

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA- BOUMERDES



Faculté des Sciences

Thèse de Doctorat

Présentée par

BOUKHERROUB Nadia

Filière : Sciences Physiques

Option : Physique des Matériaux

**Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques
des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse**

Devant le jury:

SACI	Rachid	Prof	UMBB	Président
GUITTOUM	Abderrahim	MR/A-HDR	CRNA	Directeur de thèse
LAGGOUN	Ali	Prof	UMBB	Co- Directeur de thèse
AOUAROUNE	Tahar	MC/A	UMBB	Examineur
BOURZAMI	Abdelkader	Prof	UFA	Examineur
FENINECHE	Nour Eddine	MC/A-HDR	UTBM	Examineur

Année universitaire : 2014/2015

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents

A mes frères et sœurs

A mon cher mari

A mon petit ange, ma très chère fille Mariza

A ma blle famille surtout mes beaux parents

A mes amis(es)

Remerciements

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

Je tiens aussi à présenter un vif remerciement à mon directeur de thèse, Monsieur Guittoum Abderrahim, Maître de Recherche /A au centre de Recherche Nucléaire d'Alger, de m'avoir confié le sujet de cette thèse et de l'avoir dirigé. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la qualité de son encadrement, ses précieux conseils et ses encouragements.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Laggoun Ali, Professeur à l'Université de Boumerdès, 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, sa gentillesse et sa compréhension.

Je remercie, Monsieur Saci Rachid, professeur à l'Université de Boumerdès, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Messieurs: Aouaroun Tahar, Maître de conférences /A à l'Université de Boumerdès, Bourzami Abdelkader, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Setif et Fenineche Nour Eddine, Maître de conférences /A à l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard, d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Il m'est aussi très agréable de remercier tous mes collègues de laboratoire de la Division des Techniques Nucléaires pour leurs encouragements et leurs conseils.

Un grand merci pour Pedro Gorria, Professeur à l'université d'Oviedo d'Espagne, pour sa collaboration et de m'avoir accueilli au sein de l'unité de mesures magnétiques et de l'unité de diffraction des rayons X pour faire les mesures des cycles d'hystérésis et les expériences de la DRX avec un diffractomètre équipé d'une anticathode de Molybdène, sans oublier bien sûr David Martínez-Blanco, Docteur au sein de ces deux unités pour sa disponibilité . Je remercie également Messieurs Mebarki Mourad et Hemmous Messaoud, pour leur aide à réalisé les analyses de diffraction des rayons X (DRX) avec un diffractomètre équipé d'une anticathode de Cuivre, au sein de l'Université de Béjaïia.

J'aimerais adresser un remerciement assez particulier à toute ma famille surtout mes chers parents –que Dieu les protèges– pour le soutien qu'ils m'ont toujours apporté.

Enfin, les mots ne sauraient décrire toute la reconnaissance que j'éprouve envers mon formidable époux, Kamel, qui m'a toujours soutenu et encouragé tout au long de ces trois dernières années de ma thèse. Encore merci pour son écoute et la grande patience dont il fait preuve avec moi.

Merci à tous !

ملخص

تم إعداد مساحيق السبائك $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ و $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) بطريقة السحق الميكانيكي العالي طاقة لمدة تساوى 72 ساعة. تكوين المركبات وكذلك الخصائص الفيزيائية درسوا بدلالة النسبة المئوية للسليسيوم, باستعمال تقنيات انعراج الأشعة السينية (DRX) X, المجهر الإلكتروني الماسح, تحليل (EDX), مطياف موسباور والقياس المغنطيسي (VSM). بينت نتائج تجارب تحليل (EDX) أن التركيبات المتحصل عليها قريبة جدا من التركيبات المرغوب, أكدت تجارب انعراج الأشعة السينية X النتائج المتحصل عليها عن طريق تحليل (EDX) فيما يخص تطور تكوين السبائك واندماج العناصر فيما بينها. و بينت أيضا أن تم التكوين الكامل للأطوار $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ (cc) و FeAl (cc) بعد زمن سحق يقدر ب72 سا. إذا زادت نسبة السليسيوم, انخفض معه عامل البنية المناسبة للمركبات و حجم الحبيبات. تحليل مطياف موسباور, اثبت النتائج المتحصل عليها بواسطة XRD وأظهر وجود عدة بيئات مغناطيسية مختلفة و وجود تركيبين احدهما مغناطيسية و أخرى غير مغناطيسية. أظهرت منحنيات التباطؤ لجميع العينات أن جميع سبائك كلا السلسلتين هم مواد مغناطيسية لينة.

كلمات مفتاحية: سبائك FeAlSi , المساحيق ذات البنية النانومترية, السحق الميكانيكي, تقنيات انعراج الأشعة السينية, المجهر الإلكتروني, التحليل الطيفي موس باوير, الخواص المغناطيسية.

Résumé

Des poudres nanocristallines $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ 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 silicium, x , ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20 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), Spectroscopie Mössbauer et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Les micrographies MEB des poudres des deux séries montrent que leurs particules se présentent sous forme d'agglomérats qui possèdent une forme lamellaire pour les alliages sans silicium puis prennent progressivement une forme arrondie accompagnés d'un affinement dans leurs tailles avec l'augmentation de pourcentage de Si. L'analyse EDX a montré que la composition finale de chaque échantillon est très proche de sa composition nominale ainsi que l'absence de contamination. L'affinement des spectres de DRX obtenus a révélé la formation de la solution solide désordonnée monophasé pour chaque échantillon des deux séries, en raison de l'occupation aléatoire des sites de la maille conventionnelle (cc) de α -Fe par les atomes d'Al et de Si. Cet affinement a aussi montré que l'augmentation de la teneur en Si dans les deux séries d'alliages a pour

effet de diminuer linéairement le paramètre de maille. D'autre part, la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), décroît pour les deux séries mais d'une manière différente. L'analyse des spectres Mössbauer, collectés à 300 K, correspondant aux échantillons des deux séries $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ confirme les résultats obtenus par la DRX pour ce qui concerne la formation de la solution solide FeAl et Fe(Al, Si) après 72 h de broyage. De plus, elle a fourni des informations supplémentaires, que la DRX n'a pas pu révéler, sur l'existence de différents environnements magnétiques pour les atomes de fer et la formation des phases non ferromagnétiques. Les courbes d'hystérésis, prises à 300 K, de tous les échantillons des deux séries montrent que tous les alliages sont des matériaux magnétiques doux.

Mots clés: *Alliages Fe-Al-Si; Poudres nanostructurées; Mécanosynthèse; Diffraction des Rayons X; Microscopie électronique à balayage; spectroscopie Mössbauer, propriétés magnétiques.*

Abstract

Nanocrystalline powders $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ were elaborated by high energy ball milling. The alloys formation and the different physical properties were investigated as a function of Si content, x (x = 0, 5, 10, 15 and 20 at%) by means of the X-ray Diffraction (XRD) technique, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX), Mössbauer technique and vibrating sample magnetometer (VSM). SEM micrographs of the powders of the both series show that their particles consist of agglomerates with lamellar shape for the alloys without silicon and then became smaller as more Si atoms are introduced into the solid solution, and their shape is gradually rounded. The EDX analysis show that the composition is very close to the nominal one in all the cases. Contamination from the vials and/or balls during the milling process is negligible within the experimental uncertainty. The formation of a single-phase alloy with body centred cubic (bcc) crystal structure is completed after 72 h of milling time for all the compositions. When the percentage of the silicon increases, the lattice parameter and the average crystallites size, $\langle D \rangle$ (nm), decrease. The analysis of the Mössbauer spectra, collected at 300 K, corresponding to the samples of the both series $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ confirms the results obtained by XRD as regards the formation of the solid solution FeAl and Fe (Al, Si) after 72

hours of milling. In addition, it provides additional information, that the DRX could not reveal on the existence of different magnetic environments of iron atoms and the formation of non-ferromagnetic phases. The room temperature hysteresis shows that all the alloys of the both series are soft magnetic materials.

Keywords: *Fe-Al-Si alloys, Nanostructured powders, Mechanical alloying, X-ray diffraction, X-ray diffraction, Electron microscopy, Mössbauer effect, Magnetic properties.*

Sommaire

Introduction générale -----	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique et état de l'art sur les alliages Fe-Al et Fe-Al-Si	
I.1. Généralités sur les matériaux magnétiques-----	4
I. 1. 1. Classification des matériaux magnétiques-----	5
I. 1. 1. 1. Matériaux magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif) -----	5
I. 1. 1. 2. Matériaux magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif) -----	6
I. 1. 2. Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques-----	9
I. 1. 3. Classification des matériaux ferromagnétiques (cycle d'hystérésis) -----	11
I. 2. Les nanomatériaux magnétiques -----	13
I. 2. 1. Généralités sur les nanomatériaux -----	13
I. 2. 2. Cas des nanomatériaux magnétiques -----	17
I. 2. 2. 1. Influence de la réduction de la taille des particules sur la coercitivité-----	17
I. 2. 2. 2. Le phénomène de superparamagnétisme -----	21
I. 3. Elaboration des poudres nanostructurées par broyage mécanique-----	22
I. 4. Etat de l'art sur les alliages nanostructurés Fe-Al et Fe-Al-Si -----	26
I. 4. 1. Les principales propriétés des éléments purs -----	27
I. 4. 2. Bref descriptif des principales structures cristallines des alliages FeAl et FeAlSi-----	28
I. 4. 3. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Al riches en fer-----	29
I. 4. 4. Travaux antérieurs sur le système ternaire Fe-Al-Si riches en fer -----	34
I. 5. Conclusion -----	38
Références bibliographiques du chapitre I -----	39
Chapitre II: Protocole expérimental d'élaboration et techniques de caractérisations	
II. 1. Elaboration des alliages nanocristallins $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ par mécanosynthèse -----	45
II. 1. 1. Description du Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 » à haute énergie-----	45
II. 1. 2. Description de la boîte à gants-----	47
II. 1. 3. Préparation des échantillons et conditions de broyage-----	47
II. 2. Techniques de caractérisations -----	48
II. 2. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) -----	49
II. 2. 2. Analyse par diffraction des rayons X -----	52

II. 2. 3. Caractérisations magnétiques-----	53
II. 2. 3. 1. Analyse par spectrométrie Mössbauer -----	56
II. 2. 3. 1. 1. Aspects théoriques-----	56
II. 2. 3. 1. 1. 1. Principe de la spectrométrie Mössbauer -----	56
II. 2. 3. 1. 1. 2. Emission et absorption sans recul (effet Mössbauer)-----	60
II. 2. 3. 1. 2. Dispositif expérimental-----	64
II. 2. 3. 1. 2. 1. Source Mössbauer-----	65
II. 2. 3. 1. 2. 2. Absorbeur (échantillon) -----	66
II. 2. 3. 1. 2. 3. Porte échantillon -----	66
II. 2. 3. 1. 2. 4. Détecteur proportionnel-----	67
II. 2. 3. 1. 2. 5. Chaîne de comptage-----	67
II. 2. 3. 1. 3. Mise en œuvre expérimental -----	68
II. 2. 3. 1. 3. 1. Acquisition d'un spectre Mössbauer -----	69
II. 2. 3. 1. 3. 2. Etalonnage du spectromètre Mössbauer-----	70
II. 2. 3. 1. 3. 3. Conditionnement des échantillons -----	71
II. 2. 3. 1. 3. 4. Analyse des spectres Mössbauer -----	72
II. 2. 3. 2. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) -----	73
Références bibliographiques du chapitre II -----	75

Chapitre III: Etude microstructurale et magnétique des alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ élaborés par broyage mécanique

III. 1. Etude morphologique et analyse par EDX de la composition chimique -----	76
III. 2. Etude par diffraction des rayons X -----	78
III. 2. 1. Analyse des spectres de DRX obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode en Molybdène -----	79
III. 2. 1. 1 Evolution structurale -----	79
III. 2. 1. 2. Affinement Rietveld des différents diffractogrammes -----	81
III. 2. 1. 2. 1. Principe général de la méthode d'affinement Rietveld-----	81
III. 2. 1. 2. 2. Affinement de diagramme du standard-----	81
III. 2. 1. 2. 3. Affinement des diffractogrammes des échantillons $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}$ -----	83
III. 2. 1. 2. 3. 1. Ajustement par phases cristallines-----	83
III. 2. 1. 2. 3. 2. Tentative d'ajustement avec la prise en compte de zones peu cohérentes ---	86

III. 2. 1. 2. 3. 3. Evolution du paramètre de maille -----	87
III. 2. 1. 2. 3. 4. Evolution des paramètres microstructuraux: taille moyenne des cristallites et taux moyen des microdistorsions-----	89
III. 2. 2. Analyse des spectres obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode en Cu-----	91
III. 2. 2. 1. Evolution structurale-----	91
III. 2. 2. 2. Evolution du paramètre de maille et des paramètres microstructuraux -----	93
III. 2. 2. 2. 1. Evolution du paramètre de maille -----	93
III. 2. 2. 2. 2. La taille moyenne des cristallites et le taux moyen de microdéformations-----	94
III. 3. Etude des propriétés magnétiques-----	95
III. 3. 1. Etude des propriétés magnétiques hyperfines par spectrométrie Mössbauer-----	96
III. 3. 2. Courbes d'hystérésis -----	102
III. 3. 2. 1. Evolution du champ coercitif en fonction de la teneur en Si-----	103
III. 3. 2. 2. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en Si-----	103
Références bibliographiques du chapitre III -----	107

Chapitre IV: Etude microstructurale et magnétique des alliages $(Fe_{0.75}Al_{0.25})_{100-x}Si_x$ élaborés par broyage mécanique

IV. 1. Etude morphologique et analyse par EDX de la composition chimique-----	110
IV. 2. Etude par diffraction des rayons X -----	112
IV. 2. 1. Evolution structurale des poudres élaborées $(Fe_{0.75}Al_{0.25})_{100-x}Si_x$ -----	112
IV. 2. 2. Evolution du paramètre de maille et des paramètres microstructuraux -----	115
IV. 2. 2. 1. Evolution du paramètre de maille-----	115
IV. 2. 2. 2. Evolution des paramètres microstructuraux: taille moyenne des cristallites et taux moyen des microdéformations -----	116
IV. 3. Etude des propriétés magnétiques-----	118
IV. 3. 1. Etude des propriétés magnétique hyperfines par spectrométrie Mössbauer-----	118
IV. 3. 2. Courbes d'hystérésis-----	123
IV. 3. 2. 1. Evolution du champ coercitif en fonction de la teneur en Si-----	124
IV. 3. 2. 2. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en Si-----	126
Références bibliographiques du chapitre IV -----	128

Chapitre V: Etude comparative des propriétés microstructurale et magnétique des alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$	
V. 1. Elaboration et techniques de caractérisations -----	130
V. 2. Etude comparative entre les différentes propriétés des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, -----	130
V. 2. 1. Evolution de morphologie des particules et analyse de la composition chimique ---	130
V. 2. 2. Comparaison des résultats de l'analyse par DRX -----	131
V. 2. 2. 1. Evolution de la structure cristalline -----	131
V. 2. 2. 2. Evolution du paramètre de maille-----	131
V. 2. 2. 3. Evolution de la taille moyenne des cristallites-----	132
V. 2. 3. Evolution des propriétés magnétique hyperfines -----	134
V. 2. 4. Cycles d'hystérésis-----	136
V. 2. 4. 1. Champs coercitif-----	136
V. 2. 4. 2. Aimantation à saturation-----	137
V. 3. Conclusion -----	137
Conclusion générale -----	138
Annexe A: Quelques notions sur la méthode de Rietveld -----	141
Références bibliographiques du l'annexe A -----	145
Annexe B: Publications et communications -----	146

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux magnétiques nanocristallins sont actuellement au cœur du développement scientifique et technologique moderne. Leur utilisation est étendue à travers les champs d'applications les plus innovateurs à savoir, l'énergie électrique, l'informatique, les télécommunications, etc. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent des propriétés fondamentales nouvelles, par comparaison à celles du matériau massif. Le comportement des particules nanométriques apparaît plus sensible aux perturbations extérieures telles que l'influence magnétique des particules voisines et l'influence du champ extérieur par rapport à celui d'un matériau massif. Ces propriétés spécifiques découlent notamment du nombre très important d'atomes appartenant aux surfaces (nanoparticules), aux interfaces (multicouches, nanocristallins) et aux joints de grains (poudres nanostructurées), et résultent de leur très faible taille (nanométrique). Parmi les nanomatériaux magnétiques les plus étudiés et qui ont suscité un progrès remarquable nous citons les alliages à base de Fer tels que : Fe-Co, permalloys, Fe-Al, Fe-Si, Fe-Al-Ni, Fe-Ni-Si, Fe-Co-Si, Fe-Cr-Si, Fe-Mn-Al, Fe-Al-Si

Selon la dimensionnalité de l'objet nanostructuré, les matériaux magnétiques nanocristallins se présentent sous plusieurs formes: nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées, alliages nanocristallins, clusters dispersés dans une matrice, etc. L'élaboration de ces matériaux repose sur trois 3 grandes méthodes: voie physique, voie chimique et procédés mécaniques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par voie mécanique, plus précisément par mécanosynthèse, des composés ternaires Fe-Al-Si riches en Fe. Cette méthode est une technique d'élaboration hors équilibre puissante, qui permet la production des alliages nanostructurés à partir d'un mélange de poudres élémentaires.

Les alliages Fe-Al-Si sont connus depuis longtemps, ils ont été étudiés et utilisés dans beaucoup d'applications. Au cours de ces dernières années, avec le développement considérable de la nanotechnologie, ces composés ont généré un intérêt remarquables et une curiosité qui augmente de plus en plus notamment sur la modification des propriétés magnétiques induite par la microstructure et le changement de la composition de ces alliages à l'état nanostructuré. En effet, dans cette perspective, plusieurs travaux de recherches ont été publiés sur ces systèmes. Dans ces rapports de recherche, il a été remarqué que pour les alliages nanocristallins FeAlSi, quand le Si se substitue au Fe, des changements importants ont lieu dans les propriétés magnétiques aussi bien que dans les propriétés microstructurales.

Cependant, à notre connaissance, il y a peu de rapports traitant la structure, la microstructure et le magnétisme des alliages nanocristallins Fe-Al-Si préparé directement par le broyage mécanique des poudres élémentaires de Fer, d'Aluminium et de silicium, car la plus part sont préparés par fusion à arc puis réduits en nanopoudres par broyage. De plus, ces travaux sont en général consacrés à une seule composition.

Comme l'élaboration des nanomatériaux par broyage mécanique est un processus très complexe, le mécanisme de la formation d'alliage Fe-Al-Si, à partir des poudres élémentaires Fe, Al et Si, et l'étude de l'effet d'addition de Si ont besoin d'être étudiés plus soigneusement afin d'expliquer la relation entre d'une part l'évolution de la structure et la microstructure, et d'autre part les propriétés magnétiques de ces composés ternaires.

Dans cette perspective, nous avons focalisé notre travail sur l'élaboration, par broyage mécanique des poudres élémentaires, des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ sous des conditions qui sont différentes de celles rapportés dans la littérature, et l'étude de l'effet de l'augmentation de la teneur en Si, en gardant le rapport Fe:Al fixe, sur les propriétés structurale, microstructurale, hyperfine et magnétiques de ces alliages, puis sur l'analyse et l'explication de la corrélation entre les propriétés microstructurales et magnétiques. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales de caractérisation : diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX, spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous avons présenté quelques notions sur les matériaux magnétiques, où on a mis l'accent sur les nanomatériaux magnétiques en indiquant brièvement, leurs propriétés, leurs applications et leurs procédés d'élaboration notamment la mécanosynthèse que nous avons bien détaillée. Un état de l'art sur les propriétés physiques des alliages Fe-Al-Si est aussi présenté.

Le second chapitre se compose de deux parties. La première partie comprend une description du vario-broyeur planétaire P4 que nous avons utilisé pour l'élaboration des deux séries d'alliages nanocristallins, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, ainsi que les paramètres impliqués dans le processus d'élaboration de nos échantillons. Dans la seconde partie, une description des dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation structurale et microstructurale des échantillons élaborés est présentée. Dans cette partie, nous avons aussi

présenté de façon détaillée l'intérêt et le principe de fonctionnement de chaque technique de caractérisation utilisée.

Le troisième chapitre fait l'objet de l'étude microstructurale et magnétique de la série d'alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'effet de l'augmentation de la teneur en silicium sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$.

Le cinquième chapitre, est consacré à l'étude comparative des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des deux séries d'alliages.

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

Chapitre I

Synthèse bibliographique et état de l'art sur les alliages Fe-Al et Fe-Al-Si

Dans ce chapitre nous présentons une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous exposons quelques notions sur, les propriétés des nanomatériaux magnétiques en indiquant brièvement, leurs applications et leurs procédés d'élaboration notamment la mécanosynthèse qui sera bien détaillée. Un état de l'art sur les propriétés physiques des alliages binaires Fe-Al et ternaires Fe-Al-Si est aussi présenté.

I. 1. Généralités sur les matériaux magnétiques

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau. Dans un matériau magnétique, la contribution prédominante à son moment magnétique total, provient du spin et du mouvement orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons au sein d'un atome obéissent au principe d'exclusion de Pauli et aux règles de Hund. Certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme d'alliage massif. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume (unité : A/m)

La caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse à un champ magnétique qui leur est appliqué. Cette réponse est décrite par une grandeur sans unité qui est la susceptibilité magnétique χ . Elle est définie comme suit [1]:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{I. 1})$$

Où H désigne le champ magnétique effectif, et M l'aimantation.

Les matériaux magnétiques sont caractérisés par leurs propriétés dites intrinsèques (qui dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure). Les propriétés magnétiques influencées par les caractéristiques structurales à l'échelle atomique sont celles que l'on nomme propriétés intrinsèques: la température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline. Généralement ces propriétés sont fortement liées d'une part à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins et d'autre part à l'interaction des électrons entre eux et à leur interaction avec les noyaux et elles sont indépendantes de la quantité de la matière. Les propriétés magnétiques extrinsèques sont le

champ coercitif et l'aimantation rémanente. Ces deux types de propriétés déterminent le champ d'application technologique des matériaux magnétiques.

I. 1. 1. Classification des matériaux magnétiques

Du point de vue du magnétisme coopératif, les matériaux magnétiques se partagent en deux grandes familles : les matériaux magnétiques non ordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés. La première famille correspond au magnétisme non coopératif, catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques, la seconde au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques (figure I. 1).

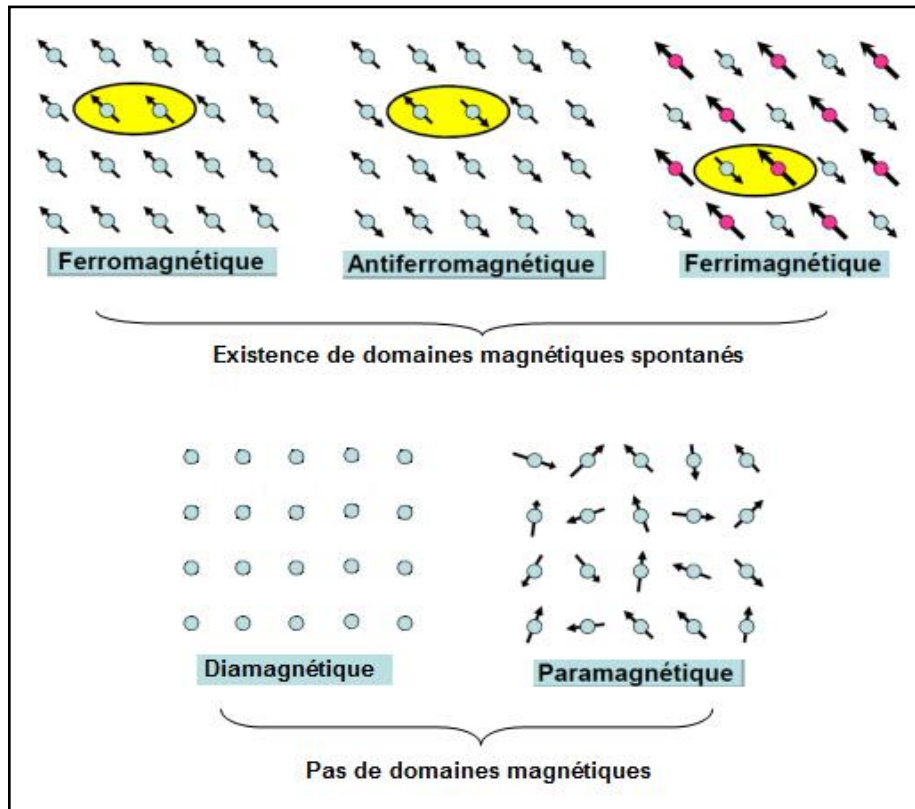


Figure I. 1 : Classification des matériaux magnétiques.

I. 1. 1. 1. Matériaux magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif)

Dans ce type de matériaux, l'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction d'échange E_{ech} qui est responsable de l'ordre magnétique (Mécanique quantique), donc ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique. On distingue les diamagnétiques et les paramagnétiques.

a) Matériaux diamagnétiques

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ magnétique, ils acquièrent une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation) de sens opposé à la direction du champ appliqué. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative ($|\chi|$ de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}). Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

b) Matériaux paramagnétiques

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique est supérieure à l'interaction d'échange, ce qui entraîne un état désordonné des moments magnétiques atomiques. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive et faible ; elle est comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} à l'ambiante. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

V.1. 1. 2. Matériaux magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif)

Certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané, c'est-à-dire que même en l'absence d'un champ extérieur, les moments magnétiques atomiques sont arrangés de façon régulière en raison de l'existence d'une interaction d'origine électrostatique et de nature quantique : c'est l'interaction d'échange (citée précédemment). Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme), antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments (ferrimagnétisme). Cet arrangement peut ne pas être colinéaire (cas de la frustration magnétique).

a) Matériau ferromagnétique

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange d'Heisenberg [1]. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent spontanément dans des domaines, appelés «domaines magnétiques» ou «domaines de Weiss» (figure I. 2. (a)), ils peuvent mesurer jusqu'à 1mm. Cet arrangement

permet de diminuer l'énergie totale du système. 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 avec une orientation différente de celles de ces voisins de telle sorte que l'aimantation globale de l'échantillon peut être nulle. Les interfaces entre ces domaines sont appelées «parois de Bloch» (1932) à travers lesquelles l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à l'autre [2]. La dimension transversale δ de cette paroi est définie par deux énergies: l'énergie d'échange, responsable du ferromagnétisme et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ (figure I. 2 (b)). Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques, sa valeur se situe entre 50 et 10^4 [3].

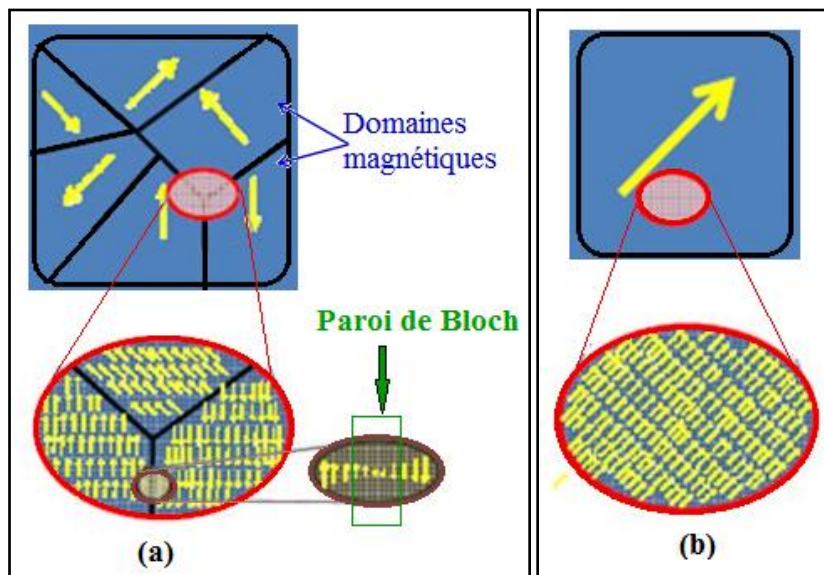


Figure I. 2 : Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique extérieur (H_{ext}), (b) après l'application de H_{ext} jusqu'à la saturation.

A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le nickel, le

cobalt et le fer, et certains de ses alliages comme le NiFe ou le CoFe, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

b) Matériaux antiferromagnétiques

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement. Cette structure conduit à la division de la substance en sous réseaux possédant des moments magnétiques qui s'annulent. La résultante à l'échelle macroscopique est donc nulle. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

c) Matériaux ferrimagnétiques

Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont anti-parallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite (Fe₃O₄), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexaferrites comme le BaFe₁₂O₁₉ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

La figure I. 3 résume le comportement magnétique des éléments du tableau périodique.

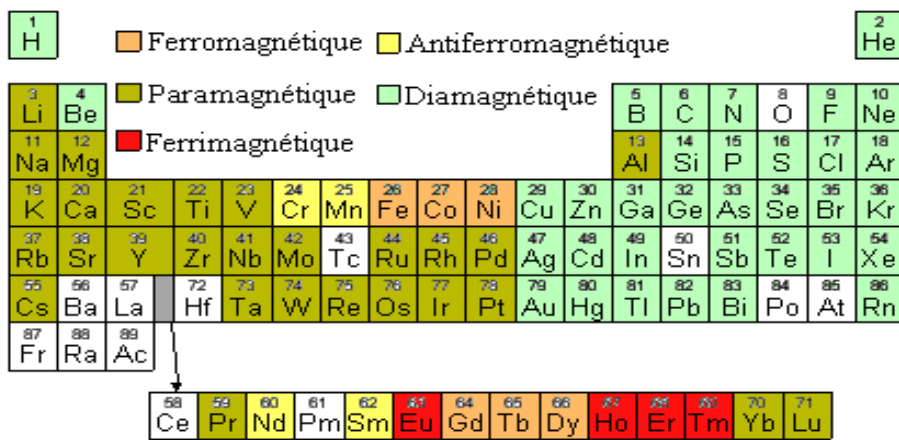


Figure I. 3 : Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante [4].

I. 1. 2. Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques

On appelle hystérésis les phénomènes ou les mécanismes irréversibles qui ont lieu lors de l'évolution de l'état du matériau. Le cycle d'hystérésis magnétique représente la variation de l'induction magnétique (ou de l'aimantation) d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon. En général, d'un point de vue pratique, on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c). La figure I. 4 montre les cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques.

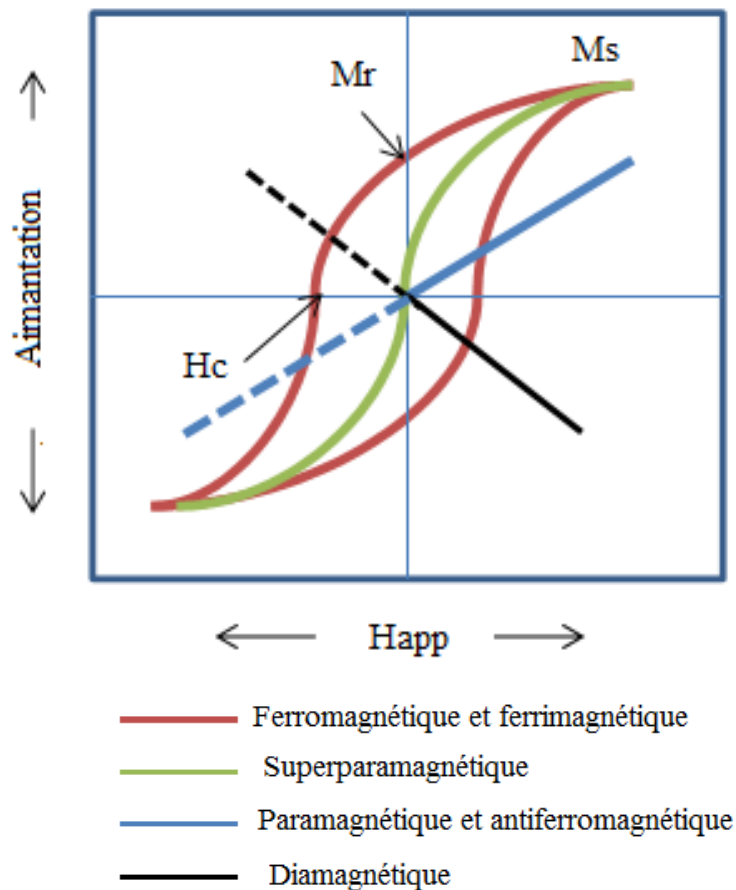


Figure I. 4: Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques [5].

a) Phénomène d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques :

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

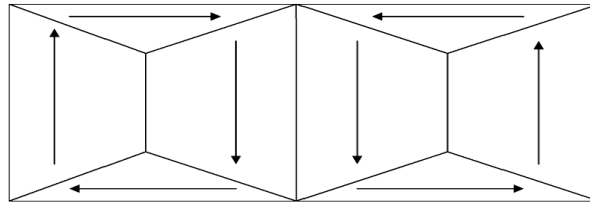


Figure I. 5 : Aimantations des domaines magnétiques d'un monocristal ferromagnétique en l'absence de champ magnétique extérieur.

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 ci-dessous s'appelle le cycle d'hystérésis du matériau ferromagnétique (figure I. 6).

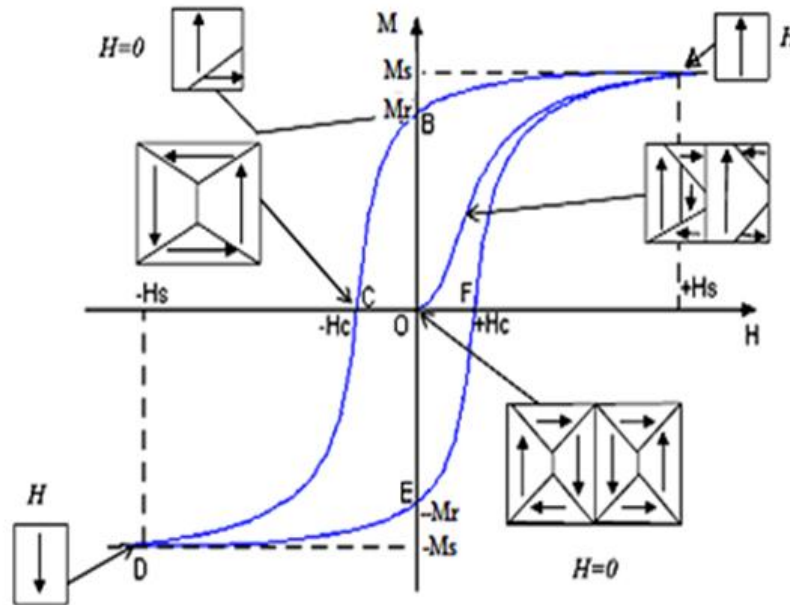


Figure I. 6 : Courbe de première aimantation (OA) d'un matériau ferromagnétique, et cycle d'hystérésis (ABCDEF) de ce matériau, lorsque le champ extérieur varie alternativement de $+H_s$ à $-H_s$ [6].

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 [7].

I. 1. 3. Classification des matériaux ferromagnétiques (cycle d'hystérésis)

Selon la forme du cycle d'hystérésis et la valeur de champ coercitif, les matériaux magnétiques (ferromagnétiques et ferrimagnétiques) peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétique 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) [6].

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, têtes de lecture ...etc. [6, 7, 8]. 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 [9].

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 et une faible perméabilité (sont difficiles à aimanter et désaimanter). 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 eutectoides 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. [7, 10]. Parmi les matériaux magnétiques durs les plus utilisés, nous citons : les alliages PtCo, les ferrites dures, Samarium-Cobalt,... etc .

Dans la figure I. 7, les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques durs et doux sont montrés.

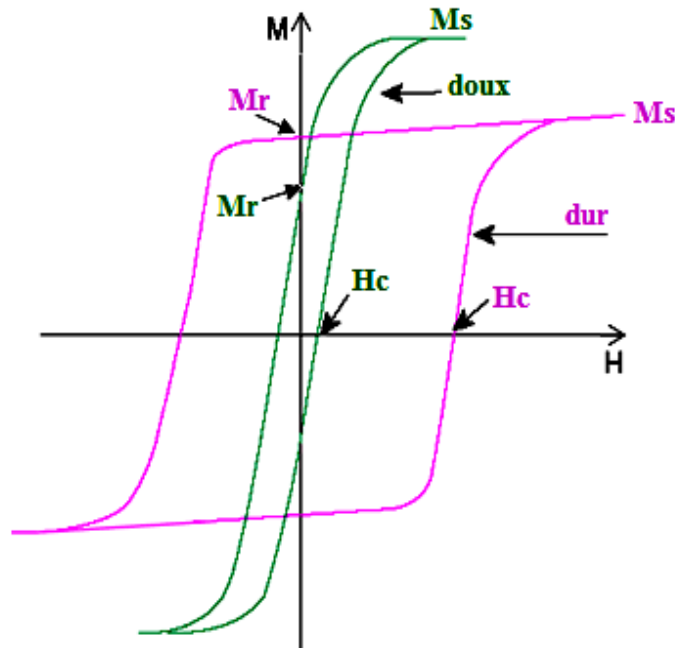


Figure I. 7 : Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques dur et doux.

I. 2. Les nanomatériaux magnétiques

Depuis le milieu des années 1990, le nanomagnétisme, connaît un essor considérable. Cet essor a été favorisé par la technologie liée à l'enregistrement magnétique (têtes de lecture/écriture et media), aux capteurs de champ, aux mémoires RAM magnétiques et au champ plus prospectif de la spintronique, qui vise à intégrer des éléments magnétiques en électronique pour tirer parti du spin de l'électron, en plus de sa charge. Pratiquement, le nanomagnétisme a pu considérablement progresser grâce aux développements récents de techniques de fabrication et de mesures ultrasensibles.

I. 2. 1. Généralités sur les 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 (figure I. 8), fraction qui peut leur donner des propriétés spécifiques qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [11, 12].

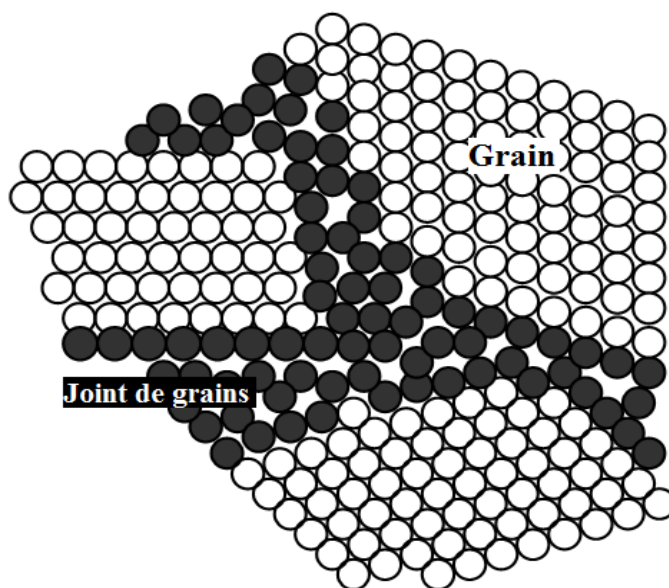


Figure I. 8 : Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau.

Selon le matériau et la technique d'élaboration, les joints de grains présentent des épaisseurs variables pouvant aller d'une à plusieurs couches atomiques. Le rapport surface/volume apparaît ainsi d'autant plus important que la taille des grains est petite [13]. Les calculs ont montré que la fraction d'atomes localisés aux joints des grains est de l'ordre de 3% pour des grains de 100nm et plus de 50% pour des tailles de grains de moins de 5nm en

prenant comme épaisseur du joint de grains 1nm environ [14]. La figure I. 9 donne un exemple de l'évolution du pourcentage d'atomes situés au joint de grains d'un solide nanocristallin en fonction de la taille des grains.

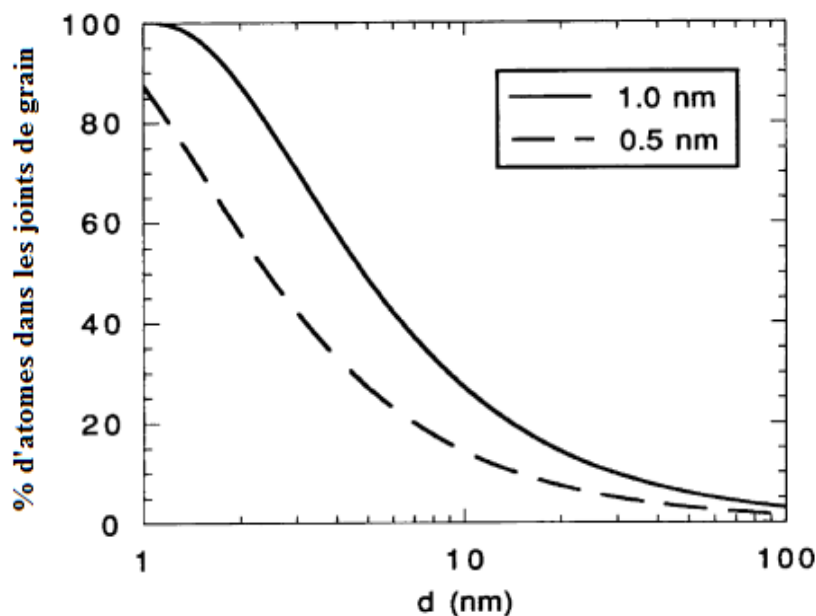


Figure I. 9 : Evolution du pourcentage d'atomes situés au joint de grains d'un solide nanocristallin en fonction de la taille des grains [15].

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 de nouveaux matériaux. Ils peuvent être incorporés dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.

Les nanomatériaux peuvent être classés, selon la dimension de leur nanostructure en quatre familles [16] :

- **Matériaux de dimension zéro :** 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 [17]. 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.

- **Matériaux de dimension 1:** Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, il convient de considérer les nanofils et les nanotubes [16].
- **Matériaux de dimension 2:** Ce sont des matériaux sous forme de couches minces, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements [16].
- **Matériaux de dimension 3:** Ce sont des matériaux sous forme compacte (nanocomposites) comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés [16].

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la production des nanomatériaux. Ils peuvent être obtenus par voie physique, chimique ou mécanique.

* **Elaboration 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 nanoparticules (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, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique [16, 18].

* **Elaboration par voie chimique**

Les nanomatériaux sont obtenus à partir d'une phase vapeur ou liquide. Dans les réactions en phase vapeur on peut citer la CVD où les espèces gazeuses réagissent chimiquement sur une surface chaude d'un substrat, dans le but de former un nouveau composé. Cette méthode permet d'élaborer des couches minces et aussi d'obtenir des organisations nanostructurées, par exemple la fabrication de nanotubes [16]. La synthèse en milieu liquide est réalisée à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules. Les nanoparticules peuvent aussi être obtenues par modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, concentration, etc.) [16]. Parmi les réactions en milieu liquide on peut citer la co-précipitation chimique, et la synthèse hydrothermale qui permet d'obtenir des poudres métalliques ultra-fines [19]. Enfin, La technique sol-gel fait aussi partie des techniques chimiques, elle consiste à générer une

suspension liquide (sol) qui sera transformée en un gel visqueux puis en solide. Cette technique permet d'élaborer des couches minces et des poudres ultrafines [16, 20].

*** Elaboration par voie mécanique**

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, il y a la technique dite mécanosynthèse qui consiste généralement à broyer des poudres micrométriques de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice [18]. 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 [18]. Des techniques de forte déformation (torsion, friction, ...) sont également développées pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures [18]. Cette technique permet généralement une amélioration des propriétés de ténacité et de ductilité du matériau [16].

Les nanomatériaux présentent des propriétés nouvelles et intéressantes : très souvent, leurs caractéristiques s'écartent notablement de celles des mêmes matériaux à l'état massif. Par exemple sur le plan mécanique, l'effet de la nanostructuration se traduit par un phénomène de superélasticité: un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid peut avoir un allongement extrêmement important (de plus de 5000%) [21]. La nanostructuration permet d'améliorer la dureté et la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité. En effet, 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, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante : le matériau dans l'état nanocristallin est plus dur que dans l'état massif [22]. Les Propriétés électriques sont aussi influencées par la diminution de la taille de grain. En effet, 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 à l'état massif (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 à l'état massif (avec une taille de grains de 100

μm). 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) [22]. L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants [23]. Le fait que les nanoparticules aient des dimensions inférieures aux longueurs d'onde dans le visible (380-780 nm), permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau [23]. L'utilisation des nanoparticules permet aussi d'améliorer certaines propriétés de transfert thermique même pour de faibles fractions volumiques. A titre d'exemple, un ajout de 0,2% en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10% de la conductivité thermique du fer massif [24]. Dans le domaine de l'enregistrement magnétique, l'utilisation des nanotechnologies a par exemple permis d'augmenter de près de huit ordres de grandeurs la densité de stockage [24].

I. 2. 2. Cas des nanomatériaux magnétiques

Les nanomatériaux magnétiques sont des matériaux constitués de cristallites magnétiques (ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques) qui peuvent être monophasés ou polyphasés, avec une dimension des cristallites de quelques nanomètres [25, 26]. Les nanomatériaux magnétiques ont généré un intérêt remarquable au cours de ces dernières années en raison de leurs propriétés fondamentales nouvelles, constituant ainsi à la fois un déficit scientifique et technologique compte tenu de leur potentiel d'application (puces électroniques, téléphones portables, aimant permanent, enregistrement magnétique, tête de lecture / écriture de disque dur.. ..).

Réduire la taille d'une particule magnétique jusqu'à l'échelle nanométrique implique des améliorations exceptionnelles des propriétés physiques par rapport à celles du matériau massif. Le comportement de ces particules nanométriques apparaît plus sensible aux perturbations extérieures telles que l'influence magnétique des particules voisines et l'influence du champ extérieur par rapport à celui d'un matériau massif [27].

I. 2. 2. 1. Influence de la réduction de la taille des particules magnétiques sur la coercitivité

Plusieurs théories ont été proposées pour essayer de trouver une corrélation entre la variation du champ coercitif avec celle de la taille de grain D . Une première a été proposée

par C. Kittel [28] et dans laquelle le champ coercitif est assimilé au champ de nucléation nécessaire pour créer dans un monodomaine une paroi de Bloch. La relation proposée est:

$$H_c = H_0 \left(1 - \frac{D}{D_0}\right) \quad (\text{I. 2})$$

$$\text{où } H_0 = \left(\frac{2K}{M_s}\right) \quad \text{et} \quad D_0 = \frac{12K\delta_p}{M_s^2} \quad (\text{I. 3})$$

δ_p : épaisseur de la paroi de Bloch.

M_s : aimantation à saturation.

K : coefficient d'anisotropie magnétocristalline.

D'autre part, Néel proposa un autre modèle [29] qui tient compte de l'énergie magnétique due aux charges magnétiques qui apparaissent dans l'épaisseur des parois. Le champ coercitif est relié à la taille des grains par la relation suivante :

$$H_c = 1.7\gamma^{2/3} K^{1/6} M^{-2/3} D^{-2/3} \quad (\text{I. 4})$$

Où :

γ : énergie superficielle de la paroi de Bloch

K : coefficient d'anisotropie magnétocristalline.

M : aimantation

D : taille des grains

Le champ coercitif varie donc comme une puissance (2/3) de l'inverse de la taille de grains.

Par conséquent, il était admis que pour des matériaux granulaires, l'obtention des propriétés magnétiques dures, nécessite des grains de faibles tailles (monodomaines). Inversement, pour obtenir des matériaux doux présentant de faibles champs coercitifs et de fortes perméabilités, il est nécessaire d'élaborer des alliages possédant une taille de grain aussi grande que possible (plusieurs domaines magnétiques pour faciliter le déplacement des parois de Bloch) [30, 31]. Cette situation commença à se clarifier avec l'apparition des alliages amorphes aux propriétés magnétiques douces et par la découverte des alliages à base de fer à grains très fins appartenant à cette même classe de matériaux magnétiques [32]. La figure I. 10 montre l'évolution du champ coercitif en fonction de la taille moyenne D des grains et ce pour différents types de matériaux magnétiquement doux [33]. La dépendance en $1/D$ du champ coercitif, observée pour des tailles de grains supérieures à 100 nm, reflète la règle classique qui stipule que l'obtention de bonnes propriétés magnétiques douces exige de très gros grains [31]. De faibles valeurs du champ coercitif sont également observées pour les alliages

amorphes (taille des grains de l'ordre des distances interatomiques) et aussi dans le cas des alliages nanocristallins possédant une taille de grains inférieure à 20 nm [30, 33]. Dans cette région (voir figure I. 10), la dépendance du champ coercitif en fonction de la taille des grains est approximativement en D^6 .

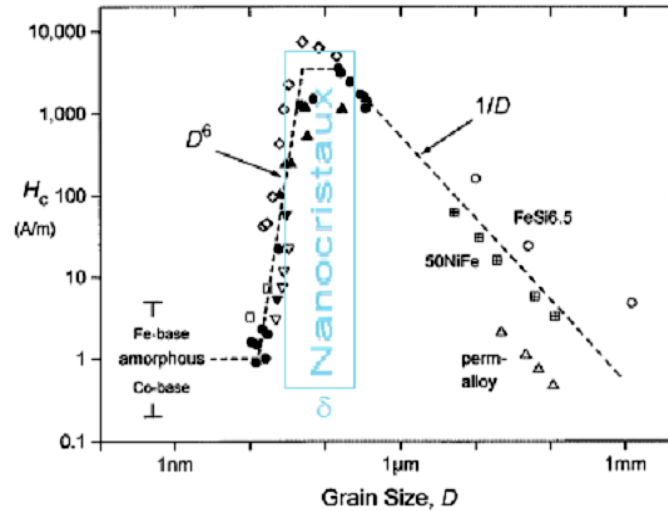


Figure I. 10 : Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour divers alliages ferreux [34].

L'explication repose sur le modèle d'anisotropie aléatoire (ou "Random Anisotropy Model") originalement proposé par Alben-Becker-Chi [35] pour expliquer les propriétés magnétiques douces des alliages ferromagnétiques amorphes et appliqué par G. Herzer [33, 34]. Pour la représentation de ce modèle, une assemblée de N grains ferromagnétiques de taille D , est considéré dans un volume ($V=L_{ech}^3$). Les grains contenus dans ce volume sont considérées couplées par l'interaction d'échange et chaque particule possède une constante d'anisotropie magnétocristalline orientée aléatoirement (figure I. 11).

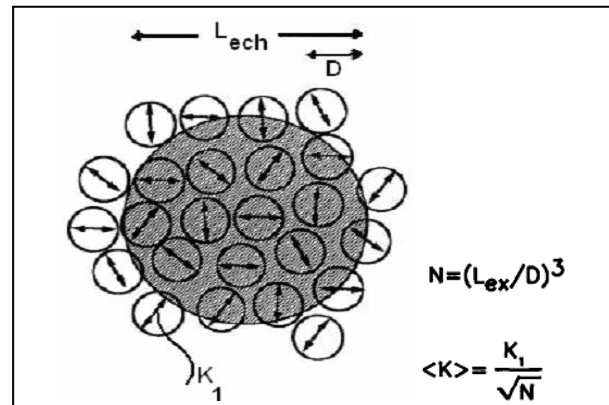


Figure. I. 11 : Représentation schématique du modèle d'anisotropie aléatoire [36, 34].

L'anisotropie magnétocristalline résultante K_1 , propre à chaque grain, s'annule alors pratiquement par un effet de moyenne qui est principalement dû à la distribution aléatoire des grains dans le volume "couplé" (donc à la distribution aléatoire des directions de facile aimantation). Cela revient à dire qu'il existe des volumes où l'aimantation est considérée comme homogène à une échelle supérieure à celle des grains. Le déplacement des parois et donc le champ coercitif deviennent, en première approximation, indépendants de la notion de grains et d'anisotropie magnétocristalline K_1 . Dans ces conditions, la constante d'anisotropie effective $\langle K \rangle$ représentative d'un volume "couplé" peut s'écrire [34]:

$$\langle K \rangle \approx \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \left(\frac{D}{L_{ech}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (I. 5)$$

L_{ech} représente la dimension transversale de la paroi (logueur d'échange).

$$L_{ech} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}}$$

Où A est la constante d'échange, qui est un paramètre fondamental dans la théorie de la paroi de domaine représentant une échelle minimale caractéristique sur laquelle l'aimantation peut varier de façon appréciable [34].

Remplaçant L_{ech} dans (I. 5), nous obtenons :

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

On arrive donc à la relation qui donne H_c dans le cas des alliages nanocristallins :

$$H_c = \frac{\langle K \rangle}{4\pi M_s} = \frac{K_1^4}{4\pi M_s A^3} D^6 \quad (I. 7)$$

En conséquence, le caractère doux dans le cas des alliages nanocristallins résulte de la réduction de la taille des grains. La dépendance en D^6 de H_c est bien retrouvée expérimentalement pour les tailles de grains inférieures à 40 nm environ ($\sim L_{ech}$).

Si la taille des grains excède la longueur d'échange (gros grains), le processus d'aimantation est déterminé par l'anisotropie magnétocristalline K_1 . Il existe donc un maximum pour H_c situé vers $D=L_{ech}$ et pour une valeur de D (nm) supérieure à ce maximum, le champ coercitif diminue en $1/D$ (voir figure I. 10) :

$$H_c = \frac{\sqrt{AK_1}}{4\pi M_s D} \quad (I. 8)$$

I. 2. 2. 2. Le phénomène de superparamagnétisme

La réduction des dimensions des matériaux, ferromagnétique ou ferrimagnétique, conduit à des processus de retournement de l'aimantation totalement différents de ceux rencontrés dans les matériaux massifs et les films minces. En effet, dans le cas d'une particule de très grande taille (taille micronique) qui comporte plusieurs domaines magnétiques, le retournement s'effectue par le déplacement des parois de domaines. Pour une taille plus petite (quelques dizaines de nanomètre), la particule devient monodomaine et le retournement s'effectue par la rotation des moments magnétiques. Enfin, pour des tailles encore plus petites (inférieur à 10nm), l'aimantation peut se renverser spontanément sous l'influence de la température, et les forces d'échange ne suffisent plus face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément ($KV \leq 25 k_B T$, où V est le volume de la particule à température T et K la constante d'anisotropie). Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de relaxation de Louis Néel (τ_N) et donné par la relation (I. 9). En l'absence de champ magnétique appliqué, si le temps utilisé pour mesurer l'aimantation de ces grains (τ_m) est beaucoup plus grand que le temps de relaxation de Néel, leur aimantation apparaît nulle : on dit qu'ils sont dans un état superparamagnétique. Dans cet état, un champ extérieur peut aimanter les grains, comme dans un matériau paramagnétique. Néanmoins, les grains superparamagnétiques ne présentent plus de coercivité et leur susceptibilité magnétique est beaucoup plus grande que celle des matériaux paramagnétiques.

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (\text{I. 9})$$

Où :

- τ_0 est un temps d'essai, temps intrinsèque de retournement de l'aimantation (de l'ordre 10^{-9} à 10^{-13} s).
- K est l'anisotropie magnétique du grain et V son volume.

On peut alors considérer que KV est l'énergie de barrière associée au mouvement de l'aimantation qui, partant de son axe facile initial, passe par un axe difficile, puis revient sur un autre axe facile.

- k_B est la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$).
- T est la température (K).

Pour $\tau_m \gg \tau_N$, l'aimantation du grain va se retourner de nombreuses fois pendant la mesure, de telle sorte que l'aimantation mesurée apparaîtra nulle (état superparamagnétique) et pour

$\tau_m \ll \tau_N$, son aimantation ne va pas se retourner pendant la mesure, de telle sorte que l'aimantation mesurée sera le moment magnétique porté par le grain (état ferromagnétique). Une transition entre état superparamagnétique et état ferromagnétique a lieu lorsque $\tau_m = \tau_N$. Dans de nombreuses expériences, le temps de mesure de l'aimantation est constant, mais la température varie, de telle sorte que la transition ferromagnétique-superparamagnétique est observée à une certaine température. La température pour laquelle $\tau_m = \tau_N$ est appelée température de blocage car, en dessous de cette température, l'aimantation du grain est vue comme « bloquée » à l'échelle du temps de mesure.

I. 3. Elaboration des poudres magnétiques nanostructurées par broyage mécanique

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

a) Broyage mécanique à haute énergie

Cette méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques [37]. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes [38, 39], des solutions solides sursaturées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés [40, 41].

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature anglo-saxonne pour désigner le processus de broyage à haute énergie: «mechanical alloying » qui est la mécanosynthèse proprement dite, puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires (les poudres initiales ont une composition différente de celle du produit), et « mechanical milling ou grinding » qui est la mécanosynthèse «directe», broyage mécanique non réactif qui consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, ou alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré non nécessairement homogène.

b) Principe du broyage à haute énergie

Le principe de broyage mécanique à haute énergie consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier non oxydable et de la poudre qui peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'un pré-alliage. Grâce à la force centrifuge et sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles et des billes avec la paroi de la jarre, le composé va être fracturé jusqu'à l'obtention de particules de dimension nanométrique. Il existe différents types de broyeurs qui peuvent être utilisés comme le broyeur attriteur, où les billes sont mises en mouvement par l'intermédiaire de palettes en rotation (figure I. 12. a), ou encore le broyeur vibrant où le mouvement des billes est provoqué par des vibrations haute fréquence (figure I. 12. b) et le broyeur planétaire, où le mouvement des billes résulte de la rotation de la jarre (figure I. 13). Pour cette étude, nous avons utilisé le troisième type.

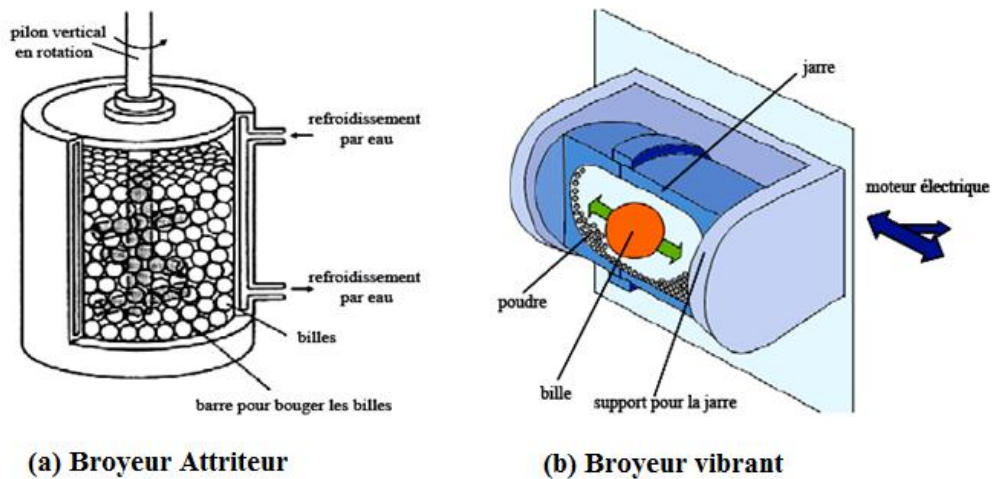


Figure I. 12: Broyeurs attriteur et vibrant.

❖ 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 ω , le plateau de rayon R tourne avec une vitesse Ω (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. 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 [42].

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.

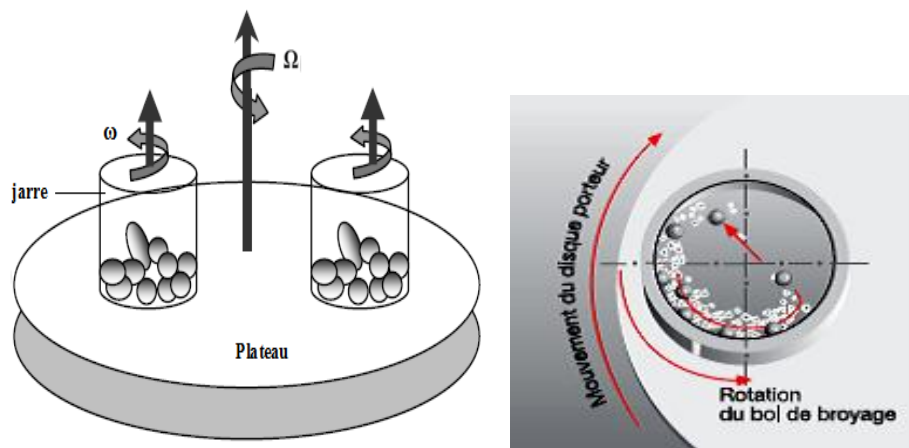


Figure I. 13 : Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes pendant le processus.

c) 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 [43]. 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 [44].

d) Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

Le broyage mécanique est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ont un effet considérable sur la nature du produit final. On peut distinguer les paramètres contrôlables et les paramètres non contrôlables ou mal maîtriser.

➤ les paramètres contrôlables

- **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 [45]. 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) [46, 47].
- **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 [46, 47, 48].
- **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 [46, 47, 48].
- **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 [46, 47, 48].
- **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 [48].
- **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 [49].

➤ Les paramètres non contrôlables

- **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, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc [46, 47]. 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 [50]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

➤ **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 [46, 47]. 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) [51].

➤ **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 [46, 47] ;

- l'atmosphère de broyage : réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés.

I. 4. Etat de l'art sur les poudres nanostructurés Fe-Al et Fe-Al-Si

Avec la demande croissante et variée aux matériaux magnétiques par la technologie, la production de ces matériaux avec des propriétés excellentes est devenue impérative [52]. Parmi les innombrables matériaux magnétiques les plus étudiés et qui ont trouvé un progrès remarquable, les alliages nanostructurés à base de Fer. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour l'élaboration de ces alliages, en particulier, la mécanosynthèse qui est devenue une méthode importante pour préparer ces substances en raison de sa simplicité d'utilisation et l'effet de la haute énergie mise en jeu lors du processus de broyage [53-55]. Parmi les alliages à base fer obtenues par mécanosynthèse, les alliages nanostructurés Fe-Al acquièrent de plus en plus les intentions de chercheurs en raison de leur propriétés intéressantes tels que : aimantation à saturation élevée et faible coercivité. Le faible coût de fabrication, la faible densité (entre 5.4 g/cm³ et 6.7 g/cm³ selon % at. Al), résistivité électrique élevée (130–170 μΩ/cm), bonne résistance au frottement, oxydation élevée et résistance à la corrosion aux hautes températures les rendent attractifs pour de nombreuses applications technologiques [56-58].

Des études récentes ont aussi montré qu'en plus des conditions d'élaboration, la teneur en Al et les traitements thermiques ultérieurs, l'addition des éléments ferromagnétique ou non ferromagnétique peut modifier considérablement les propriétés microstructurales et par conséquent les propriétés magnétiques des ces alliages [59-63]. Par exemple, l'ajout des éléments non ferromagnétiques comme le Si peut améliorer les propriétés magnétiques douces de ces alliages. Pour cette raison, plusieurs travaux de recherches ont été publiés sur ces systèmes. Dans ce qui suit, un récapitulatif de ces différents travaux publiés sur le système Fe-Al-Si est présenté.

Avant de présenter les différents travaux publiés sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages nanostructurés Fe-Al et Fe-Al-Si, nous présentons tout d'abord les principales propriétés des éléments constitués ces alliages à l'état massif et un bref descriptif des principales structures cristallines des alliages FeAl et FeAlSi.

I. 4. 1. Les principales propriétés des éléments purs

Le fer, l'aluminium et le silicium sont trois éléments chimiques qui possèdent des propriétés physiques et chimiques différentes. Les principales propriétés de ces trois éléments qui nous intéressent sont résumées dans le tableau I. 1 [64-67].

Propriétés	Fe (α)	Al	Si
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ne] 3s ² 3p ¹	[Ne] 3s ² 3p ²
Numéro atomique (Z)	26	13	14
Rayon atomique (Å)	1.23	1.42	1.18
Point de fusion (°C)	1535	660	1410
Etat magnétique	Ferromagnétique	Paramagnétique	Diamagnétique
Température de curie (°C)	768	-	-
Moment magnétique (μ_B)/atome) à 20°C	2.274	-	-
Masse volumique ρ (g.cm⁻³) (à 20°C et 1 bar)	7.87	2.7	2,33
Structure cristallographique à 300°K et groupe d'espace	Cubique centré (Im3m)	Cubique à faces centrées (Fm3m)	Diamant (Fd3m)
Paramètres de maille à 300 K (Å)	2.86645	4.04959	5.4307

Tableau I. 1. Les principales propriétés du fer, d'aluminium et de Si à l'état massif.

I. 4. 2. Bref descriptif des principales structures cristallines des alliages FeAl et FeAlSi

Les alliages Fe-Al et Fe-Al-Si riches en fer peuvent présenter une structure cristallographique ordonnée (B2 ou D0₃) ou désordonnée (A2), la structure cristallographique et la proportion entre les deux phases étant fonction de la composition, de la température, et éventuellement des traitements thermiques [68,69]. Les structures cristallines A2, B2 et D0₃ sont schématisées sur la figure I. 14. Cette figure montre bien les sites occupés par les différents atomes (Fe, Al et Si) dans le cas d'alliage binaire Fe-Al et dans le cas ternaire Fe-Al-Si.

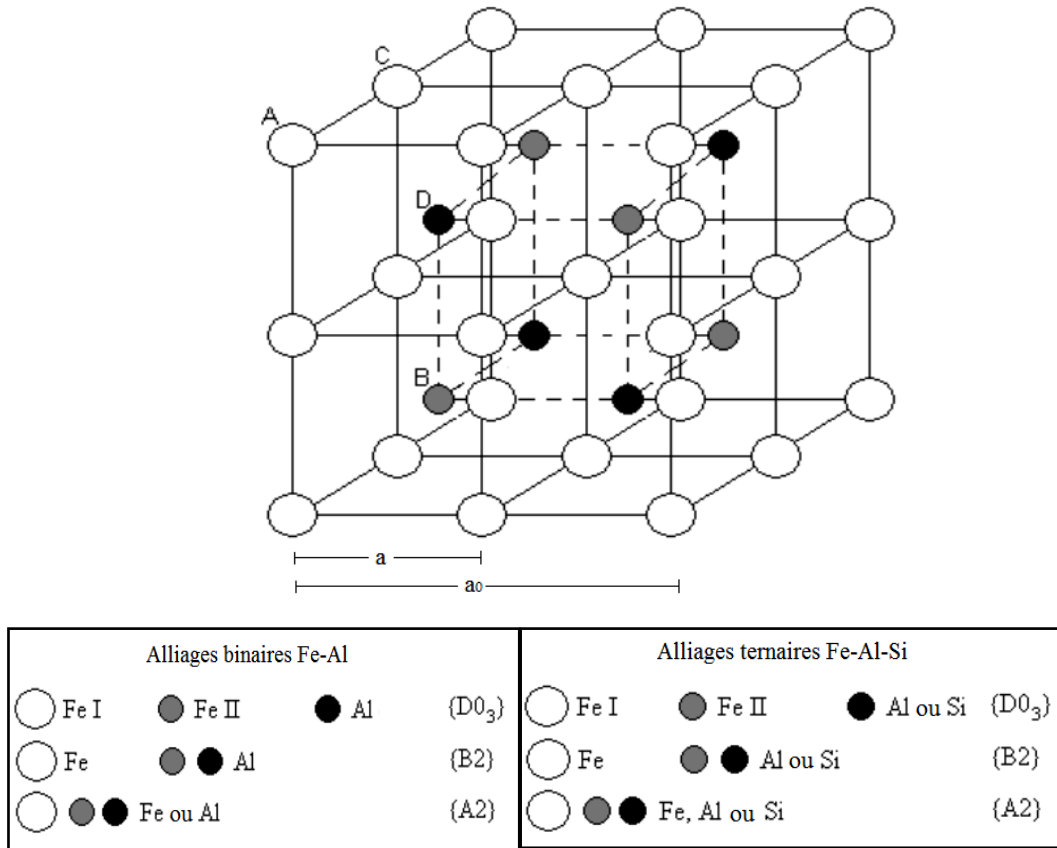


Figure 1. 14: Représentation schématique des structures A2, B2 et D0₃.

La structure désordonnée A2 est une structure cubique centrée, les atomes de fer, d'aluminium et de Si (pour le ternaire) sont distribués de manière aléatoire dans le réseau. La structure ordonnée B2 est aussi cubique, les atomes de fer étant situés sur les sommets et les atomes d'aluminium ou de silicium (pour le ternaire) au centre de la maille. La concentration stœchiométrique de cette structure est de 50 at.% de Fe. Enfin, dans la structure cristalline D0₃ (Fe₃Al ou Fe₃(Al,Si)) paramètre de maille $a_0 = 2a$ les sites A, C et B sont occupés par les

atomes de fer tandis que les atomes d'aluminium ou de silicium (pour le ternaire) occupent les sites D. La concentration stœchiométrique de cette structure est de 75 at.% de Fe.

I. 4. 3. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Al riches en fer

Les propriétés microstructurales et magnétiques des alliages Fe-Al élaborés par mécanosynthèse ont été intensément étudiées par plusieurs chercheurs. 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.

E. Bonetti et al. [70] ont suivi par DRX la formation du composé $Fe_{75}Al_{25}$ en fonction de temps de broyage effectué dans un broyeur vibratoire Spex 8000 Mixer/Mill. Après 32 h de broyage ils ont constaté la formation de la solution solide désordonnée Fe(Al) monophasé, conséquence de la substitution des atomes de Fe de structure (cc) par ceux de l'Al. Les auteurs ont calculé le paramètre de maille et l'ont trouvé égale à 2.916 Å. En utilisant la formule de Scherrer, la valeur de la taille moyenne des grains a été estimée à 13 nm.

D. Oyola Lozano et al. [71] ont étudié les propriétés structurales et magnétiques, obtenues par DRX et spectrométrie Mössbauer, du système $Fe_{1-x}Al_x$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) élaboré au moyen d'un broyeur planétaire à haute énergie. Après 48 h de broyage, il a été constaté que tous les échantillons présentent une structure désordonnée (CC) avec un paramètre de maille presque constant pour toutes les compositions. La taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$, a été estimée en utilisant la formule de Scherrer, sa valeur diminue de 15.5 nm jusqu'à 11 nm suivant la direction (110) et de 10.5 nm jusqu'à 8.5 nm suivant la direction (211) quand x croît de 0.2 à 0.4. Les auteurs ont noté que cette diminution de $\langle D \rangle$ montre que l'Aluminium induit un caractère fragile pour les alliages. Les spectres Mössbauer obtenues sont caractéristiques des alliages ferromagnétique désordonnés avec une tendance au comportement paramagnétique pour $x \geq 0.3$.

M. H. Enayati et al. [72] ont broyé, un mélange de poudres élémentaire qui contient 25 et 50 at.% Al dans un broyeur planétaire sous différentes conditions (tableau I. 2). Pour la série I ($Fe_{75}Al_{25}$), leurs résultats de DRX montrent que la structure Fe_3Al est complètement formée sans aucune indication d'une phase supplémentaire après 40 h de broyage mécanique et que l'augmentation de la durée de broyage jusqu'à 100h ne conduit à aucun autre changement

structural. L'absence des pics de superstructure a conduit les auteurs à penser que la phase cristalline Fe_3Al a une structure désordonnée. La taille moyenne des grains après 40 h de broyage, estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction des rayons X en utilisant la formule de Scherrer, était environ 14 nm et cette valeur reste pratiquement la même pour les longues durées de broyage. En diminuant la vitesse de rotation du broyeur de 390 à 195 tours par minute (série II), les auteurs ont constaté que cette diminution ne conduit qu'à l'élargissement des pics de diffraction de Fe et d'Al et aucune trace de la phase Fe_3Al n'a été observée sur les diagramme de DRX même après 100 h de broyage. D'autre part, l'augmentation du rapport masse billes/masse poudre de 5,2 à 10,4 (série III) accélère la vitesse de formation de la phase Fe_3Al . En effet, les diagrammes de DRX montrent la formation totale de la phase Fe_3Al après 20 h de broyage au lieu de 40 h (série I). Ces résultats montrent que pour un rapport élevé de masse billes/masse poudre, le nombre de collisions billes- poudre- billes par unité de temps et par conséquent l'énergie cinétique de la charge du broyeur à billes par unité de masse de particules de poudre sont plus élevés. Pour la série IV, en gardant la vitesse de rotation des jarres et le rapport masse billes/masse poudre constants (celui de la série III) et augmentant le nombre de billes, les auteurs ont également remarqué l'augmentation de taux de raffinement ainsi que la formation totale de la phase Fe_3Al pour un temps de broyage de 30 h, ce temps est plus court que les 40 h observées dans la série I. Le grand nombre de billes de petites tailles fourni plus de collisions par unité de temps, bienque l'énergie de chaque collision est faible en raison de la masse réduite de chaque balle. En ce qui concerne l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ (série V), les auteurs ont remarqué que son comportement est similaire à celui de $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$. Après 30h de broyage, les résultats de DRX réveillent la formation de la structure FeAl et l'absence de phase intermédiaire. La taille moyenne des grains estimée pour ce composé est de 10 nm après 30 h et cette valeur reste presque constante pour les longs temps de broyage.

Series	Composition	Rapport billes/poudre	Vitesse de rotation (rpm)	Nombre de billes	Diamètre des billes (cm)	masse totale de la poudre (gr)
I	$\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$	5.2	390	4	2	25
II	$\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$	5.2	195	4	2	25
III	$\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$	10.4	390	4	2	12.5
IV	$\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$	5.2	390	32	1	25
V	$\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$	5.2	390	4	2	25

Tableau I. 2. Conditions de broyage mécanique [72].

V. Sebastian et al. [73] ont étudié l'évolution des propriétés structurales et magnétiques hyperfines 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. 15). Pour le calcul de la taille moyenne des grains, V. Sebastian et al ont utilisé la méthode de Williamson –Hall. L'évolution de la taille moyenne des grains obtenue, indique que $\langle D \rangle$ (nm) est constante et sa valeur est égale à 10 nm pour toutes les compositions.

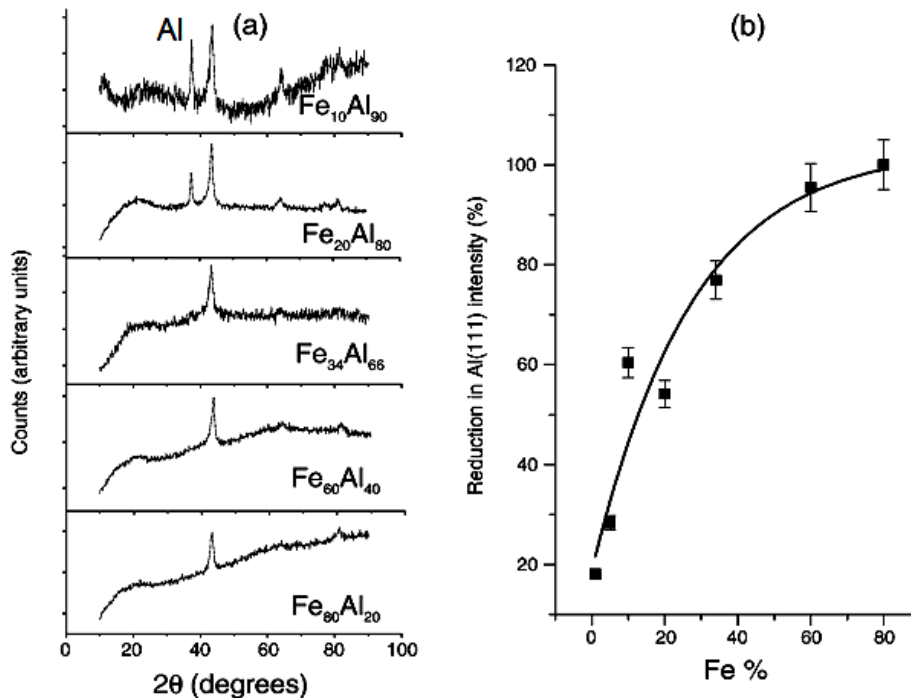


Figure I. 15 : (a) Spectres de DRX des poudres $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ après 10 h de broyage, (b) Réduction de l'intensité de pic Al (111) après 10 h de broyage [73].

A partir de l'analyse des spectres Mössbauer et aussi de la distribution $P(B)$ du champ magnétique hyperfin (HMF) (figure I. 16), 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 FeAl_2 . Par contre pour les compositions riches en Fe, les auteurs ont indiqué que la formation de la phase Fe_3Al est favorisée.

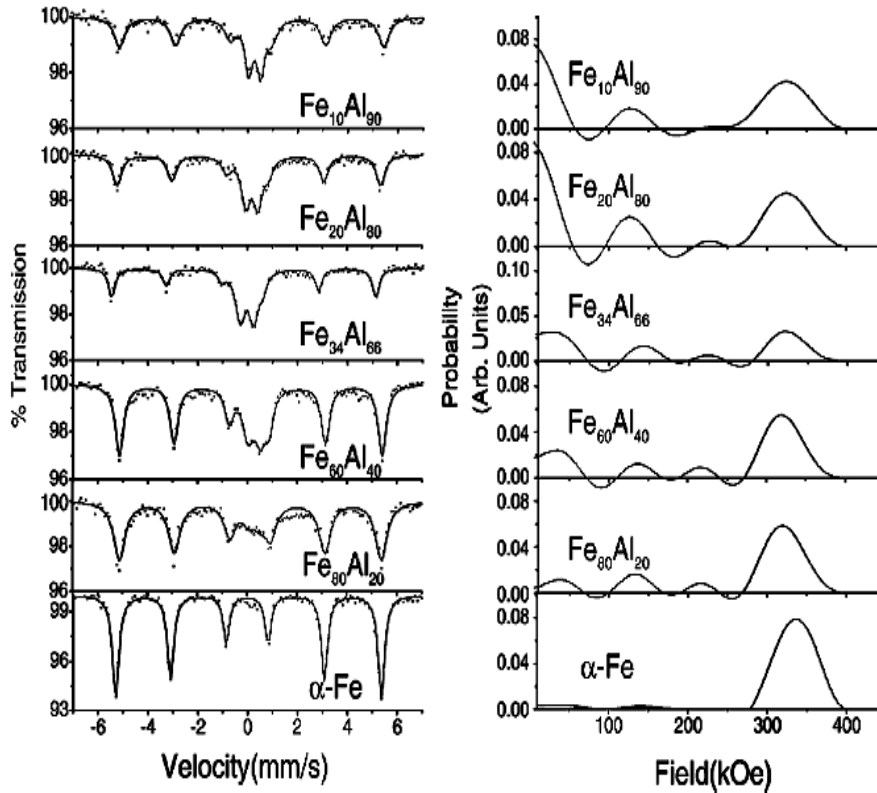


Figure I. 16 : Spectres Mössbauer de Fe, des poudres $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ après 10 h de broyage et distributions du champ magnétique hyperfin correspondantes [73].

L. E. Zamora et al. [74] ont suivi l'évolution des propriétés structurales et magnétiques en fonction de la teneur en Al des alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$ at.%) élaborés par broyage mécanique au moyen d'un broyeur planétaire Pulverisette 5. Ces auteurs ont constaté qu'après 36h de broyage tous les alliages ont été formés, présentent une structure cubique centrée et contrairement aux alliages de V. Sebastien, ils sont monophasés et ne comportent pas de phase paramagnétique. L'affinement des spectres par la méthode Rietveld a montré que le paramètre de maille est de 2.984 Å pour $x=0.2$ et 2.913 Å pour $x=0.3$ et 0.4 at.% et que la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$, est égale à 27, 28 et 21 nm pour $x=0.2$, $x=0.3$ et 0.4 respectivement. Les spectres Mössbauer, collectés à 300 K, et leurs distributions de champ hyperfin correspondantes (HFD) à tous les échantillons broyés pendant 36 h sont représentés dans la figure I. 17. Ces spectres montrent des raies larges et asymétriques caractéristiques des

matériaux ferromagnétiques désordonnés. A partir des mesures magnétiques au moyen d'un VSM, les auteurs ont remarqué que l'augmentation de % d'Al a pour effet de diminuer la valeur de M_s . En effet, sa valeur diminue de 182 emu/g pour $x=0.2$ à 152 emu/g pour $x=0.4$ at.%.

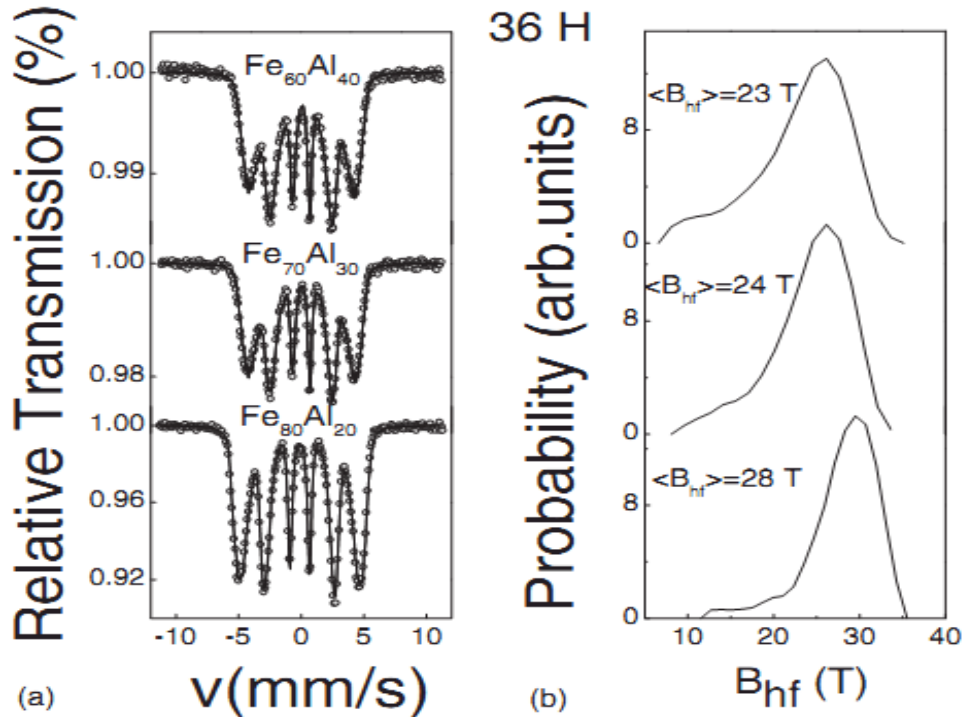


Figure I. 17 : Spectres Mössbauer, collectés à 300 K, et leurs distributions de champ hyperfin correspondantes (HFD) des échantillons broyés à 36 h.

F. Hadeef et al. [75] ont suivi, par DRX et la spectrométrie Mössbauer, le mécanisme de formation de l'alliage Fe₈₀Al₂₀ élaboré par broyage mécanique en utilisant un broyeur vibratoire de type SPEX8000. Après 20 h de broyage les résultats de la DRX indique la formation complète de la solution solide α -Fe(Al) de structure cubique centrée avec un paramètre de maille de 2.890 Å. Notons que l'affinement global des diagrammes de DRX a été effectué au moyen du logiciel MAUD basé sur la méthode de Rietveld. A partir de cet affinement, les auteurs ont constaté qu'après 10h de broyage la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$, et le taux moyen des microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, restent presque constants leurs valeurs sont de 10nm et 1.39 %, respectivement. En ce qui concerne l'étude par spectrométrie Mössbauer, les résultats obtenus montrent que les échantillons broyés à 10 h et 20 h sont constitués d'un large sextet magnétique qui reflète le caractère désordonné de l'alliage. Les distributions de champ hyperfin $P(B_{hf})$, obtenues à partir de l'ajustement de ce sextet sont

constituées de pic intense et assymétrique et d'épaulements aux faibles champs. F. Hadeff et al.[75] , ont attribué la région avec les champs élevés (et une grande probabilité) à la solution solide α -Fe(Al) et la seconde région (faibles champs et faible probabilité) aux joints de grains désordonnés. La faible contribution des joints de grains indique que la grande fraction des atomes de Fe est principalement située dans le volume des grains.

I. 4. 4. Travaux antérieurs sur le système ternaire Fe-Al-Si riche en fer

Les alliages Fe-Al-Si sont connus depuis longtemps, ils ont été étudiés et utilisés dans beaucoup d'applications. Au cours de ces dernières années, avec la révolution de la nanotechnologie, ces composés ont généré un intérêt remarquable et une curiosité qui augmente de plus en plus notamment sur la modification des propriétés magnétiques induite par la microstructure et le changement de la composition de ces alliages à l'état nanostructuré. En effet, pour cet objectif, plusieurs travaux de recherches ont été publiés sur ces systèmes. Dans ces rapports de recherche, il a été remarqué que pour les alliages nanocristallins FeAlSi, quand les atomes de Si substituent ceux de Fe et de l'Al, des changements importants ont lieu dans les propriétés microstructurales et magnétiques. Cependant, à notre connaissance, contrairement aux alliages binaires Fe-Al, il y a peu de rapports traitant la structure, la microstructure et le magnétisme des alliages nanocristallins FeAlSi préparés directement par le broyage mécanique des poudres élémentaires de fer, d'aluminium et de silicium, la plupart sont préparés par fusion à arc puis réduits en poudres par broyage et en plus, ces travaux sont en général consacrés à une seule composition. Dans ce qui suit, un récapitulatif des différents travaux publiés sur ces alliages, en particulier l'effet de l'augmentation de la teneur en Si sur les propriétés microstructurales et magnétiques, est présenté.

G. A. Pérez-Alcazar et al. [76] ont étudié, par DRX, spectrométrie Mössbauer et mesures magnétiques à température ambiante, l'effet de Si sur les propriétés microstructurales et magnétiques de la série d'alliage $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10$ et 20) élaborée par broyage mécanique au moyen d'un broyeur planétaire de type Fritsch-Pulverisette 5. A partir des spectres de DRX obtenus pour divers concentrations de Si, ils ont constaté que tous les échantillons possèdent une structure cubique centrée avec un paramètre de maille qui diminue avec l'augmentation de la teneur en Si due à la substitution des atomes de Fe et d'Al par ceux de Si. Parallèlement, pour $x=20$, les auteurs ont déduit la formation d'une seconde phase cubique riche en Si, $\text{Fe}_{34}\text{Si}_{66}$, avec une proportion de 16 %, un paramètre de maille de 4.023 \AA

et une taille moyenne des grains de 61 nm. A partir de l'analyse des spectres Mössbauer (figure I. 18), les auteurs ont noté que l'alliage binaire $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ est ferromagnétique et l'ajout de Si a pour effet d'émerger une phase paramagnétique qui augmente en proportion avec l'augmentation de pourcentage de Si de $x=5$ at.% à 10 at.%. Cependant, pour $x=20$ at.%, un matériau paramagnétique est obtenu après 36 h de broyage. Enfin, en exploitant les cycles d'hystérésis obtenus, les auteurs ont constaté que les valeurs de M_s diminuent de 164 emu/g pour $x=0$ jusqu'à 125 emu/g pour $x=10$.

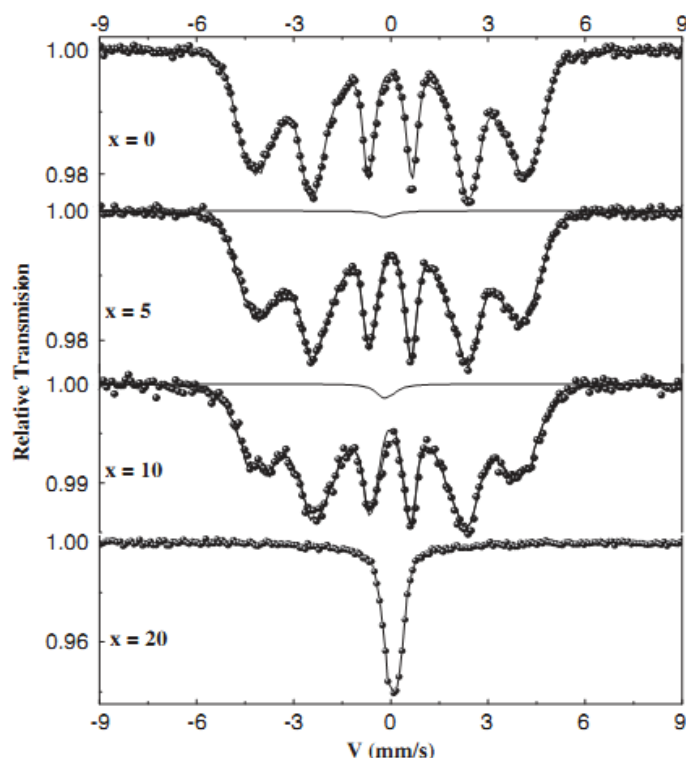


Figure I. 18 : Spectres Mössbauer, collectés à 300 K, des échantillons broyés à 36h.

En utilisant la spectrométrie Mössbauer, E. Legarra et al. [77], ont étudié la série d'alliages $\text{Fe}_3\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$) élaborés par fusion à arc puis réduits en poudres par broyage mécanique et enfin recuit pendant 10 h à 1023 K. Cette étude a montré que les échantillons recuits présentent une structure ordonnée DO3, telle qu'elle est mise en évidence par DRX, tandis que les échantillons broyés sont partiellement désordonnés ; présentent deux phases qui ne sont pas révélées par DRX : ordonnée DO3+désordonné A2. Cette dernière diminue en intensité au profit de DO3 avec l'augmentation de Si.

E. Legarra et al. [78], ont élaborés par fusion à arc les alliages $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 7.5, 12.5$ et 25 at.%) et $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 9, 15, 21$ et 30 at.%) puis ils les ont réduits en poudres

par broyage mécanique suivi d'un recuit pendant 2 h à 1223 K. L'analyse par DRX a montré que pour les 2 séries, les échantillons recuits possèdent une structure DO₃ tandis que les échantillons broyés présentent deux phases : ordonnée DO₃+désordonné A2. D'autre part, pour les 2 séries, et dans les deux cas (recuit et broyé), les auteurs ont déduit que l'ajout de Si produit une diminution de paramètre de maille. A partir des mesures magnétiques, ces auteurs ont remarqué que les échantillons broyés des deux séries montrent un comportement ferromagnétique. Cependant M_s a un comportement différent selon la teneur en Si. En effet, les valeurs de M_s diminuent avec l'augmentation de pourcentage de Si pour la série Fe₇₅Al_{25-x}Si_x et marquent un plateau pour la série Fe₇₀Al_{30-x}Si_x. Ceci a été expliqué par le fait que le Si possède un électron en plus par rapport à l'Al, donc un transfert de charge vers les atomes de Fe a lieu et produit une diminution de M_s . D'autre part, les courbes de M(H) des échantillons recuits pour les deux séries, ne marquent pas la saturation. Enfin, les auteurs ont déduit par l'étude Mössbauer des échantillons recuits que le comportement de $\langle H_{hyp} \rangle$ est différent pour les deux séries ; il augmente avec l'augmentation de pourcentage de Si pour la série Fe₇₀Al_{30-x}Si_x et diminue très lentement avec l'augmentation de pourcentage de Si pour la série Fe₇₅Al_{25-x}Si_x. Ceci a été expliqué par le comportement de la position de Fe qui est différent. Le même comportement a été observé dans les échantillons broyés.

Les mêmes auteurs [79] ont aussi étudié les propriétés structurales et hyperfines du système Fe₆₀Al_{40-x}Si_x (x=0, 12, 20, 28 et 40 at.%) élaboré par la même méthode citée dans [78]. Les expériences de DRX ont révélé que les échantillons recuits avec x=0, 12, 20, 28 possèdent une structure B₂ et l'échantillon Fe₆₀Si₄₀ (x=40), possède une mixture de DO₃ et B₂₀. Le paramètre de maille diminue linéairement avec l'augmentation de %Si (de 2.9 Å pour x=0 jusqu'à 2.82 Å pour x=28). L'étude Mössbauer a montré que les échantillons recuits avec x=0, 12, 20, 28 qui possèdent une structure B₂, ne présentent aucun sextet et l'échantillon Fe₆₀Si₄₀, contient un sextet (DO₃) et un doublet (B₂₀). Ceci confirme les résultats de DRX. En ce qui concerne les échantillons broyés, les auteurs ont constaté que les spectres Mössbauer qui leur correspondent sont très semblables à ceux des échantillons recuits, donc le broyage n'a induit aucun sextet dans ces alliages.

L'influence de silicium sur les propriétés magnétiques de système nanostructuré (Fe₈₀Al₂₀)_{100-x}Si_x (x=0, 10, 15 et 20 at.%) élaboré par broyage à haute énergie au moyen d'un broyeur de type Fritsch-Pulverisette 5 a été étudié par G. Y. Velez et al. [80, 81]. A partir des

spectres de DRX, les auteurs ont constaté que tous les échantillons broyés à 36 h présentent une structure désordonnée (CC) avec un paramètre de maille qui diminue avec l'augmentation de la teneur en Si. L'affinement des diagrammes de DRX a été effectué au moyen du programme GSAS (General Structure Analysis System) basé sur la méthode de Rietveld. A partir de cet affinement, les auteurs ont trouvé que la valeur de $\langle D \rangle$ diminue de 27 nm pour l'alliage sans Si à 17 nm pour l'alliage avec 20 at.% de Si. En analysant les spectres Mossbauer obtenus (figure I. 19), les auteurs ont noté que tous les échantillons sont ferromagnétiques et ce comportement diminue avec l'augmentation de %Si. En effet, le $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ diminue de 28T pour $x=0$ jusqu'à 16T pour $x=20$ at.% de Si. D'autre part, pour $x=15$ et 20 at.%, ils ont observé l'apparition d'un site paramagnétique (singlet) qui augmente en intensité. Ceci a été attribué à la substitution des atomes de Fe par ceux de Si. En fin, les mesures magnétiques par VSM ont révélé que M_s diminue de 181 emu/g pour l'alliage binaire à 98 emu/g pour le ternaire le plus riche en Si.

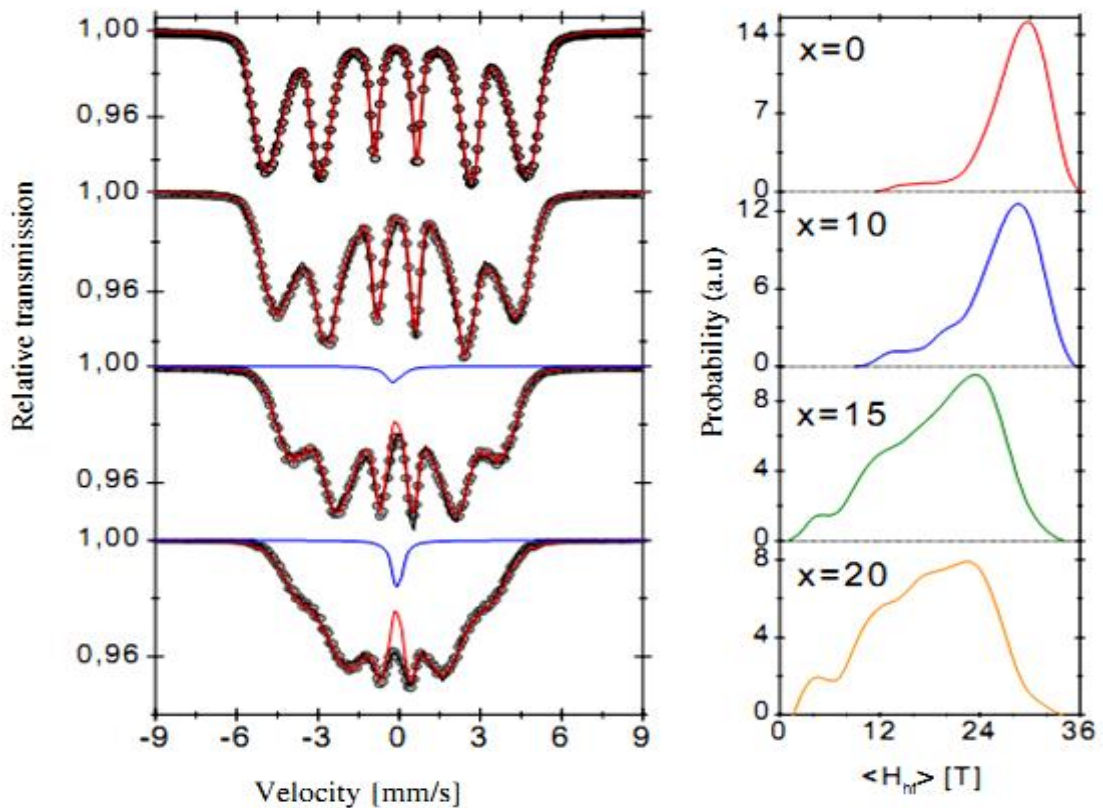


Figure I. 19 : Spectres Mössbauer, collectés à 300 K, et leurs distributions de champ hyperfin.

I. 5 Conclusion

Enfin, nous dirons qu'il est bien clair d'après ces travaux antérieurs que les alliages binaires Fe-Al et ternaires Fe-Al-Si montrent une diversité dans l'évolution des propriétés structurales et magnétiques et présentent beaucoup de propriétés très intéressantes et qui sont étroitement liées à la composition chimique de l'alliage considéré et d'autre part à la technique et les conditions d'élaboration. Ceci nous a motivé à entreprendre notre travail sur l'élaboration, par broyage mécanique des poudres élémentaires, des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ sous des conditions optimisés qui sont différentes de celles rapportés dans la littérature, et d'étudier l'effet de l'augmentation de la teneur en Si, en gardant le rapport Fe:Al fixe, sur les propriétés structurale, microstructurale, hyperfine et magnétiques de ces alliages puis d'analyser et d'expliquer la corrélation entre les propriétés microstructurales et magnétiques. Comme le broyage mécanique est un processus très complexe pour l'élaboration des nanomatériaux, alors le mécanisme de la formation d'alliage, à partir des poudres élémentaires Fe, Al et Si, pour les systèmes FeAlSi et l'étude de l'effet d'addition de Si est besoin d'être étudié plus soigneusement afin de bien comprendre la relation entre l'évolution microstructurale et magnétique de ces composés ternaires. Pour cela, nous avons associé plusieurs techniques expérimentales de caractérisation : diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX, spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] M. Cyrot et al., “*Magnétisme – Fondements I*”, EDP Sciences, 2000.
- [2] J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures: notions de base, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- [3] D. C. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, Chapman and Hall, 1998.
- [4] M. Saib, thèse doctorat, Imagerie magneto-optique du retournement de l'aimantation dans des couches minces de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, Université de Caen / Basse – Normandie, 2007.
- [5] Arati G. Kolhatkar, Andrew C. Jamison, Dmitri Litvinov, Richard C. Willson, and T. Randall Lee, Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles, International Journal of Molecular Sciences, 14(2013)15977-16009.
- [6] A. Miouat, Identification-Optimisation Paramétrique et Quantification des Pertes dans les Matériaux Ferromagnétiques Doux, thèse doctorat, Université de Batna, 1996.
- [7] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, “*Des Matériaux*”, Presse Internationale Polytechnique, troisième édition, Canada, 2000.
- [8] P. Robert, “*Matériaux de l'électrotechnique, Traité d'électricité*”, Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, 1989.
- [9] G. Lacroux, “*Les Aimants Permanents*”, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, France, 1989.
- [10] A. Ivanyi “*Hysteresis models in electromagnetic computation*”, Academia Kiado, Budapest, Hungary, 1997.
- [11] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids : nanocrystallization, structure and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-221.
- [12] J. M. Grenèche, Magnetic Phases in Alloys and Nanostructured Systems, Hyperfine Interactions 144/145(2002) 151–160.
- [13] H. Guérault, propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées MF_3 (M=Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique, thèse de Doctorat, Université du Maine, 2000.
- [14] W. Tebib, Caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe-8P élaboré par broyage haute énergie, Université d'Annaba, 2009.
- [15] S .C. Tjong, Haydn Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Materials Science and Engineering R 45 (2004) 1–88.

- [16] AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), « les nanomatériaux », France, 2006.
- [17] N. Ibaseta, Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [18] Y. Clavel, « Nanomatériaux : un potentiel énorme pour les produits industriels », revue de salon international des microtechniques, France, (2006).
- [19] J. Moulin, Elaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés, Pour applications en moyennes et hautes fréquences, thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2001.
- [20] N. Boudinar, Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructurées à base de fer, thèse de Doctorat, Université d'Annaba, 2011.
- [21] R. W Siegel, nanostructured materials, *Nanostruct. Mater.*, 3(1993) 1-18.
- [22] N. Boukheeroub, Elaboration et étude des propriétés structurales et hyperfines des nanomatériaux $Fe_{100-x}Al_x$, Mémoire de Magister, université de Boumerdès, 2010.
- [23]. B. Fongang, Etude par simulation numérique des propriétés structurales et magnétiques des systèmes ioniques nanostructurés: description des joints de grains, Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2009.
- [24] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci*, 32(1989)223-315.
- [25] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, *International Mater. Reviews*, 40 :41, 1995.
- [26] S. C. Tjong and H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci. Eng. R*, 45 (2004) 1-88.
- [27] K. Younsi, Etude expérimentale et théorique des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux $Pr(Co,Fe)_3$, thèse de doctorat, université de Paris –est, 2011.
- [28] C. Kittel, *Physique de l'état Solide*, 7 ème édition, Dunod, Paris, 1998.
- [29] A. Chikazumi, *J. Appl. Phys* 68(3) (1966) 351-360.
- [30] M. E. McHenry, M. A. Willard and D.E. Laughlin, Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets, *Progress in Materials Science* 44 (1999) 291-433.
- [31] F. Pfiefer, C. Radloff, Soft Magnetic Fe-Ni and Fe-Co Alloys-Some physical and metallurgical aspects, *J. Magn. Mater* 19 (1980) 190-207.
- [32] M. E. McHenry and D. E. Laughlin, Nano-Scale Materials Development for Future Magnetic Applications, *Acta materialia* 48 (2000) 223-238.

- [33] G. Herzer, “*Nanocrystalline soft magnetic alloys*”, Handbook of Magnetic Materials, Vol. 10, 415-462, Edited by K. Buschow 1997 Elsevier Science.
- [34] G. Herzer, Grain size dependence of coercivity and permeability In nanocrystalline ferromagnets, IEEE Transactions on Magnetics, 26(5) (1990) 1397-1381.
- [35] R. Alben, Random anisotropy in amorphous ferromagnetics, J. J. Becker and M. C. Chi, J. Appl. Phys. 49 (1978) 1653-1658.
- [36] G. Herzer, Soft magnetic nanocrystalline materials, Scripta Metallurgica et Materialia 33 (10-11) (1995) 1741-1756.
- [37] J. S. Benjamin, “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metall.Trans.1 (1970) 2943-2951.
- [38] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey et J. O. Scarbrough, Preparation of “amorphous” Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying, Applied Physics Letters, 43, no. 11 (1983) 1017–1019.
- [39] E. Hellstern, L. Schultz, Glass formation in mechanically alloyed transition metal - titanium alloys, Materials Science and Engineering, 93(1987) 213–216.
- [40] R. B. Schwarz, R. R. Petrich et C. K. Saw, The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying, Journal of Non-Crystalline Solids, 76, no. 2-3(1985)281–302.
- [41] H. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu & W. Johnson, Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling, Metall. Mater. Trans. A, 21(1990) 2333–2337.
- [42] A. Guittoum, Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif, 2008.
- [43] D. L. Zhang, Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling progress, Progress Mater. Sci. 49 (2004) 537-560.
- [44] W. C. Johnson, J. K. Lee and G. J. Shiflet, Thermodynamic treatment of cyclic amorphization during ball milling, Acta. Mater. 54 (2006) 5123-5133
- [45] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, Intermetallics 4 (1996) 339-355.
- [46] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- [47] C. Suryanarayana, “*Mechanical alloying and milling*”, Marcel Dekker, USA, 2004.
- [48] 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.

- [49] Z. Sparchez and I. Chicinas, Proceeding of European Congress on Powder Metallurgy, EuroPM2005, Prague. 2 (2005) 99-104.
- [50] Z. Sparchez and I. Chicinas, Proceeding of World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004, 17-21, Vienna, Austria. 1 (2004) 213-218.
- [51] Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov and S. K. Toon, Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills J. Alloys. Comp. 346 (2002) 276-281.
- [52] Y. Duan, S. Gu, Z. Zhang and M. Wen, Characterization of structures and novel magnetic response of Fe_{87.5}Si₇Al_{5.5} alloy processed by ball milling, J. Alloys. Comp. 542 (2012) 90.
- [53] D. C. Seung, J. Y. Choong, J. Appl. Phys. 79 (1996) 5489.
- [54] T. D. Zhou, P.H. Zhou, D. F. Liang and L. J. Deng, Structure and magnetic properties of Fe-based powders prepared by mechanical alloying, J. Alloys Comp. 484 (2009) 545.
- [55] B. Zuo, N. Saraswati, T. Sritharam and H. H. Hng, Production and annealing of nanocrystalline Fe-Si and Fe-Si-Al alloy powders, Mater. Sci. Eng., A 371 (2004) 210.
- [56] L. D'Angelo, L. D'onofrio and G. Gonzalez, Nanophase intermetallic FeAl obtained by sintering after mechanical alloying, J. Alloys. Comp 483 (2009) 154-158.
- [57] S. C. Deevi and V. K. Sikka, Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications, Intermetallics 4 (1996) 357-375.
- [58] J. L. Jordan and S. C. Deevi, Vacancy formation and effects in FeAl, Intermetallics 11(6) (2003) 507-528.
- [59] D. C. Palacio, J. F. Valderruten, L. E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, J. A. Tabares, Effect of Ni on the lattice parameter and the magnetic hyperfine field in (Fe₇₀Al₃₀)_{100-x}Ni_x alloys, Hyperfine Interact 195(2010)241-247.
- [60] A. Sekri, L. Escoda, J. J. Suñol, M. Khitouni, Synthesis and structural characterization of nanocrystalline FeAlNbB alloy prepared by mechanical alloying, Materials Letters, 107 (2013) 318 – 321.
- [61] M. M. Rico, G. A. Pérez Alcázar, J. M. Greneche, Effect of boron in Fe₇₀Al₃₀ nanostructured alloys produced by mechanical alloying, Hyperfine Interact (2014) 224:313-321
- [62] E. Legarra, E. Apiñaniz, F. Plazaola, J. A. Jimenez, Magnetic transition induced by mechanical deformation in Fe₆₀Al_{40-x}Si_x ternary alloys, Journal of Alloys and Compounds 586 (2014) S301-S304

- [63] N. Boukherroub, A. Guittoum, A. Laggoun, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, J. A. Blanco, N. Souami, P. Gorria, A. Bourzami, O. Lenoble, Microstructure and magnetic properties of nanostructured $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}$ Six alloy produced by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 385 (2015) 151–159.
- [64] <http://www.encyclopedie-gratuite.fr/Definition/Technique/aluminium.php>.
- [65] <http://lycees.ac-rouen.fr/galilee/proprieteti.html>.
- [66] T. D. Zhou, D. F. Liang, L. J. Deng and D. C. Luan, Electron Structure and Microwave Absorbing Ability of Flaky FeSiAl Powders, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27(2), 2011, 170-174.
- [67] <http://www.periodni.com/fr/si.html>
- [68] M. M. Celis, Transformation de phases et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-Al, thèse doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, 2007
- [69] E. Legarra, thèse doctorat, Caracterización estructural y magnética de aleaciones intermetálicas Fe-Al-Si mediante espectroscopia Mössbauer, Université de pais vasco, 2010.
- [70] E. Bonetti, G. Scipione, G. Valdrif, S. Enzo, R. Frattini, P. P. Macri, A study of nanocrystalline iron and aluminium metals and Fe₃Al intermetallic by mechanical alloying, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 2220-2226
- [71] D. Oyola Lozano, Y. Rojas Martinez, H. Bustos et G. A. Pérez Alcazar, Mossbauer and X-ray study of $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$, $0.2 \leq x \leq 0.5$, samples produced by mechanical alloying, *Hyperfine interactions* 156/157(2004)569-574.
- [72] M. H. Enayati, M. Salehi, Formation mechanism of Fe₃Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying, *Journal of Materials Science* 40 (2 005) 3933– 3938.
- [73] V. Sebastian, N. Lakshmi and K. Venugopalan, Correlation between microstructure and magnetic properties in mechanically alloyed nanogranular $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$, *Materials Letters*, 61 (2007) 4635–4638.
- [74] L. E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, G.Y. Vélez, J. D. Betancur, J. F. Marco, J. J. Romero, A. Martínez, F. J. Palomares, J. M. González, Disorder effect on the magnetic behavior of mechanically alloyed $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$), *J. Phys. Rev. B* 79 (2009) 094 418–094 425.
- [75] F. Hadeif, A. Otmani, A. Djekoun, J. M. Grenèche, The formation mechanism of mechanically alloyed Fe–20 at.% Al powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 326 (2013) 261 –265.

- [76] G. A. Peérez Alcázar, Ligia. E. Zamora, J. D. Betancur-Ríos, J. A. Tabares, J. M. Greneche, J. M. González, Effect of Si on the magnetic properties of the Fe₇₀Al₃₀ alloy, *Physica B* 384 (2006) 313–315.
- [77] E. Legarra, F. Plazaola, J. S. Garitaonandia, D. Martín Rodriguez, J. A. Jimenez, Systematic study of mechanical deformation on Fe₃Al_xSi_{1-x} powders by Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interact* (2006) 169:1217–1222.
- [78] E. Legarra, E. Apinaniz, F. Plazaola, J. A. Jimenez, A. R. Pierna, Al versus Si competition in FeSiAl alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) e688– e691.
- [79] E. Legarra, E Apiñaniz and F Plazaola, Mösbauer spectroscopy study of the influence of Si addition to ordered and disordered Fe₆₀Al₄₀ alloys, *IOPscience : Journal of Physics: Conference Series* 217 (2010) 012078.
- [80] G. Y. Vélez, G. A. Pérez Alcázar, Ligia E. Zamora, J. J. Romero, A. Martínez, J. M. González, Efecto de Alear Si En El Sistema Fe₈₀Al₂₀, *Revista Colombiana de Física*, 40, No. (2008)281-284.
- [81] G.Y. Vélez, G. A. Pérez Alcázar, L. E. Zamora, J. J. Romero, A. Martínez, Influence of silicon and atomic order on the magnetic properties of (Fe₈₀Al₂₀)_{100-x}Si_x nanostructured system, *J. Hyper. Inter* 195 (2010) 179–184.

Chapitre II

Protocole expérimental d'élaboration et
techniques de caractérisations

Ce chapitre comprend deux parties. Dans la première partie, nous exposons brièvement la méthode d'élaboration utilisée pour la préparation des deux séries d'alliages nanocristallins, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, ainsi que les paramètres impliqués dans le processus d'élaboration. Dans la seconde partie, nous présentons de façon plus détaillée l'intérêt, le principe de fonctionnement et la description du dispositif expérimental de chaque technique de caractérisation utilisée.

II. 1. Elaboration des alliages nanocristallins $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ par mécanosynthèse

Les échantillons des deux séries d'alliages nanocristallins, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%), ont été élaborés par la méthode de broyage mécanique à haute énergie en utilisant un Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 » de marque Fritsh existant au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) (figure II. 1) que nous décrivons en détail dans le paragraphe qui suit. Afin de minimiser la contamination en oxygène, les poudres, avant et après broyage, ont été manipulées et récupérées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon (figure II. 2).

II. 1. 1. Description du Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 » à haute énergie

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 de deux jarres (ou une jarre et un contrepoids) tournant autour de leur 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 (jarres) 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 planétaires mais possède des avantages et des caractéristiques meilleures à savoir:

- La vitesse angulaire du plateau Ω et la vitesse angulaire ω 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 des cycles de broyage;
- Affichage en temps réel des vitesses de rotation pour la surveillance du procédé de broyage (c'est-à-dire garder 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

La boîte à gants utilisée dans ce présent travail 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 pour créer un vide de 10^{-3} bar en quelques minutes (les gants se gonflent fortement), alors que la deuxième (B) sert à injecter un flux permanent de gaz inerte Ar (les gants se dégonflent). La circulation du flux d'argon (Ar) est maintenue durant le pompage primaire jusqu'à ce qu'on s'assure que l'atmosphère régnante est inerte.

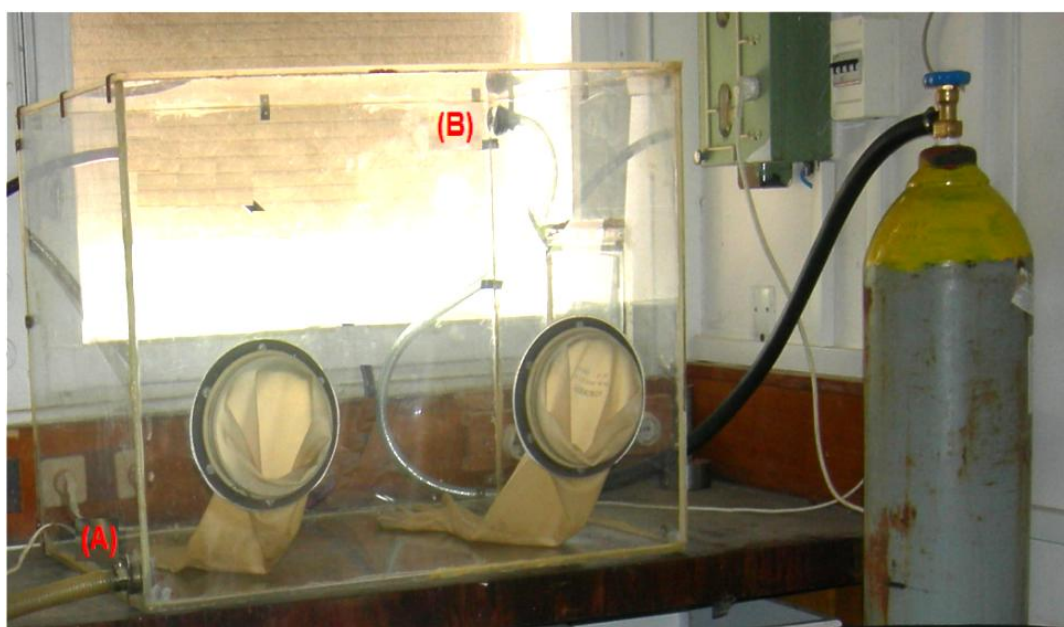


Figure II. 2. Boîte à gants.

II. 1. 3. Préparation des échantillons et conditions de broyage

Pour la préparation des échantillons des deux séries d'alliages nanocristallins, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%), nous avons utilisé des poudres de qualité commerciale de fer (type 12310), d'aluminium (type A2305) et de silicium (type S455) de granulométrie moyenne inférieure à $100\mu\text{m}$ et de pureté supérieure à 99%. A l'aide d'une microbalance en quartz, les poudres ont été pesées dans les proportions désirées. Afin d'obtenir une distribution homogène des éléments de départ, nous avons effectué un mélange manuel dans un mortier durant 10 min. Par la suite, le mélange de poudres obtenu a été introduit dans les jarres en acier chromé contenant les billes en acier chromé, qui ont été placées dans la boîte à gants. Nous avons ensuite lancé le pompage à l'aide d'une pompe

primaire et injecté de l'Ar à l'intérieur de la boîte à gants. La circulation du flux d'Ar est maintenue jusqu'à ce qu'on soit sûr que l'atmosphère régnante dans les jarres est inerte. Les jarres sont soigneusement fermées à l'aide des serres joints et par la suite transférées de la boîte à gants vers le broyeur pour être fixées sur le support de rotation. L'opération de broyage est lancée, en faisant appel au logiciel de programmation (P4_CONTROL) ; les paramètres pertinents à optimiser sont: la vitesse de rotation du disque Ω , la vitesse de rotation des jarres ω , la durée et le cycle de broyage. Le tableau II. 1 récapitule tous les paramètres impliqués dans le processus de broyage.

vitesse de rotation du disque Ω en tours par minute (tr/mn)	250
vitesse de rotation des jarres ω en tours par minute (tr/mn)	-400
Capacité de la jarre en acier chromé (ml)	250
Diamètre des billes en acier chromé D (mm)	20
Durée de broyage en heures (h)	72
Rapport de masse billes-poudre	15:1
Nombre de billes	5
Masse d'une bille (g)	32.62
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	10.87
Cycle de broyage	30 min de broyage et 15 min de pause

Tableau II. 1. Paramètres de broyage des alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ au moyen du Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 ».

II. 2. Techniques de caractérisations

Pour une meilleure caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir: la microscopie électronique à balayage (SEM), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie Mössbauer en transmission et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Notons que toutes ces caractérisations ont été effectuées à la température ambiante.

II. 2. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a) Intérêt

La microscopie électronique à balayage permet de se renseigner sur l'effet de l'addition de Si sur la morphologie et la taille des particules ainsi que sur la composition chimique de nos échantillons.

b) Principe de la technique

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, générés par une source, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (rayonnements et électrons de différentes énergies, (figure II. 3). Différents détecteurs permettent de recueillir et d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

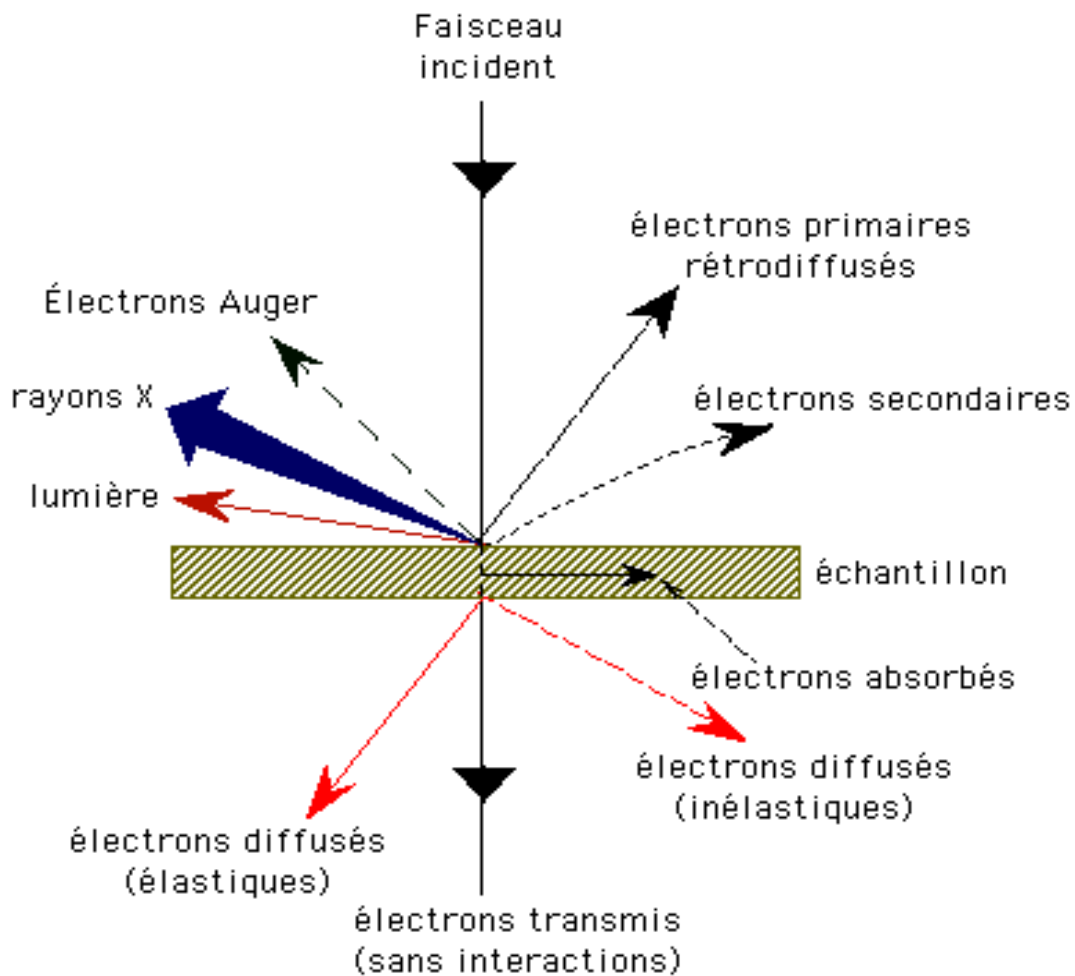


Figure. II. 3. Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon [1].

Dans le cadre de ce travail, pour les deux séries d'échantillons, nous avons utilisé le microscope ESEM XL 30 qui peut fonctionner avec trois différents modes : l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la micro-analyse X (EDX). Rappelons que les électrons secondaires (inélastiques) ont une faible énergie (< 50 eV), ils proviennent donc des couches proches de la surface (< 10 nm) et permettent d'obtenir des images de bonne qualité et de haute résolution (la zone de réémission de ces électrons fait à peu près le même diamètre que le faisceau, soit environ 10 nm) [2]. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase. D'autre part, les électrons rétrodiffusés (élastiques) sont des électrons issus des collisions du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon [2]. Ces électrons sont plus énergétiques que les électrons secondaires (allant jusqu'à 30 KeV); ils ont une énergie voisine de celle du faisceau primaire et proviennent d'une profondeur plus importante de la cible (100 à 200 nm) [1]. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible (la zone de réémission de ces électrons fait plusieurs fois le diamètre du faisceau, soit environ 100 nm). De plus, les électrons rétrodiffusés sont sensibles aux numéros atomiques 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 (clairs) alors que les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent plus sombres, produisant un contraste chimique [2]. Enfin, les rayons X sont des photons qui se libèrent lorsque un électron d'une couche supérieure vient combler une lacune créée par un électron éjecté d'une couche profonde lors du bombardement de l'atome par un électron primaire. L'énergie de ces photons correspond à la différence d'énergie entre les deux couches. Dans le MEB elle est comprise entre 0.5 et 30 KeV [3]. L'enregistrement du spectre des photons X détectés se fait soit en fonction de leur longueur d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) soit en fonction de leur énergie (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy). 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. 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). L'analyse de ce spectre permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents et avec quelles proportions.

c) Présentation de microscope électronique à balayage, Philips ESEM XL 30 FEG

Les échantillons des deux séries d'alliages élaborées, ont été caractérisés par un microscope électronique à balayage (MEB) de type PHILIPS ESEM XL 30 FEG (figure II. 4) doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) disponible au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Ce microscope comme le montre la figure II. 4, est essentiellement constitué: d'un canon à électrons, un système de lentilles, un système de pompage, des détecteurs et une platine porte-objet.

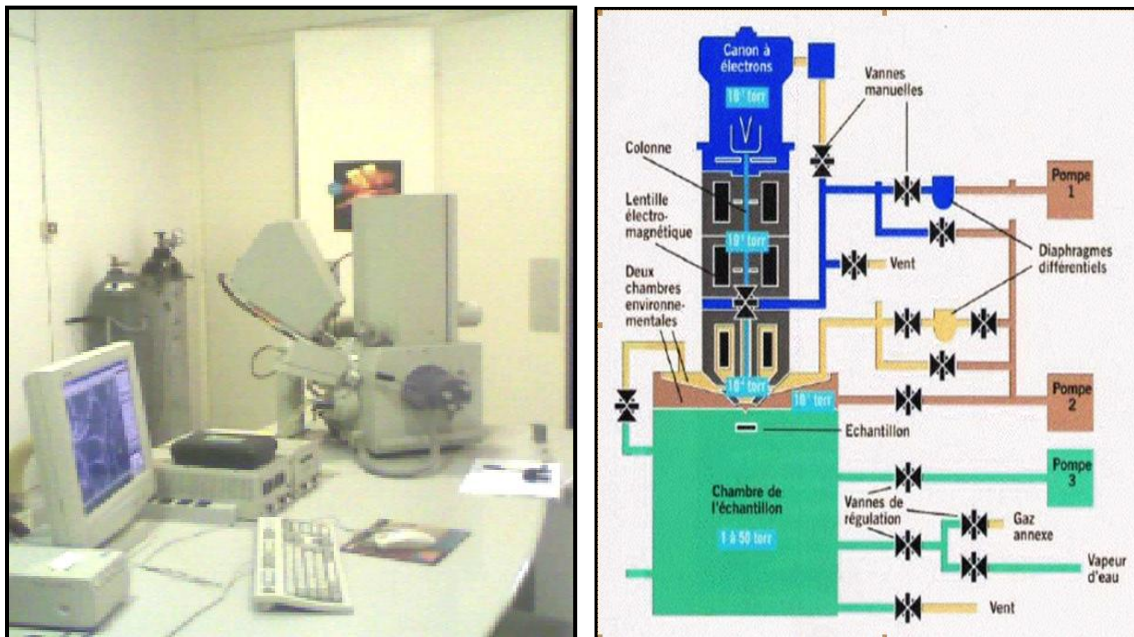


Figure. II. 4. Photo et schéma de principe d'un microscope électronique à balayage ESEM XL 30 FEG.

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 appelée 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 [1].

II. 2. 2. Analyse par diffraction des rayons X

a) Intérêt

La caractérisation par diffraction de RX permet d'une part de compléter les informations obtenues par la microscopie électronique à balayage en ce qui concerne la formation des alliages et d'autre part d'étudier l'influence de l'ajout de Si sur les propriétés structurales et microstructurales des alliages nanostructurés élaborés. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille moyenne des cristallites ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

b) Principe de la technique:

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser des matériaux monocristallins et polycristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. Cette technique consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ : ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde (diffusion Thomson). Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté (voir la figure II. 5). Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [4]:

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

où :

θ est l'angle de Bragg, n est appelé ordre de diffraction ;

λ est la longueur d'onde des rayons X ;

d_{hkl} est la distance interréticulaire ;

h, k et l sont les indices de Miller.

En pratique, l'enregistrement à réaliser est alors la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffusion 2θ . Cette courbe (ou diffractogramme) est formé de pics correspondant aux plans (hkl). La qualité du diffractogramme dépend, en plus de réglage de l'appareil (diffractomètre), du choix de leur paramètres opératoires d'acquisition tel que: la gamme de balayage en 2θ , le pas de balayage $\Delta(2\theta)$ et le temps de comptage par pas.

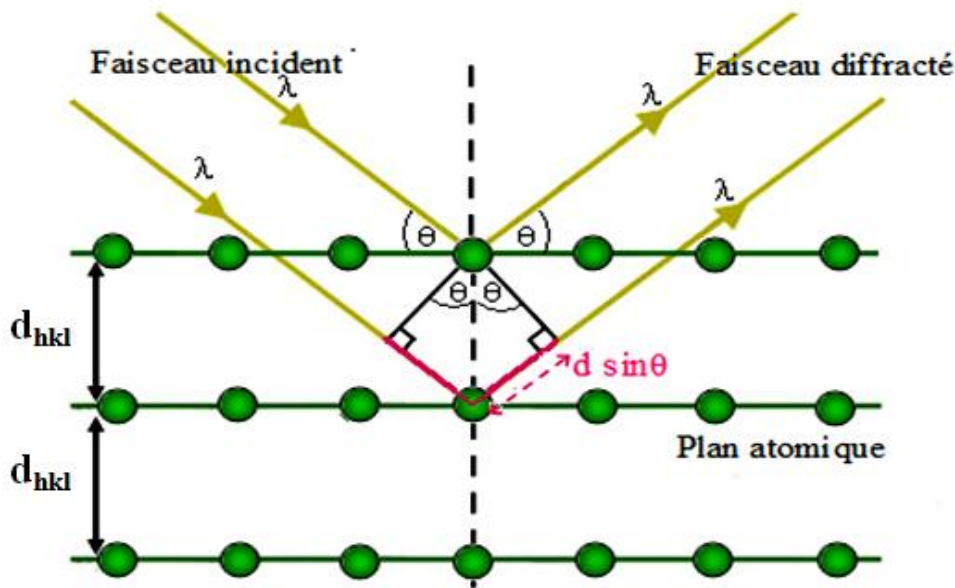


Figure II. 5. Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire d_{hkl} .

c) Types de diffractomètres utilisés dans le cadre de ce travail:

Avant d'entamer la description de diffractomètres utilisés, il est important de signaler que pour les échantillons à base de Fe il est préférable d'utiliser un diffractomètre équipé d'une anticathode de molybdène Mo ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) au lieu d'une autre anticathode conventionnelle, de cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), pour deux principales raisons, à savoir:

(i) pour les échantillons à haute teneur en fer le bruit de fond lié aux effets d'absorption des atomes de Fe est nettement inférieur pour le rayonnement de Mo par rapport au rayonnement de Cu.

(ii) en tenant compte de la haute symétrie de la structure cristalline (groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}m$, #225) un nombre limité de réflexions de Bragg (5) sont détectées en utilisant Cu $K\alpha$, tandis que la plus courte longueur d'onde du rayonnement Mo $K\alpha$ nous permet de recueillir au moins 13 réflexions, ce qui est un point très important afin d'obtenir une analyse structurale beaucoup plus précise.

Au cours de ce présent travail, en plus de la caractérisation des deux séries d'échantillons par un diffractomètre équipé d'une anticathode de Cuivre (Cu) disponible au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Bejaia, nous avons eu l'occasion de caractériser uniquement les échantillons de la série $(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_{100-x}\text{Si}_x$ avec un diffractomètre

équipé d'une anticathode de molybdène (Mo), et ce dans le cadre d'un stage au sein de l'unité de diffraction des rayons X de l'université d'Oviedo-Espagne.

➤ **Description de diffractomètre équipé d'une anticathode de Cuivre**

Pour les échantillons des deux séries d'alliages nanocristallins $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%), nous avons effectué les expériences de diffraction des rayons X avec un diffractomètre de type Philips X'Pert Pro Multi-Purpose en géométrie Bragg-Brentano (θ - θ) (figure II. 6. a). Dans une telle configuration, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement (figure II. 6. b).

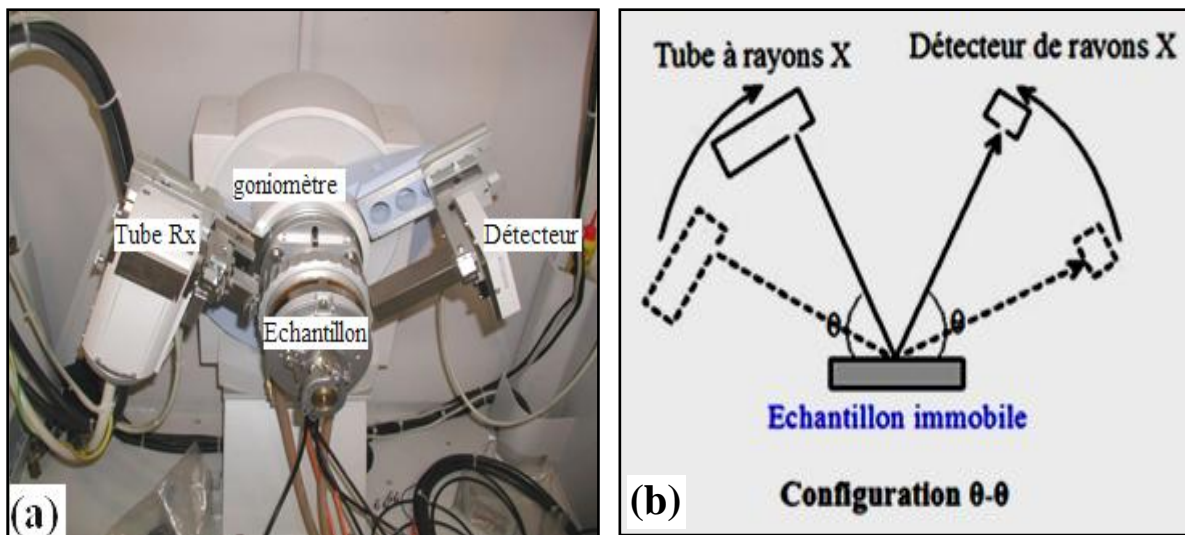


Figure II. 6: (a) Diffractomètre du type Philips X'Pert PRO MPD, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano θ - θ .

Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre et d'un filtre pour couper la raie K_{β} et de sélectionner la raie K_{α} de longueur d'onde $\lambda=1.5418\text{\AA}$. Les enregistrements des spectres de diffraction des rayons X, ont été réalisés à température ambiante (25°C) dans la gamme angulaire de $25^{\circ} \leq 2\theta \leq 110^{\circ}$ avec un pas de balayage $\Delta(2\theta) = 0,02^{\circ}$ et un temps de comptage de 10 s par pas. Pour ce qui est de la détermination de la contribution à l'élargissement du pic de diffraction causé par l'instrument, le silicium (Si) polycristallin exempt de défauts a été utilisé comme étalon standard.

➤ **Description de diffractomètre équipé d'une anticathode de molybdène (Mo)**

Pour les échantillons de la série d'alliages nanocristallins $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10$ et 20 at.%), nous avons aussi effectué les expériences de diffraction des rayons X avec un

diffractomètre de haute résolution (faible largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des échantillons standards) de type Seifert XRD 3000TT en géométrie Bragg Brentano (θ - 2θ) (figure II. 7. a). Dans une telle configuration, le tube à rayons X est fixe, l'échantillon et le détecteur bougent. Le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau (figure II. 7. b).

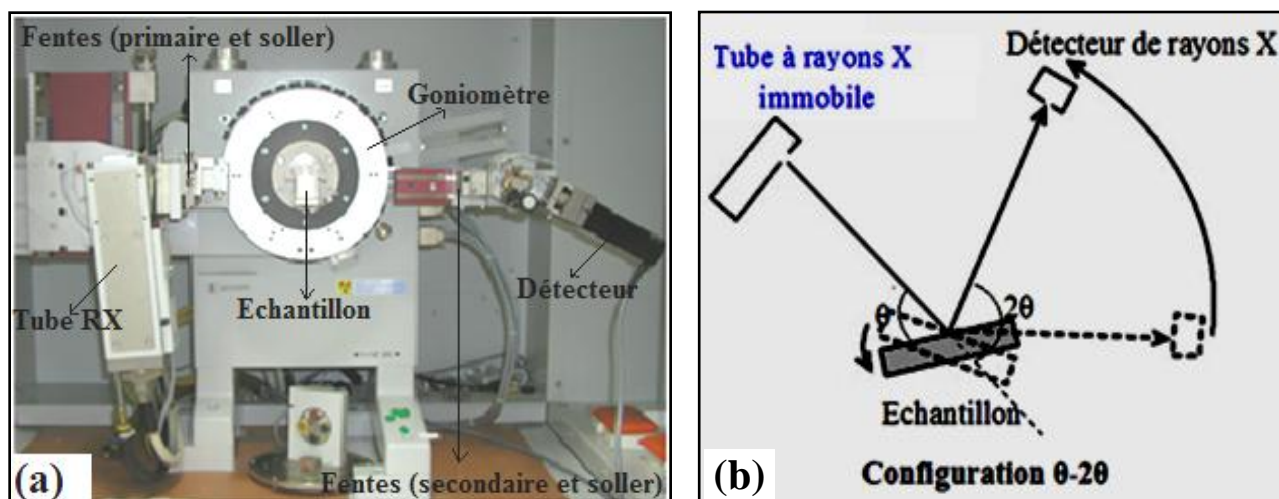


Figure II. 7 : (a) Diffractomètre du type Seifert XRD 3000TT, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano θ - 2θ .

Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode en molybdène ($\text{MoK}\alpha$) ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$). Afin d'éliminer la fluorescence de rayonnement, des fentes primaire (divergence) et secondaire (anti-diffusante) de 1 mm et 0,1 mm, et un monochromateur secondaire en graphite pyrolytique ont été placées avant le détecteur à scintillation. La divergence verticale de faisceau incident a été minimisée en utilisant des fentes Soller après les fentes primaire et secondaire. En vue d'obtenir de bonnes statistiques, des enregistrements lents ont été réalisés à température ambiante dans la gamme angulaire de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ avec un pas de balayage $\Delta(2\theta) = 0,05^\circ$ et un temps de comptage de 30 s par pas. Le standard hexaborure de lanthane (LaB_6) a été utilisé comme un matériau de référence, pour déterminer avec précision les caractéristiques instrumentales telles que le zéro de la position angulaire, les paramètres d'asymétrie et d'élargissement les pics.

II. 2. 3. Caractérisations magnétiques

La caractérisation magnétique de nos échantillons a été effectuée au moyen de deux techniques ; la spectrométrie Mössbauer et la magnétométrie à échantillon vibrant. Étant donné

que la spectrométrie Mössbauer n'est disponible et opérationnelle en Algérie qu'au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), nous exposerons avec détails son côté théorique et expérimental et ce pour apporter un maximum d'informations sur cette merveilleuse technique de résonance nucléaire.

II. 2. 3. 1. Analyse par spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer une technique d'observation nucléaire très fine, non destructive qui vient compléter notre étude en nous renseignant sur les propriétés magnétiques hyperfines des échantillons élaborés ainsi que sur le voisinage immédiat (les atomes proches voisins) du noyau sondé et sur la nature des types de sites présents.

II. 2. 3. 1. 1. Aspects théoriques

La spectrométrie Mössbauer, basée sur la résonance sans recul du noyau, fut découverte par Rudolf Ludwig Mössbauer en 1958 [5]. Grâce à la finesse extrême 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 [6]. La technique Mössbauer ne s'applique qu'à l'état solide de la matière, elle est de plus limitée à un certain nombre d'éléments comme le fer, l'étain, le nickel, le zinc, dont le plus utilisé est le ^{57}Fe ($E_0 = 14.4 \text{ KeV}$ 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 [5, 7]. 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.

II. 2. 3. 1. 1. 1. Principe de la spectrométrie Mössbauer

a) Généralités sur le phénomène de résonance γ nucléaire

Le phénomène de résonance γ nucléaire se produit quand un photon γ 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 II. 8). La distribution spectrale des

photons γ émis et absorbés $N(E_\gamma)$ est une lorentzienne de largeur en énergie Γ appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité d'équation [5] :

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

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).

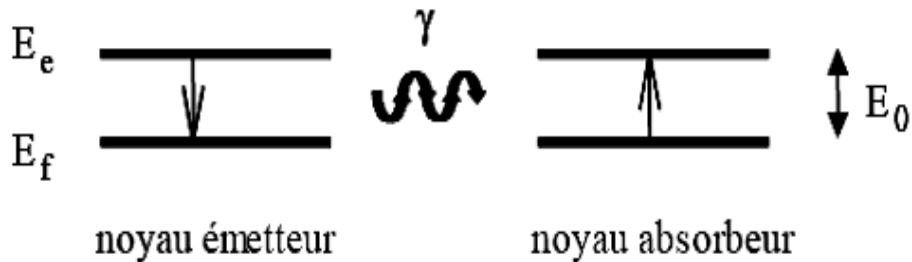


Figure II. 8. Principe de la résonance γ nucléaire [7].

Pour une valeur typique de $E_0 = 100$ keV, Γ est de l'ordre de 10^{-8} eV. La largeur relative Γ/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 [5].

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

b) Effet de l'énergie de recul

Le phénomène de recul rend théoriquement impossible l'absorption nucléaire résonante [7].

- **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_γ et une quantité de mouvement $p = \frac{E_\gamma}{c}$ alors que le noyau recule avec une vitesse v (Figure II. 9).

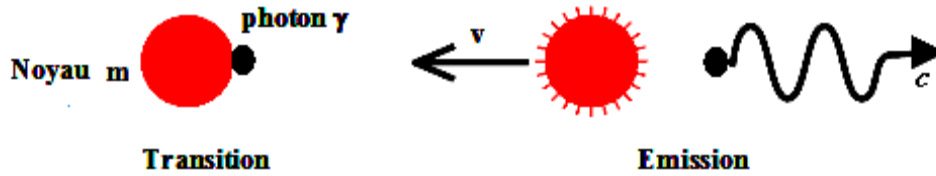


Figure II. 9. Schéma de l'émission d'un photon par transition nucléaire.

En appliquant le principe de conservation de l'énergie (II. 3) et celui de la quantité de mouvement (II. 4) on obtient:

$$E_0 = E_\gamma + \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{II. 3})$$

$$\frac{E_\gamma}{c} - mv = 0 \quad (\text{II. 4})$$

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

$$E_\gamma = E_0 - \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (\text{II. 5})$$

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

$$E_R = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (\text{II. 6})$$

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_γ et de quantité de mouvement $p = \frac{E_\gamma}{c}$, rencontrant un noyau au repos, sera absorbé si son énergie est égale à la somme de l'énergie de la transition E_0 et de l'énergie de recul du noyau donnée par $E_C = \frac{1}{2}mv^2$ [7].



Figure II. 10. 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:

$$E'_\gamma = E_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{II. 7})$$

$$E'_\gamma = E_0 + E_R = E_0 + \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (\text{II. 8})$$

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.

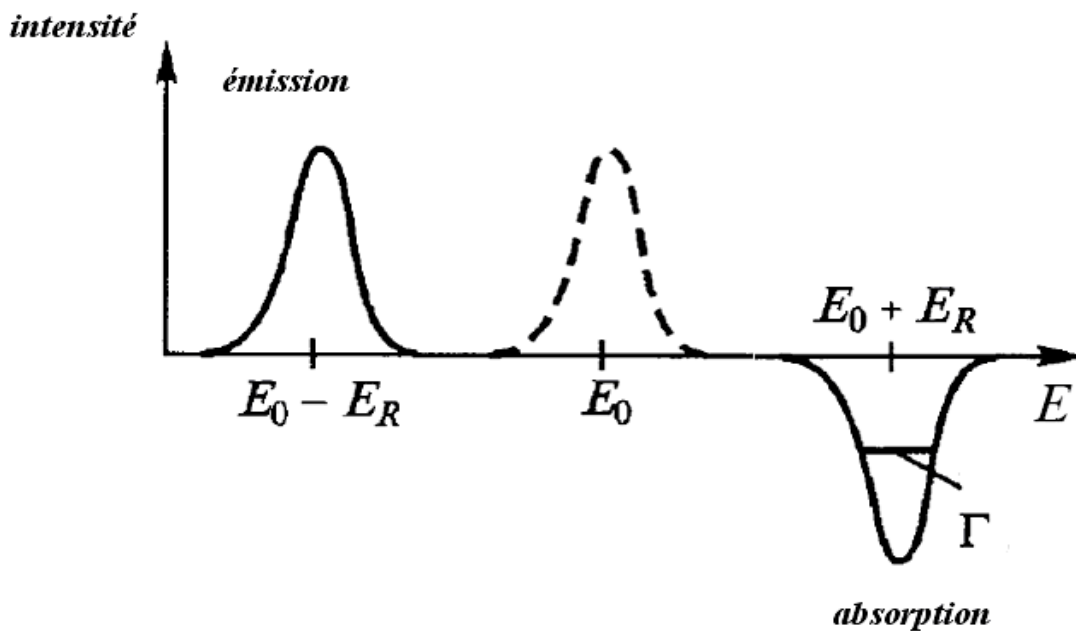


Figure II. 11. Décalage de E_R des spectres d'émission et d'absorption vis-à-vis de l'énergie moyenne de transition E_0 .

c) 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 [7, 8]. Cet élargissement provoque un recouvrement de ces raies, mais sa faible étendue rend difficile l'observation de la résonance nucléaire [7] comme le montre la figure II. 12.

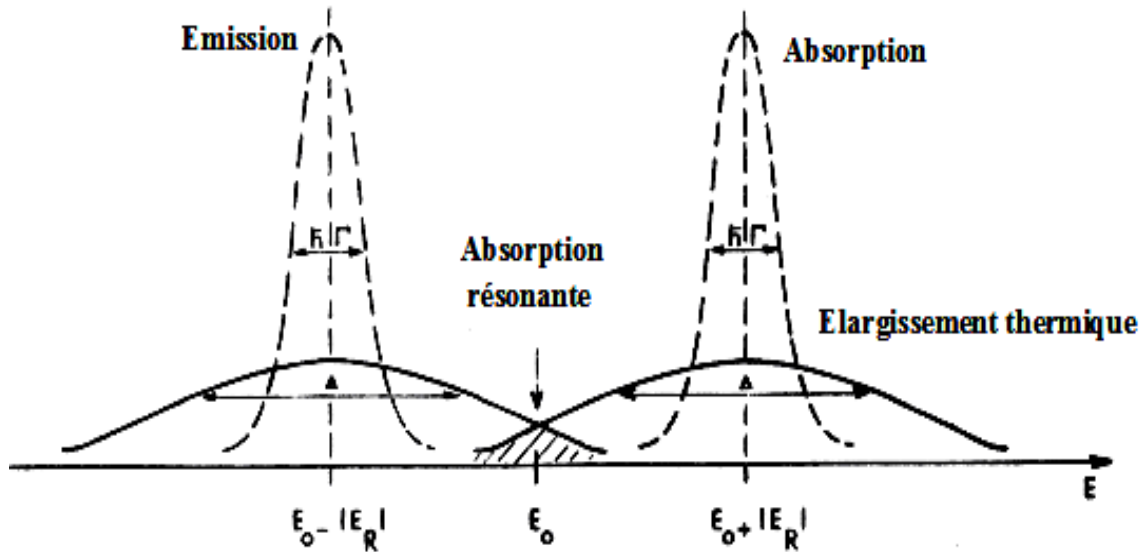


Figure II. 12. Spectre d'émission et d'absorption des photons γ en présence simultanée de l'effet du recul et de l'effet Doppler [7].

II. 2. 3. 1. 1. 2. Emission et absorption sans recul (effet Mössbauer)

En 1958, Mössbauer a montré qu'il existe, en phase solide, une fraction f de noyaux (appelée fraction résonante ou facteur de Lamb- Mössbauer) pour laquelle la transition nucléaire s'effectue sans recul du noyau ni élargissement thermique de la raie de résonance, c'est à dire sans modification de l'état vibratoire du réseau (processus dit à zéro phonon) [5], Dans ce cas:

- Une fraction f de noyaux effectue la transition à zéro phonons, alors que la fraction $1-f$ absorbe l'énergie de recul. L'énergie de recul de la fraction f devient ainsi négligeable.
- L'élargissement thermique pour cette fraction f est nul.

Les photons γ possèdent alors exactement l'énergie E_0 de la transition nucléaire (à Γ près). Dans le cas d'un solide isotrope, la fraction f de noyaux résonnants, appelée facteur de Lamb Mössbauer, s'écrit [5]:

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

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 = 6.626×10^{-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 [5].

a) 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 (Γ de l'ordre de 10^{-8} eV) [5]. On distingue trois types d'interactions [9, 10]:

- 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.

b) 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 [10]. Ceci entraîne un déplacement des niveaux d'énergie nucléaire fondamental et excité de quantité ΔE_f et ΔE_e ; donc changement de la taille de noyau (le noyau dans l'état fondamental n'a pas la même taille qu'à l'état excité). Il en résulte un changement d'énergie de photon γ donné par [7, 8]:

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

Avec : Ze est la charge nucléaire,

$\Psi(0)$ est la densité de probabilité de présence des électrons « s » au noyau,

$\langle r_e^2 \rangle$ 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 δ [12] :

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

δ 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, la configuration électronique de l'atome résonnant et la coordination [7, 8].

La figure II. 13, 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)).

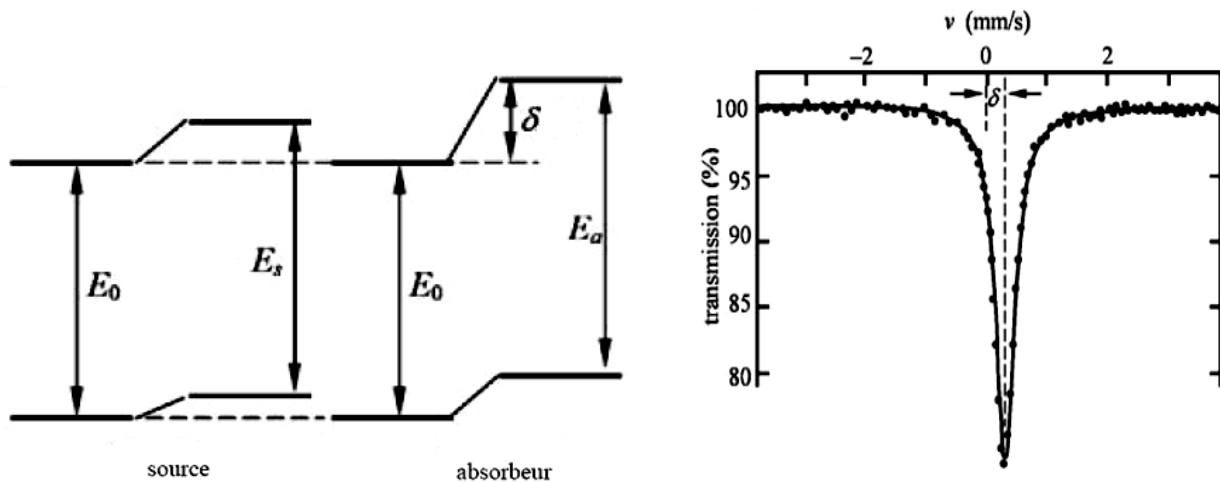


Figure II. 13. Déplacement isomérique δ et spectre Mössbauer décalé [13].

c) 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 $I > 1/2$ [11]. Ce gradient du champ électrique s'écrit :

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

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 [11]:

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

ΔE_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.

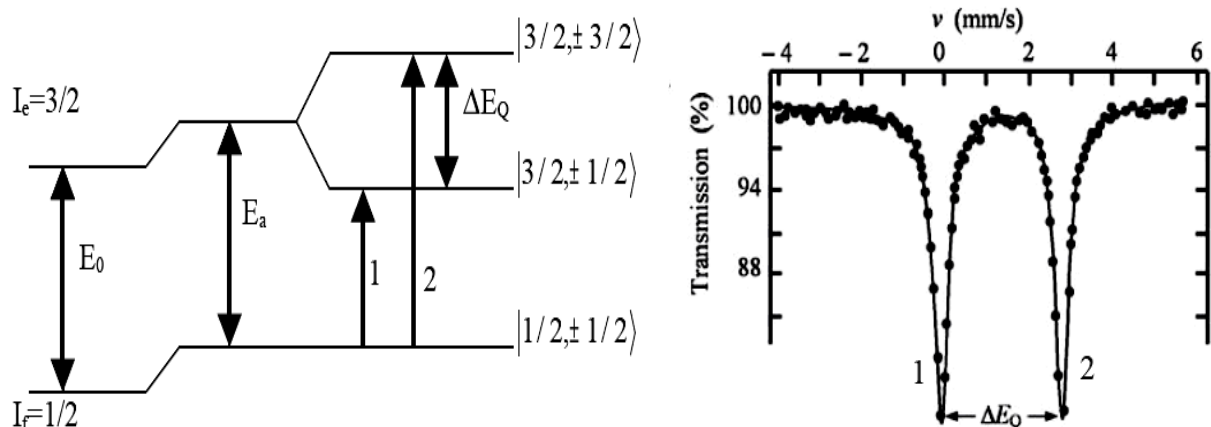


Figure II. 14. Interaction quadripolaire pour le ^{57}Fe et le spectre Mössbauer correspondant.

d) 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 ΔE_m [12].

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

Dans cette expression, g_n est le facteur de Landé nucléaire, μ_B est le magnéton de Bohr nucléaire, m_I est le nombre quantique magnétique et H_{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. 15), conformément aux règles de sélection $\Delta m_I = 0, \pm 1$.

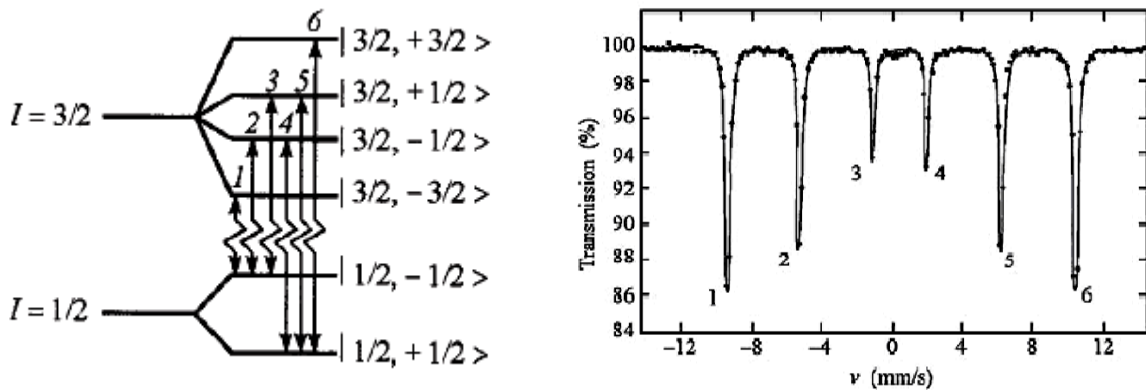


Figure II. 15: Interaction magnétique dans le ^{57}Fe et le spectre Mössbauer correspondant [12].

Ce paramètre donne des informations sur l'ordre magnétique, les structures des systèmes magnétiquement ordonnés et permet aussi d'analyser et d'étudier les changements de phases [14].

II. 2. 3. 1. 2. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé dans ce travail de thèse 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}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. 16).

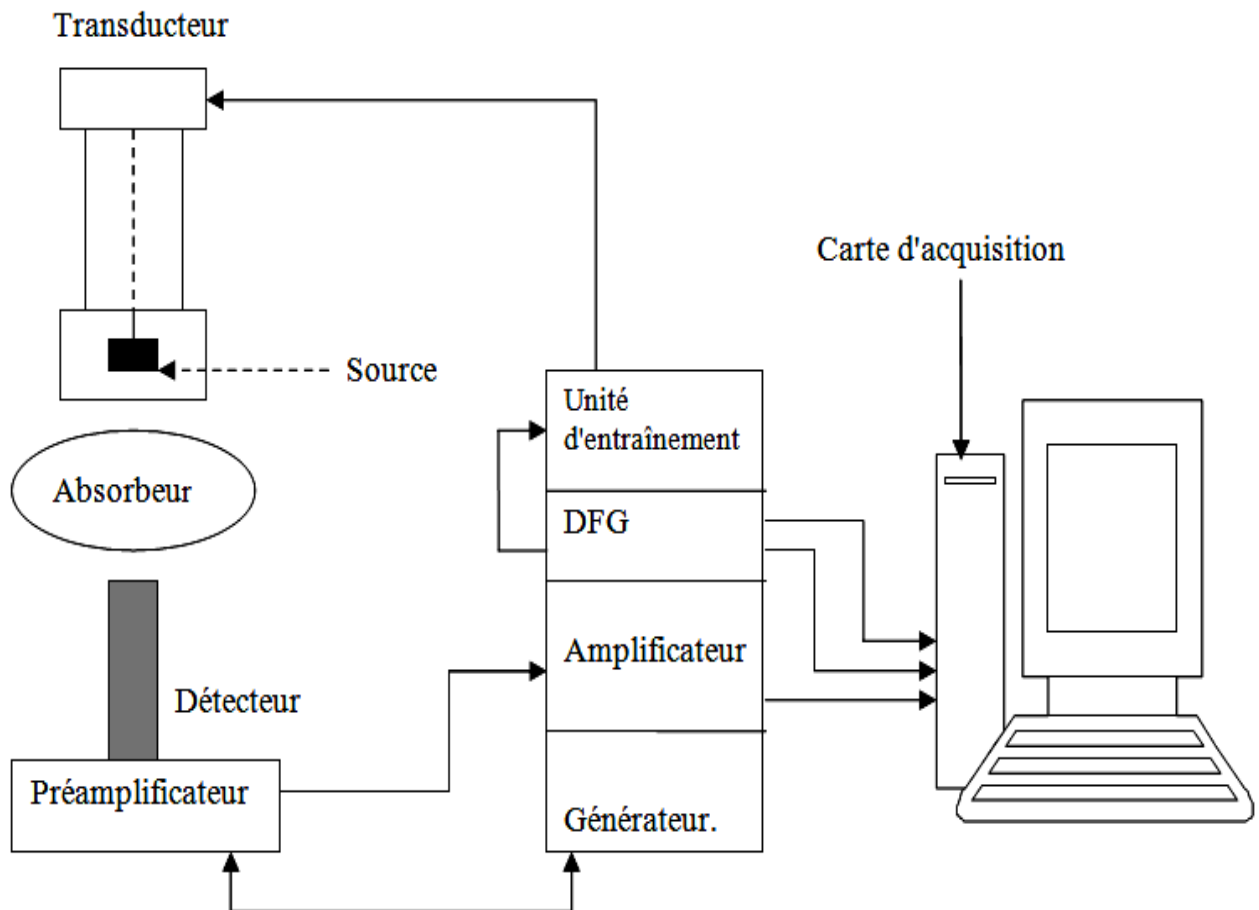


Figure II. 16. Représentation schématique du montage de la spectrométrie Mössbauer.

II. 2. 3. 1. 2. 1. Source Mössbauer

La source de notre laboratoire est constituée d'un isotope de ^{57}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 au 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 mm^2 . Le schéma de désintégration du ^{57}Co est représenté sur la figure II. 17.

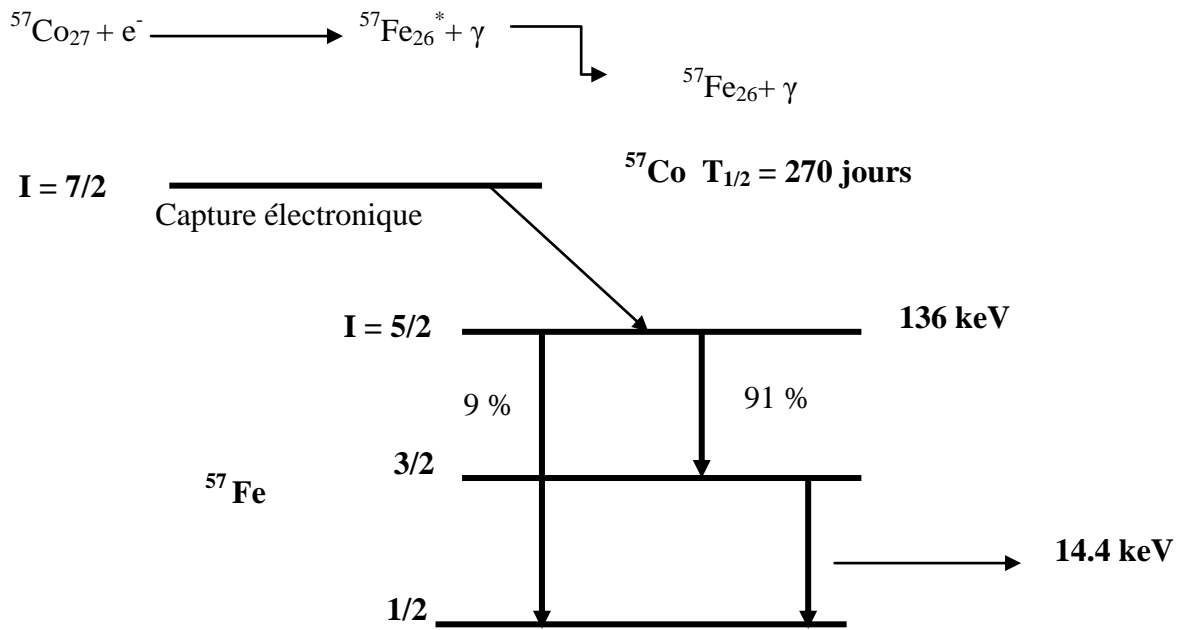


Figure II. 17. Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope instable ^{57}Co vers ^{57}Fe délivrant la raie γ Mössbauer 14,4 keV.

II. 2. 3. 1. 2. 2. Absorbteur : échantillon

En géométrie de transmission, il est nécessaire d'utiliser des absorbants minces et uniformes. Dans le cas du ^{57}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.

II. 2. 3. 1. 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 γ divergents (figure II. 18).

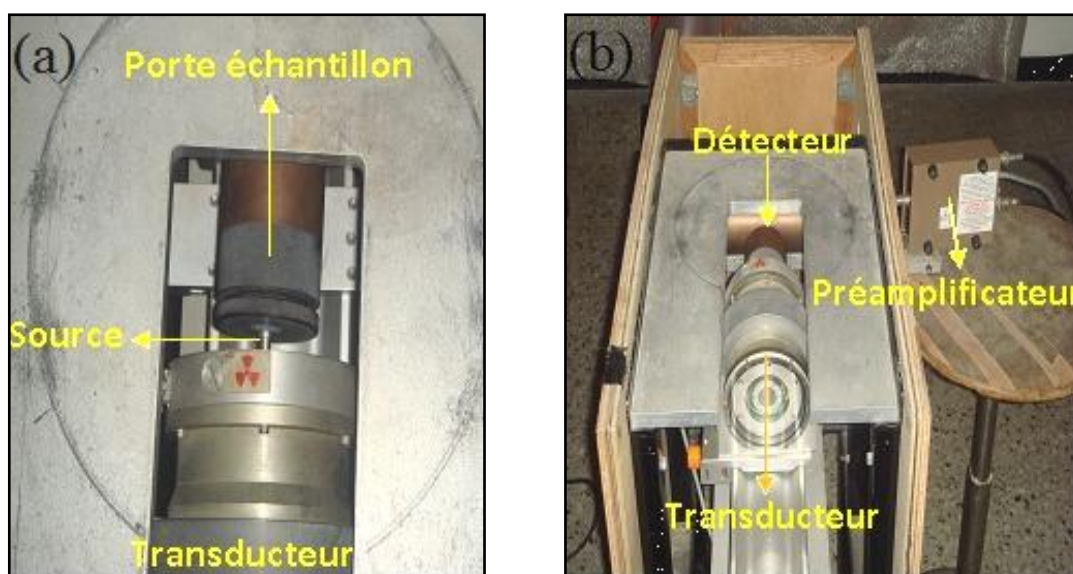


Figure. II. 18. (a) Vue de la source ^{57}Co supporté par le transducteur et du porte échantillon contenant l'absorbeur et (b) détecteur polarisé par le biais du préamplificateur.

II. 2. 3. 1. 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-CO₂ 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 II. 19).

II. 2. 3. 1. 2. 5. Chaîne de comptage

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-sinusoidale- vitesse constante) qui sera imposé à la source par l'intermédiaire de l'unité d'entraînement.

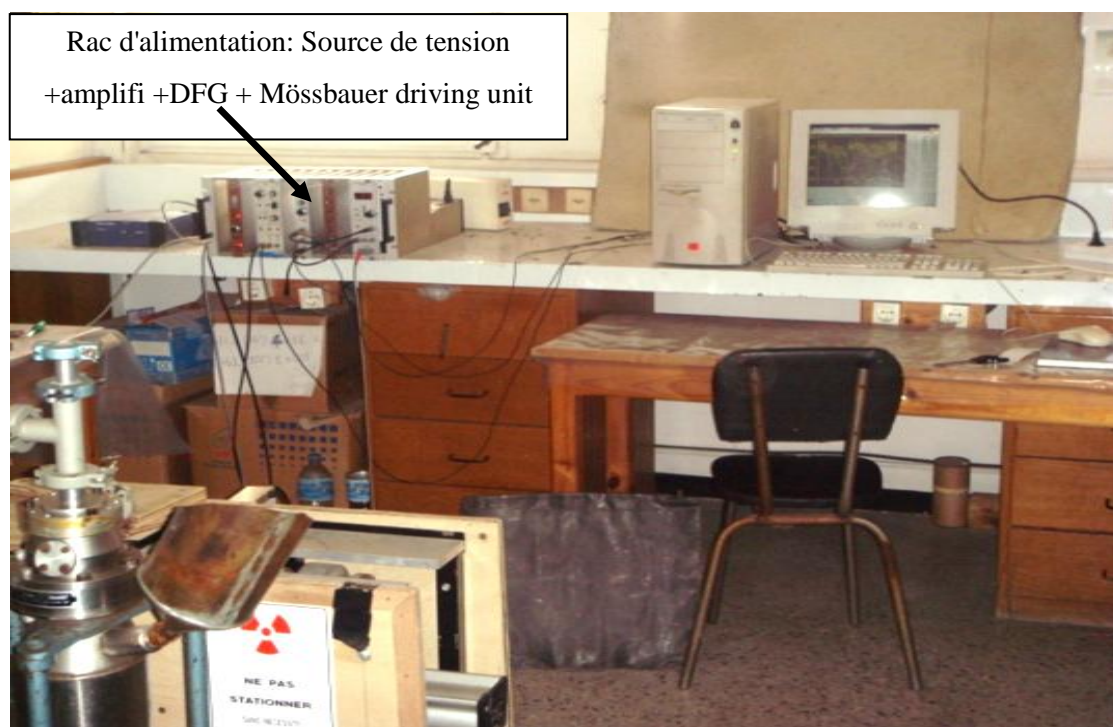


Figure. II. 19. Dispositif expérimental de la spectrométrie Mössbauer du CRNA.

II. 2. 3. 1. 3. Mise en œuvre expérimental : spectromètre Mössbauer à accélération constante

Nous avons utilisé dans ce travail de thèse 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 Δt , 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 Δt , 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.

II. 2. 3. 1. 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 II. 20) 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.

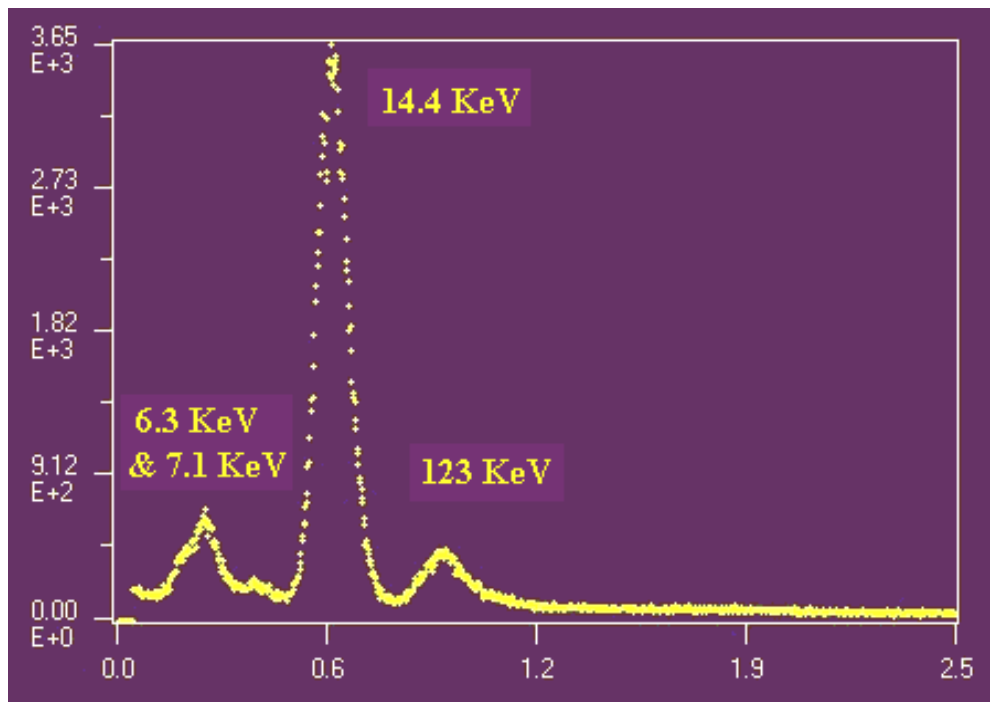


Figure II. 20 : Les différentes raies apparues dans le spectre de la source de ^{57}Co .

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 choisis et qui dans notre cas est de 1024; un choix imposé par le logiciel de simulation des spectres Mössbauer.

II. 2. 3. 1. 3. 2. Etalonnage du spectromètre Mössbauer

La calibration du spectromètre Mössbauer est une étape très importante devant se faire avant l'acquisition des spectres Mössbauer des échantillons à étudier. 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, La calibration a été réalisé en faisant une acquisition du spectre d'un standard de Fe- α métallique d'épaisseur 25 μm .

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. 21). 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, δ , dans le cas de ce standard est égale à zéro.

Le traitement du spectre de calibration se fait au moyen du logiciel MOSMOD [15] 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 II. 21). 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.

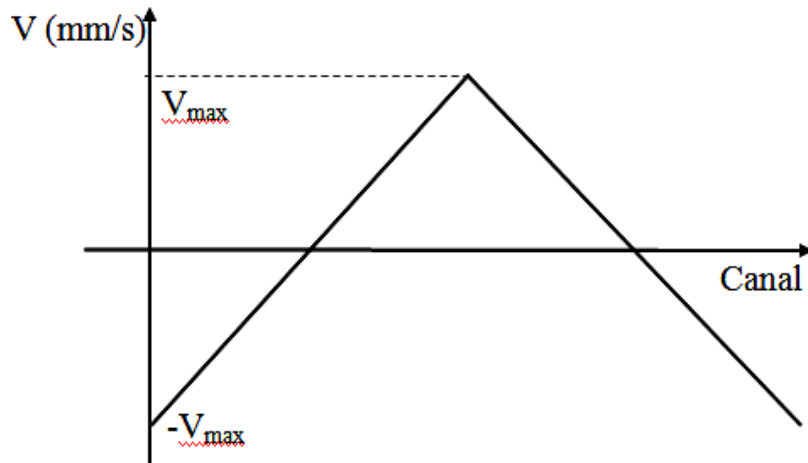
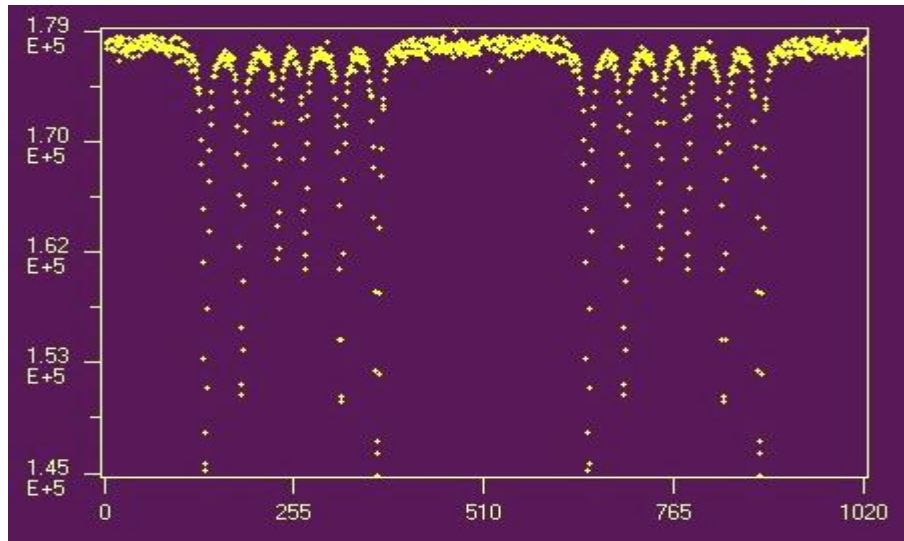


Figure II. 21. Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante).

II. 2. 3. 1. 3. 3. Conditionnement des échantillons

Nous avons utilisé entre 30 à 40 mg de poudre FeAlSi pour la préparation des échantillons destinés aux expériences de 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^2 . 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 FeAlSi une pincé de sucre. Ensuite, nous versons sur le mélange (poudre+sucre) une petite quantité de benzène et on remue le tout lentement et plusieurs fois jusqu'à obtenir une pâte étalée sur toute la surface de l'anneau.

II. 2. 3. 1. 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 [16] et consiste à symétriser les deux sextuplets l'un sur l'autre par rapport au canal milieu en prenant comme référence le spectre du standard de Fer calibré. L'opération de pliage 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, χ^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 de la raie (en anglais : half width at half maximum ; HWHM (mm/s), le champ magnétique hyperfin H_{hyp} (T) et la population du site qui donne une valeur de la contribution en pourcent au spectre.

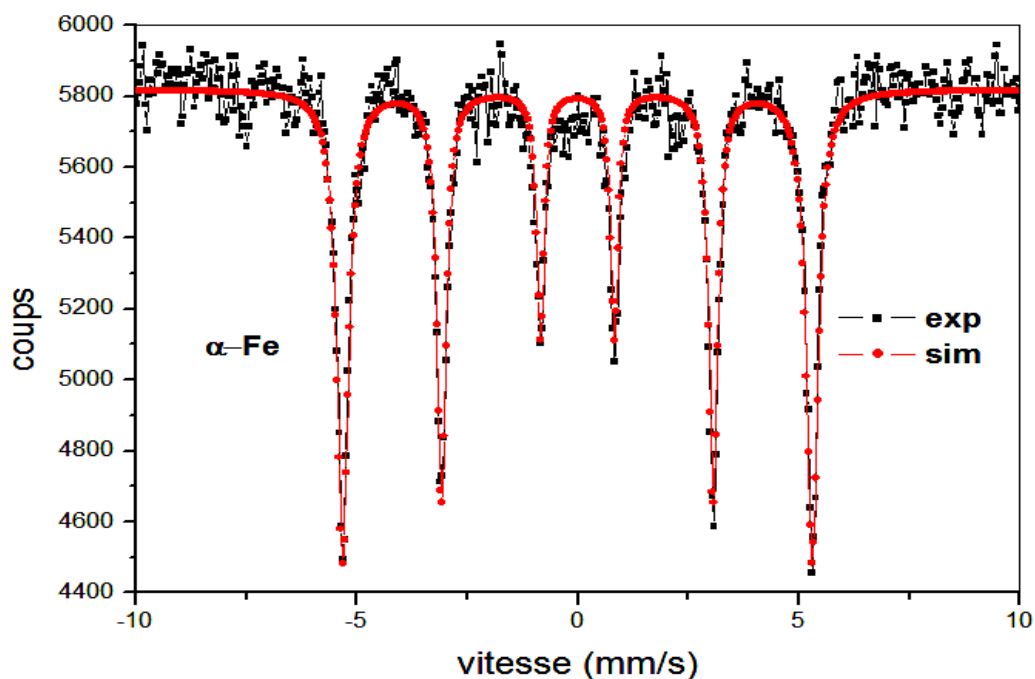


Figure II. 22. Spectre Mössbauer du standard de Fe simulé par le logiciel Recoil.

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 II. 22.

Pour le standard de fer alpha (α -Fe), les paramètres hyperfins calculés sont : $\langle CS \rangle = 0$, $\langle QS \rangle = 0$, $\langle H_{hf} \rangle = 32.92$ T, $HWHM = 0.12$ mm.s⁻¹.

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.

II. 2. 3. 2. Magnétométrie à échantillon vibrant (“vibrating sample magnetometer: VSM”)

a) Intérêt

Pour en savoir plus sur le comportement magnétique des différents échantillons, les cycles d'hystérésis, l'aimantation statique en fonction de champ magnétique appliqué, $M(H)$, ont été collectés au moyen d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). A partir de ces cycles, on peut accéder à différents paramètres magnétiques importants qui caractérisent l'échantillon, à savoir : l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c).

b) Le principe de cette technique

Le schéma de principe du magnétomètre est illustré sur la figure II. 23. L'échantillon est placé au bout d'une tige en quartz et positionné au centre d'un bobinage produisant un champ magnétique, comme illustré sur la figure II. 23. On varie progressivement le champ magnétique appliqué H , ce qui permet d'aimanter l'échantillon. Ensuite, on fait vibrer l'échantillon aimanté à une fréquence déterminée, ceci produit un flux magnétique variable avec le temps à travers les bobines. En vertu de la loi de Faraday, ce flux variable induit dans les bobines un courant i dont l'intensité est proportionnelle au moment magnétique total μ de l'échantillon. On obtient ainsi une courbe μ vs H . L'aimantation de l'échantillon, M , sera obtenue en divisant ce moment m par la masse de l'échantillon ($M = \mu$ (emu)/m(g)).

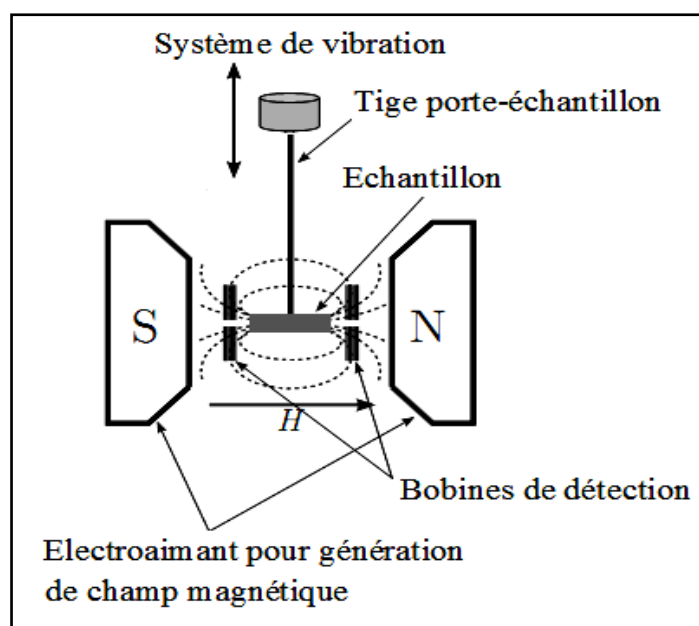


Figure II. 23. Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM.

c) Equipement utilisé

Les mesures de cycles d'hystérésis à température ambiante des échantillons des deux séries d'alliages nanocristallins, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de modèle EV9 (figure II. 24), de l'unité de mesures magnétiques de l'université d'Oviedo-Espagne, dans la gamme de champ de $-22 \text{ k Oe} \leq H_{\text{app}} \leq +22 \text{ k Oe}$.



Figure II. 24. Magnétomètre à échantillon vibrant de modèle EV9.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] D. Sahel, Rapport de Laboratoire de Microscopie Electronique, Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, 2004.
- [2] Y. Dahmane, thèse doctorat, université Joseph Fourier - Grenoble1, 2007.
- [3] Olivier Mario, thèse doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de paris, 2007.
- [4] Pierre Gravereau "*Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*", ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.
- [5] J. P. Eymer et J. Teillet, "*Spectrométrie Mössbauer*", Technique d'ingénieur, Paris, 2006.
- [6] H. Guérault, thèse de doctorat, Physique des Matériaux et des Surfaces, Université du Maine, 2000.
- [7] C. Dupeyrat, Etude théorique de la spectrométrie Mössbauer, Rapport de stage, Université de Rouen, 2005.
- [8] O. Ould Fella, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, 2009.
- [9] U. Gosner, "*Basics of Mössbauer Spectroscopy*" Proceeding of the school on "*Application of Nuclear Gamma Resonance spectroscopy (Mössbauer spectroscopy)*", Trieste, Italy, 1986.
- [10] J. Danon, "*Lectures on the Mössbauer effect*", Scientific Publishers New York-London-Paris, 1968.
- [11] A. Guittoum, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif, 2008.
- [12] V. V. Ovchinnikov, "*Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys*", Cambridge Internattional Science Publishing, 2006.
- [13] 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.
- [14] R. Lardé, thèse de doctorat, Université du Rouen, 2005.
- [15] D. Rancourt, Mosmod software, Physics Department, University of Ottawa, 1990.
- [16] K. Lagarek and D. Rancourt, Recoil Software, Physics Department, University of Ottawa, 1998.

Chapitre III

Etude microstructurale et magnétique
des alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ élaborés
par broyage mécanique

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux correspondant aux différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'étude de l'effet de l'ajout de Si, avec différents teneurs, sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des alliages nanostructurés $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ élaborés par mécanosynthèse dans les conditions optimales en utilisant le vario-broyeur pulverisette 4. Chaque résultat sera commenté et interprété.

III. 1. Etude morphologique et analyse par EDX de la composition chimique

La morphologie de nos échantillons a été observée en mode électrons secondaires par un microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 30 FEG ESEM. L'analyse de la composition chimique a été effectuée grâce à l'analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX), couplé au microscope électronique.

La figure III. 1 montre l'évolution morphologique des particules de tous les échantillons de la série d'alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%). Cette figure, montre clairement que la forme et la taille des particules évoluent d'une manière significative avec l'augmentation de la teneur en Si de $x=0$ à $x=20$ at.%. La micrographie de la poudre d'alliage binaire $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ exhibe l'existence des agglomérats qui présentent une structure lamellaire et une taille moyenne variant entre 10 et $50 \mu\text{m}$ (voir figure III. 1. a). Ceci est probablement dû au caractère doux des particules et par conséquent coalescent entre elles. Après l'ajout de Si, avec différents pourcentages, les micrographies des alliages ternaires obtenus montrent que les agglomérats prennent progressivement une forme arrondie dont la taille diminue avec l'augmentation de pourcentage de Si (voir figure III. 1. b, 1. c, 1. d et 1. e). Ces résultats indiquent que le silicium agit comme un inhibiteur de coalescence et contribue au raffinement des poudres, donnant lieu à des morphologies plus homogènes. De plus, il est bien connu que la présence de Si augmente la dureté des matériaux [1]. Par conséquent, en augmentant le pourcentage de Si, la solution solide Fe (Al, Si) devient de plus en plus dur exhibant une tendance à une fragmentation facile des particules.

Il est à noter, que ce comportement morphologique a été déjà observé et rapporté dans la littérature pour quelques alliages nanostructurés qui contiennent du Si et qui sont élaborés par broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse). Parmi ces alliages, nous citons: $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 10, 20$), $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) et $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) étudiés par M. Yousefi et al. [2], A. H. Bahrami et al. [3] et M. Kezrane [4], respectivement.

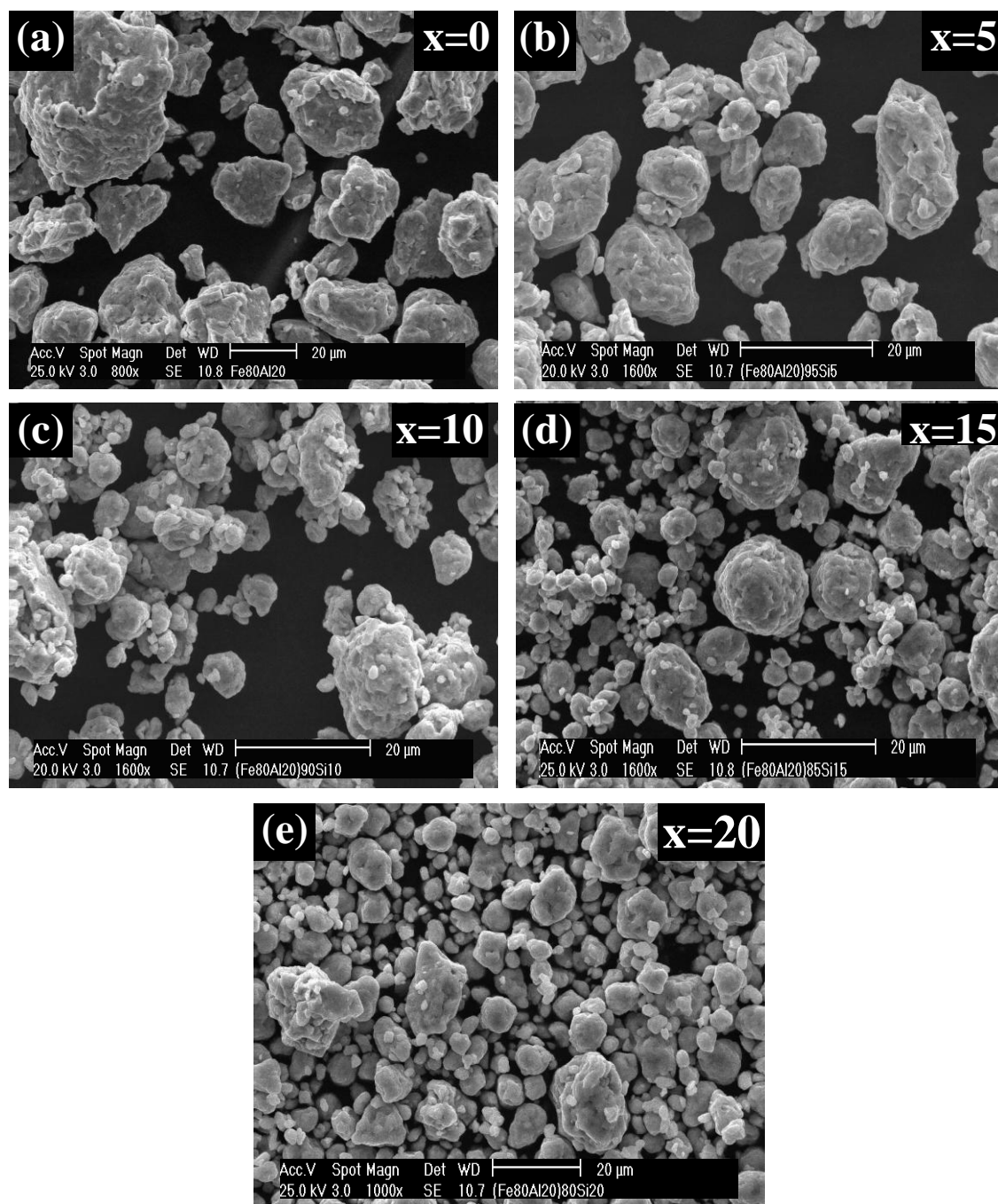


Figure III. 1. Micrographies MEB des poudres $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ pour différents pourcentages en Si.

La quantification par EDX a été effectuée pour toutes les poudres élaborées. Les spectres EDX obtenus montrent que la composition finale est très proche de la composition nominale (même stœchiométrie). Cette analyse révèle aussi la non contamination de nos

échantillons par les outils de broyage (jarres et/ou billes), ainsi que l'absence d'oxygène O_2 , dans la limite d'erreur de cette technique. La figure III. 2 montre les spectres EDX relatifs à l'alliage binaire et à l'alliage ternaire avec la teneur maximale en Si ($x=20$ at.%).

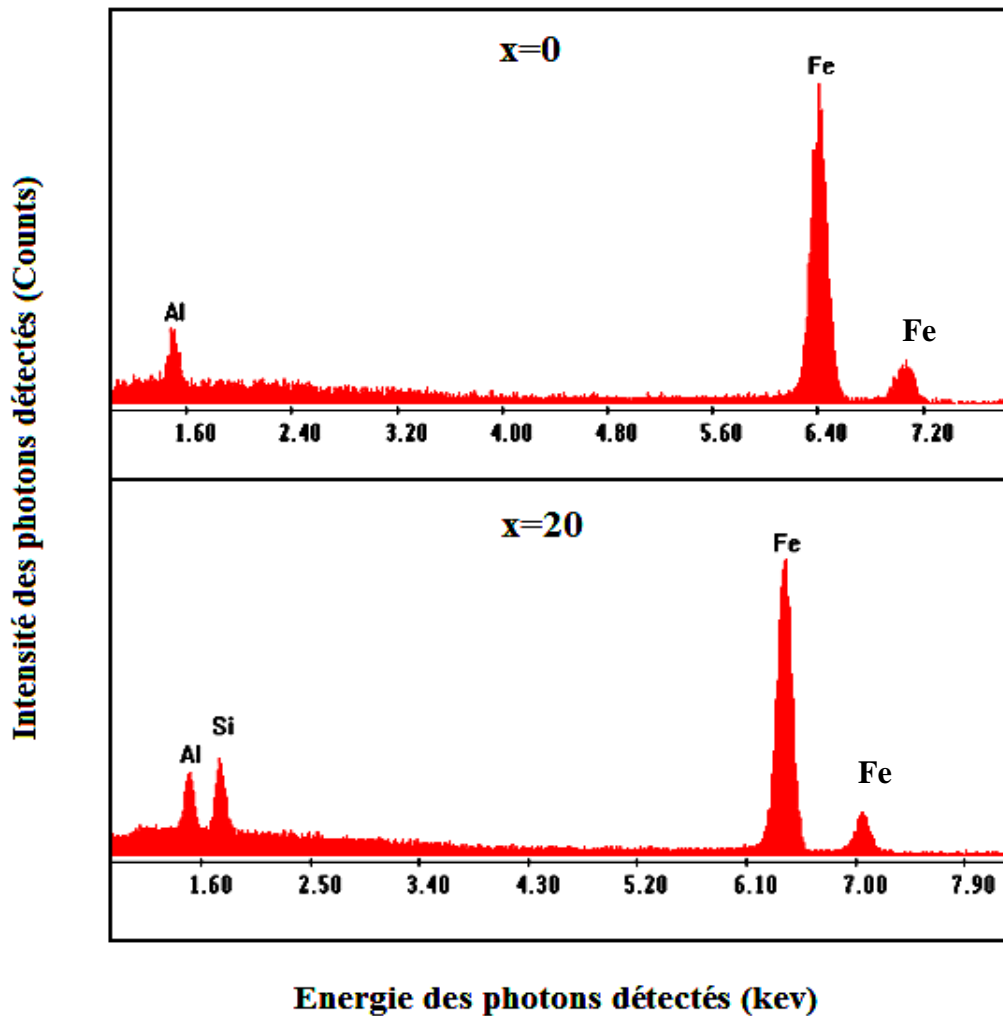


Figure III. 2. Spectres EDX des poudres $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ et $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{80}\text{Si}_{20}$ obtenues après 72h de broyage.

III. 2. Etude par diffraction des rayons X

Comme nous l'avons déjà noté dans le chapitre II (section II. 2. 2), les échantillons de cette série ont été caractérisés par deux types de diffractomètres, l'un est équipé d'une anticathode en molybdène et l'autre par une anticathode de cuivre.

La cristallinité des poudres $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$, l'identification des phases, le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux moyen des microdéformations ont été déterminés après dépouillement des spectres DRX en utilisant deux types de logiciels: le

MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) pour les spectres obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode en molybdène et le X'Pert High Score pour ceux obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode de cuivre.

III. 2. 1. Analyse des spectres de DRX obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode en molybdène

III. 2. 1. 1. Evolution structurale

La figure III. 3 montre l'évolution des spectres de diffraction des rayons X, obtenus à température ambiante en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode en molybdène (Mo), des alliages élaborés $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de silicium ($x=0, 5, 10$ et 20 at.%).

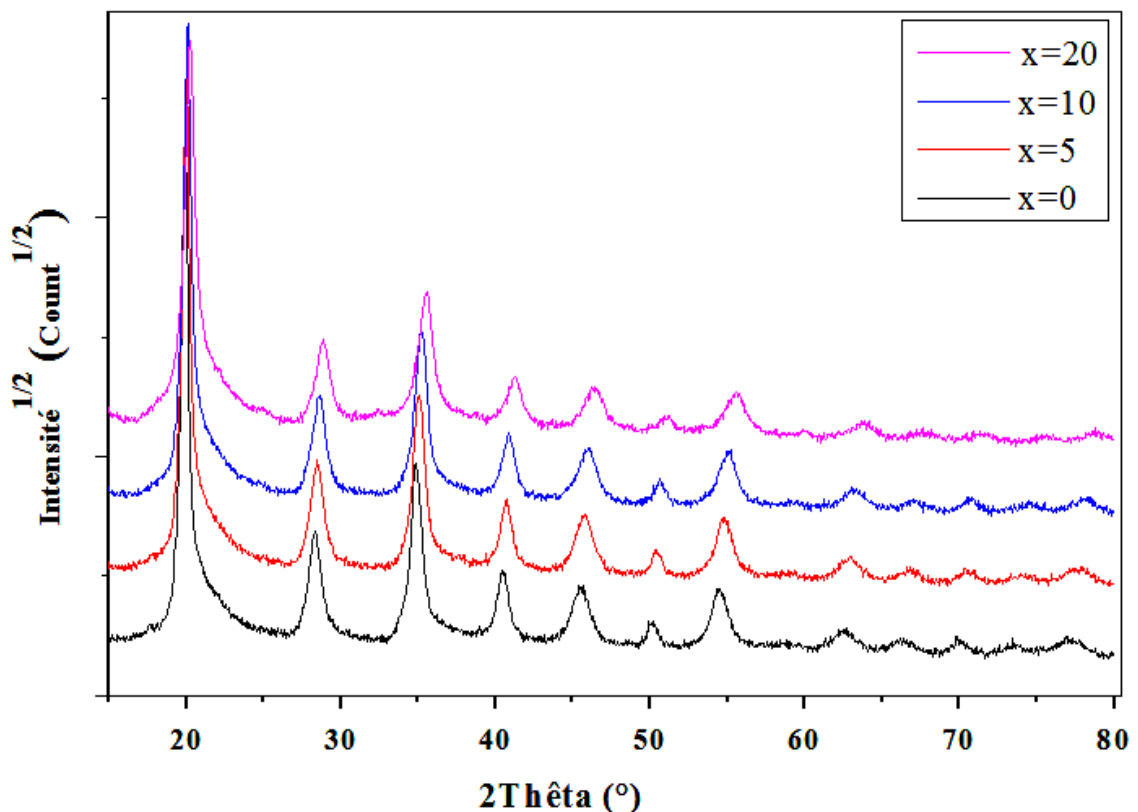


Figure III. 3: Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ obtenues après 72 h de broyage.

Toutes les intensités des pics observés dans chacun des quatre diagrammes de diffraction peuvent être indexées comme des réflexions de Bragg correspondant à une structure cristalline. Notons qu'aucun pic de superstructure n'a été observé (pas de phase ordonnée)

ainsi que l'absence de pics supplémentaires susceptibles de provenir d'une impureté et/ou de phases de Fe, Al ou Si pures. En revanche, les pics observés dans chaque diagramme prennent les positions angulaires de α -Fe. Ce fait indique que le fer a formé une solution solide de substitution et désordonnée avec l'aluminium et le silicium, et que la solubilité d'Al et de Si dans la maille de Fe dépasse la limite à l'équilibre. Par conséquent, nous pouvons supposer que les alliages sont monophasés et que les atomes d'Al et de Si occupent au hasard certains sites de Fe dans la maille conventionnelle cubique centré (cc) de α -Fe.

Une observation minutieuse de la superposition des quatre diagrammes de diffraction montre clairement que l'introduction progressive de Si dans l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ produit un déplacement graduel des pics de diffraction vers les positions angulaires plus élevées. Pour mieux illustrer ce déplacement des pics, nous avons représenté sur la figure III. 4 la superposition des pics (110) pour les différents teneurs en Si. Ce décalage angulaire des pics de diffraction indique la diminution de la valeur du paramètre de maille (dû à un effet stérique) et prouve la transformation des phases élémentaires vers une solution solide désordonnée.

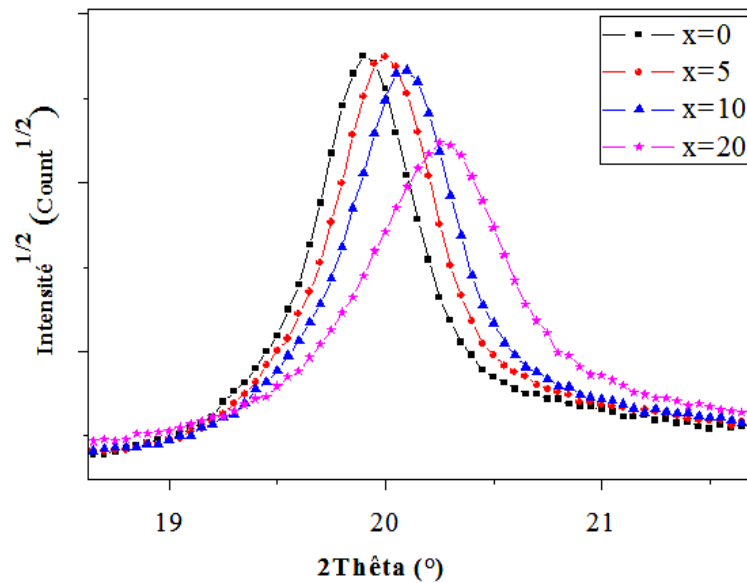


Figure III. 4: Superposition de la réflexion de Bragg la plus intense (110) pour les différents teneurs en Si.

Par ailleurs, en plus du décalage angulaire, nous avons remarqué un élargissement progressif des différents pics de diffraction et une diminution de leurs intensités maximales, en maintenant l'intensité intégrée constante, avec l'augmentation de la teneur en Si. L'élargissement est dû au changement dans la microstructure (affinement de la taille des

crystallites accompagné par l'augmentation des contraintes à l'intérieur des particules), en revanche, l'invariance de l'intensité intégrée signifie que tous les échantillons ont la même densité de plans diffractants, donc même texture.

III. 2. 1. 2. Affinement Rietveld des différents diffractogrammes

L'affinement global des diagrammes de DRX a été effectué au moyen du logiciel MAUD [5] basé sur la méthode de Rietveld [6], combinée avec l'analyse de Fourier pour décrire l'élargissement des pics de diffraction. L'analyse des profils de raies permet donc de calculer la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$, et le taux moyen des microdéformations induites pendant le processus de broyage, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ [7]. Les deux contributions à l'élargissement du pic peuvent être séparées et évaluées à partir d'un modèle anisotrope basé sur les règles de Popa (Popa rules) [8]. En effet, le modèle anisotrope de Popa [8] considère une forme non sphérique des grains et est adapté pour une meilleure estimation de la taille moyenne des cristallites $\langle D \text{ (nm)} \rangle$.

III. 2. 1. 2. 1. Principe général de la méthode d'affinement Rietveld

Cette méthode a été proposée par Hugo Rietveld en 1969, et est désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres si la structure cristalline de l'échantillon (ou des phases présentes dans le cas où l'échantillon en comporte plusieurs) est connue approximativement. Elle consiste donc à ajuster les paramètres de cette structure afin que le diffractogramme affiné soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental par une technique de minimisation de type moindre carré. L'algorithme de Rietveld utilise toutes les réflexions et tient compte : des caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre et le profil de raies instrumental), des paramètres structuraux (la symétrie, le groupe d'espace, les éléments présents et leur pourcentage d'occupation, la valeur approximative de paramètre du maille, ...) et microstructuraux (taille et déformation des cristallites) de l'échantillon. Pour plus de détail sur cette méthode, voir annexe A.

III. 2. 1. 2. 2. Affinement de diagramme du standard

Avant d'entamer l'affinement des diagrammes des échantillons élaborés, un affinement préalable de spectre du standard utilisé est nécessaire. Cette étape d'analyse est fondamentale

pour évaluer la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction. Rappelons que cet élargissement fait essentiellement intervenir la géométrie et l'optique du diffractomètre [9]. Il est donc spécifique des conditions expérimentales utilisées. Pour cette raison l'introduction de quelques paramètres instrumentaux est indispensable, comme la géométrie du diffractomètre, le rayon du goniomètre, le diamètre de la fente incidente, le type de source et la longueur d'onde de rayonnement utilisé, le type de détecteur, etc. L'ajustement Rietveld de la forme des profils de diffraction et l'affinement de la structure, peut être envisagé avec la fonction de profil Pseudo-Voigt (PV), défini comme une combinaison linéaire d'une gaussienne avec une proportion η (Gaussianity) et d'une lorentzienne avec une proportion $(1-\eta)$ (Voir annexe A). L'élargissement angulaire des raies (FWHM, Full Width at Half Maximum en anglais) dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Caglioti [9]. Lors de l'affinement, les paramètres de taille et de microdéformations doivent être fixés à zéro, indiquant au programme qu'il s'agit d'une caractérisation instrumentale. Une fois ce travail fait, les paramètres instrumentaux seront fixés et enregistrés afin de les utiliser par la suite pour affiner les diagrammes de diffraction des échantillons à étudier. Donc, seuls les paramètres de la microstructure des phases à étudier seront considérés comme paramètres d'élargissement des pics en choisissant un modèle d'élargissement des pics et un modèle de calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux moyen des microdéformations ; ces modèles étant introduits dans le programme Maud.

Remarque :

Cette pré-analyse, c'est à dire l'affinement de spectre du standard, doit être effectuée chaque fois que la configuration de l'instrument est modifiée ou pour tout changement d'installation de l'instrument.

Dans ce présent travail, l'effet instrumental a été évalué en utilisant un échantillon standard: LaB_6 . La figure III. 5. a, montre le diffractogramme, en échelle racine carrée, de LaB_6 affiné ainsi que la loi de Caglioti déduite et la figure III. 5. b, exhibe le tracé de ce polynôme de Caglioti en fonction de 2θ et qui donne la courbe de résolution du diffractomètre utilisé pour notre étude dans les conditions expérimentales décrites dans le chapitre II.

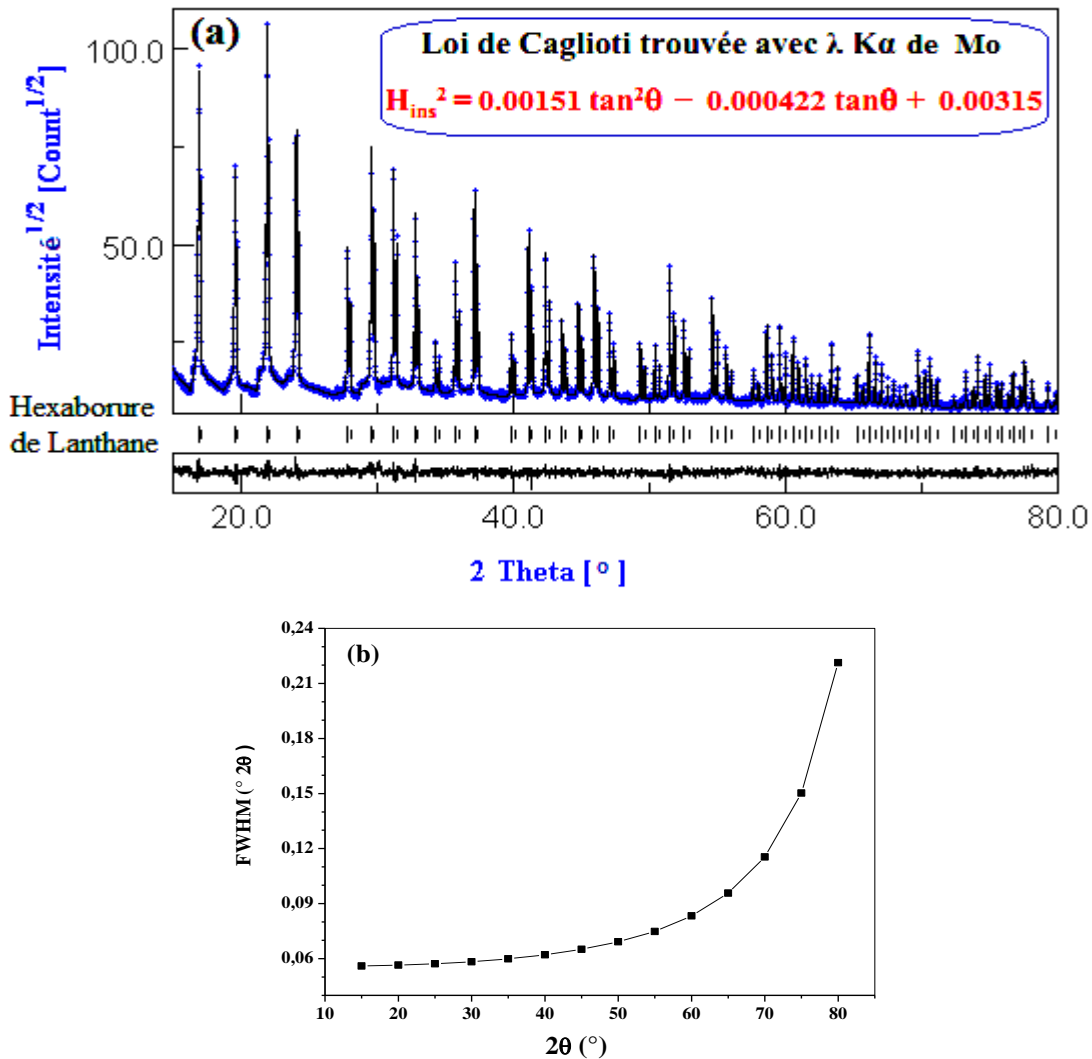


Figure III. 5: (a) Diffractogramme de l'échantillon standard (LaB6) affiné, (b) la courbe de résolution du diffractomètre équipé d'une anticathode en Mo, utilisé pour notre étude.

Cette fonction d'instrumentation permet donc de soustraire la contribution de l'instrument à celle de l'échantillon selon la position du pic en 2θ . On voit que l'information la plus précise sur l'élargissement dû à l'échantillon est obtenue pour $2\theta < 50^\circ$, lorsque l'élargissement dû à l'instrumentation est minimum.

III. 2. 1. 2. 3. Affinement des diffractogrammes des échantillons de la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$

III. 2. 1. 2. 3. 1. Ajustement par phases cristallines

Après plusieurs essais d'affinements, de chaque diagramme de DRX, avec plusieurs phases, en utilisant le modèle anisotrope de N. C. Popa [8] qui tient compte du profil intégral

des pics de diffraction dû à l'anisotropie de forme et de taille des cristallites, nous avons constaté que, pour chaque échantillon, le meilleur ajustement est obtenu en considérant une seule phase uniquement; c'est la phase qui englobe les éléments et la composition nominale, de symétrie cubique et de groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}\text{m}$. Ces deux derniers sont analogues à ceux de la phase CC du fer, leur choix est basé sur notre supposition dans la section III. 2. 1. 1 en ce qui concerne la formation de la solution solide désordonnée. Au cours de l'analyse, les paramètres instrumentaux (asymétrie, U, V, W, η) étant fixés, seuls les paramètres caractéristiques de l'échantillon sont ajustés, tel que le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et le taux moyen des microdiformations. Le bruit de fond est ajusté par un polynôme de degré 2.

Dans la figure III. 6 nous avons illustré, à titre d'exemple, l'ajustement de diagrammes de DRX obtenu pour l'échantillon de l'alliage binaire ($x=0$ at.%) et pour l'échantillon avec la teneur la plus élevée en Si ($x=20$ at.%). Tous les diagrammes affinés montrent les réflexions : (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321), (400), (330), (411), (420), (332), (422), (510) et (431) correspondants à la phase désordonnée de structure cubique centré (cc), $\alpha\text{-FeAl}$ pour l'alliage binaire et $\alpha\text{-Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ pour les alliages ternaires. De là, on peut dire que l'affinement des spectres de DRX a confirmé la formation de la solution solide désordonnée pour chaque échantillon, en raison de l'occupation aléatoire des sites de la maille conventionnelle (cc) de $\alpha\text{-Fe}$ par les atomes de Al et de Si.

La formation des solutions solides désordonnées FeAl et $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$, par la substitution des atomes de Fe de structure (cc) par ceux de Si et/ou de l'Al, a été obtenue par plusieurs auteurs dans leurs travaux de recherches sur les alliages Fe-Al et Fe-Al-Si élaborés par mécanosynthèse. En effet, F. Hadeef et al. [10] ont mis en évidence la formation de la solution solide désordonnée monophasé $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ après 20h de broyage à l'aide d'un broyeur à haute énergie de type SPEX 8 000 M. En utilisant un même type de broyeur planétaire à haute énergie, D. Oyola Lozano et al. [11] et L. E. Zamora et al. [12] ont élaboré les alliages binaires $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ avec $0.2 \leq x \leq 0.5$ et $0.2 \leq x \leq 0.4$, respectivement. Après l'analyse de ces alliages par DRX, les auteurs ont constaté que les solutions solides désordonnées FeAl (cc) ont bien été formées pour toutes les compositions considérées après un temps de broyage de 48h pour ($0.2 \leq x \leq 0.5$) et 36 h ($0.2 \leq x \leq 0.4$). D'autre part, l'étude par DRX des alliages ternaires $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10$ et 20) faite par G. A. Peérez Alcázar et al.[13] et G. Y. Vélez et al. [14] respectivement, a montré que pour toutes les compositions,

le Fe de structure cristalline cubique centré a formé une solution solide désordonnée Fe(Al, Si) avec les atomes de l'Al et de Si après 36 h de broyage au moyen d'un broyeur à haute énergie de type Pulvérisette 5.

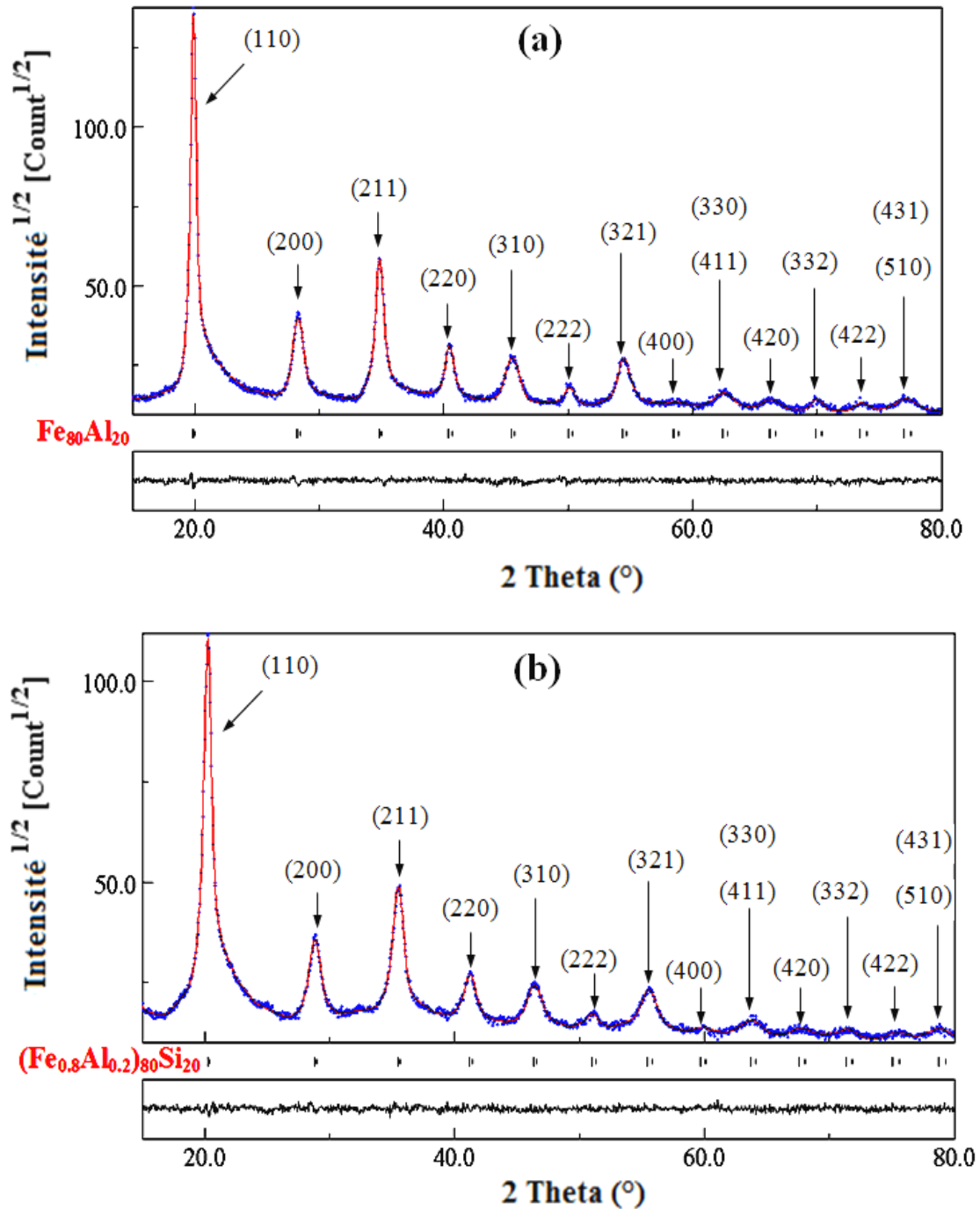


Figure III. 6 : Spectre de DRX relatif à l'échantillon : (a) avec $x=0$ et (b) avec $x=20$ at.%. Les points en bleu et la ligne rouge représentent les données expérimentales et l'affinement Rietveld, respectivement. La ligne noire qui se trouve au dessous des diffractogrammes correspond à la différence entre le spectre expérimentale et théorique.

L'évolution des paramètres structuraux (paramètres de maille) et microstructuraux (taille moyenne des cristallites et le taux moyen de microdéformations) issus de l'affinement des diffractogrammes en fonction du pourcentage de Si, est étudié dans les sections III. 2. 1. 2. 3. 3 et III. 2.1. 2. 3. 4.

III. 2. 1. 2. 3. 2. Tentative d'ajustement avec la prise en compte de zones peu cohérentes

La représentation des diffractogrammes en utilisant une échelle logarithmique (voir figure III. 7) a permis de mettre en évidence la présence d'un bruit de fond. Le bruit de fond des diffractogrammes X est, en général, la somme de deux contributions: une contribution instrumentale et une contribution d'échantillon, qui dans certains cas peut contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. En effet, le fond continu instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement d'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites, etc) et le fond continu résulte de l'échantillon peut être le résultat de certaines interactions tel que la fluorescence X, la diffusion Compton [9]. Cependant, le fond continu de l'échantillon a pour origine certaines particularités structurales de l'échantillon telles que l'ordre à courte distance, ou simplement la présence d'une phase amorphe au sein de l'échantillon, qui pourrait être attribuée aux joints de grains [15].

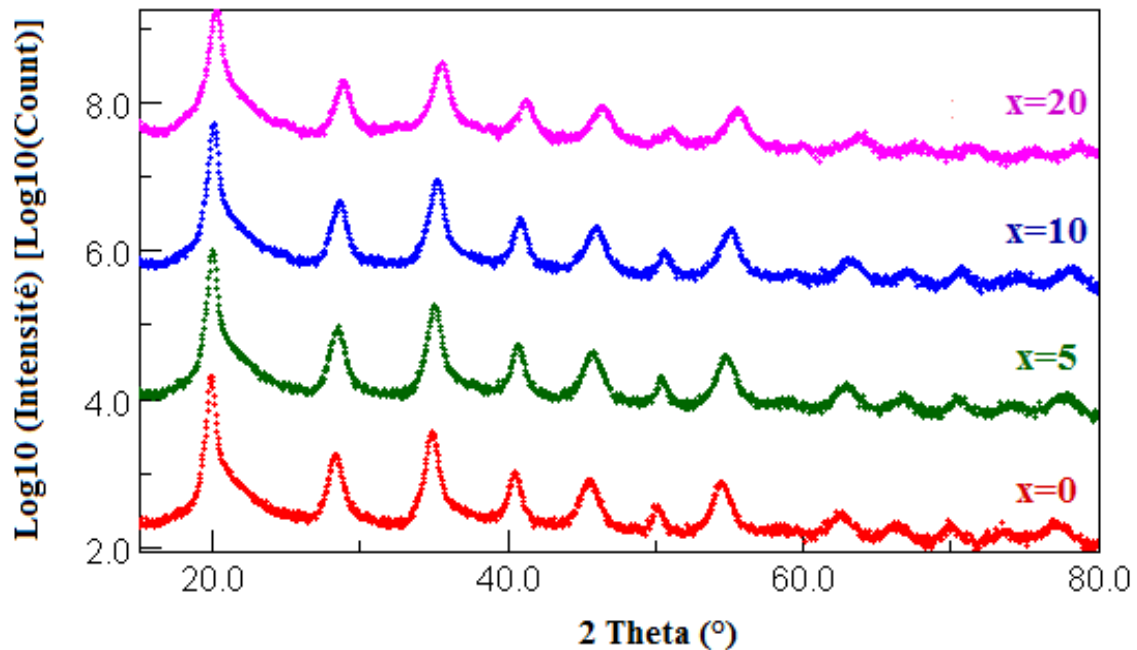


Figure III. 7: Représentation en échelle logarithmique des diffractogrammes des poudres $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ obtenues après 72h de broyage.

En raison de la présence d'un faible bruit de fond dans nos diffractogrammes, et dans le but de lever le moindre doute sur l'existence ou non des joints de grains au sein de nos échantillons, nous avons ajusté nos diffractogrammes en utilisant le modèle comprenant deux composantes :

- la première composante, est la phase cristalline traitée précédemment.
- la seconde composante, est une phase reflétant la présence de zones structurellement désordonnées et mal cristallisées, pour lesquelles la diffraction des rayons X s'opère de façon peu cohérente.

Ce modèle d'affinement a été proposé par Luca Lutterotti et al [16] pour quantifier la fraction amorphe dans un matériau céramique contenant un verre (ce matériau, constitué de nanoparticules d'alumines dispersées dans une matrice amorphe de silice, est obtenu par broyage de verre de silice avec $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et par la suite appliqué par plusieurs chercheurs à savoir ; H. Guérault et al. [17], M. Grafoute [18], S. Azzaza [19], O. Ould Fella [20], etc ...

Il faut noter que ce modèle ne prétend pas caractériser la structure du joint de grains, il permet seulement d'estimer la proportion de joint de grain dans le système.

Par analogie à l'approche proposée par Luca Lutterotti et al. [16], lors de l'ajustement de nos diffractogrammes avec le modèle comprenant deux composantes, nous avons attribué à la deuxième composante le même groupe d'espace qu'à la première (la phase cristalline) et on a fixé tous les paramètres structuraux. Les microdéformations sont fixées à zéro et seules la taille des cristallites et la proportion de phase sont estimées. Cependant, après plusieurs essais d'affinement selon ce modèle, l'ajustement ne converge pas, il mène à des facteurs de qualité très supérieurs à ceux observés en considérant une seule phase, et ce constat est le même pour toutes les compositions considérées. Ceci permet de conclure que la proportion de joints de grains présente dans chaque échantillon est faible et par conséquent la DRX n'a pas pu la révéler. Donc, dans notre cas, la déconvolution de nos diagrammes de DRX avec deux composantes (grains cristallins + joints de grains) n'est pas évidente. Par conséquent le meilleur ajustement a été obtenu avec une seule phase, FeAl pour l'alliage binaire et FeAlSi pour les ternaires.

Afin de bien confirmer la présence ou non de cette phase amorphe (joints de grains), nous avons utilisé une autre technique de caractérisation plus sensible pour mettre en évidence la présence des joints de grains, qui est la spectrométrie Mössbauer (voir la section III. 3. 1).

III. 2. 1. 2. 3. 3. Evolution du paramètre de maille

L'évolution de paramètres de maille, a (Å), en fonction du pourcentage de Si pour les alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10$ et 20 at.%) après 72 h de broyage est illustrée dans la figure III. 8, où la valeur de Fe (cc) est notée pour la comparaison.

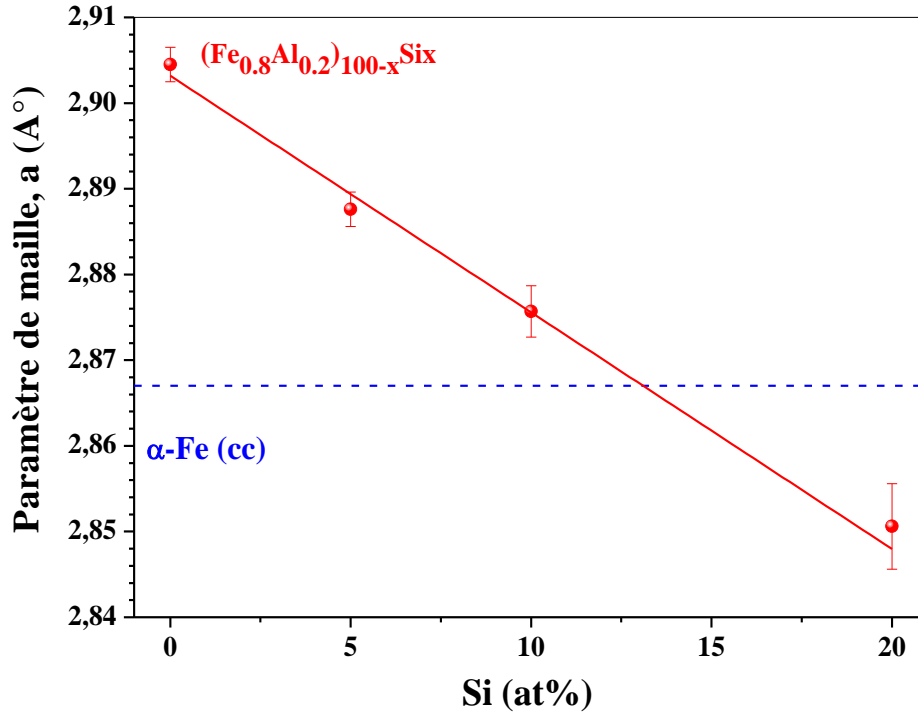


Figure III. 8 : Evolution du paramètre de maille a (Å) en fonction du pourcentage de Si.

Cette figure montre bien que la valeur du paramètre de maille décroît avec l'augmentation de la teneur en Si. En effet, sa valeur maximale correspond à l'alliage binaire $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ ($x=0$ at.%), $a = 2.9045 \pm 0.002$ Å, puis, au fur à mesure que les atomes de silicium sont introduits, le paramètre de maille diminue jusqu'au dessous de celui de Fe (cc) et atteint une valeur de 2.8506 ± 0.005 Å pour l'alliage avec la teneur la plus élevée en Si, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{80}\text{Si}_{20}$. Un comportement similaire de a (Å) en fonction de la teneur en Si a été déjà reporté par G. Y. Vélez et al. [14] pour les poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ élaborées par broyage à haute énergie. Cette diminution de a (Å) qui se traduit sur nos diffractogrammes par un décalage des pics de diffraction vers les grands angles (voir figure III. 4) est liée à la contraction du réseau en raison du plus petit rayon atomique de silicium (r atomique = 0.110 nm) par rapport à celui de l'aluminium (r atomique = 0.140 nm) et du fer (r atomique = 0.125 nm), et le fait que ces espèces atomiques occupent au hasard les mêmes positions du réseau.

III. 2. 1. 2. 3. 4. Evolution des paramètres microstructuraux: taille moyenne des cristallites et taux moyen des microdistorsions

La figure III. 9 montre la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$ (nm), et le taux moyen de microdistorsions, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%), en fonction de la teneur en Si. On voit clairement que la taille moyenne des cristallites, décroît avec l'augmentation de pourcentage de silicium de 21 ± 2 nm pour l'alliage binaire ($x=0$ at.%) jusqu'à la moitié de cette valeur, 10 ± 0.5 nm, pour le composé ternaire avec la teneur la plus élevée en Si ($x=20$ at.%). Cette diminution de $\langle D \rangle$, peut être expliquée par le caractère dur que les poudres FeAlSi acquièrent avec l'augmentation de pourcentage de Si, ce qui fait que le processus de fragmentation des grains est favorisé et donnent lieu à de plus petits cristallites [21].

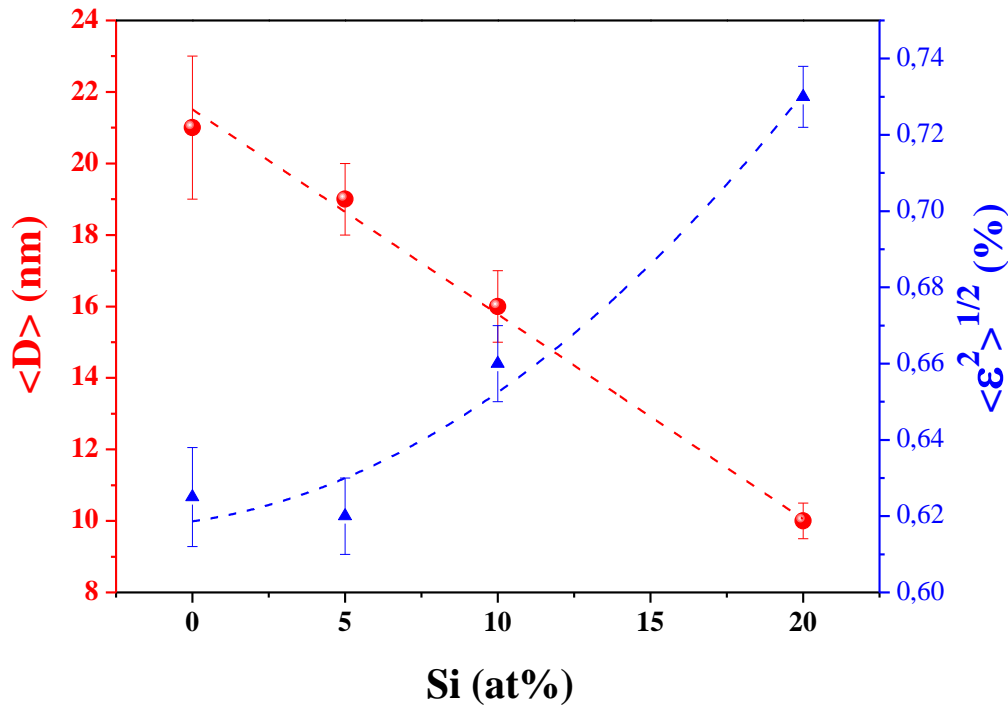


Figure III. 9 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$ (nm), et le taux moyen de microdistorsions, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%), en fonction du pourcentage de silicium.

G. Y. Vélez et al. [22] ont constaté la même évolution de $\langle D \rangle$ en fonction de la teneur en Si pour les alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ élaborés au moyen d'un broyeur à haute énergie de type Fritsch-Pulverisette 5. En effet, ces auteurs ont trouvé que la valeur de $\langle D \rangle$ diminue de 27 nm pour l'alliage sans Si à 17 nm pour l'alliage avec 20 at.% de Si.

La figure III. 10 présente la forme simulée des cristallites, de différents alliages, résulte de l'affinement avec le model anisotropique de N. C. Popa pour $x=0, 5, 10$ et 20 at.%. A partir

de cette figure, on remarque que le Si a pour effet de modifier la forme des cristallites, de la forme d'une fleur pour la phase sans Si, $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ à la forme pseudo cubique pour la phase la plus riche en Si, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{80}\text{Si}_{20}$.

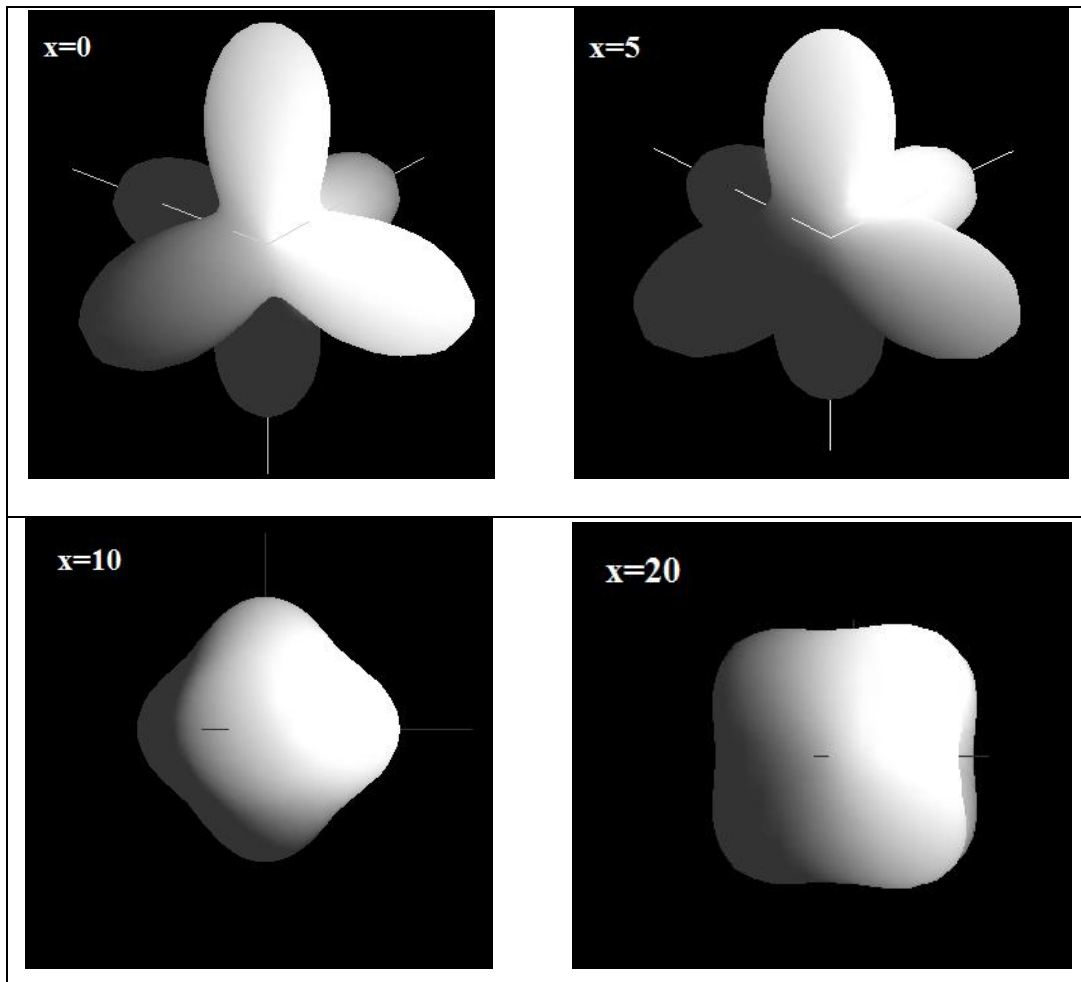


Figure III. 10 : Forme des cristallites en fonction du pourcentage de silicium.

Concernant, le taux moyen de microdistorsions, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%), les résultats montrent que sa valeur augmente légèrement pour les plus faibles teneurs en Si, puis augmente d'une façon monotone pour $x \geq 10$ at.% et atteint une valeur d'environ 0,73% pour l'échantillon avec $x=20$.at.% (voir figure III. 9, l'axe y à droite). Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la fraction volumique occupée par les joints de grains, suite au raffinement des grains. L'énergie totale transférée dans le matériau pendant le processus de broyage est susceptible d'être investi dans le désordre (création de défauts tels que les sites vacants, fautes d'empilement ou dislocations) et la formation de joints de grains. A la longueur d'échelle

nanométrique, les joints de grains ont intrinsèquement une structure hétérogène par rapport aux grains nanocristallins, favorisant le stockage de l'énergie libre dans le système et l'augmentation de taux moyen de microdéformations [23, 24]. Cette énergie stockée dans les joints de grains agit comme une force motrice pour la formation de solution solide sursaturée tel que la poudre $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{80}\text{Si}_{20}$, avec un nombre total d'atomes de soluté d'Al et de Si qui est beaucoup plus élevé (36%) que la limite de solubilité de Si (<10%) ou d'Al (<20 at.%) dans le Fe (cc) à l'état d'équilibre stable [25].

III. 2. 2. Analyse des spectres obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode en Cu

Le dépouillement de ces spectres a été réalisé à l'aide du logiciel X'Pert High Score [26]. Ce dernier, utilise des fonctions analytiques approximant la fonction Pseudo –Voigt qui est une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne (L) et gaussienne (G) de même largeur à mi-hauteur. Il permet dans un premier temps de visualiser les diffractogrammes puis de procéder à un ajustement de chaque pic, pour identifier la ou les phases présentes dans chaque alliage et pour extraire les valeurs des paramètres qui conduisent au calcul du paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et le taux moyen de microdéformations. Notons qu'avant de procéder à l'ajustement des profils de raies de DRX, nous avons éliminé analytiquement la contribution de la raie $K\alpha_2$ aux pics de diffraction en utilisant la méthode de Rachinger ($K\alpha_2/K\alpha_1 = 0.5$) incluse dans le Logiciel High Score.

III. 2. 2. 1. Evolution structurale

L'évolution des spectres de diffraction des rayons X, obtenues à température ambiante en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode de cuivre, des alliages élaborés $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de silicium ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) est présenté dans la figure III. 11, où le spectre de la poudre initiale $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ avant le broyage est ajoutée pour la comparaison. Ce dernier montre la présence des pics de fer (110), (200), (211) et (220) correspondants à la structure cubique centré (cc) [27] et des pics d'aluminium (111), (200), (220), (222) et (400) correspondant à la structure cubique à faces centrées [28]. Les diagrammes de DRX des différents échantillons broyé à 72 h montrent le même comportement en fonction du pourcentage de Si que ceux notés dans les spectres obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode de Molybdène, à savoir :

- L'absence de pics de superstructure (pas de phase ordonnée) ainsi de pics supplémentaires susceptibles de provenir d'une impureté et/ou de phases de Fe, Al ou Si pures, tous les échantillons possèdent les mêmes familles de plans diffractants (mêmes réflexions) d'indices (hkl) : (110), (200), (211) et (220). Ceci est dû à la formation d'un même type de solution solide avec une même structure cristalline, pour tous les échantillons, qui est la solution solide désordonnée monophasés de structure cubique centré (cc) (α -FeAl pour l'alliage binaire et α -Fe(Al, Si) pour les alliages ternaires).

- Le déplacement graduel des pics de diffraction vers les positions angulaires plus élevées (diminution de la valeur du paramètre de maille).

- L'élargissement progressif des différents pics de diffraction avec l'augmentation de pourcentage de Si (affinement de la taille des cristallites et augmentation des microdéformations).

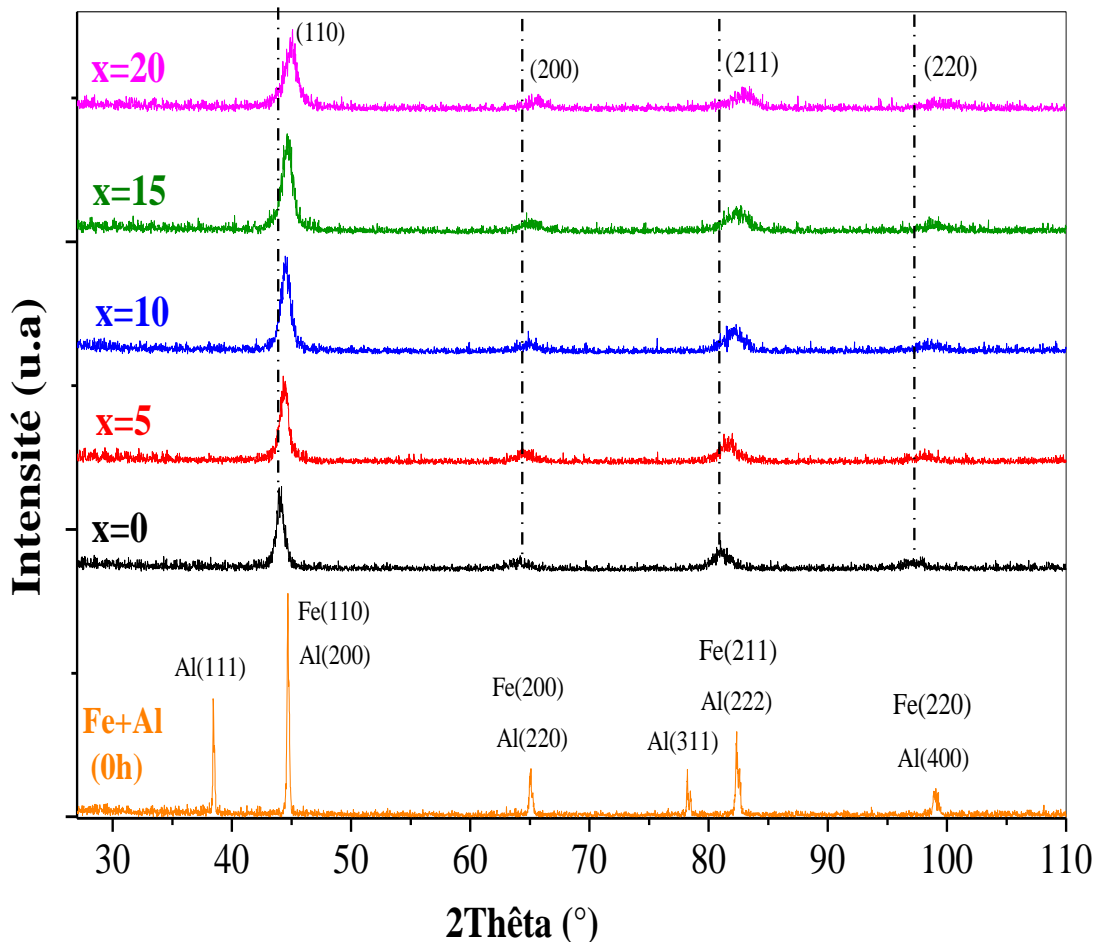


Figure III. 11: Evolution des diffractogrammes des poudres $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de Si.

III. 2. 2. 2. Evolution du paramètre de maille et des paramètres microstructuraux

L'affinement des pics de diffraction avec le logiciel HighScore permet de remonter aux paramètres qui conduisent au calcul du paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et taux moyen de microdéformations. Parmi ces paramètres nous citons : la position angulaire (2θ), la distance interréticulaire (d_{hkl}) et la largeur à mi hauteur observé (FWHM) associées aux pics de diffraction observés.

III. 2. 2. 2. 1. Evolution du paramètre de maille

Nous avons calculé le paramètre de maille, a (Å), pour tous les échantillons en utilisant la relation relative au réseau cubique (pour la structure cubique centré, $h+k+l$ doit être pair) qui s'écrit sous la forme suivante:

$$a = d_{h,k,l} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III. 1})$$

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

Ce calcul a été fait en considérant le pic le plus intense (110) correspondant à la phase α -Fe(Al) pour l'alliage binaire et à la phase α -Fe(Al, Si) pour les alliages ternaires. L'évolution de paramètres de maille, a (Å), en fonction du pourcentage de Si est illustrée dans la figure III. 12.

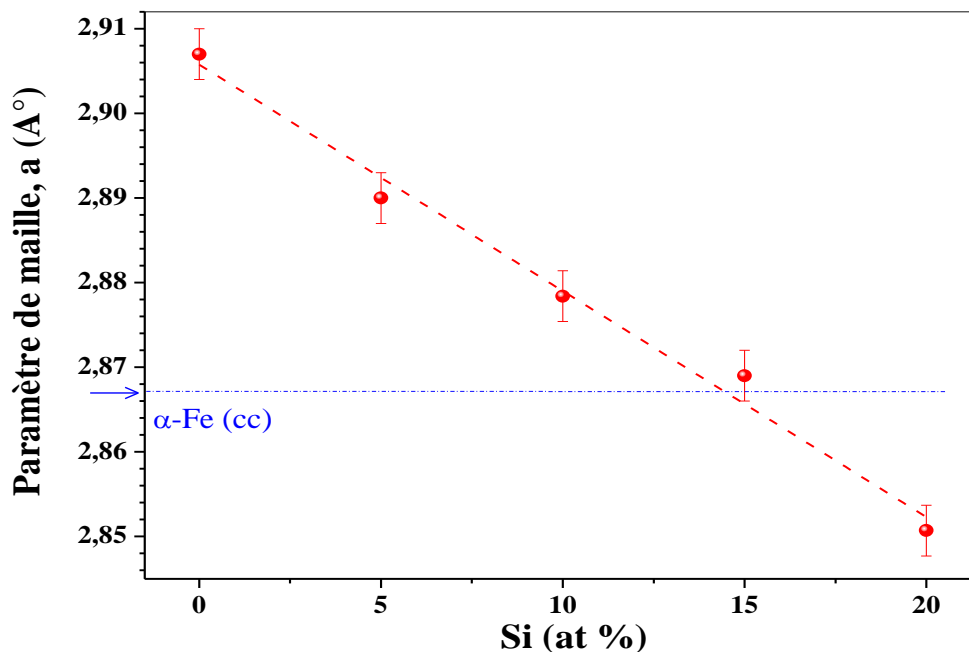


Figure III. 12: Evolution du paramètre de maille a (Å) en fonction du pourcentage de Si.

Cette figure montre bien que la valeur du paramètre de maille suit la même évolution (diminution linéaire) en fonction du pourcentage en Si avec presque les mêmes valeurs que

celles obtenues en exploitant les diagrammes de DRX obtenues en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode de Molybdène et simulé avec le logiciel Maud (voir figure III. 8). Comme elle a été déjà interprétée dans le deuxième paragraphe de la section III. 2. 1. 2. 3. 3; cette diminution de a (Å) est liée à la contraction du réseau en raison du plus petit rayon atomique de silicium par rapport à celui de l'aluminium et du fer.

III. 2. 2. 2. La taille moyenne des cristallites et le taux moyen de microdéformations

La taille moyenne des cristallites, $\langle D(nm) \rangle$, a été calculée à l'aide de la relation de Scherrer incluse dans le logiciel High Score et qui est donnée par la relation suivante [29]:

$$\langle D \rangle (nm) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (III. 2)$$

Avec :

K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1 (ici $K = 0.9$)). λ : longueur d'onde en nm de la raie $K\alpha_1$ du rayonnement X, θ : angle de diffraction,

β_L : contribution de la Lorentzienne à la largeur intégrale vraie qui traduit l'effet de la taille des cristallites et égale à $[\beta_{(observée)} - \beta_{(instrumentale)}]$, $\beta_{(observée)}$ est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et $\beta_{(instrumentale)}$ représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

Le taux moyen de microdéformations, $\langle \varepsilon (\%) \rangle$, a été calculé en utilisant la formule de la tangente incluse aussi dans le logiciel High Score et qui est donnée par la relation III. 3. Cette formule peut être obtenue avec la différentielle logarithmique de la loi de Bragg ($2.d.\sin\theta = \lambda = cste$).

$$\langle \varepsilon (\%) \rangle = \frac{\beta_G}{(4 \tan \theta)} \quad (III. 3)$$

β_G : contribution de la Gaussienne à la largeur vraie β et qui traduit l'effet des microdéformations et égale à $[\beta_{(observée)}^2 - \beta_{(instrumentale)}^2]^{1/2}$

La figure III. 13 montre l'évolution de $\langle D \rangle$ (nm) et de $\langle \varepsilon \rangle$ (%), en fonction du pourcentage de Si. Il est bien clair que la valeur de la taille moyenne des cristallites, décroît avec l'augmentation de pourcentage de silicium de 11 nm pour l'alliage binaire jusqu'à 7 nm, pour le composé ternaire avec la teneur la plus élevée en Si ($x=20$ at.%). Cependant, la valeur de $\langle \varepsilon \rangle$ (%) augmente de 0.85 % pour l'alliage binaire $Fe_{80}Al_{20}$ jusqu'à une valeur de 1.3 %

pour l'alliage ternaire avec 20 at.% de Si (voir figure III. 13, l'axe y à droite). La diminution de $\langle D \rangle$, s'explique par le caractère dur que les poudres FeAlSi acquièrent avec l'augmentation de pourcentage de Si et l'augmentation de $\langle \varepsilon \rangle$ par l'augmentation de taux de défauts (interstices, dislocations, joints de grains,..) engendrés, pendant le processus de broyage, par l'augmentation de % Si.

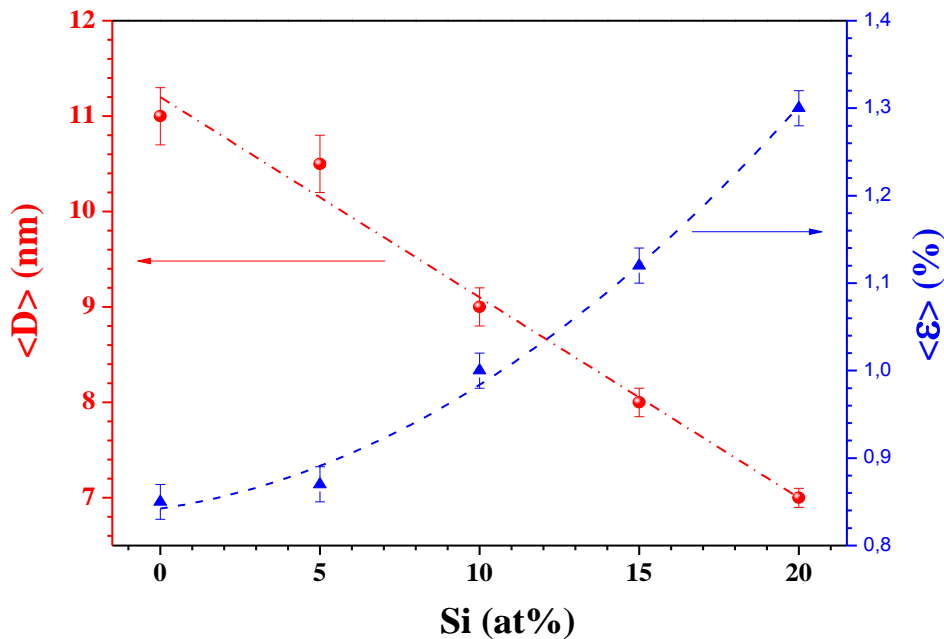


Figure III. 13 : Evolution de $\langle D \rangle$ (nm), $\langle \varepsilon \rangle$ (%), en fonction du pourcentage de silicium.

Remarque : nous avons aussi affiné les spectres de DRX obtenus en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode de Molybdène avec le logiciel X'Pert High Score et nous avons calculé le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites, $\langle D \text{ (nm)} \rangle$, par la méthode de Scherrer et le taux moyen de microdéformations, $\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle$, par la formule de la tangente. Les résultats (ne sont pas montrés ici) montrent les mêmes comportements avec presque les mêmes valeurs que celles obtenues en exploitant les spectres de DRX obtenue en utilisant un diffractomètre équipé d'une anticathode de Cu (pour plus de détail, voir les figures V. 1 et V. 2 dans chapitre V).

III. 3. Etude des propriétés magnétiques

L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet de l'ajout de Si, avec différentes teneurs, sur les propriétés magnétiques des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) puis d'analyser et d'expliquer la corrélation entre les propriétés microstructurales et magnétiques de ces alliages nanostructurés .

III. 3. 1. Etude des propriétés magnétique hyperfines par spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer, collectés à 300 K, et leurs distributions de champ hyperfin correspondantes (HFD) à tous les échantillons de la série d'alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) élaborés après 72 h de broyage sont représentés dans la figure III. 14. Ces spectres ont été ajustés avec le logiciel Recoil software en utilisant la méthode VBF (Voigt Based Fitting en Anglais) qui considère que les raies d'absorption sont composées d'une mixture de fonctions Gaussiennes et Lorentziennes. Le déplacement isomérique a été estimé en prenant celui de $\alpha\text{-Fe}$ à 300 K comme valeur de référence. Les valeurs moyennes des champs magnétiques hyperfins, $\langle H_{\text{hf}} \rangle$, ont été calculées à partir de HFD en utilisant l'expression suivante:

$$\langle H_{\text{hf}} \rangle = \sum_i p_i(H_i)H_i \quad (\text{III. 4})$$

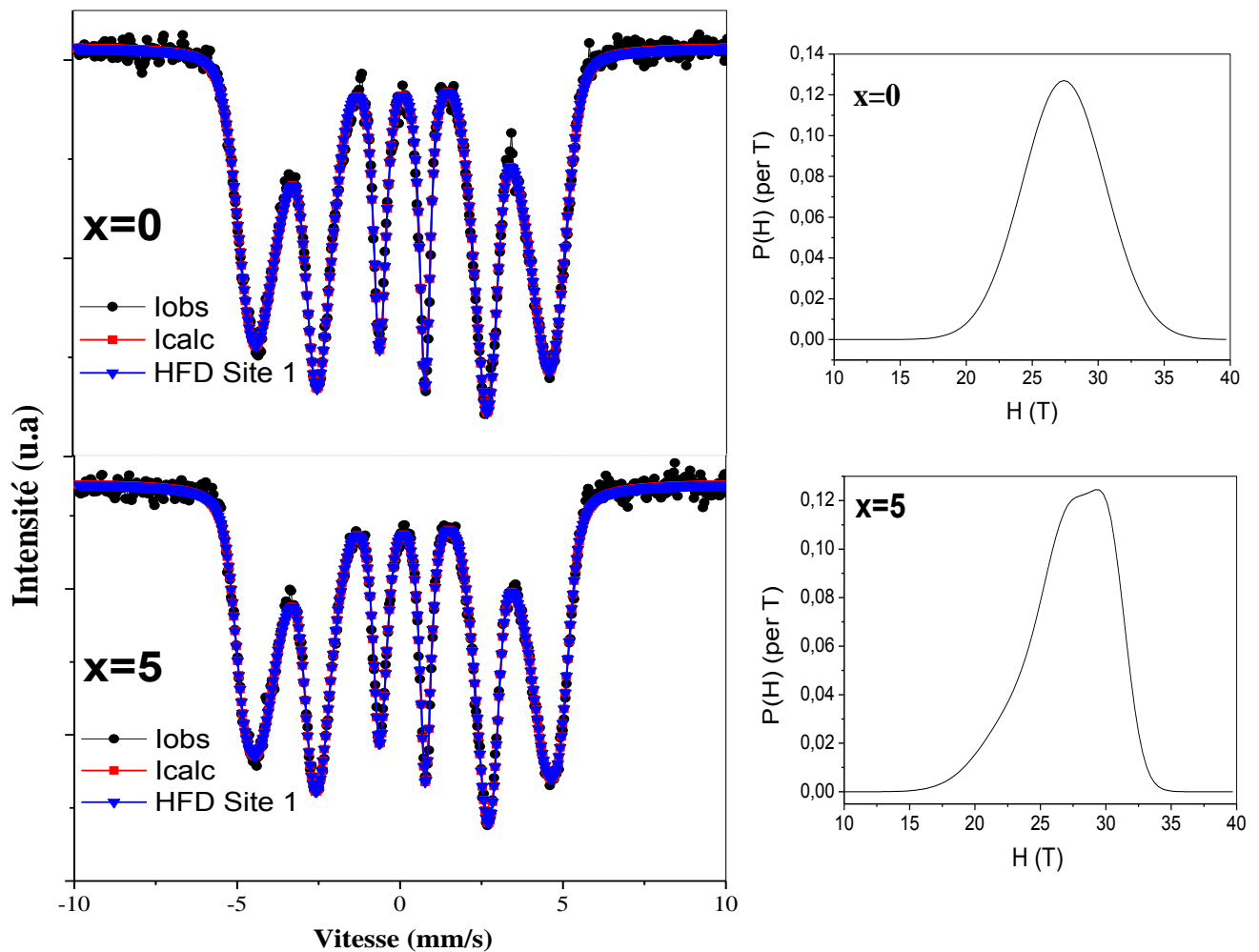
Avec H_i est la valeur du champ magnétique de i^{eme} site et $P_i(H_i)$ est la probabilité associée au champ magnétique H_i .

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

x (at.%)	sites	Surface (%)	Compo- santes	Intensité relative (%)	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$ (T)	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$ (T)	$\langle \text{CS} \rangle$ (mm/s)	$\langle \text{QS} \rangle$ (mm/s)	HWHM (mm/s)
x=0	Sextet	100	Comp.1	100	27	27	0.08	0.003	0.160
x=5	Sextet	100	Comp.1	45.5	29	27	0.09	0.005	0.185
			Comp.2	54.5	26				
x=10	Sextet	100	Comp.1	15	28	23	0.12	0.009	0.245
			Comp.2	71	24				
			Comp.3	14	12				
x=15	Doublet	4	100	0.130	0.51	0.26
	Sextet	96	Comp.1	50	25	21	0.13	0.007	
			Comp.2	34	19				
x=20	Comp.3	16	11						
	Doublet	17	100	0.39	0.69	0.27
Sextet	83	Comp.1	100	16	16	0.13	0.13		

Tableau III. 1 : Paramètres hyperfins tirés du fit des spectres Mössbauer des poudres nanocritallines. $\langle \text{CS} \rangle$, $\langle \text{QS} \rangle$, HWHM et $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ représentent le déplacement isomérique moyen, éclatement quadripolaire moyen, largeur à mi-hauteur des raies et le champ hyperfin moyen, respectivement.

Si on focalise d'abord notre attention sur le spectre correspond à l'alliage binaire $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, on remarque qu'il présente un sextet caractéristique d'un matériau ferromagnétique mais avec un élargissement significatif de ses raies d'absorption ($\text{HWHM} = 0,160 \text{ mm/s}$) comparativement à celles de spectre du standard $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{HWHM} = 0.12 \text{ mm/s}$). Cet élargissement se trouve souvent dans les matériaux ferromagnétiques désordonnés et indique que l'environnement local de chaque atome de Fe n'est pas le même [12, 30, 31]. Bien que les expériences de DRX révèlent une structure cristalline désordonnée pour les poudres de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, les atomes d'Al occupent au hasard les sites des atomes de $\alpha\text{-Fe}$ (cc). Par conséquent, le nombre d'atomes proches voisins (NN, nearest neighbours, en anglais) d'un atome de Fe change d'une maille à une autre maille voisine, et ensuite, il n'y a pas une seule valeur pour le champ magnétique hyperfin mais une distribution des valeurs qui dépend du nombre de NN de Fe (voir le côté droit de la figure III. 14).



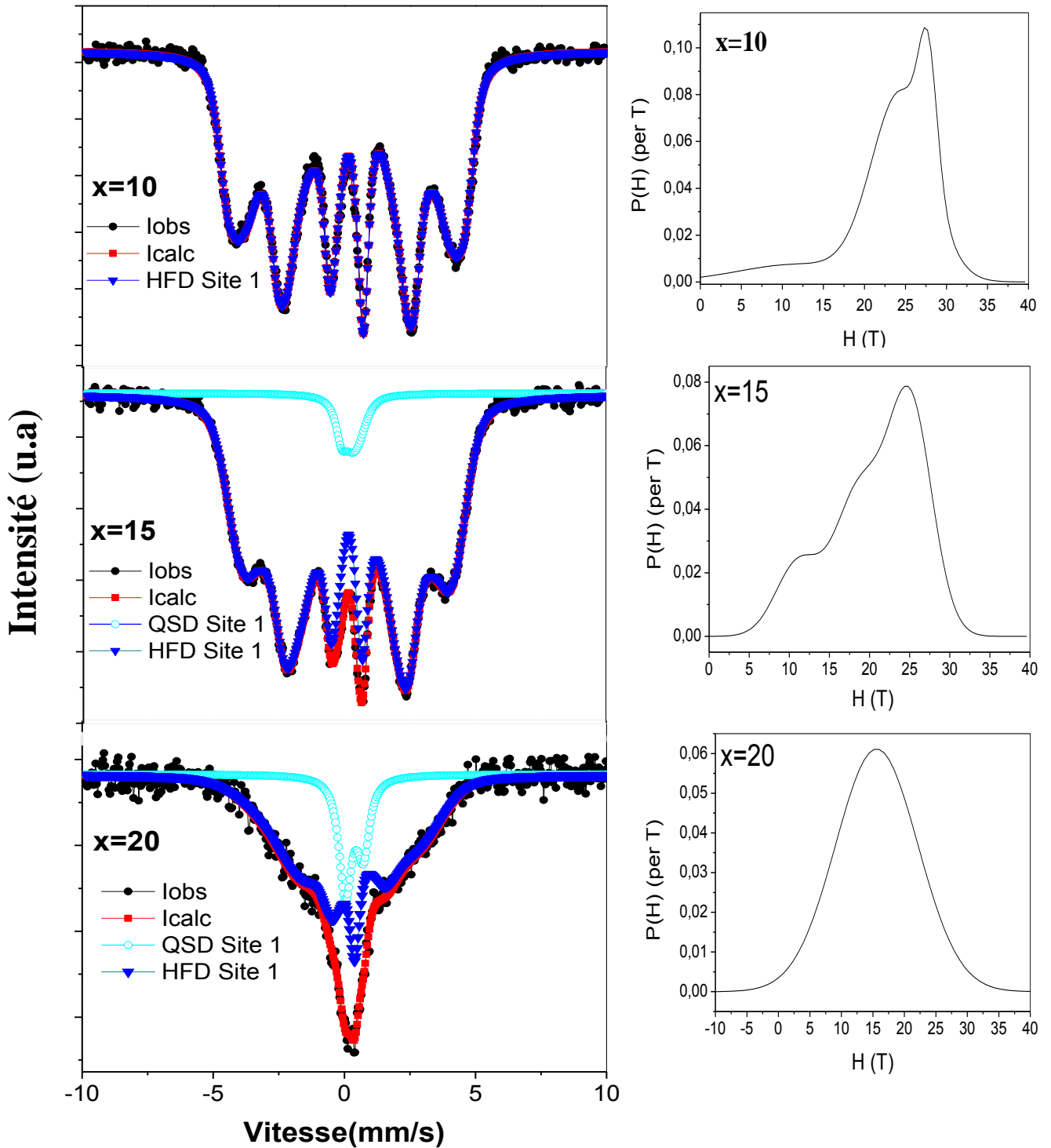


Figure III. 14 : Spectres Mössbauer, collectés à 300 K, et leurs distributions de champ hyperfin correspondantes (HFD) aux alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$.

Le meilleur ajustement de spectre correspondant à l'alliage binaire, est obtenu en tenant compte d'une seule HFD avec une valeur moyenne de champ magnétique hyperfine de 27 T.

Cette valeur est en bon accord avec les valeurs précédemment rapportés dans la littérature pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ [32, 11, 12, 14, 33]. Par conséquent, ce résultat confirme l'existence d'une seule phase désordonnée, en accord avec celui de la DRX en ce qui concerne la formation monophasé de la solution solide $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$.

Après l'ajout de 5 at.% de Si, le spectre Mössbauer obtenu montre un sextet qui est presque identique à celui de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ avec un plus grand élargissement des raies d'absorbtion. D'autre part, après l'augmentation de pourcentage de Si à 10, 15 et 20 at.%, nous avons remarqué que les spectres Mössbauer correspondants aux divers alliages ternaires obtenus se distinguent par une différence dans leurs formes, surtout pour $x = 15$ et 20, et montrent la présence d'un sextet magnétique avec un élargissement supplémentaire des raies par rapport à ceux de la solution solide binaire $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$. En effet, l'ajustement des spectres a montré que la largeur à mi-hauteur (HWHM, half-width at half-maximum en anglais) de leurs raies augmente progressivement de 0,160 mm/s ($x=0$) jusqu'à 0,185, 0,245, 0,26 et 0,27 mm/s pour $x=5, 10, 15$ et 20, respectivement. Ceci indique une augmentation du désordre dû à une plus grande distribution des sites différents (ou environnements différents) autour de l'atome sonde de fer, causés par l'augmentation de la teneur en Si. Parallèlement, nous avons constaté l'émergence d'un doublet au centre des spectres des deux échantillons avec les teneurs les plus élevées en Si, $x=15$ et 20 at.%, et représente 4 et 17% de l'aire totale pour $x = 15$ et 20, respectivement. La manifestation de ce doublet s'explique par la formation d'une phase paramagnétique dont l'origine pourrait être attribuée aux domaines désordonnés riches en Al et en Si.

Les distributions de champ hyperfin (HFD), obtenues à partir de l'ajustement des spectres Mössbauer relatifs aux alliages ternaires, montrent bien que, pour la faible teneur en Si ($x=5$ at.%), la HFD correspond contient à deux maximum voisins (deux composantes prépondérantes), et pour les teneurs plus élevées en Si, $x = 10$ et 15 at.%, en plus des deux maximum voisins, il apparait un épaulement aux faibles valeurs de champ hyperfin. Tandis que pour l'alliage ternaire le plus riche en Si ($x=20$ at.%), un seul maximum, beaucoup plus large, est observée. Une explication qualitative de ces constatations peut être donnée en termes de l'existence de différents environnements locaux pour les atomes de fer. Les maxima de HFD proviennent des atomes de fer à l'intérieur des grains cristallins. Cependant, les distances interatomiques Fe-Fe au niveau des joints de grains où le désordre est plus grand, pourraient être légèrement réduites en moyenne en raison de la grande quantité des défauts et

microcontraintes stockées, ce qui empêche le couplage ferromagnétique entre les atomes de Fe [12]. Sous cette hypothèse, les atomes de Fe dans les joints de grains devraient être responsables des épaulements aux faibles valeurs de champ hyperfin dans HFD.

Les valeurs moyennes des champs magnétiques hyperfins, $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$, calculées à partir de HFD, de tous les échantillons, sont mentionnées dans le tableau III. 2. Il est bien claire que la valeur de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ obtenue pour l'échantillon avec 5 at.% de Si est similaire à celle de l'échantillon sans Si ($x=0$). L'augmentation de la teneur en Si à 10 at.% a fait déclencher la diminution de la valeur de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$. En effet, cette valeur passe de 27 T pour $x= 5$ jusqu'à 23, 21 et 16 T pour $x= 10, 15$ et 20 at.% respectivement. Cette diminution de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ est due aux changements dans la structure électronique des atomes de Fe, indiquant que les interactions d'échange ferromagnétiques deviennent de plus en plus faibles avec l'augmentation de la teneur en Si. Le même comportement de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ a été obtenu par G. A Alcazar Perez et al [34] pour le système binaire $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$ ($0 < q < 0,5$), lorsque les atomes de l'Al substituent ceux de Fe. Aussi les mêmes auteurs [13] ont rapporté que l'introduction de Si dans la série d'échantillons $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ produit une diminution dans les valeurs de $\langle H_{\text{hf}} \rangle$. Afin d'obtenir une meilleure analyse et une bonne compréhension de ce comportement, nous avons appliqué le modèle de l'environnement local, dans lequel le moment magnétique d'un élément dépend du nombre de plus proches voisins [35]. Dans le cas des alliages binaires Fe-X, chaque atome X qui substitue un atome de fer, dans la $i^{\text{ème}}$ sphère de coordination de Fe provoque un changement de champ magnétique hyperfin pour un site de Fe donné avec une valeur de ΔH_i , le changement ΔH_i étant additif. En pratique, seules les contributions de la première et la seconde sphère de coordination sont prises en compte et la valeur de champ hyperfin $H(m, n)$ d'un site Fe est décrite de la manière suivante [31]:

$$H(m, n) = H(0, 0) + m. \Delta H_1 + n. \Delta H_2 \quad (\text{III. 5})$$

où $H(0, 0)$ est le champ hyperfin du noyau Fe entouré uniquement avec des atomes de 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). ΔH_1 et ΔH_2 sont les changements du champ hyperfin dus à la présence des atomes X dans les premiers et seconds voisins, respectivement.

Pour les alliages Fe-Al, Stearns [36], a supposé que chaque atome de Al substitue un atome de fer, dans la première sphère de coordination de Fe fait diminuer le champ hyperfin

d'une valeur de 2.54 T ($\Delta H_1 = -2.54$ T) et chaque atome de Al substitue un atome de fer, dans la seconde sphère de coordination de Fe produit une diminution de 1,1 T ($\Delta H_1 = -1.1$ T).

De manière analogue, pour les alliages Fe-Si, il est supposé que chaque un atome de Si fait diminuer la valeur de champ hyperfin d'un site de Fe d'une valeur de 2.7 T ($\Delta H_1 = -2,7$ T) [37, 38] quand il se présente dans la première sphère et d'une valeur de 1.12 T dans la seconde sphère [38].

En utilisant ce modèle, la valeur moyenne de champ hyperfin de chaque sextet a été attribuée à des configurations atomiques possibles dans les premiers proches voisins (NN) et dans les seconds proches voisins (NNN) des atomes de Fe. Le tableau III. 2 récapitule les différentes configurations atomiques possibles. L'analyse de ces résultats révèle que le champ hyperfin moyen, $\langle H_{\text{hf}} \rangle$, de l'échantillon binaire ($x = 0$), correspond à une configuration avec $(6\text{Fe} + 2\text{Al})$ NN + $[6\text{Fe}$ ou $(5\text{Fe} + 1\text{Al})$] NNN. Cette configuration est en bon accord avec celle déjà rapportée dans [10]. Pour l'échantillon avec une faible quantité de Si, $x = 5$, les atomes de Si n'ont pas été diffusés dans la première sphère de coordination, ils prennent des places dans la seconde sphère de coordination avec un seul atome, et par conséquent, l'influence des atomes de silicium sur $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ est négligeable. Concernant les échantillons avec $x \geq 10$, la diminution des valeurs de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ (T) est causée soit par la réduction du nombre des atomes de Fe dans la première sphère de coordination, donc l'augmentation de nombre des atomes de Si, et/ou par la réduction des atomes de Fe dans la seconde sphère de coordination (voir le tableau III. 2).

Si (at.%)	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$ (T)	Configurations atomiques (Fe, Al, Si)	
		En 1 ^{er} proches voisins (NN)	En 2 nd proches voisins (NNN)
0	27	(6, 2, 0)	(6, 0, 0), (5, 1, 0)
5	27	(6, 2, 0)	(5, 0, 1)
10	23	(5, 2, 1)	(4, 1, 1), (4, 2, 0), (4, 0, 2)
15	21	(4, 2, 2)	(4, 1, 1), (4, 2, 0)
		(5, 1, 2)	(2, 2, 2), (2, 1, 3)
20	16	(3, 2, 3)	(2, 2, 2), (2, 1, 3), (2, 3, 1)

Tableau III. 2: Champ magnétique hyperfin moyen des poudres $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et les différentes configurations atomiques possible en NN et en NNN de l'atome de 57 Fe sondé.

Par conséquent, la spectroscopie Mössbauer confirme les résultats obtenus par la DRX pour ce qui concerne la formation de la solution solide FeAl et Fe (Al, Si) après 72 h de broyage. De plus, elle a fourni des informations supplémentaires sur l'existence de différents environnements magnétiques pour les atomes de fer ainsi de l'existence des joints de grains désordonnés, que la DRX n'a pas pu révéler.

III. 3. 2. Courbes d'hystérésis

Les courbes d'hystérésis, prises à 300 K, des échantillons élaborés avec différents teneurs en Si sont présentés sur la figure III. 15. Cette figure montre bien que tous les cycles sont étroits, présentent de faibles pertes magnétiques, et saturent rapidement avec le champ appliqué. Ceci indique que tous les échantillons sont ferromagnétiques et possèdent de très faibles champs coercitifs (voir le tableau III. 3). Par conséquent, ces alliages sont des matériaux magnétiques doux. A partir de ces courbes d'hystérésis, nous avons déduit les valeurs de l'aimantation à saturation, M_s , et du champ coercitif, H_c , correspondants aux différents pourcentages de Si.

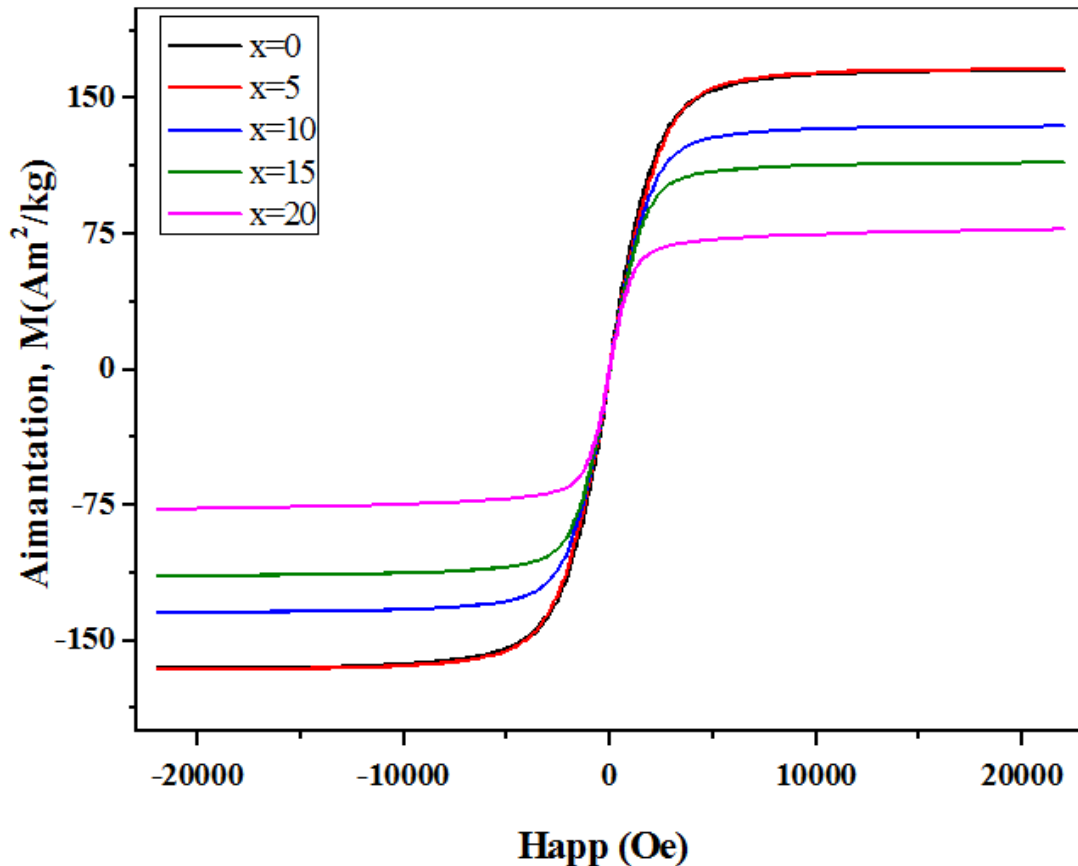


Figure III. 15 : Cycles d'hystérésis des poudres $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$.

III. 3. 2. 1. Evolution du champ coercitif en fonction de la teneur en Si

Dans le tableau III. 3, nous avons mis les valeurs du champ coercitif, H_c , de tous les échantillons $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et la figure III.16 montre l'évolution de H_c en fonction de la teneur en Si. Cette figure montre que l'augmentation de pourcentage de Si fait diminuer les valeurs de champ coercitif de 27.5 Oe pour l'alliage binaire ($x=0$ at.%) jusqu'à 18 Oe pour le ternaire le plus riche en Si $x=20$ at.%. Cette diminution, peut être une conséquence de raffinement de la taille des grains qui réduit l'anisotropie magnétocristalline, comme il a été expliqué dans le modèle de G. Herzer [39]. En effet, pour les matériaux magnétiques nanocristallins doux, il a été constaté que quand la taille des grains est réduite jusqu'à l'ordre de la longueur d'échange ferromagnétique (L_{ex}), l'anisotropie magnétique effective est moyennée au niveau des amas des grains et le champ coercitif H_c diminue avec la puissance six de la taille des grains ($H_c \propto D^6$) [39].

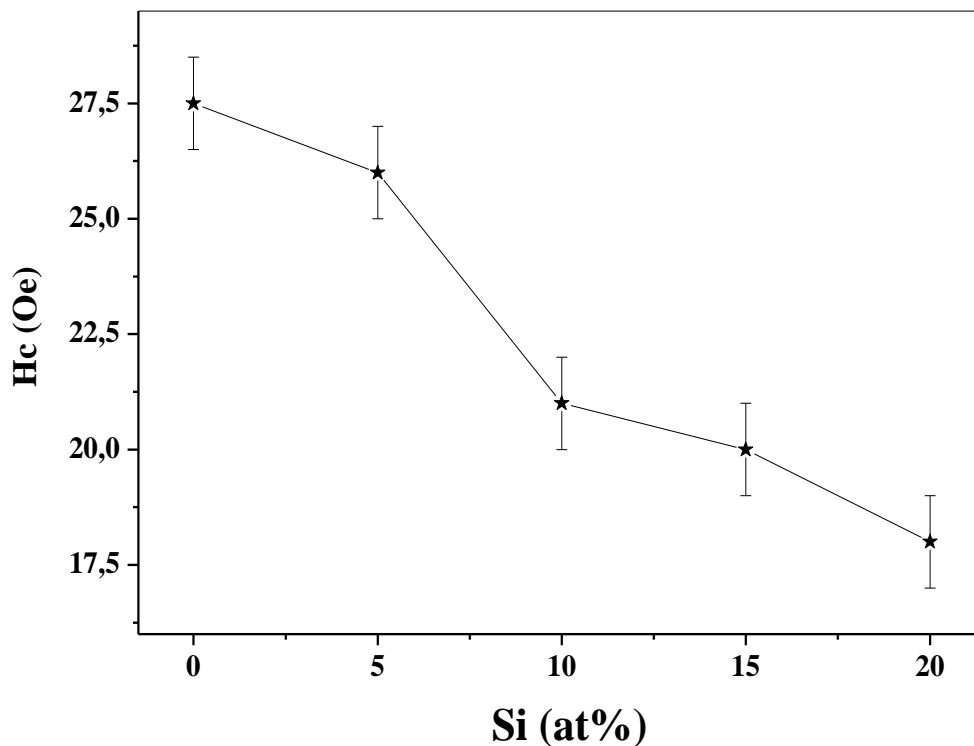


Figure III. 16 : Evolution du champ coercitif en fonction de la teneur en Si

III. 3. 2. 2. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en Si

La valeur de l'aimantation à saturation, M_s , a été estimée à partir de la région de champ magnétique élevé de la courbe $M(H)$. Dans cette région, l'effet de la rotation des directions d'aimantation des domaines est prédominant, et le changement de l'aimantation (M) en

fonction du champ appliqué (H) est relativement faible. La relation entre M et H dans cette région s'appelle « la loi de l'approche à saturation » et modélisée sous la forme suivante [40]:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H \tag{III. 6}$$

Avec : a est un coefficient lié aux défauts et/ou micro contraintes, b est un coefficient lié à l'anisotropie cristalline et χ est attribuée à la susceptibilité au champ indépendant.

La méthode consiste donc à ajuster la courbe de l'aimantation M (H), en aller et en retour, dans la région de champ magnétique élevé, puis on prend la moyenne des deux valeurs de Ms obtenues (Ms d'aller et Ms de retour). La figure III. 17 illustre un exemple d'ajustement de la courbe de M (H) en retour dans de la région de champ magnétique élevé ($H > 4kOe$) pour l'alliage ternaire $(Fe_{0.8}Al_{0.2})_{80}Si_{20}$

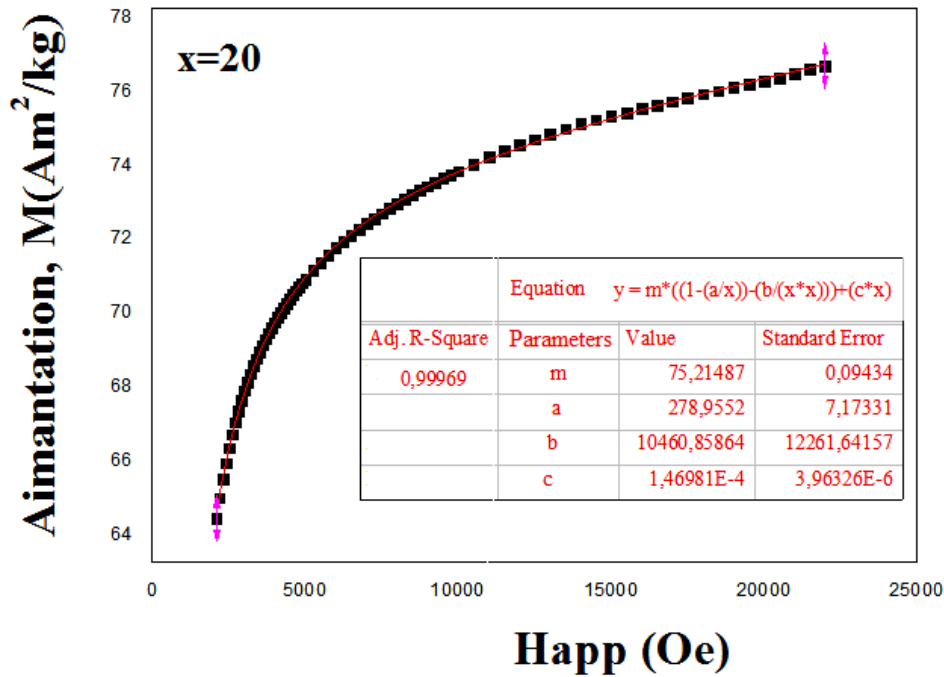


Figure III. 17 : Exemple d'ajustement de la courbe de M (H) en retour pour l'alliage ternaire $(Fe_{0.8}Al_{0.2})_{80}Si_{20}$.

Les valeurs de Ms de toutes les compositions sont montrées dans le tableau III. 3. La figure III. 18 illustre l'évolution de Ms en fonction du pourcentage de Si. On voit bien que pour $x=0$ et $x=5$, la valeur de Ms reste constante avec une valeur qui est égale à $168 \text{ Am}^2/\text{Kg}$. Ce comportement est analogue à celui qui s'est produit avec leur champ hyperfin moyen (voir le tableau III. 2). Nous avons estimé le moment magnétique par atome de Fe, μ_{Fe} , à partir des

valeurs de l'aimantation à saturation ($\approx \mu_B 1,9$), qui est évidemment inférieur à celui de bcc-Fe pur à la température ambiante (de $2,217 \mu_B$) et similaires aux valeurs rapportées par d'autres auteurs [12, 33] pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ obtenu par broyage mécanique. Toutefois, la valeur de M_s commence à diminuer à partir de $x=10$ et atteint une valeur de $75 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ pour 20 at.% de Si.

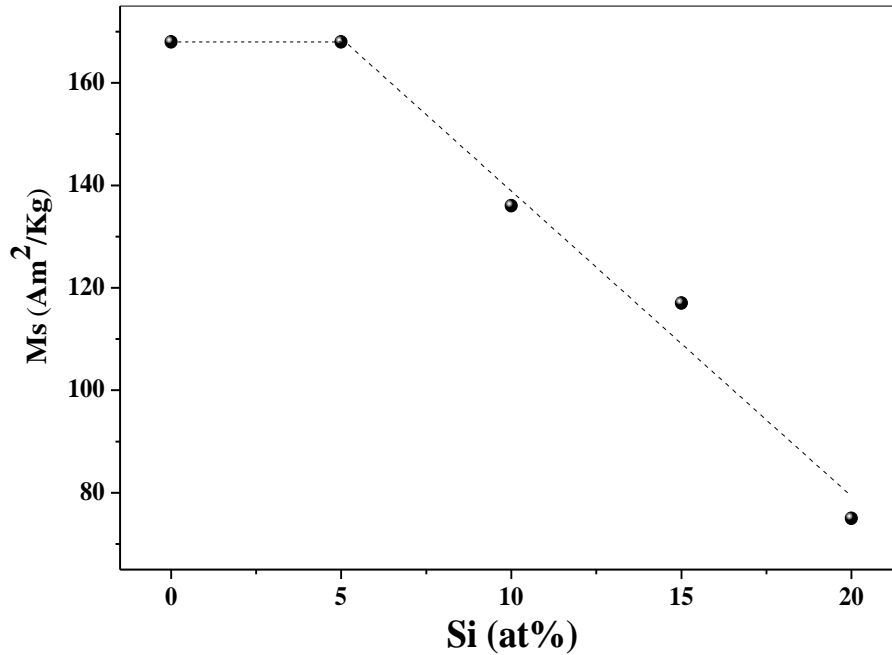


Figure III. 18: Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en Si.

Ce comportement de M_s , identique à celui de $\langle |H_{hf}| \rangle$, est en accord avec les résultats de spectrométrie Mössbauer. Dans la figure III. 19, nous avons montré l'effet de la teneur en Si sur le champ hyperfin moyen simultanément avec le moment magnétique par atome de Fe, qui a été estimé à partir des valeurs d'aimantation en tenant compte du pourcentage d'atomes de fer qui sont dans l'état paramagnétique. Les deux valeurs $\langle |H_{hf}| \rangle$ et μ_{Fe} restent constantes pour $x = 0$ et $x = 5$, alors que pour $x > 5$ diminuent d'une façon linéaire. Comme il a été expliqué dans la section III. 3. 1, pour l'échantillon avec une faible quantité de Si, $x=5$, les atomes de Si n'ont pas pris des places dans la première sphère de coordination, ils prennent des places dans la seconde sphère de coordination avec un seul atome, et par conséquent, ceci ne suffit pas pour influencer le moment magnétique de Fe, ce qui fait que les valeurs de $\langle |H_{hf}| \rangle$ et de M_s restent constantes. La diminution de M_s pour $x \geq 10$ at.% est due à la diminution de moment magnétique de Fe engendré par la modification de la configuration des proches voisins de l'élément magnétique, Fe. Ceci consiste avec l'augmentation de la

substitution des atomes de Fe, en premiers et seconds voisins, par ceux de Si diamagnétiques qui réduisent leur moments magnétiques et donc mènent à la réduction de l'aimantation.

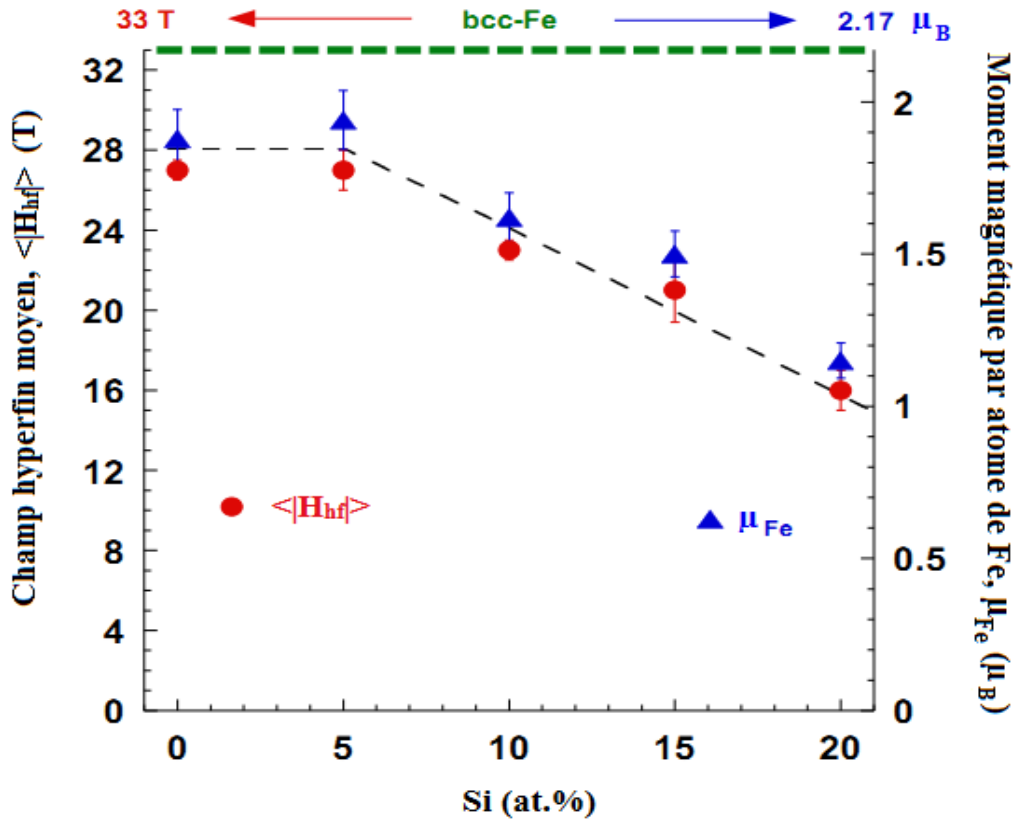


Figure III. 19 : Effet de la teneur en Si sur le champ hyperfin moyen simultanément avec le moment magnétique par atome de Fe.

Si (at.%)	M_s (Am^2/kg)	H_c (Oe)
0	168	27.5
5	168	26
10	136	21
15	117	20
20	75	18

Tableau III. 3 : Valeurs de champ coercitif et d'aimantation à saturation tirés à partir des courbes d'hystérésis.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] H. R. Madaah Hosseini, A. Bahrami, Preparation of nanocrystalline Fe–Si–Ni soft magnetic powders by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. B* 123 (2005) 74–79.
- [2] M. Yousefi, S. Sharafi, The effect of simultaneous addition of Si and Co on microstructure and magnetic properties of nanostructured iron prepared by mechanical alloying, *Materials and Design* 37 (2012) 325–333.
- [3] A. H. Bahrami, S. Sharafi, H. Ahmadian Baghbaderani, The effect of Si addition on the microstructure and magnetic properties of Permalloy prepared by mechanical alloying method *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 235–241.
- [4] M. Kezrane, élaboration et caractérisation magnétique de matériaux nanostructures à base de fer, these de doctorat, Universite Saad Dahleb de Blida, 2013.
- [5] L. Lutterotti, MAUD CPD Newsletter (IUCr) 24, 2000.
- [6] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.* 22 (1967) 151–152 .
- [7] D. Martinez-Blanco, P. Gorria, J. A. Blanco, M. J. Pérez, J. Campo, Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (335213) (20 08) 1–10.
- [8] N. C. Popa, The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement, *J. Appl. Cryst.* 31 (1998) 176–180.
- [9] Pierre Gravereau, introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, ICMC-CNRS, Université Bordeaux1, 2012.
- [10] F. Hadeif, A. Otmani, A. Djekoun, J. M. Greneche, The formation mechanism of mechanically alloyed Fe–20 at.% Al powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 326 (2013) 261–265.
- [11] D. Oyola Lozano, Y. Rojas Martinez, H. Bustos, G. A. Pérez Alcazar, Mössbauer and X-ray Study of $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$, $0.2 \leq x \leq 0.5$, Samples Produced by Mechanical Alloying *Hyper. Inter.*, 156/157, 569-574 (2004).
- [12] L. E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, G.Y. Vélez, J. D. Betancur, J. F. Marco, J. J. Romero, A. Martínez, F. J. Palomares, J. M. González, Disorder effect on the magnetic behavior of mechanically alloyed $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$), *J. Phys. Rev. B* 79 (2009) 094 418–094 425.

- [13] G. A. Peérez Alcázar, Ligia. E. Zamora, J. D. Betancur-Ríos, J. A. Tabares, J. M. Greneche, J. M. González, Effect of Si on the magnetic properties of the $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ alloy, *Physica B* 384 (2006) 313–315.
- [14] G.Y. Vélez, G. A. Pérez Alcázar, L. E. Zamora, J. J. Romero, A. Martínez, Influence of silicon and atomic order on the magnetic properties of $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ nanostructured system, *J. Hyper. Inter* 195 (2010) 179–184.
- [15] H. Guéroult, propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées MF_3 (M=Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique, Université du Maine, 2000.
- [16] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Mashio and E. Pagani presented at EPDIC V (1997).
- [17] H. Guéroult, Microstructural modelling of nanostructured fluoride powders prepared by mechanical milling, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 4791–4798.
- [18] M. Grafoute, étude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique, thèse de doctorat, université du Maine, 2004.
- [19] S. Azzaza, Propriétés microstructurales et magnétiques d'un alliage nanostructuré à base de FeCo, thèse de doctorat, Université d'Annaba, 2009.
- [20] O. Ould Fella, propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc : ZnFe_2O_4 , thèse de doctorat, université de Tizi-ouzou, 2013.
- [21] B. Chitsazan, H. Shokrollahi, A. Behvandi, O. Mirzaee, Characterization and magnetic coercivity of nanostructured $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{100-x}\text{V}_x$ powders containing a small amount of $\text{Co}_{3\text{V}}$ intermetallic obtained by mechanical alloying, *J. Powder. Technol.* 214 (2011)105–110.
- [22] G. Y. Vélez, G. A. Pérez Alcázar, Ligia E. Zamora, J. J. Romero, A. Martínez, J. M. González, Efecto de Alear Si En El Sistema $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, *Revista Colombiana de Física*, vol. 40, No. 2, Julio 2008.
- [23] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001)1–184.
- [24] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* 48 (2000)1–29.
- [25] T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, OH, 1990.
- [26] High Score software for crystallography, Philips analytical, 2002.
- [27] JCPDS card N° 00-006-0696.
- [28] JCPDS card N° 00-001-1176.

- [29] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2 (1918) 96.
- [30] M. M. Rico, J. M. Greneche, G. A. Pérez Alcázar, Effect of boron on structural and magnetic properties of the Fe₆₀Al₄₀ system prepared by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 398 (2005) 26–32.
- [31] E. Jartych, Local atomic order in nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mater.* 265 (2003) 176–188.
- [32] V. Sebastian, N. Lakshmi, K. Venugopalan, Correlation between microstructure and magnetic properties in mechanically alloyed nanogranular Fe_{100-x}Al_x, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4635–4638.
- [33] Y. Jiraskova, J. Bursik, O. Zivotsky, J. Cuda, Influence of Fe₂O₃ on alloying and magnetic properties of Fe–Al, *Mater. Sci. Eng. B* 186 (2014) 73–78.
- [34] G.A. Pérez Alcazar, E. Galvão da Silva, Mossbauer effect study of magnetic properties of Fe_{1-q}Al_q, 0<q<0.5 alloys in the disordered phase, *J. Phys. F: Met. Phys* 17 (1987) 2323-2335.
- [35] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick, D.N.E. Buchanan, Range of the exchange interaction in iron alloys, *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 24–27.
- [36] M. B. Stearns, Variation of the internal fields and isomer shifts at the Fe sites in the FeAl series, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 1095–1096.
- [37] M. B. Stearns, Internal magnetic fields, isomer shifts, and relative abundances of the various Fe sites in FeSi Alloys, *Phys. Rev.* 129 (1963) 1136–1144.
- [38] S.M. Dubiel, W. Zinn, Influence of Si on spin and charge density changes in bcc-Iron, *J. Magn. Magn. Mater.* 28 (1982) 261–276.
- [39] T. Sourmail, Near FeCo equiatomic alloys: constitution, mechanical and magnetic properties, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 816–880.
- [40] B. D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.

Chapitre IV

Etude microstructurale et magnétique
des alliages $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$
élaborés par broyage mécanique

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'évolution des propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction de la teneur en Si.

IV. 1. Etude morphologique et analyse par EDX de la composition chimique

La morphologie des particules de chaque échantillon de la série d'alliages $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x= 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) a été observée en mode électrons secondaires par un microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 30 FEG ESEM. L'analyse de la composition chimique a été effectuée grâce à l'analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX), couplé au microscope électronique.

La figure IV. 1 montre l'évolution de la morphologie des particules en fonction du pourcentage de Si. On voit bien que la forme et la taille des particules évoluent d'une manière considérable avec l'augmentation de pourcentage en Si de $x=0$ à $x=20$ at.%. La micrographie de la poudre d'alliage sans silicium, $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$, exhibe une distribution inhomogène d'agglomérats qui présentent une taille moyenne variant entre 10 et $60 \mu\text{m}$ (voir figure IV. 1. a). Ceci est probablement dû au caractère doux des particules et par conséquent coalescent entre elles. Après l'ajout de Si, avec différents pourcentages, les micrographies des alliages ternaires obtenus montrent, d'une part, que les agglomérats prennent progressivement une forme arrondie dont la taille diminue avec l'augmentation de pourcentage de Si, et d'autre part, que les plus petits agglomérats deviennent dominants (voir figure IV : 1. b, 1. c, 1. d et 1. e). Ces résultats indiquent que le silicium agit comme un inhibiteur de coalescence et contribue au raffinement des poudres. De plus, il est bien connu que la présence de Si augmente la dureté des matériaux et par conséquent leur fragilité [1]. Donc au fur à mesure qu'on augmente le pourcentage de Si, la solution solide Fe (Al, Si) devient de plus en plus dur et fragile exhibant une tendance à une fragmentation facile des particules.

Ce comportement morphologique a été déjà observé par d'autres chercheurs dans quelques alliages nanostructurés qui contiennent du Si et qui sont élaborés par mécanosynthèse. Parmi ces alliages, nous citons: $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 10, 20$), $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x= 0, 5, 10, 15, 20$ at.%), $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at.%) et $(\text{Fe}_{0.80}\text{Al}_{0.20})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ at.%) étudiés par M. Yousefi et al.[2], A. H. Bahrami et al.[3], M. Kezrane [4] et N. Boukherroub et al.[5] respectivement.

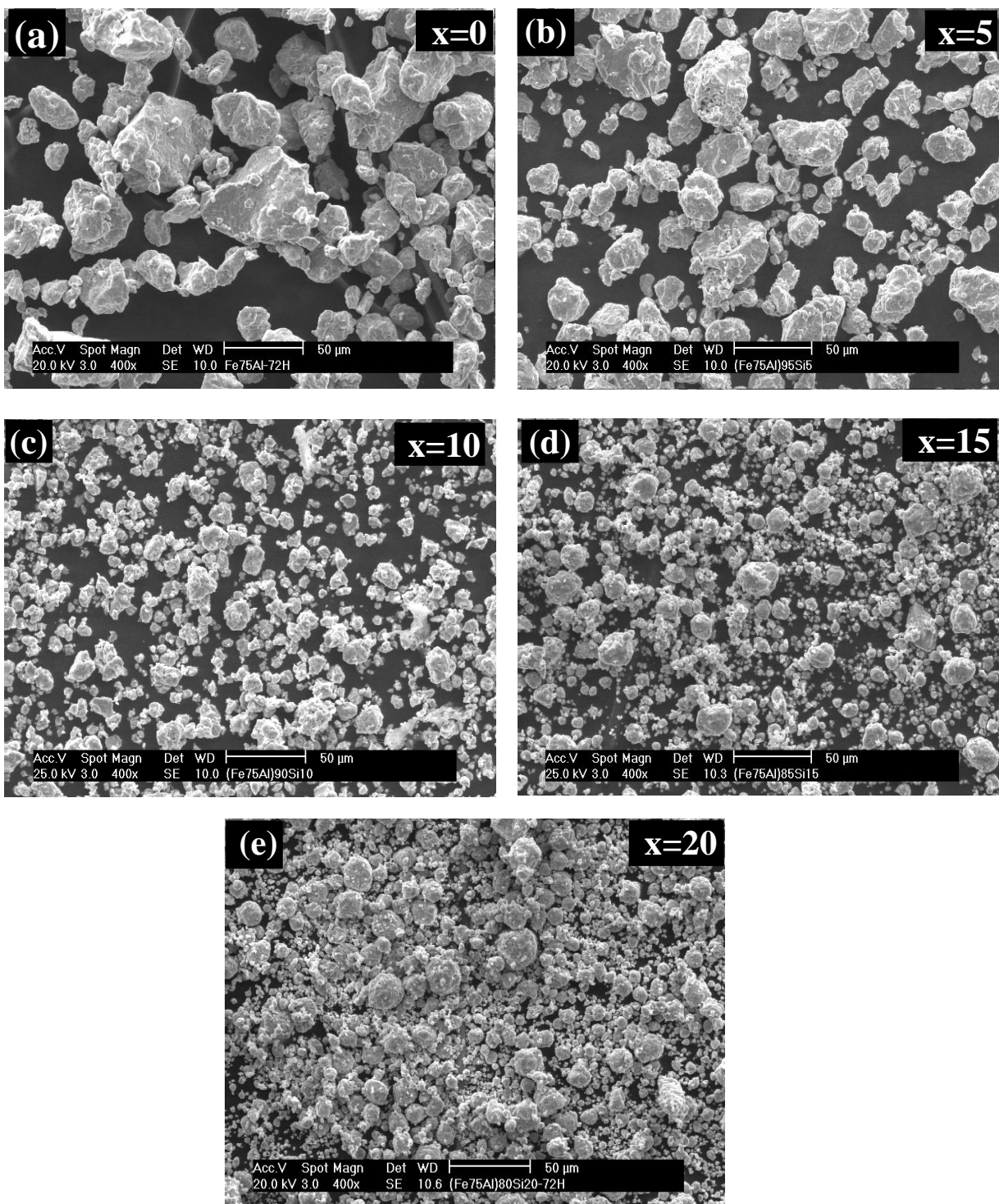


Figure IV. 1: Micrographies MEB des poudres $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$.

Les résultats de la quantification par EDX des particules constituant chaque échantillon obtenus montrent que la composition finale est très proche de la composition nominale (même stoechiométrie). Cette analyse révèle aussi la non contamination de tous les échantillons par

les outils de broyage (jarres et/ou billes), ainsi que l'absence d'oxygène O_2 , dans la limite d'erreur de cette technique. La figure IV. 2 montre les spectres d'analyse EDX relatifs à l'alliage sans Si et à l'alliage ternaire le plus riche en Si ($x=20$ at.%).

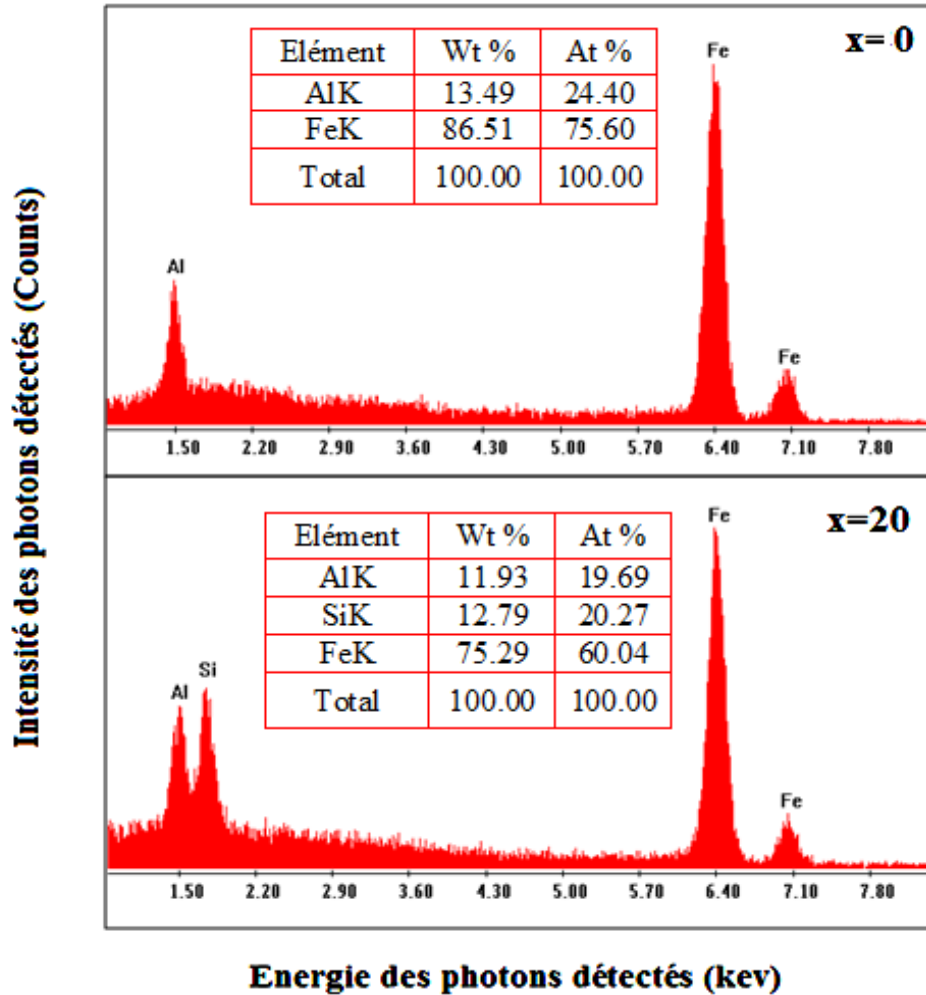


Figure IV. 2: Spectres EDX des poudres $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{80}\text{Si}_{20}$ obtenues après 72h de broyage.

IV. 2. Etude par diffraction des rayons X

Le dépouillement des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé à l'aide du logiciel X'Pert High Score [6].

IV. 2. 1. Evolution structurale des poudres élaborées $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$

L'évolution des spectres de diffraction des rayons X, obtenues à température ambiante, des alliages élaborés $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de silicium ($x=0, 5, 10$ et

20 at.%) est présenté dans la figure IV. 3, où le spectre de la poudre initiale $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ avant le broyage est ajoutée pour la comparaison. Ce dernier montre la présence des pics de fer (110), (200), (211) et (220) correspondants à la structure cubique centré (cc) [7] et des pics d'aluminium (111), (200), (220), (222) et (400) correspondant à la structure cubique à faces centrées [8].

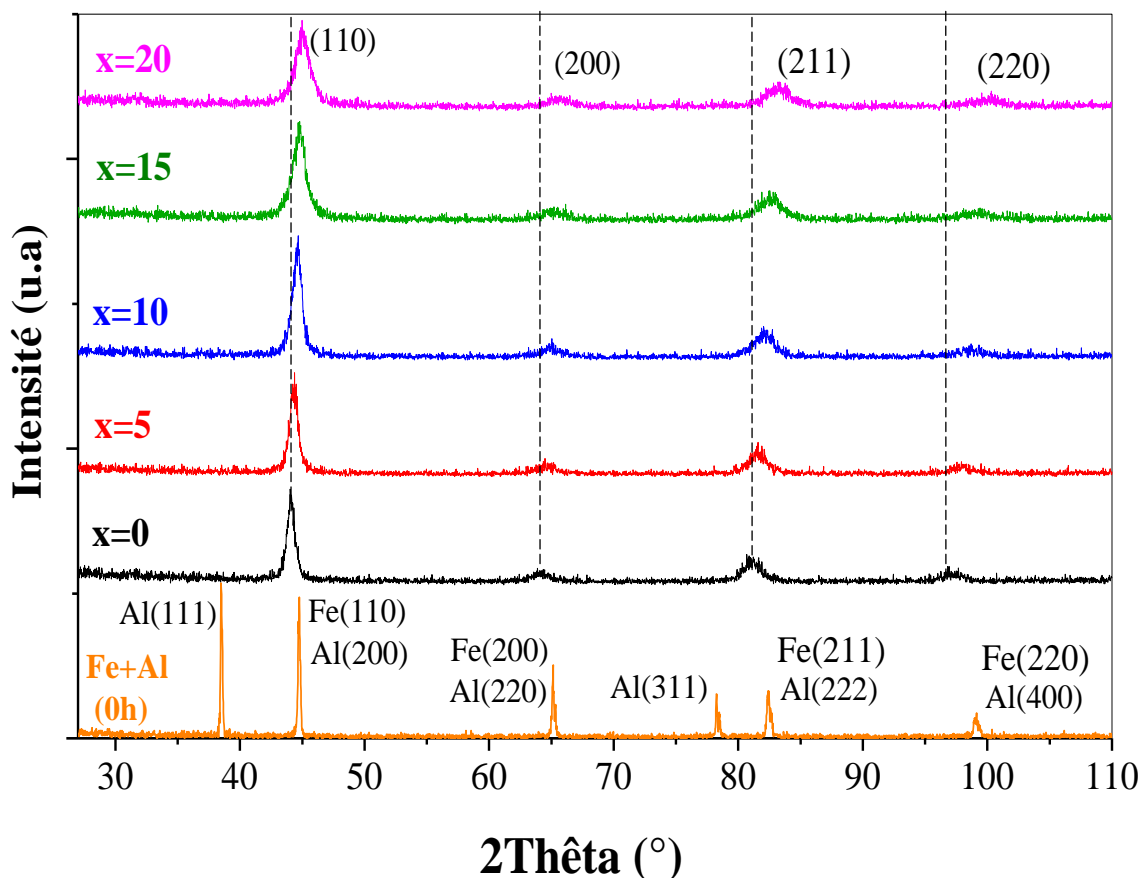


Figure IV. 3: Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$.

Les diagrammes de DRX des différents échantillons broyés à 72 h montrent que toutes les intensités des pics observés dans chacun des diagrammes peuvent être indexées comme des réflexions de Bragg correspondant à une structure cristalline. Notons qu'aucun pic de superstructure n'a été observé (pas de phase ordonnée) ainsi que l'absence de pics supplémentaires susceptibles de provenir d'une impureté et/ou de phases de Fe, Al ou Si pures. Par conséquent, nous pouvons supposer que les alliages sont monophasés. En revanche, l'affinement des diagrammes montre bien que tous les pics observés dans chaque diagramme prennent les positions angulaires des pics de α -Fe et tous les échantillons possèdent les mêmes familles de plans diffractants d'indices (hkl) : (110), (200), (211) et (220). Ce fait indique que

les atomes de Si et/ou d'Al occupent au hasard certains sites de Fe dans la maille conventionnelle cubique centré (cc) de α -Fe et forment ainsi deux solutions solides désordonnées : α -FeAl pour l'alliage binaire et α -Fe(Al, Si) pour les alliages ternaires.

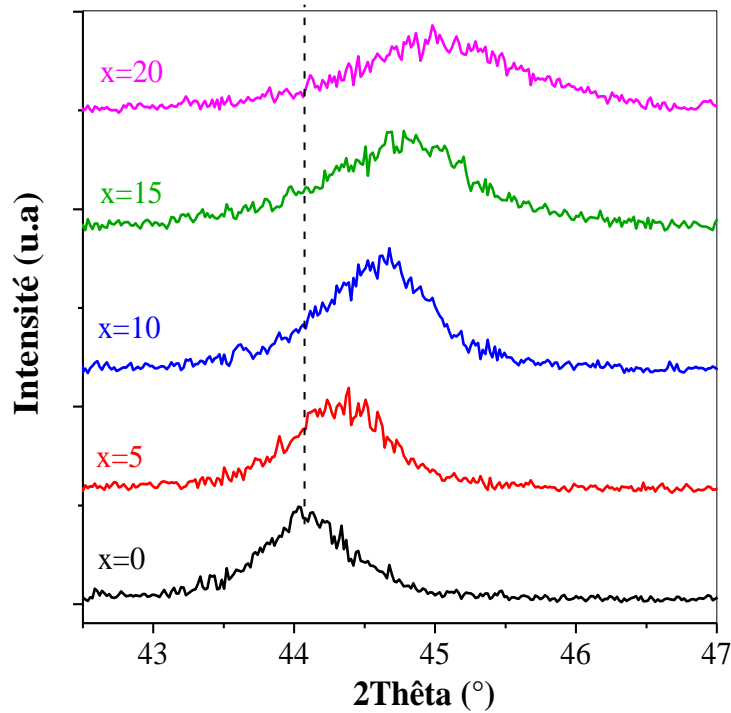


Figure IV. 4: Superposition de la réflexion de Bragg la plus intense de tous les échantillons broyés à 72 h.

Une observation rigoureuse de la superposition des diagrammes de diffraction montre clairement que l'introduction progressive de Si dans l'alliage $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ produit un déplacement graduel des pics de diffraction vers les positions angulaires plus élevées. Pour mieux illustrer ce déplacement des pics, nous avons représenté sur la figure IV. 4 la superposition de pic le plus intense pour les différents pourcentages en Si. Ce décalage angulaire des pics de diffraction indique la diminution de la valeur du paramètre de maille (dû à un effet stérique). Par ailleurs, en plus du décalage angulaire, nous avons remarqué un élargissement progressif des différents pics de diffraction avec l'augmentation de pourcentage de Si. L'élargissement est dû au changement dans la microstructure (affinement de la taille des cristallites accompagné par l'augmentation des microdéformations à l'intérieur des particules). Rappelons que les microdéformations sont des variations locales des distances réticulaires d , entre $d-\Delta d$ et $d+\Delta d$ produites par des distorsions cristallines non uniformes [9]. Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (lacunes, substitutionnels,

dislocations, joint de grains,...) ou par des fluctuations locales de composition (solution solide). On peut quantifier cette distorsion par le paramètre constant [9]: $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$.

La formation des solutions solides désordonnées FeAl et Fe(Al, Si), par la substitution des atomes de Fe de structure (cc) par ceux de Si et/ou de l'Al, a été obtenue par plusieurs auteurs dans leurs travaux de recherches sur les alliages Fe-Al et Fe-Al-Si élaborés par mécanosynthèse. En effet, E. Bonetti et al. [10] ont mis en évidence la formation de la solution solide désordonnée monophasé $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ après 32h de broyage à l'aide d'un broyeur à haute énergie de type SPEX 8000 M. Notons que ces auteurs ont d'abord effectué un pré-broyage des poudres initiales pendant 40 h, c'est à dire ils ont broyé d'abord le Fe pur tout seul et l'Al pur tout seul avant qu'ils broient le mélange des deux. M. H. Enagati et al. [11] ont suivi l'évolution de la formation de l'alliage binaire $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ en fonction de temps de broyage au moyen d'un broyeur planétaire à haute énergie. Les auteurs ont constaté que la solution solide désordonnée FeAl (cc) monophasé a bien été formée après 40 h de broyage. D'autre part, l'étude par DRX des alliages ternaires $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10$ et 20) faite par G. A. Peérez Alcázar et al. [12] et G. Y. Vélez et al. [13] respectivement, a montré que pour toutes les compositions, le Fe de structure cristalline cubique centré a formé une solution solide désordonnée Fe(Al, Si) avec les atomes de l'Al et de Si après 36 h de broyage au moyen d'un broyeur à haute énergie de type Pulvérisette 5.

IV. 2. 2. Evolution du paramètre de maille et des paramètres microstructuraux

L'ajustement des pics de diffraction avec le logiciel HighScore nous a permis de remonter aux paramètres nécessaires pour le calcul du paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et le taux moyen de microdéformations en utilisant les relations (III. 1), (III. 2) et (III. 3) décrites dans les sections III. 2. 2. 2. 1 et III. 2. 2. 2. 2 du chapitre III.

IV. 2. 2. 1. Evolution du paramètre de maille

L'évolution de paramètres de maille, a (Å), en fonction du pourcentage de Si est illustrée dans la figure IV. 5, où la valeur de Fe (cc) est notée pour la comparaison. Cette figure montre bien que la valeur du paramètre de maille décroît avec l'augmentation de la teneur en Si. En effet, sa valeur maximale correspond à l'alliage sans silicium $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$, $a=2,905\pm 0,003$ Å, puis, au fur à mesure que les atomes de silicium sont introduits, le

paramètre de maille diminue jusqu'au dessous de celui de Fe (cc) et atteint une valeur de $2,847 \pm 0,003 \text{ \AA}$ pour l'alliage avec la teneur la plus élevée en Si, $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{80}\text{Si}_{20}$.

Un comportement similaire de a (\AA) en fonction du pourcentage en Si a été déjà reporté par N. Boukherroub et al. [5] pour les poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{0.80}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ élaborées par broyage à haute énergie et par E. Legarra et al. [14] pour les alliages $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{Si}_x$ et $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30-x}\text{Si}_x$ élaborées par fusion à arc puis réduits en poudres par broyage. Cette diminution de a (\AA) qui se traduit sur nos diffractogrammes par un décalage des pics de diffraction vers les grands angles (voir figure IV. 4) est liée à la contraction du réseau en raison du plus petit rayon atomique de silicium (r atomique = 0.118 nm) par rapport à celui de l'aluminium (r atomique = 0.142 nm) et du fer (r atomique = 0.125 nm, et le fait que ces espèces atomiques occupent au hasard les mêmes positions du réseau.

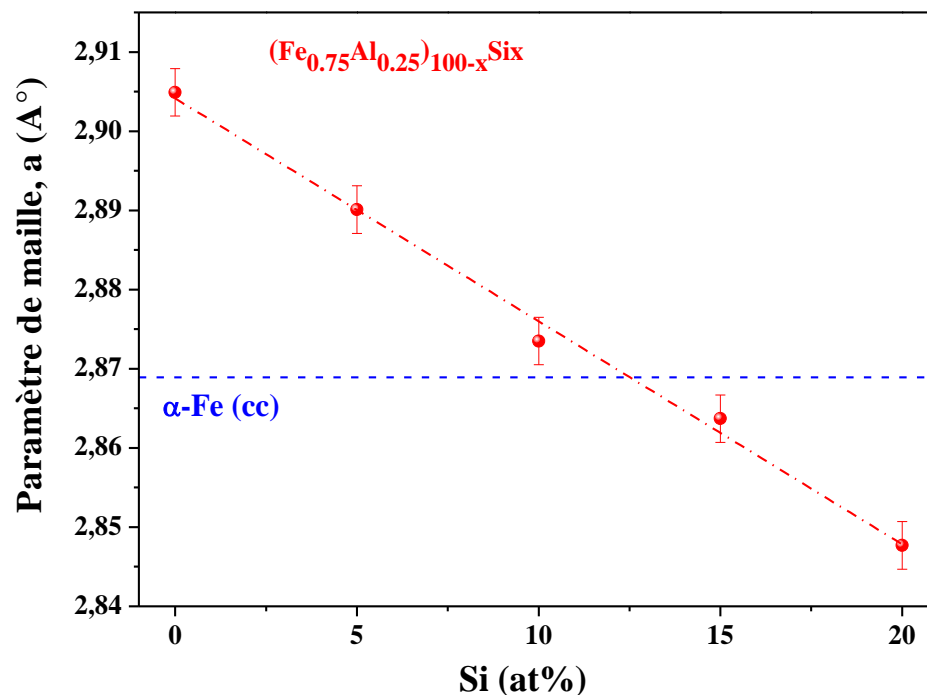


Figure IV. 5: Evolution du paramètre de maille a (\AA) en fonction du pourcentage de Si.

IV. 2. 2. 2. Evolution des paramètres microstructuraux: taille moyenne des cristallites et le taux moyen des microdéformations

La figure IV. 6 montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$ (nm), et le taux moyen de microdéformations, $\langle \epsilon \rangle$ (%), en fonction du pourcentage de Si. On voit clairement que la taille moyenne des cristallites, décroît légèrement avec l'augmentation de pourcentage de Si de 0 à 10 at.% de Si ainsi que de 15 à 20 at.% et marque une appréciable

diminution entre 10 et 15 at.% de Si. En effet, sa valeur diminue de 12 nm pour l'alliage binaire à 10, 7 et 6 nm pour les alliages ternaires avec $x=10, 15$ et 20 at.%, respectivement. Cette diminution de $\langle D \rangle$, peut être expliquée par le caractère dur que les poudres FeAlSi acquièrent avec l'augmentation de pourcentage de Si, ce qui fait que le processus de fragmentation des grains est favorisé et donnent lieu à de plus petits cristallites [15].

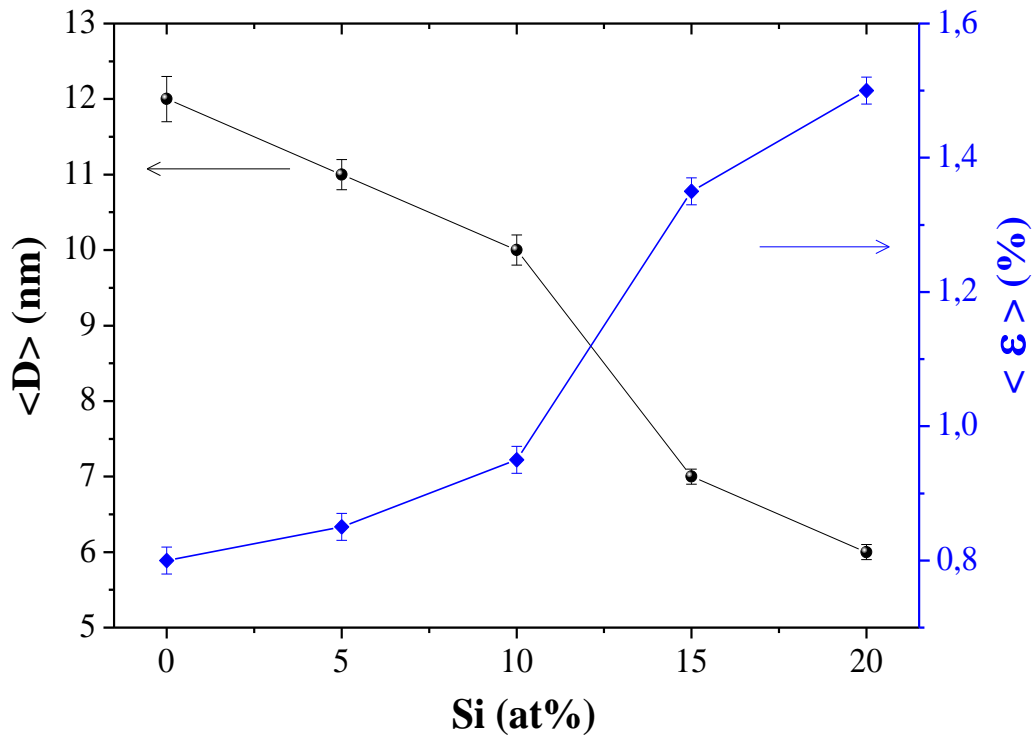


Figure IV. 6 : Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$ (nm), et le taux moyen de microdéformations, $\langle \varepsilon \rangle$ (%), en fonction du pourcentage de silicium.

Concernant, le taux moyen de microdéformations, $\langle \varepsilon \rangle$ (%), les résultats montrent que sa valeur augmente de 0,80 % pour l'alliage binaire $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ jusqu'à une valeur de 1,5 % pour l'alliage ternaire avec 20 at.% de Si (voir figure IV. 6, l'axe y à droite). Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la fraction volumique occupée par les joints de grains, suite au raffinement des grains. Notons que cette augmentation est plus accentuée entre $x=10$ et $x=15$ at.% ; un comportement que nous n'avons pas pu expliquer en se basant sur cette expérience.

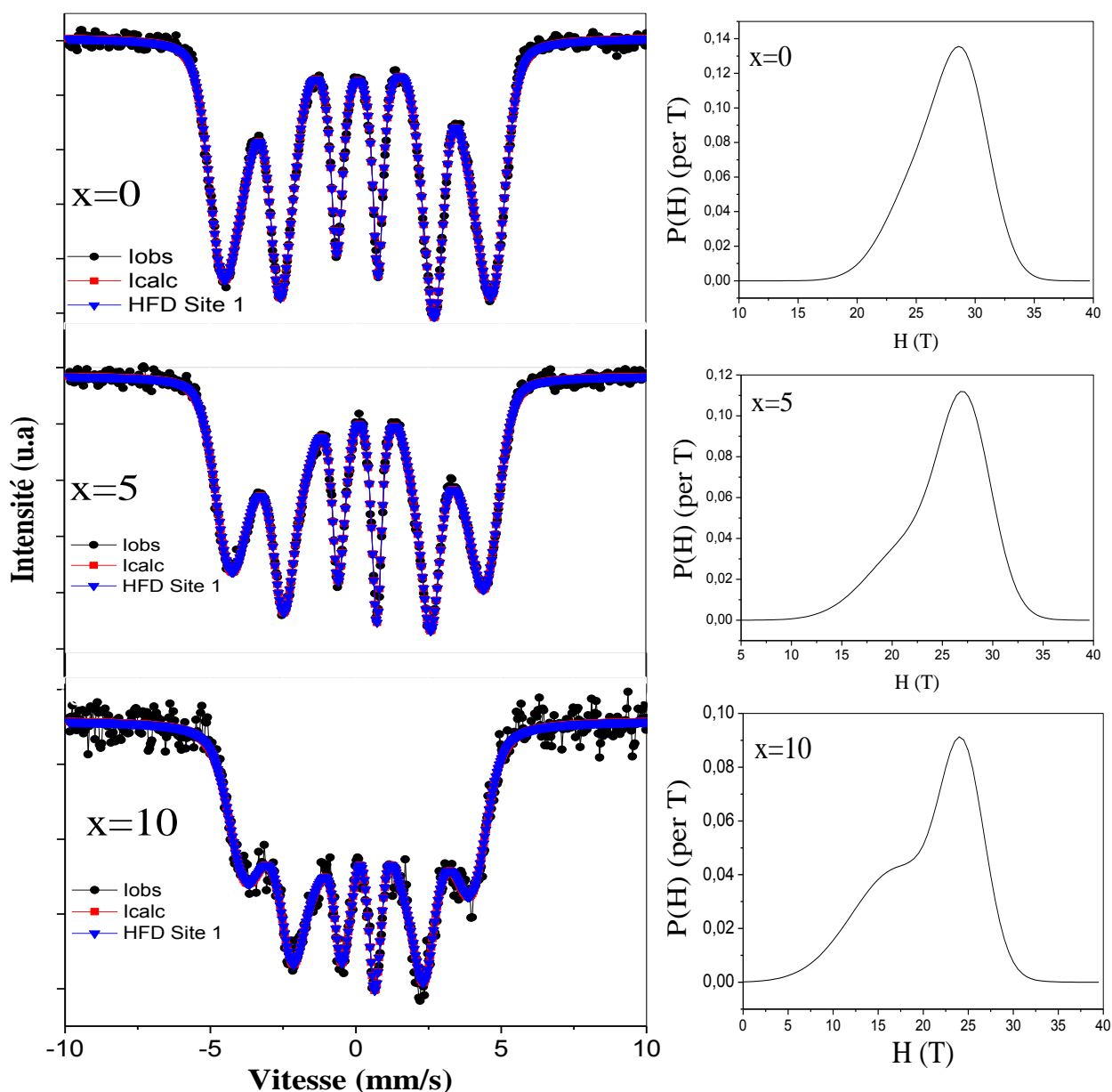
Le comportement de $\langle D \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$ est cohérent avec celui recueilli dans la littérature pour les alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ [4].

IV. 3. Etude des propriétés magnétiques

L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet de l'ajout de Si, avec différents pourcentages, sur les propriétés magnétiques des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) puis d'analyser et d'expliquer la corrélation entre les propriétés microstructurales et magnétiques de ces alliages nanostructurés.

IV. 3. 1. Etude des propriétés magnétique hyperfines par spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer, collectés à 300 K, et leurs distributions de champ hyperfin correspondantes (HFD) à tous les échantillons de la série d'alliages $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) élaborés après 72 h de broyage sont représentés dans la figure IV. 7.



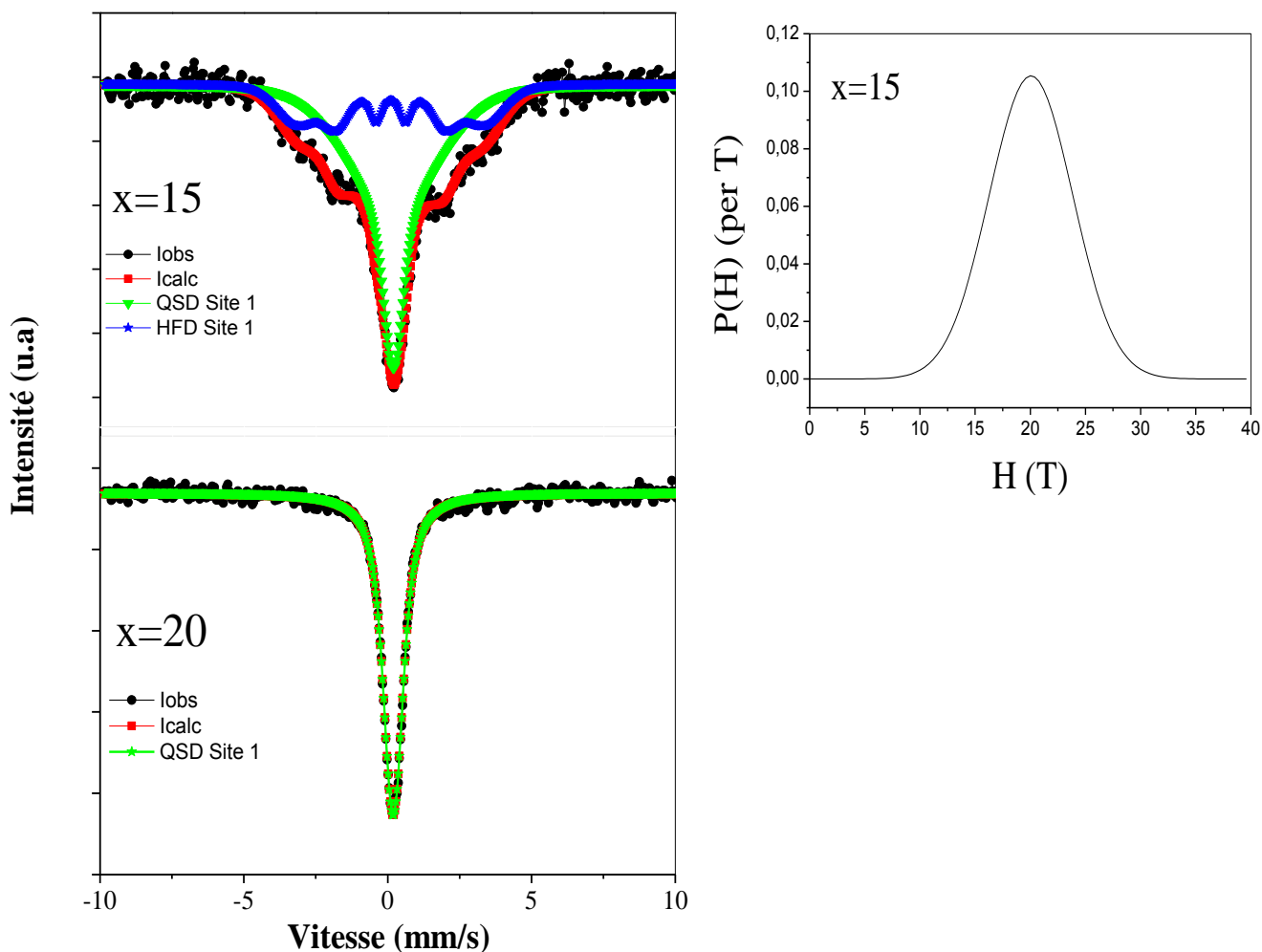


Figure IV. 7 : Spectres Mössbauer, collectés à 300 K, et leurs distributions de champ hyperfin correspondantes (HFD) aux alliages $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$.

Ces spectres ont été ajustés avec le logiciel Recoil software en utilisant la méthode VBF (Voigt Based Fitting en Anglais) qui considère que les raies d'absorption sont composées d'une mixture de fonctions Gaussiennes et Lorentziennes. Le déplacement isomérique a été estimé en prenant celui de $\alpha\text{-Fe}$ à 300 K comme valeur de référence. Les valeurs moyennes des champs magnétiques hyperfins, $\langle H_{\text{hf}} \rangle$, ont été calculées à partir de HFD en utilisant l'expression suivante:

$$\langle H_{\text{hf}} \rangle = \sum_i p_i(H_i)H_i \quad (\text{IV. 1})$$

Avec H_i est la valeur du champ magnétique d' i^{eme} site et $P_i(H_i)$ est la probabilité associée au champ magnétique H_i .

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

x (at%)	sites	Surface (%)	Composantes	Intensité relative (%)	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$ (T)	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$ (T)	$\langle \text{CS} \rangle$ (mm/s)	$\langle \text{QS} \rangle$ (mm/s)	HHWM (mm/s)
X=0	Sextet	100	Comp.1	47	26	27.5 ± 0.5	0.09	0.006	0.19
			Comp.2	53	29				
X=5	Sextet	100	Comp.1	40.5	22	25 ± 0.5	0.10	0.006	0.175
			Comp.2	59.5	27				
X=10	Sextet	100	Comp.1	54	17	21 ± 1	0.125	0	0.27
			Comp.2	46	24.5				
X=15	Singlet	100	69	20 ± 1	0.19	0	0.22
	Sextet		Comp.1	31	20				
X=20	Singlet	100	100	0.19	0	0.33

Tableau IV : 1 : Paramètres hyperfins tirés du fit des spectres Mössbauer des poudres nanocritallines. $\langle \text{CS} \rangle$, $\langle \text{QS} \rangle$, HHWM et $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ représentent le déplacement isomérique moyen, éclatement quadripolaire moyen, largeur à mi-hauteur des raies et le champ hyperfin moyen, respectivement.

Le spectre correspond à l'alliage binaire $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$, montre la présence d'un sextuplet caractéristique d'un matériau ferromagnétique désordonné avec un élargissement significatif de ses raies (HHWM = 0.193 mm/s) comparativement à celles de spectre du standard $\alpha\text{-Fe}$ (HHWM = 0.12 mm/s). Les expériences de DRX révèlent une structure cristalline désordonnée pour les poudres des alliages $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, c'est-à-dire les atomes d'Al et de Si occupent au hasard les sites des atomes de $\alpha\text{-Fe}$ (cc) ; par conséquent, le nombre d'atomes proches voisins (NN, nearest neighbours, en anglais) d'un atome de Fe change d'une maille à une autre maille voisine. Par la suite, il n'y a pas une seule valeur pour le champ magnétique hyperfin mais une distribution des valeurs qui dépend du nombre de NN de Fe (voir le côté droit de la figure IV. 7). En effet, le meilleur ajustement de spectre relatif à l'alliage sans silicium est obtenu en tenant compte d'une HFD avec deux composantes prépondérantes: l'une possédant un champ hyperfin moyen, $\langle H_{\text{hf}} \rangle$, de 26 T (intensité 47 %)

et l'autre a un champ hyperfin, $\langle H_{\text{hf}} \rangle$, égal à 29 T (intensité 53 %). Les deux composantes donnent une valeur moyenne de champ magnétique hyperfine de 27.5 T.

Après l'ajout de Si nous avons remarqué, en plus de l'élargissement supplémentaire des raies des spectres Mössbauer correspondants aux divers alliages ternaires obtenus par rapport à ceux de la solution solide sans silicium, $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$, un changement important dans leur forme. En effet les spectres relatifs aux échantillons avec $x=5$ et 10 at.%, montre un sextuplet avec des raies qui diminuent en intensité par rapport à celles de l'alliage sans Si. L'ajustement de ce sextuplet a été effectué avec une HFD qui contient deux composantes et donne une valeur moyenne de champ hyperfin de 25T et 21T pour $x=5$ et 10 a.t%, respectivement. D'autre part, l'élargissement des différentes composantes de chaque sextuplet s'explique par une plus grande distribution des différents environnements autour des sites de fer dans l'alliage. En plus de la présence d'un sextuplet, l'augmentation de pourcentage de Si à 15 at.% a pour effet d'émerger un dominant singulet qui représente 69 % de l'aire totale de spectre, rappelons que l'appréciable diminution de la taille moyenne des cristallites est obtenue pour cette teneur. D'autre part, en augmentant encore le pourcentage de Si à 20 at.%, nous avons constaté la disparition totale de sextuplet et le meilleur ajustement de spectre a été obtenu en tenant compte d'un seul singulet. La manifestation de ce singulet peut être due à la formation d'une phase superparamagnétique en conséquence de la petite taille des cristallites magnétiques. Ceci indique que la plus part des grains de l'alliage avec 15 at.% de Si ont des tailles suffisamment petites et semblent composer d'un seul domaine magnétique et tous les gains de l'alliage le plus riche en Si sont monodomaine.

La figure IV. 8 montre l'évolution des valeurs moyennes des champs magnétiques hyperfins, $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ en fonction du pourcentage de Si. A partir de cette figure, nous pouvons distinguer deux régions distinctes. Dans la première région (entre 0 et 10 at.%), il est bien clair que la valeur de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ diminue de façon monotone avec l'augmentation de la teneur en Si et dans la seconde région (entre 10 et 15 at.%), en tenant compte de l'erreur, la valeur de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ se maintient presque constante. La diminution de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ est due aux changements dans la structure électronique des atomes de Fe, indiquant que les interactions d'échange ferromagnétiques deviennent de plus en plus faibles avec l'augmentation de la teneur en Si. Le même comportement de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ a été obtenu par M. Abdellaoui et al. [16] pour le système binaire $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ ($5 \leq x$ (at.%) $\leq 27,5$ at.%) et par G. A Alcazar Perez et al. [17] pour le système binaire $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$ ($0 < q$ (at.%) $\leq 0,5$), lorsque Si et Al substitue les atomes de Fe.

Aussi ces derniers auteurs [12] et G. Y. Vélez et al. [18] ont rapporté que l'introduction de Si dans les séries d'échantillons $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0,5, 10$ et 20 wt%) et $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 10, 15$ et 20 at.%), respectivement, produit une diminution dans les valeurs de $\langle H_{\text{hf}} \rangle$.

Le comportement de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ dans la seconde région de la courbe, nous a conduit à pensé que la phase ferromagnétique qui s'est formé dans l'échantillon avec $x= 15$ at.% est similaire à celle de l'échantillon contenant 10 at.% de Si et que l'augmentation de Si a pour effet de produire une phase non ferromagnétique que nous avons attribuée à la phase superparamagnétique, sans pour autant diminuer le $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$.

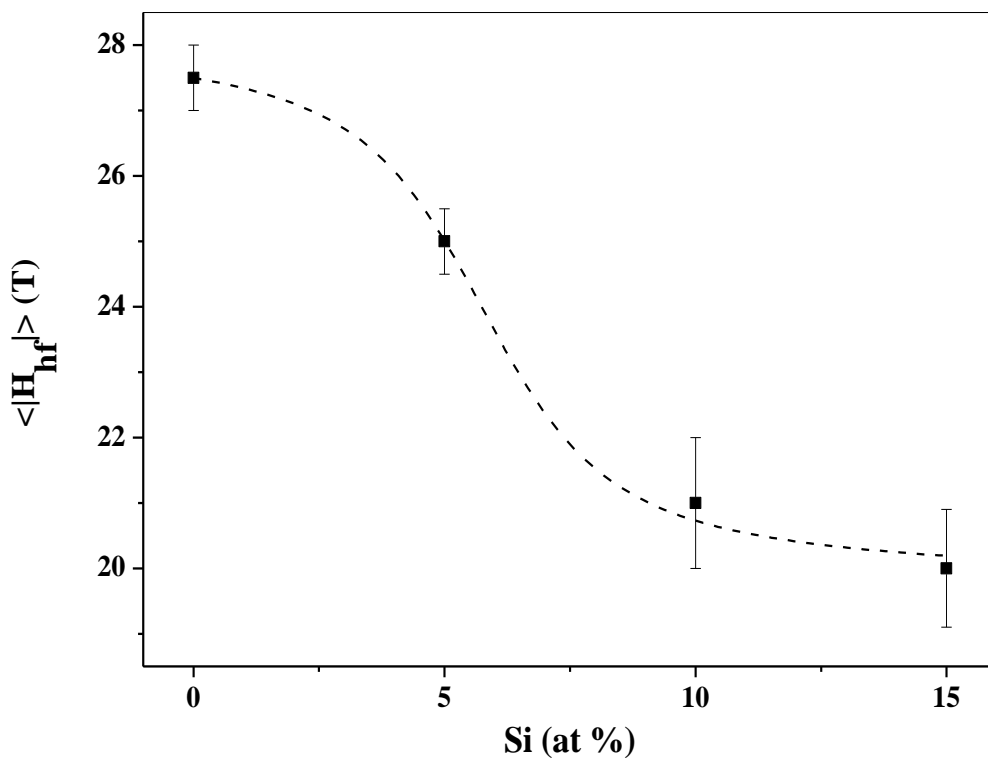


Figure IV. 8 : Evolution des valeurs de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ en fonction du pourcentage de Si.

Afin d'obtenir une meilleure analyse et une bonne compréhension de ce comportement, nous avons appliqué le modèle de l'environnement local décrit dans le chapitre précédent. En utilisant ce modèle, la valeur moyenne de champ hyperfin de chaque sextet a été attribuée à des configurations atomiques possibles dans les premiers proches voisins (NN) et dans les seconds proches voisins (NNN) des atomes de Fe. Le tableau IV. 2 récapitule les différentes configurations atomiques possibles pour chaque alliage. L'analyse de ces résultats révèle que le champ hyperfin moyen, $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$, de l'alliage binaire ($x = 0$), correspond à une

configuration avec $(6\text{Fe} + 2\text{Al}) \text{ NN} + [6\text{Fe} \text{ ou } (5\text{Fe} + 1\text{Al})] \text{ NNN}$. Pour les alliages ternaires, la diminution des valeurs de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ (T) est causé soit par la réduction de nombre des atomes de Fe dans la première sphère de coordination, donc l'augmentation de nombre des atomes de Si, et/ou par la réduction des atomes de Fe dans la seconde sphère de coordination (voir le tableau IV. 2).

Si (at.%)	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$ (T)	Configurations atomiques (Fe, Al, Si)	
		En 1 ^{er} proches voisins (NN)	En 2 nd proches voisins (NNN)
0	27.5	(6, 2, 0)	(6, 0, 0), (5, 1, 0)
5	25	(5, 2, 1)	(4,1, 0), (5, 0, 1)
10	21	(5, 1, 2)	(2, 2, 2), (2, 1, 3)
		(4, 2, 2)	(4, 1, 1), (4, 2, 0)
15	20	(4, 1, 3)	(4, 2, 0)

Tableau IV. 2: Champ magnétique hyperfin moyen des poudres $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ et les différentes configurations atomiques possible en NN et en NNN de l'atome de 57 Fe sondé.

Par conséquent, la spectroscopie Mössbauer confirme les résultats obtenus par la DRX pour ce qui concerne la formation de la solution solide Fe (Al, Si) après 72 h de broyage. De plus, elle a fourni des informations supplémentaires sur l'existence de différents environnements magnétiques pour les atomes de fer que la DRX n'a pas pu révéler.

IV. 3. 2. Courbes d'hystérésis

Les courbes d'hystérésis, prises à 300 K, des échantillons élaborés avec différents pourcentages en Si sont présentés sur la figure IV. 9. Cette figure montre bien que tous les cycles sont étroits, présentent de faibles pertes magnétiques, et saturent rapidement avec le champ appliqué. Ceci indique que tous les alliages sont ferromagnétiques et possèdent de très faibles champs coercitifs (voir le tableau IV. 3), à l'exception de l'alliage le plus riche en Si ($x=20$ at.%), pour lequel on a observé uniquement un singlet en Mössbauer et qu'on a attribué à effet de superparamagnétisme dû à la petite taille des grains. Par

conséquent, ces alliages sont des matériaux magnétiques doux. A partir de ces courbes d'hystérésis, nous avons déduit les valeurs de l'aimantation à saturation, M_s , et du champ coercitif, H_c , correspondants aux différents pourcentages de Si. Rappelons que généralement le champ coercitif dépend fortement de la microstructure des matériaux magnétiques tels que: la taille des cristallites et les microdéformations. En revanche l'aimantation à saturation est généralement indépendante de la microstructure, elle dépend fortement de la composition chimique de l'environnement local des atomes et leurs structures électroniques [19, 20].

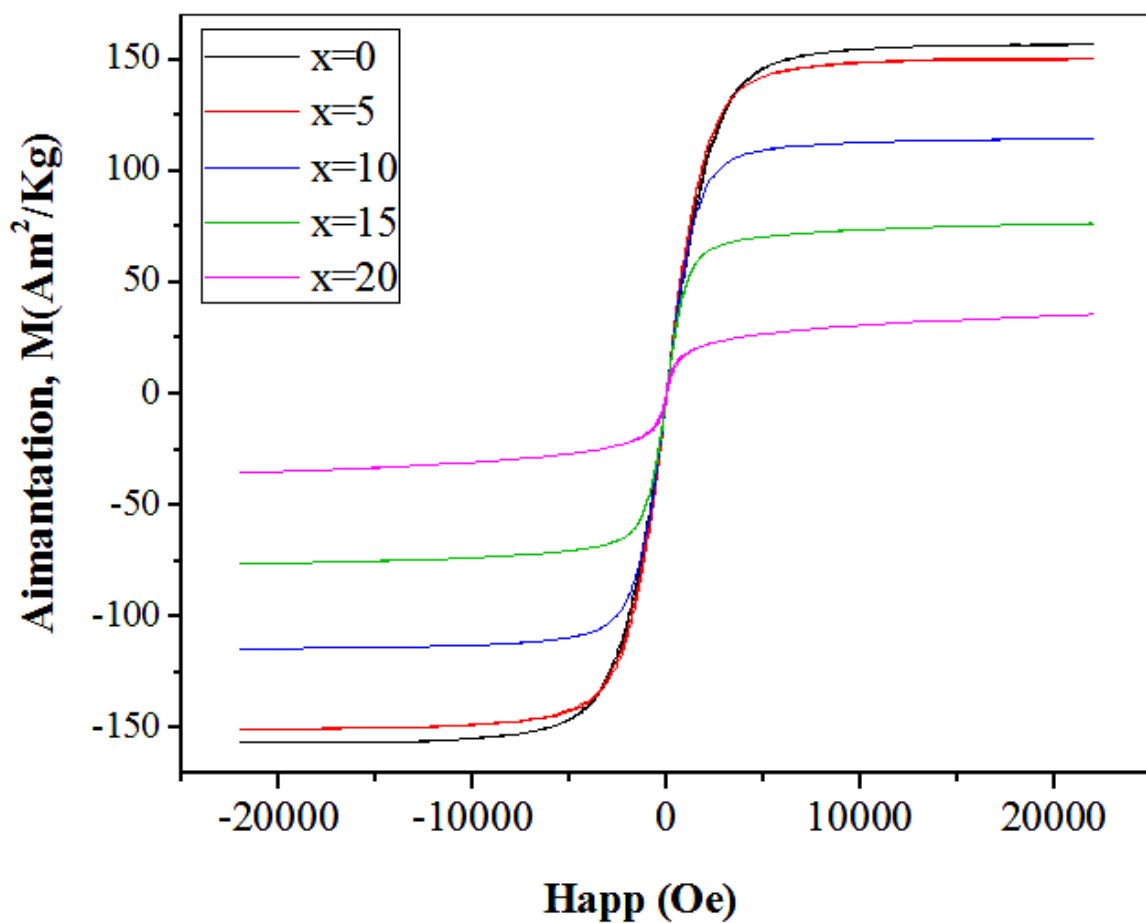


Figure IV. 9 : Cycles d'hystérésis des poudres $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$.

IV. 3. 2. 1. Evolution du champ coercitif en fonction de la teneur en Si

Dans le tableau IV. 3, nous avons mis les valeurs du champ coercitif, H_c , de tous les échantillons de $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ et la figure IV. 10 montre l'évolution de ces valeurs en fonction du pourcentage de Si. Cette dernière révèle que la valeur de champ coercitif diminue de 24 Oe pour l'alliage sans Si jusqu'à une valeur minimale de 18 Oe pour l'alliage avec

x=10 at.% de Si puis maintient presque la même valeur pour x=15 at.% et en fin augmente et atteint une valeur de 26 Oe pour l'alliage le plus riche en Si.

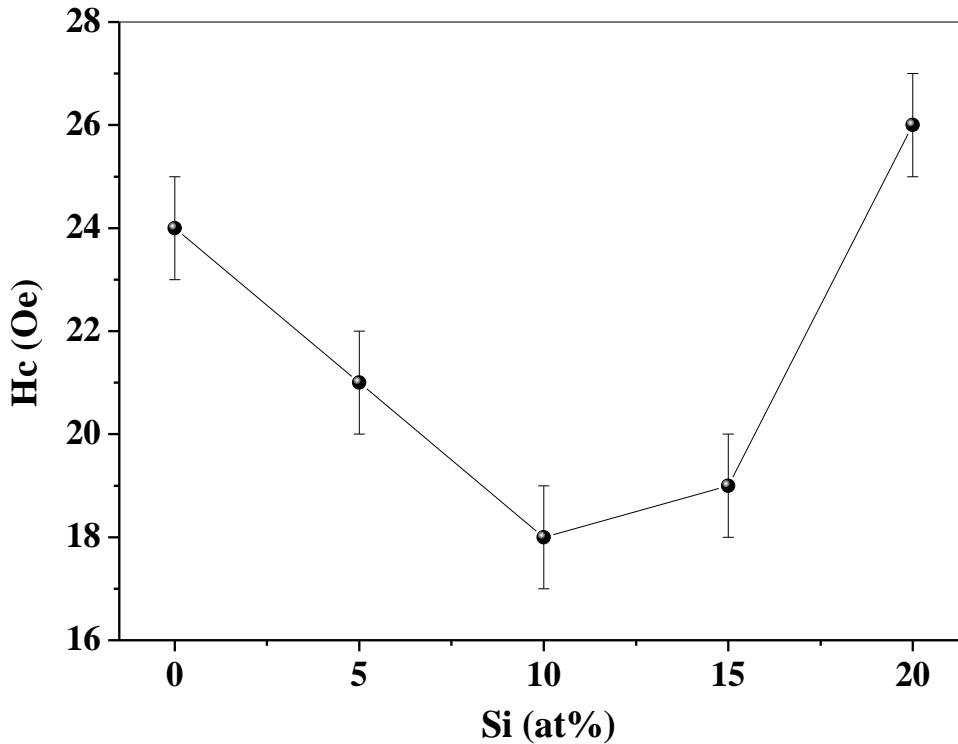


Figure IV. 10 : Evolution du champ coercitif en fonction de la teneur en Si.

La diminution de Hc peut être une conséquence de raffinement de la taille des grains qui réduit l'anisotropie magnétocristalline qui a son tour conduit à une rotation facile des domaines de Walls, comme il a été expliqué dans le modèle de G. Herzer [21]. Dans ce modèle, il a été constaté que, pour les matériaux magnétiques nanocristallins doux, quand la taille des grains est réduite jusqu'à l'ordre de la longueur d'échange ferromagnétique (L_{ex}), l'anisotropie magnétique effective est moyennée au niveau des amas des grains et le champ coercitif Hc diminue avec la puissance six de la taille des grains ($Hc \propto D^6$) [21]. Notons que pour le fer (α) L_{ex} est égale à 20 nm, et dans ce présent travail la taille moyenne des cristallites est inférieure à cette valeur. D'autre part, la stabilisation de la valeur de Hc pour x = 10 et 15 at.%, peut être expliquée par la présence d'un équilibre entre l'effet de la diminution de taille qui tend à diminuer Hc et l'effet de l'augmentation des microdéformations qui tend à augmenter Hc. En fin l'augmentation de Hc est probablement due à l'effet de l'augmentation des microdéformations qui devient dominant.

IV. 3. 2. 2. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en Si

La valeur de l'aimantation à saturation, M_s , de chaque échantillon a été estimée par ajustement de la courbe $M(H)$ dans la région de champ magnétique élevé en utilisant la loi de l'approche à saturation décrite dans la section III. 3. 2. 2. du chapitre précédent. Les valeurs de M_s obtenues pour toutes les compositions sont montrées dans tableau IV. 3 et la figure IV. 11 montre l'évolution de ces valeurs en fonction du pourcentage de Si.

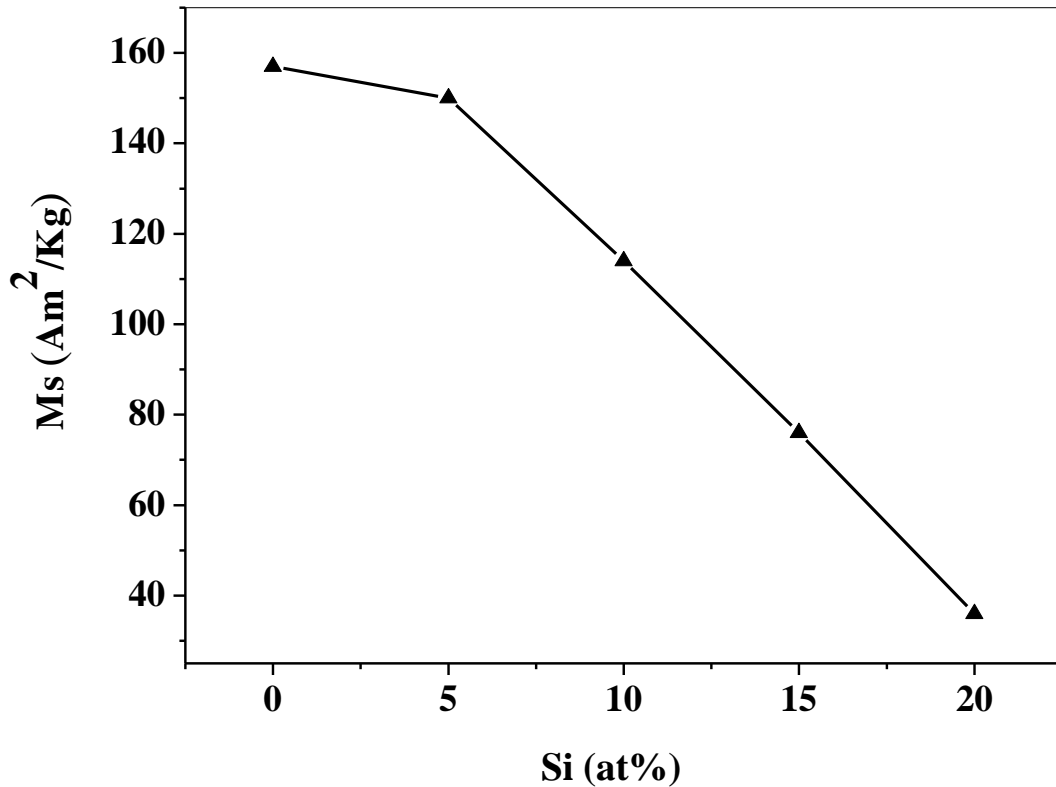


Figure IV. 11 : Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en Si.

Cette figure montre bien que la plus grande valeur de M_s , 157 (Am^2/kg), correspond à l'alliage binaire $Fe_{75}Al_{25}$. Après l'ajout de 5 at.% de Si, on remarque que cette valeur diminue légèrement. En revanche, pour les alliages ternaires avec des pourcentages $x \geq 10$ at.%, la valeur de M_s diminue de façon linéaire avec l'augmentation de pourcentage en Si. La diminution de M_s est due à la diminution de moment magnétique de Fe engendré par la modification de la configuration des proches voisins de l'élément magnétique, Fe. Ceci consiste avec l'augmentation de la substitution des atomes de Fe, en premiers et seconds voisins, par ceux de Si diamagnétiques qui réduisent leur moments magnétiques et donc mènent à la réduction de l'aimantation.

Le comportement de M_s avec l'augmentation de pourcentage en Si, est cohérent avec celui recueilli dans la littérature pour les alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ [4, 18] et $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ [5, 19] élaborés par mécanosynthèse ainsi que les alliages $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{Si}_x$ élaborés par fusion à arc puis réduits en poudres par broyage.

Si (at.%)	M_s (Am^2/kg)	H_c (Oe)
0	157	24
5	150	21
10	114	18
15	76	19
20	36	26

Tableau IV. 3 : Valeurs de champ coercitif et d'aimantation à saturation tirés à partir des courbes d'hystérésis.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] H. R. Madaah Hosseini, A. Bahrami, Preparation of nanocrystalline Fe–Si–Ni soft magnetic powders by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. B* 123 (2005) 74–79.
- [2] M. Yousefi, S. Sharafi, The effect of simultaneous addition of Si and Co on microstructure and magnetic properties of nanostructured iron prepared by mechanical alloying, *Materials and Design* 37 (2012) 325–333.
- [3] A. H. Bahrami, S. Sharafi, H. Ahmadian Baghbaderani, The effect of Si addition on the microstructure and magnetic properties of Permalloy prepared by mechanical alloying method *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 235–241.
- [4] M. Kezrane, élaboration et caractérisation magnétique de matériaux nanostructures à base de fer, thèse de doctorat, Université Saad Dahleb de Blida, 2013.
- [5] N. Boukherroub, A. Guittoum, A. Laggoun, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, J. A. Blanco, N. Souami, P. Gorria, A. Bourzami, O. Lenoble, Microstructure and magnetic properties of nanostructured $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ alloy produced by mechanical alloying, *J. Mag. Mag. Mater* 385(2015)151–159.
- [6] High Score software for crystallography, Philips analytical, 2002.
- [7] JCPDS card N° 00-006-0696.
- [8] JCPDS card N° 00-001-1176.
- [9] Pierre Gravereau, « *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres* », ICMC-CNRS, Université Bordeaux1, 2012.
- [10] E. Bonetti, G. Scipione, G. Valdrè, S. Enzo, R. Frattini, P. P. Macrí, A study of nanocrystalline iron and aluminium metals and Fe₃Al intermetallic by mechanical alloying, *J. Mater. Science* 30 (1995) 2220-2226.
- [11] M. H. Enayati, M. Salehi, Formation mechanism of Fe₃Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying, *J. Mater. Science* ,40 (2005) 3933–3938.
- [12] G. A. Peérez Alcázar, Ligia. E. Zamora, J. D. Betancur-Ríos, J. A. Tabares, J. M. Greneche, J. M. González, Effect of Si on the magnetic properties of the Fe₇₀Al₃₀ alloy, *Physica B*, 384 (2006) 313–315.
- [13] G.Y. Vélez, G. A. Pérez Alcázar, L. E. Zamora, J. J. Romero, A. Martínez, Influence of silicon and atomic order on the magnetic properties of $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ nanostructured system, *J. Hyper. Inter* 195 (2010) 179–184.

- [13] E. Legarra, E. Apinaniz, F. Plazaola, J. A. Jimenez, A. R. Pierna, Al versus Si competition in FeSiAl alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) e688– e691.
- [15] M. Yousefi, S. Sharafi, The effect of simultaneous addition of Si and Co on microstructure and magnetic properties of nanostructured iron prepared by mechanical alloying, *Materials and Design* 37 (2012) 325–333.
- [16] M. Abdelaoui, C. Djega-Mariadassou et E. Gaffet, Structural study of Fe-Si nanostructured materials, *Journal of Alloys and Compound*, 259 (1997) 241-248.
- [17] G. A. Pirez Alcazar, E. Galvgo da Silva, Mossbauer effect study of magnetic properties of $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$, $0 < q < 0.5$ alloys in the disordered phase, *J. Phys. F: Met. Phys* 17 (1987) 2323-2335.
- [18] G. Y. Vélez, G. A. Pérez Alcázar, Ligia E. Zamora, J. J. Romero, A. Martínez, J. M. González, Efecto de Alear Si En El Sistema $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$, *Revista Colombiana de Física*, vol. 40, No. 2, Julio 2008.
- [19] H. Shokrollahi, The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying, *Materials and Design* 30 (2009) 3374–3387.
- [20] Yuping Duan, Shuchao Gu, Zhonglun Zhang, Ming Wen, Characterization of structures and novel magnetic response of $\text{Fe}_{87.5}\text{Si}_7\text{Al}_{5.5}$ alloy processed by ball milling, *Journal of Alloys and Compounds* 542 (2012) 90–96.
- [21] G. Herzer, Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, 26(5) (1990) 1397-1381.

Chapitre V

Etude comparative des propriétés
microstructurales et magnétiques des
alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et
 $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$

Ce chapitre est consacré à l'étude comparative des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des alliages nanostructurés, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, élaborés par broyage mécanique.

V. 1. Elaboration et techniques de caractérisations

Pour l'élaboration des deux séries d'alliages nous avons utilisé un même type de broyeur (Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 »), la même qualité et granulométrie de poudres et les mêmes conditions d'élaboration. Concernant les techniques de caractérisations, nous avons utilisé les mêmes techniques pour les deux séries, avec les mêmes appareils et mêmes conditions à l'exception de la technique de diffraction. En effet, Pour la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ nous avons utilisé deux appareils, l'un est le même que celui utilisé pour la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ avec les mêmes conditions et l'autre différent avec différentes conditions (voir chapitre II).

V. 2. Etude comparative entre les différentes propriétés des alliages nanostructurés $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$

V. 2. 1. Evolution de morphologie des particules et analyse de la composition chimique

Les micrographies MEB obtenues pour les deux séries d'échantillons (voir figures III. 1 et IV. 1), montre qu'il y a une ressemblance dans l'évolution des morphologies des particules en fonction du pourcentage de Si. En effet pour les deux séries, les particules se présentent sous forme d'agglomérats qui possèdent une forme lamellaire pour les alliages sans silicium puis prennent progressivement une forme arrondie accompagnés d'un affinement dans leurs tailles avec l'augmentation de pourcentage de Si. Notons que les petites particules deviennent plus dominantes dans les alliages de la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$.

Les résultats de la quantification par EDX des particules constituant chaque échantillon des deux séries (voir figures III. 2 et IV. 2), montrent la formation de chaque alliage avec une composition très proche de la composition nominale. Cette analyse révèle aussi la non contamination de tous les échantillons par les outils de broyage (jarres et/ou billes), ainsi que l'absence d'oxygène O_2 , dans la limite d'erreur de cette technique.

V. 2. 2. Comparaison des résultats de l'analyse par DRX

V. 2. 2. 1. Evolution de la structure cristalline

La comparaison des diagrammes de DRX, obtenus à l'aide d'un diffractomètre équipé d'une anticathode en Molybdène, correspondant aux échantillons de la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et ceux de la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ obtenus à l'aide d'un diffractomètre équipé d'une anticathode en Cuivre (voir figure III. 3 et IV. 3) montre la différence dans le nombre des raies de diffraction obtenues. En effet, les diagrammes des alliages de la première série contient 13 raies dans une gamme angulaire de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ tandis que ceux de la deuxième série contient 4 raies dans une gamme angulaire de $25^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Cette différence est due à la différence dans le type de l'anticathode, donc de longueur d'onde utilisée. D'autre part, on a constaté que tous les échantillons de la première série possèdent les mêmes familles de plans diffractants (mêmes réflexions) que celles des échantillons de la deuxième série mais avec des positions angulaires (2θ) différentes. Le partage en commun des mêmes familles de plans diffractants est dû à la formation d'un même type de solution solide avec une même structure cristalline, qui est la solution solide désordonnée de structure cubique centré (cc) et la différence dans les valeurs de (2θ) qui caractérisent les positions des raies de DRX est due au changement de type de l'anticathode donc de la longueur d'onde utilisée.

V. 2. 2. 2. Evolution du paramètre de maille

La variation du paramètre de maille, a (Å), avec le pourcentage de Si pour les alliages des deux séries est représentée sur la figure V. 1. Cette figure montre bien que quelque soit le type de diffractomètre utilisé pour la caractérisation et le type du logiciel utilisés pour l'affinement des spectres de DRX obtenus, les deux séries d'alliages montrent la même évolution du paramètre de maille avec presque les mêmes valeurs. Ceci indique que l'effet de Si sur le paramètre de maille (effet stérique) est le même dans les deux séries d'alliages.

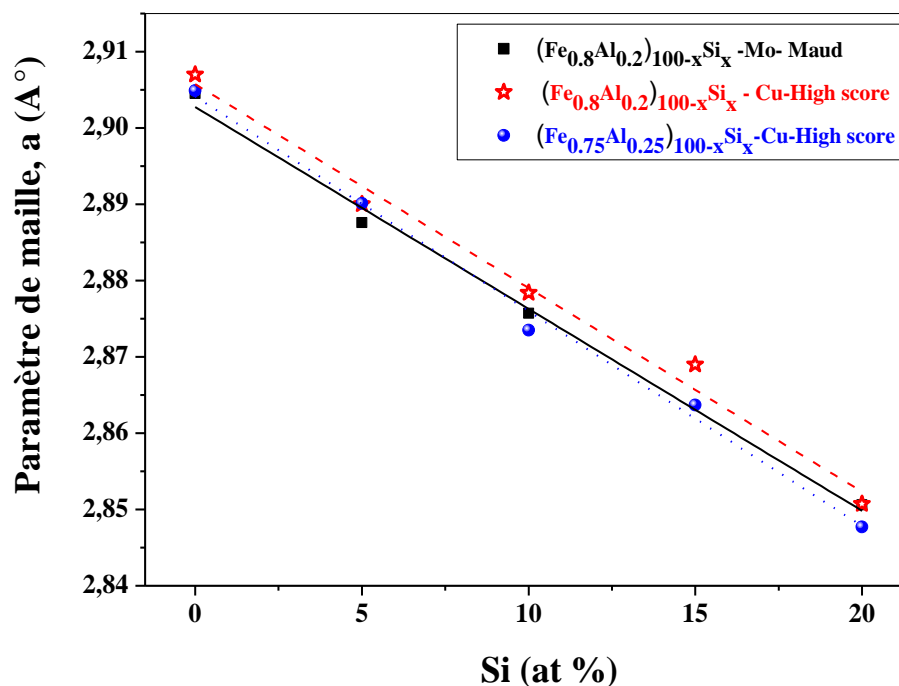


Figure V.1 : Comparaison de l'évolution du paramètre de maille.

V. 2. 2. 3. Evolution de la taille moyenne des cristallites et le taux moyen de microdéformations

La figure V. 2. Montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$ (nm), ainsi que le taux moyen de microdéformations en fonction du pourcentage de Si pour les alliages des deux séries. Pour la série d'alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$, quelque soit la méthode utilisée (Scherrer ou Rietveld), la taille moyenne des cristallites diminue d'une façon linéaire avec l'augmentation de pourcentage de Si, cependant, elle marque une différence dans les valeurs obtenues avec chaque méthode. En effet, sa valeur passe de 21 nm à 10 nm, en utilisant la méthode de Rietveld, et de 11 nm à 7 nm en utilisant la formule de Scherrer, pour x variant de x=0 à x=20 at.%. Cette différence est due à la différence dans les méthodes utilisées pour l'estimation des valeurs de $\langle D \rangle$.

De même, pour les alliages de la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, la taille moyenne des cristallites décroît avec l'augmentation de pourcentage de silicium mais d'une manière un peu différente. Elle diminue lentement entre 0 et 10 at.% de Si ainsi qu'entre 15 et 20 at.%, et marque une appréciable diminution entre 10 et 15 at.% de Si.

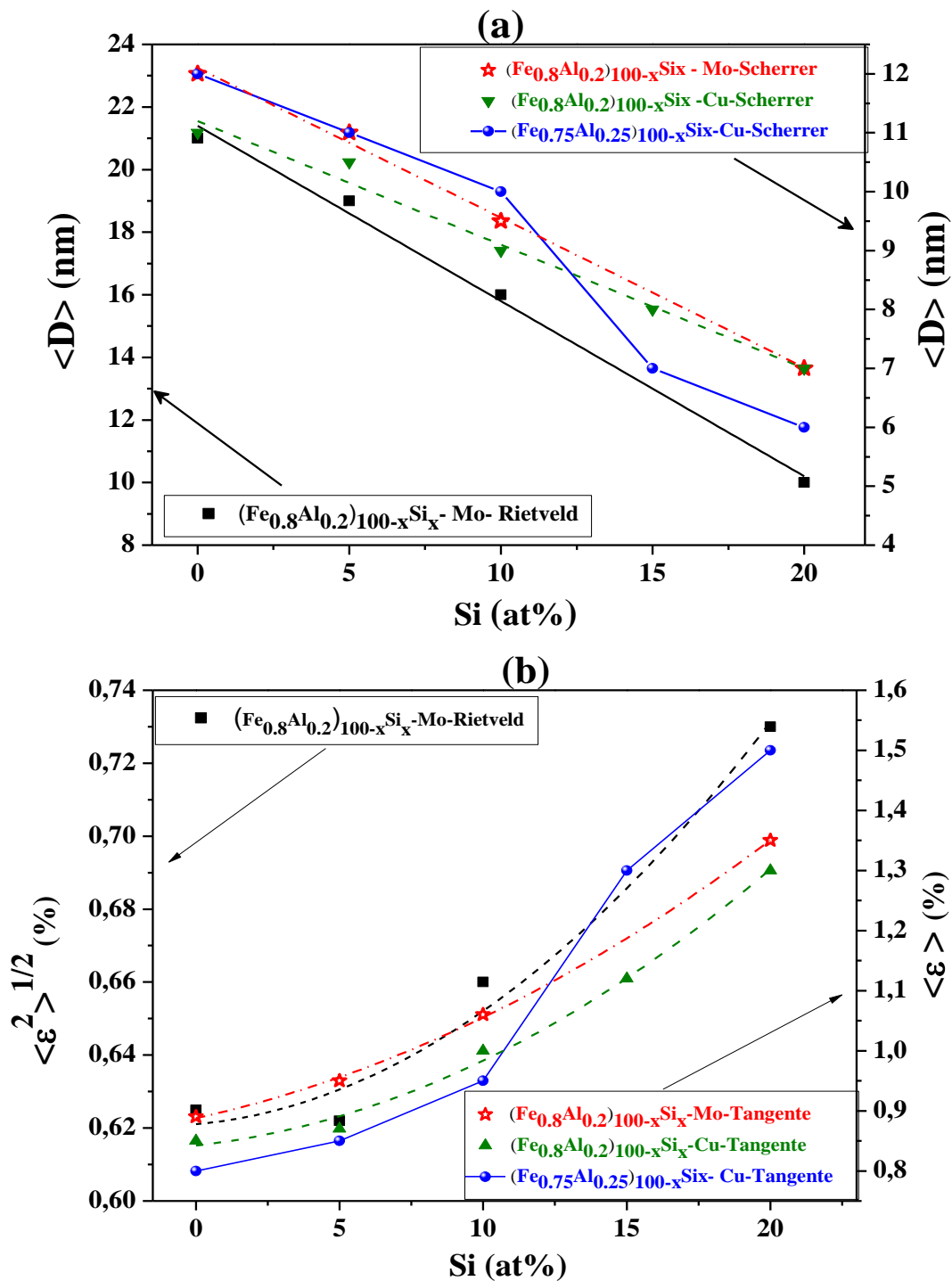


Figure V. 2: Evolution de la taille moyenne des cristallites (a) et le taux moyen de microdéformations (b) en fonction de %Si.

Concernant, le taux moyen de microdéformations, les résultats de la série d'alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ montrent que, quelque soit la méthode utilisé (Rietveld ou formule de tangente), sa valeur augmente légèrement pour les plus faibles teneurs en Si, puis augmente d'une façon monotone pour $x \geq 10$ at.%, néanmoins il marque une différence dans les valeurs

obtenues avec chaque méthode. En effet, en utilisant la méthode de Rietveld et la formule du tangente, le taux moyen de microdéformations augmente et atteint une valeur d'environ 0,73% et 1.5%, respectivement, pour l'échantillon avec $x=20$ at.% (voir figure V. 2. (b), l'axe y à gauche et à droite). Pareillement, les résultats de la série $(\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_{100-x}\text{Si}_x$ montrent une augmentation de taux moyen de microdéformations avec l'augmentation de pourcentage en Si, mais d'une manière un peu différente. En effet, sa valeur augmente de 0,81% pour l'alliage binaire $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ jusqu'à une valeur de 1.5 % pour l'alliage ternaire le plus riche en Si (voir figure V. 2. (b), l'axe y à droite). Notons que cette augmentation est plus significative entre $x=10$ et $x=15$ at. %.

V. 2. 3. Evolution des propriétés magnétiques hyperfines

La comparaison des spectres Mössbauer, collectés à 300 K, correspondant aux échantillons de la série $(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_{100-x}\text{Si}_x$ et à ceux de la série $(\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_{100-x}\text{Si}_x$ montre des ressemblances et des différences dans la forme des spectres (voir figure III. 11 et IV. 7). En effet, les spectres des échantillons avec $x \leq 10$ at.% présentent un sextuplet magnétique dans les deux séries. Cependant, les spectres des échantillons avec $x = 15$ et 20 at.% marquent une différence importante dans leur forme. Celui de $(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_{85}\text{Si}_{15}$, est composé d'un sextuplet et d'un faible doublet qui augmente en intensité pour $x=20$ at.%, et celui de $(\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_{85}\text{Si}_{15}$ est composé d'un singlet et d'un faible sextuplet qui disparaît pour $x=20$ at. %.

Pour les deux séries, le sextet a été attribué aux atomes de fer situés à l'intérieur des grains cristallins. Parallèlement, le doublet a été attribué à la formation d'une phase paramagnétique riche en Al et en Si, tandis que le singlet a été attribué à la formation d'une phase superparamagnétique.

La figure V. 3 montre l'évolution des valeurs moyennes des champs magnétiques hyperfins, $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ en fonction du pourcentage de Si. Il est bien clair que, l'ajout de faible (5 at.% (stade I)) et de grandes quantités de Si (10 et 20 at.% (stades III et IV)) a produit une évolution différente de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ dans les deux séries. Ces dernières partagent une même évolution (diminution) uniquement lorsqu'on augmente le pourcentage de Si de 5 à 10 at.% (stade II)). En effet, dans le premier stade, pour la deuxième série les atomes de Si ont pour effet de diminuer la valeur de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ tandis que, dans la première série, l'influence de ces atomes sur ce paramètre est négligeable car ils n'ont pas été diffusés dans la première sphère

de coordination, ils prennent de places dans la seconde sphère de coordination avec un seul atome.

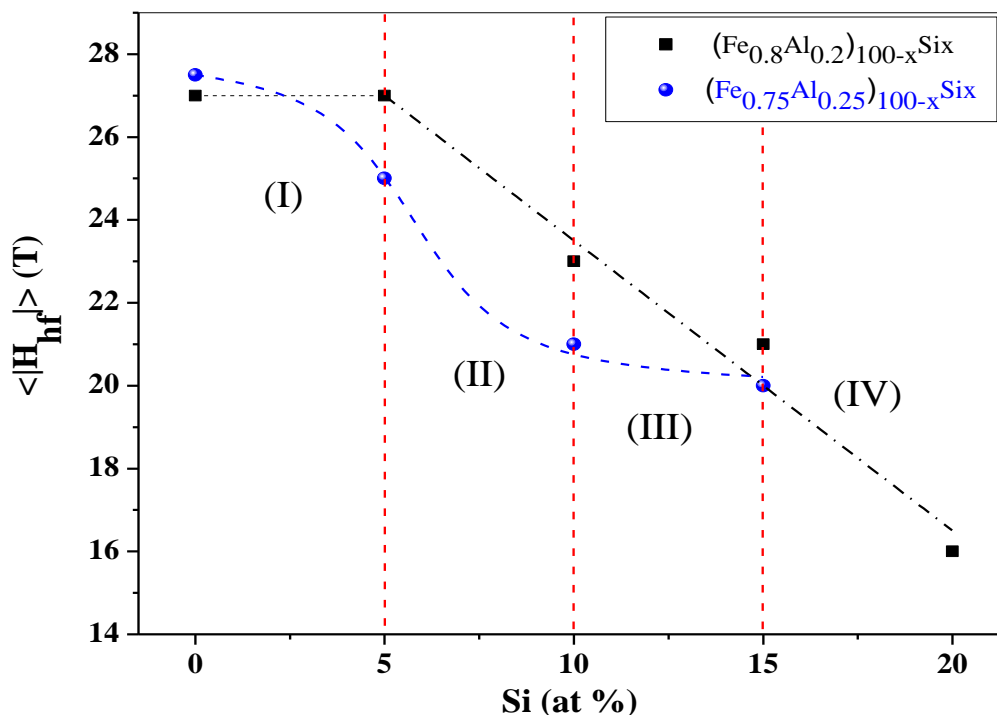


Figure V. 3 : Variation de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ des séries d'alliages en fonction du pourcentage de Si.

Dans le stade III, pour la première série, l'introduction des atomes de Si a pour effet d'une part de diminuer la valeur de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ de la phase ferromagnétique et d'autre part de produire une phase paramagnétique avec un faible pourcentage (un doublet qui représente 4% de l'aire totale de spectre Mossbauer), alors que, dans la deuxième série, ces atomes ont pour effet de former la même phase ferromagnétique que celle de la première série et de créer une phase superparamagnétique avec un pourcentage important (un singlet qui représente 69% de l'aire totale de spectre Mossbauer). Enfin dans le dernier stade (IV), l'ajout de 20 at.% de Si dans la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ a un effet similaire que dans stade précédent ; il fait diminuer la valeur de $\langle |H_{\text{hf}}| \rangle$ de la phase ferromagnétique et fait apparaître une phase paramagnétique mais avec un pourcentage plus important (un doublet qui représente 17% de l'aire totale de spectre Mossbauer), cependant, dans le cas de la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, l'ajout de la même quantité de Si (20 at.%) donne lieu à un comportement totalement différent; la disparition totale de la phase ferromagnétique et tous les grains de cet échantillon semblent avoir un comportement superparamagnétique (un singlet qui représente 100% de l'aire totale de spectre Mossbauer).

V. 2. 4. Cycles d'hystérésis

Les courbes d'hystérésis, prises à 300 K, des échantillons élaborés avec différents pourcentages en Si montrent que tous les alliages des deux séries sont des matériaux magnétiques doux.

V. 2. 4. 1. Champ coercitif

La figure V. 4 représente l'évolution de champ coercitif des alliages de la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ simultanément avec celle de la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de Si. Cette figure montre clairement que les alliages des deux série avec $x \leq 10$ at.% partagent un même comportement de H_c (diminution) alors que les alliages avec $x > 10$ at.% marquent une différence dans le comportement de H_c . Effectivement, en augmentant le pourcentage de Si à 15 et 20 at.% le H_c continue à diminuer pour les alliages de la première série contrairement aux alliages de la deuxième série ou il marque une augmentation. Ceci est dû à la compétition entre l'effet de l'affinement des grains et l'effet de l'augmentation des microdéformations. La diminution de H_c résulte de la dominance de l'effet d'affinement des grains, cependant son augmentation résulte de dominance de l'effet de l'augmentation des microdéformations.

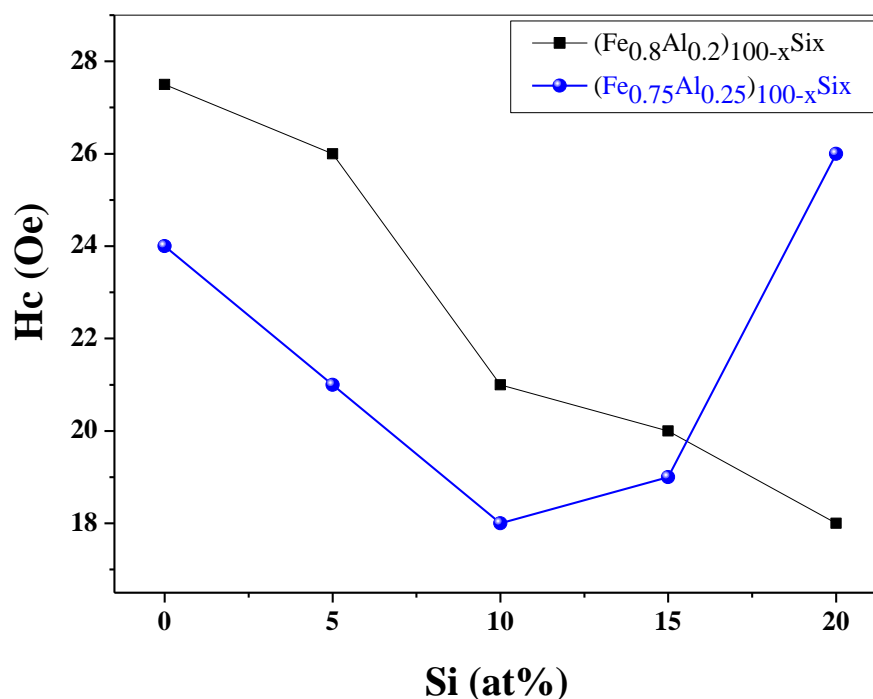


Figure V. 4: Comparatif de l'évolution de champ coercitif des alliages des deux séries.

V. 2. 4. 2. Aimantation à saturation

La figure V. 5 représente l'évolution de l'aimantation à saturation, M_s , relative aux alliages des deux séries en fonction du pourcentage de Si. Cette figure montre que M_s passe par deux étapes; la première est comprise entre $x=0$ et $x=5$ at.% et la deuxième entre 5 et 20 at.%. Dans la première étape, l'évolution de M_s (constante) pour les échantillons de la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ est différente de celle des alliages de la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ (diminue légèrement). D'autre part, dans la deuxième étape M_s suit un même comportement pour les deux séries ; elle diminue linéairement avec l'augmentation de pourcentage de Si. Cette diminution de M_s a été attribuée à la diminution de moment magnétique totale des atomes de Fe engendré par l'augmentation de leur substitution par ceux de Si diamagnétiques.

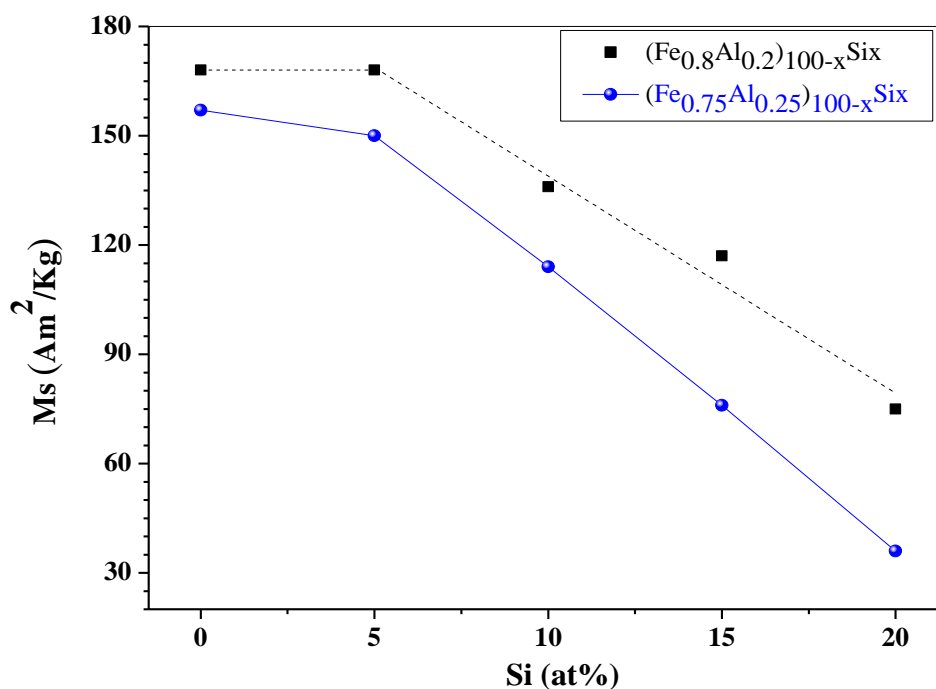


Figure V. 5: Evolution de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction du pourcentage de Si.

V. 3. Conclusion

Les deux séries d'alliages, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, ont été élaborées par la même méthode (mécanosynthèse) et sous les mêmes conditions. Bien que les éléments de composition de ces alliages sont les mêmes et le pourcentage de chaque élément qui diffère d'un alliage à l'autre, des ressemblances et des différences sont observées dans le comportement des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques de ces alliages

nanostructurés. Parmi les comportements similaires on peut citer: la formation d'un même type de solution solide avec une même structure cristalline après 72 h de broyage, qui est la solution solide désordonnée de structure cubique centré (cc), la diminution linéaire de paramètre de maille avec l'augmentation de pourcentage de Si, la décroissance de la taille moyenne des cristallites et la diminution linéaire de M_s pour les alliages avec $x > 5$ at.%. Pour les comportements différents, on cite: la formation de deux différentes phases non ferromagnétique pour les alliages avec les teneurs élevées en Si (15 et 20 at.%), l'évolution de $\langle |H_{hf}| \rangle$ et de H_c en fonction du pourcentage de Si. En effet, l'ajout de 15 et 20 at.% de Si, dans la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et dans la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, a pour effet de produire une phase paramagnétique et superparamagnétique dans la première et deuxième série, respectivement. Pour l'évolution de $\langle |H_{hf}| \rangle$, l'ajout de faible (5 at.%) et de grandes quantités de Si (10 et 20 at.%) produit une évolution complètement différente dans les deux séries. Ces dernières partagent une même évolution (diminution) uniquement lorsqu'on augmente le pourcentage de Si de 5 à 10 at.%. En ce qui concerne le H_c , les alliages des deux séries avec $x > 10$ at.% marquent une différence dans son comportement; il continue à diminuer pour les alliages de la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ cependant, il augmente pour les alliages de la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$.

Enfin, on peut dire que dans les alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ et 20 at.%), une différence dans le comportement microstructurale et magnétique commence à apparaître à partir de la concentration critique $x=10$ at.% de Si.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude structurale, microstructurale et magnétique de nanomatériaux magnétiques à base de Fer plus particulièrement les alliages Fe-Al-Si. En effet, nous avons élaboré des alliages $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, 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 magnétiques des poudres élaborées ont été étudiées en fonction du pourcentage de Si en utilisant différentes techniques expérimentales (MEB, DRX, spectrométrie Mössbauer et VSM).

L'observation par microscope électronique à balayage de nos échantillons, montre bien la similitude de la morphologie des particules des deux séries pour une même teneur en Si. Pour les alliages sans silicium, les particules se présentent sous forme d'agglomérats qui possèdent une forme lamellaire puis prennent progressivement une forme arrondie accompagnée d'un affinement dans leurs tailles avec l'augmentation de pourcentage de Si.

Pour les deux séries $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, l'analyse EDX a montré que la composition finale de chaque échantillon est très proche de sa composition nominale ainsi que l'absence de contamination.

L'affinement des spectres de DRX obtenus a révélé la formation de la solution solide désordonnée monophasé pour chaque échantillon des deux séries, en raison de l'occupation aléatoire des sites de la maille conventionnelle (cc) de α -Fe par les atomes d'Al et de Si. Cet affinement a aussi montré que l'augmentation de la teneur en Si dans les deux séries d'alliages a pour effet de diminuer linéairement le paramètre de maille. D'autre part, la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), décroît pour les deux séries mais d'une manière différente. Elle diminue d'une façon linéaire dans le cas de la série $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$, cependant, dans le cas de la série $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$, elle diminue lentement entre 0 et 10 at.% de Si ainsi qu'entre 15 et 20 at.%, et marque une appréciable diminution entre 10 et 15 at.% de Si.

L'analyse des spectres Mössbauer, collectés à 300 K, correspondant aux échantillons des deux séries $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ et $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_{100-x}\text{Si}_x$ confirme les résultats obtenus par la DRX pour ce qui concerne la formation de la solution solide FeAl et Fe(Al, Si) après 72 h de broyage. De plus, elle a fourni des informations supplémentaires, que la DRX n'a pas pu

révéler, sur l'existence de différents environnements magnétiques pour les atomes de fer et la formation des phases non ferromagnétiques qu'on a attribué à la phase paramagnétique pour les alliages de la première série et à la phase superparamagnétique dans le cas de la deuxième série.

L'étude de l'effet de la teneur en Si sur le champ coercitif et l'aimantation à saturation déduites à partir des cycles d'hystérésis, montre que les alliages des deux série avec $x \leq 10$ at.% partagent un même comportement de H_c (diminution) alors que les alliages avec $x > 10$ at.% marquent une différence dans son comportement. Effectivement, en augmentant le pourcentage de Si à 15 et 20 at.% le H_c continu à diminuer pour les alliages de la première série contrairement aux alliages de la deuxième série ou il marque une augmentation. Ceci est dû à la compétition entre l'effet de l'affinement des grains et l'effet de l'augmentation des microdéformations. La diminution de H_c résulte de la dominance de l'effet d'affinement des grains, cependant son augmentation résulte de dominance de l'effet de l'augmentation des microdéformations. Concernant M_s , les résultats montrent que pour $x > 5$ at.%, sa valeur diminue d'une façon linéaire avec l'augmentation de pourcentage de Si dans les deux séries.

Enfin, on peut dire que dans les alliages Fe-Al-Si, élaborés sous les conditions indiquées dans ce présent travail, la composition chimique influent fortement sur leurs propriétés microstructurales qui à son tour influent sur les propriétés magnétiques. Ces dernières seront donc liées à la fois à la composition et à la microstructure.

En perspective de ce travail, il serait intéressant de faire des expériences de cycles FC et ZFC (Field Cooled et Zero Field Cooled) en champ faible, ainsi que des relevés de spectres Mössbauer à basse température (pour observer un éventuel éclatement magnétique). Elles sont très utiles pour mettre en évidence les propriétés superparamagnétiques des particules très fines.

Annexes

Annexes

Annexe A : Quelques notions sur la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X et de neutrons sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Cette méthode consiste à affiner et non à déterminer la structure des matériaux étudiés. Il permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales et les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon. Plus précisément, le programme d'affinement minimise, par un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés, la fonction suivante appelée résidu [1]:

$$M = \sum_i w_i \cdot (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (\text{A. 1})$$

Où Y_i et Y_{ci} sont respectivement l'intensité observée (expérimentale) et calculée.

$w_i = (1/\sigma_i)^2$ (σ_i est la variance associée à l'observation y_i) est le poids associé à l'intensité Y_i mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme et est pris égal à $\frac{1}{Y_{ci}}$.

L'intensité calculée au point i , y_{ci} , est la somme du fond continu (bruit de fond) et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point.

Chaque contribution Y_{ci} est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continu:

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \underbrace{\sum_{\phi=1}^{\text{phases}} S_{\phi}}_{\text{Pour toutes les phases de l'échantillon}} \underbrace{\sum_{k=1}^{\text{pics}} j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}}_{\text{Pour toutes les réflexions contribuant à la mesure au point i}} \quad (\text{A. 2})$$

Pour toutes les phases de l'échantillon

Pour toutes les réflexions contribuant à la mesure au point i

Avec :

- Y_{bi} intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$ (fonction polynomiale).
- S facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affiné.
- $J\Phi_k$ facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion (pic).
- $Lp\Phi_k$ facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation pour les rayons X.
- $O\Phi_k$ Facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.

- A facteur d'absorption.
- $|F_{\Phi k}|$ facteur de structure
- $\Omega_{i\Phi k}$ fonction de profil des pics

La validation de la qualité de l'affinement du profil peut se faire par le suivi des facteurs de réaliabilité à savoir : les facteurs de profil (R_p), de profil pondéré (R_{wp}) et attendu (R_{exp}) qui permettent de voir l'accord entre les spectres expérimentaux et calculés Les quantités les plus utilisés sont les facteurs de profil R_p et de profil pondéré R_{wp} , définis par les expressions [2] :

-Le résidu de profil non pondéré R_p

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i} \quad (A. 3)$$

-Le résidu de profil pondéré

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \cdot (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (A. 4)$$

-Le résidu de profil attendu (expected)

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (A. 5)$$

- le « *goodness of fit* » : χ^2

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (A. 6)$$

où N est le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et P est le nombre de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement, R_{wp} doit être inférieur à 0.15 et χ^2 ou «goodness of fit» doit tendre vers 1.

Il est utile de rappeler que l'œil humain est un autre important outil pour juger la qualité d'un affinement, par le biais de la courbe de différence entre la courbe des valeurs calculées et celle des valeurs observées. Un modèle structural mal choisi, de grandes erreurs sur le facteur d'échelle ou sur le bruit du fond, sur la forme des pics ou sur les paramètres de maille sont rapidement dépistées en regardant la représentation graphique de la différence des deux diffractogrammes, pendant que pour les données numériques de sortie, parfois les erreurs ne

sont pas aussi évidentes. Si d'après les deux critères d'évaluation (statistique et graphique) le résultat de l'affinement semble « parfait ».

La méthode de Rietveld nécessite beaucoup d'informations de départ concernant les conditions expérimentales mais aussi des informations concernant l'échantillon. Citons pour l'échantillon : le nombre de phases, le groupe d'espace de chaque phase, les paramètres de maille approximatifs de chaque phase, les positions atomiques dans chaque phase, les facteurs d'agitation thermique de chaque atome, les moments magnétiques portés par différents atomes et leurs orientations, si l'échantillon est magnétique, le facteur d'absorption, le facteur de polarisation. Pour les paramètres expérimentaux, nous citons: la longueur d'onde du faisceau de neutrons, le décalage du zéro, le bruit du fond, la forme des pics, la résolution instrumentale, l'orientation préférentielle des cristallites dans le porte échantillon.

Comme cette méthode utilise des paramètres cristallographiques de départ, elle permet seulement de tester un modèle structural, pas de déterminer la structure cristallographique *ab-initio*. Donc il faut au moins une connaissance approximative du modèle structural ou, à défaut, une hypothèse de structure de l'échantillon pour pouvoir utiliser la méthode de Rietveld.

Le bruit de fond peut être modélisé par un polynôme pour lequel les coefficients vont être affinés ou par une extrapolation faite entre les points qui ne contribuent pas aux pics de Bragg. La forme des pics dépend des différents facteurs expérimentaux (par exemple la géométrie des dispositifs de collimation) mais aussi de l'échantillon (par exemple les défauts, la taille des grains, les contraintes). La méthode nécessite une fonction d'ajustement des pics.

Plusieurs types de modélisations de la forme du pic sont utilisés, parmi eux : Gauss (G), Lorentz (L) et pseudo-Voigt (PV). La dernière est défini comme une combinaison linéaire d'une gaussienne avec une proportion η (facteur de mélange ou bien Gaussianity) et d'une Lorentzienne avec une proportion $(1-\eta)$ de même largeur à mi-hauteur (H).

$$PV(2\theta_i) = \eta L(2\theta_i) + (1-\eta)G(2\theta_i) \quad (\text{A. 7})$$

Pour le facteur de mélange η , une valeur de départ doit être donnée, puis cette valeur peut être affinée. La résolution instrumentale, caractérisée par l'élargissement angulaire des raies (FWHM, Full Width at Half Maximum en anglais) est souvent décrite par la fonction de Caglioti [3]:

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

ou U, V, W sont des paramètres à affiner (W, U>0, V <0), θ est l'angle de diffraction.

Parmi les programmes basés sur la méthode Rietveld; on cite le logiciel Maud (Material Analysis Using Diffraction) [4] qui permet, en plus de l'affinement de la structure d'un échantillon, d'analyser sa microstructure. Pour cette dernière, deux différents modèles ont été mis en œuvre dans ce logiciel: le model isotropique de Delf et le model anisotropique de Popa. Dans notre étude, nous avons choisi le deuxième modèle. Notons que ce modèle tient en compte de l'anisotropie de la forme des cristallites et des microdéformations, c'est-à-dire ces deux paramètres dépendent des directions (hkl). La déconvolution des effets d'élargissement anisotrope des raies s'opère par un développement en série harmoniques sphériques des contributions des microdéformations et tailles à partir des largeurs intégrales. Pour plus d'informations sur cette méthode, consultez la référence [5].

Références bibliographiques de l'annexe A

- [1] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.*, 2(1969) 65-71.
- [2] Pierre Gravereau, «*Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres* », ICMC-CNRS, Université Bordeaux1, 2012.
- [3] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Choice of Collimators for Crystal Spectrometers for Neutron Diffraction, *Nuclear Instruments and Methods*, 3(1958)223-228. doi:10.1016/0369-643X(58)90029-X
- [4] L. Lutterotti, MAUD CPD Newsletter (IUCr) 24, 2000.
- [5] N. C. Popa, The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement, *J. Appl. Cryst.*, 31 (1998) 176–180.

Annexe B: Publications et communications

B. 1. Publication et communications dans le cadre de la thèse

B. 1. 1. Publications

- N. Boukherroub, A. Guittoum, A. Laggoun, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, J. A. Blanco, N. Souami, P. Gorria, A. Bourzami, O. Lenoble, Microstructure and magnetic properties of nanostructured $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ alloy produced by mechanical alloying, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 385 (2015) 151 – 159.

B. 1. 2. Communications

- N. Boukherroub, A. Guittoum, A. Laggoun, N. Souami, M. Kezrane, Effect of silicon on the structural and hyperfine properties of nanostructured $(\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ alloy produced by mechanical alloying, International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012) du 18 Juin au 22 Juin 2012 à l'Université National de Science et Technologie "MISIS", Moscou, Russie.
- N. Boukherroub, A. Guittoum, A. Laggoun, A. Bourzami, M. Kezrane, M. Hemmous, X-Ray Diffraction and Magnetization Studies of Nanostructured $(\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25})_{100-x}\text{Si}_x$ Powders, First International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials (MMN'2012), 04-06 septembre 2012, Université M'hamed Bougara de Boumerdès.

B. 2. Publications et communications hors travail de la thèse

B. 2. 1. Publications

- N. Boukherroub, A. Guittoum, N. Souami, K. Akkouche, S. Boutarfaia, Structural, microstructural and Mössbauer studies of nanocrystalline $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ powders elaborated by mechanical alloying, EPJ Web of Conferences, 29 00010 (2012)
- K. Akkouche, A. Guittoum, N. Boukherroub, N. Souami, Evolution of structure, microstructure and hyperfine properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ powders prepared by mechanical alloying, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323 (2011) 2542 –2548.
- M. Kezrane, A. Guittoum, N. Boukherroub, S. Lamrani, T. Sahraoui, Mössbauer and X-ray diffraction studies of nanostructured $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ powders elaborated by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 536S (2012) S304– S307.

B. 2. 2. Communications internationales

- N. Boukherroub, A. Guittoum, N. Souami, K. Akkouche, S. Boutarfaia, Synthesis and structural characterization of nanostructured FeAl powders, 2^{ème} Conférence Internationale sur les Matériaux et les Structures en Composite (CIMSC'11) du 28 au 30 Novembre 2011 à l'Université d'Oran.
- M. Kezrane, A. Guittoum, N. Boukherroub, S. Lamrani and T. Sahraoui, Mössbauer and X-ray Diffraction Studies of Nanostructured Fe₇₀Al₃₀ Powders elaborated by Mechanical Alloying, 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2011) du 26 Juin au 01 Juillet 2011 à l'Université de Oveido, Gijón, Espagne.
- M. Kezrane, A. Guittoum, T. Sahraoui N. Fenineche, N. Boukherroub and S. Lamrani, Effect of the composition on the magnetic properties of Fe_{100-x}Al_x nanopowders prepared by mechanical alloying, First Euro-Mediterranean Meeting on Functionalized Materials "EMM-FM 2011" du 06 au 10 septembre 2011, à l'université de Sfax, Sousse, Tunisie.
- M. Hemmous, A. Guittoum, N. Boukherroub, Structure and Mossbauer Spectroscopy of (Fe₆₀Al₄₀)_{100-x}Si_x Nnomaterials, First International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials (MMN'2012), 04-06 septembre 2012, Université M'hamed Bougara de Boumerdès.
- M. Kezrane, A. Guittoum, A. Bourzami, N. Bouherroub and T. Sahraoui, Elaboration, Microstructure and Magnetic Properties of (Fe₇₀Al₃₀)_{100-x}Si_x Nanomaterials», First International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials (MMN'2012), 04-06 septembre 2012, Université M'hamed Bougara de Boumerdès.
- M. Arib, A. Guittoum, S. Lamrani, M. Hemmous, A. Kaibi, N. Boukherroub, Structure and Mossbauer Study of Nanocristalline Fe₉₀Ni₁₀ Powders», First International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials (MMN'2012), 04 - 06 septembre 2012, Université M'hamed Bougara de Boumerdès.
- S. Lamrani, A. Guittoum, N. Souami, N. Boukherroub, Elaboration et propriétés structurales des nanomatériaux Fe₈₀Ni₂₀ élaborés par mécano synthèse, 3eme conférence internationale sur le soudage, le contrôle non destructif et l'industrie des matériaux et alliages, 26-28 novembre 2012, Ain El Turek-Oran, Algerie.

B. 2. 3. Communications nationales

- N. Boukherroub, A. Guittoum, N. Souami, K. Akkouche, S. Boutarfaia , Evolution of the hyperfine properties of nanocrystalline Fe-Al alloys with Al content, Séminaire National : Deuxième Journée Scientifique sur les Matériaux et Innovation Technologique avec l'apport du secteur industriel (2^{ème} JSMIT'11), 18 Mai 2011, Université M'hamed Bougara-Boumerdès.
- N. Boukherroub, A. Guittoum, N. Souami , K. Akkouche , S. Boutarfaia ,Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-rich Fe_{100-x} Al_x alloy Prepared by High Energy Ball Milling, 2ème Séminaire National sur les Matériaux et leurs Applications (SEAMAP' 2012) du 22 au 24 Mai 2012, à l'U.S.T.H.B – Alger.