étude de l'effet du mode de broyage (choc-friction) sur les propriétés physiques des composés binaires  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  serait intéressante.



## B ملخص

حضرنا 4 مساحيق  $Fe_{100-x}Al_x$  ( $x = 25, 30, 34, 40$ ) بطريقة السحق الميكانيكي العالي طاقة لمدة تساوى 35 ساعة. تكوين المركبات وكذلك الخصائص الفيزيائية درسوا بدلالة النسبة المئوية للالمنيوم  $x$ , باستعمال تقنيات انعراج الأشعة السينية X (DRX), المجهر الالكتروني الماسح, تحليل (EDX). تم تكوين الكامل للأطوار FeAl (cc) بعد زمن سحق يقدر ب 35 سا. إذا زادت نسبة الالمنيوم, ا زاد معه عامل البنية المناسبة للمركبات وانخفاض حجم الحبيبات. أما بالنسبة لنسبة المقاومات الداخلية ازدادت بالنسبة لمختلف المساحيق. درسنا كذلك مورفولوجية المساحيق بالنسبة لمختلف مراحل تكوين السبائك باستعمال MEB. أكدت تجارب EDX النتائج المتحصل عليها عن طريق الأشعة السينية فيما يخص تطور تكوين السبائك واندماج العناصر فيما بينها. تحليل المطاييف لموسباور, اثبت النتائج المتحصل عليها بواسطة XRD و EDX, من حيث وجود تركيبين احدهما مغنطسية و أخرى غير مغنطسية (البرامغناطي).

## Résumé

Des poudres nanocristallines de  $Fe_{100-x}Al_x$  ont été élaborées par mécanosynthèse à l'aide d'un vario-broyeur planétaire innovant « pulverisette 4 » à haute énergie. La formation des composés ainsi que les propriétés physiques ont été étudiées en fonction du pourcentage de l'aluminium,  $x$ , ( $x = 25, 30, 34, 40$  at%) en utilisant les techniques de Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), analyse des rayons X par Dispersion d'Énergie (EDX) et Spectroscopie Mössbauer. La formation complète de la phase FeAl (cc) a été observée après 35 h de broyage. Lorsque le pourcentage en aluminium augmente, le paramètre de maille augmente, la taille moyenne des grains,  $\langle D \rangle$  (nm), décroît. Concernant le taux moyen des microdistorsions  $\langle \varepsilon \rangle$  (%), les résultats obtenues montre que  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) augmente pour toutes les compositions, mais présente une évolution différente en fonction du pourcentage  $x$  en aluminium. Les micrographies MEB des poudres  $Fe_{100-x}Al_x$  montrent la diminution de la taille des particules. Les spectres Mössbauer ont confirmé les résultats trouvés par XRD et montrent la présence d'une phase ferromagnétiques et d'une phase paramagnétique pour tous les composés.

**Mots clés:** *alliages FeAl; Poudres nanostructurées; Mécanosynthèse ; Diffraction des Rayons X; Microscopie électronique à balayage; spectroscopie Mössbauer.*

## Abstract

Nanocrystalline  $Fe_{100-x}Al_x$  powders were prepared by the mechanical alloying process using planetary high-energy ball mill. The alloys formation and the different physical properties were investigated as a function of the percentage  $x$  of aluminium ( $x = 25, 30, 34, 40$  at%) by means of the X-ray Diffraction (XRD) technique, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX) and Mössbauer technique. The complete formation of FeAl (cc) was observed after a milling time of 35 h. When  $x$  (at%) increases, the lattice parameter increases; the average size  $\langle D \rangle$  (nm) decreases. Concerning the mean value of microdistorsions  $\langle \varepsilon \rangle$  (%), the results obtained shows well the increment of  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) for all samples after 35 h of milling, but presents a different evolution a function of the percentage of aluminium. The images obtained by SEM shows a decrease in the particle size to a value of about 5  $\mu m$ . The Mössbauer spectra confirmed the results found by XRD and show the presence of both paramagnetic and magnetic phase in all samples.

**Keywords:** *FeAl alloys; Nanostructured powders; Mechanical alloying; X-ray diffraction; Scanning electron microscopy; Mössbauer spectroscopy.*

