

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

M'Hamed Bougarra BOUMERDES

Faculté des sciences

Département de physique



Mémoire de Master

Présenté par:

**OUCHABANE Mahmoud**

**&**

**HEDIR Imad-eddine**

Filière : Physique

Option : Matériaux Magnétiques, Nanomatériaux et Applications

Thème

*Structure, microstructure et spectroscopie  
Mössbauer des nanomatériaux  $(Fe_{80}Ni_{20})_{100-x}Si_x$*

Devant le jury composé de :

Dr. GUITTOUM Abderrahim	Directeur de Recherche	CRNA	Président
Dr. HEMMOUS Messaoud	Maitre de Recherche B	CRNA	Encadreur
Dr. LAGGOUN Ali	Professeur	UMBB	Examineur
Dr. BOUKHERROUB Nadia	Maitre de conférences B	UMBB	Examineur

Année Universitaire 2016/2017

## **Remerciements**

*Ce travail de master 2 a été réalisé au laboratoire de spectroscopie Mössbauer de la division des techniques nucléaires au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.*

*Nous tenons, en premier lieu, à remercier Allah, le tout puissant, de nous avoir donné autant de patience, courage et force pour réaliser ce modeste travail. Dieu Merci.*

*Nos plus sincères remerciements vont à Monsieur Hemmous Messaoud, maître de recherche au centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), de nous avoir proposé ce sujet. Nous tenons à lui exprimer toute nos gratitude pour la qualité de son encadrement, pour la confiance qu'il nous a prodigué pour la direction de ce travail, sans jamais cesser de nous encourager et nous pousser vers les horizons de la recherche scientifique. Encore merci pour nous avoir faire bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses conseils et sa disponibilité.*

*Nous adressons aussi nos remerciements à Monsieur Guittoum Abderrahim, directeur de Recherche dans le laboratoire de la spectroscopie Mössbauer au centre Recherche Nucléaire d'Alger, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous adressons nôtres profonde reconnaissance à Monsieur Laggoun Ali, professeur à l'Université M'hamed Bougarra de Boumerdès qui a accepté d'être examinateur de ce modeste travail.*

*Nous adressons aussi nos remerciements à Boukherroub Nadia, maître de conférences à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès qui a accepté d'être examinateur de ce modeste travail.*

*On n'oublie pas nos collègues avec qui on a partagé des bons moments, nos amis qui ont toujours été présents lorsque on a eu besoin et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin pour achever ce modeste travail.*

*Nous tenons aussi à remercier vivement nos chers enseignants au département de physique : Mr. Mazouz, Mme Brinis, Mr Djbili.*

*Enfin, nous ne saurons trouver les mots exacts pour remercier toute notre famille, surtout nous chers parents –que Dieu les protèges- pour la confiance et le soutien qu'ils nous ont toujours apporté. Nous avons toujours voulu qu'ils soient fiers de nous, nous espérons réussir notre pari. A eux, nous dédions ce modeste travail.*

*Merci à tous !*

*Sommaire*

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques.....	3

**Chapitre 1**

*Généralités et état de l'art sur les alliages FeNiSi élaborés par  
mécanosynthèse*

I. Introduction.....	5
II. Généralités sur les matériaux magnétiques.....	5
II. 1. Cycle d'hystérésis.....	5
II. 1. 1. Les matériaux ferromagnétiques.....	6
II. 2. Classification des matériaux ferromagnétiques.....	7
II. 2. 1. Matériaux magnétiques doux.....	8
II. 2. 2. Matériaux magnétiques durs.....	8
II. 2. 3. Matériaux supports de l'enregistrement.....	9
III. les nanomatériaux.....	10
III. 1. Définition.....	10
III. 2. Classement et applications des nanomatériaux.....	10
III. 3. Elaboration des poudres nanostructurées.....	11
III. 3. 1. La mécanosynthèse.....	12
III. 3. 2. Type de broyeurs.....	12
III. 4. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse.....	14
III. 4. 1. Paramètres contrôlables.....	14
III. 4. 2. Paramètres difficiles à contrôler.....	14
III. 4. 3. Type des matériaux soumis au broyage.....	15
IV. Intérêt et applications des alliages FeNi.....	15
V. Travaux sur le système binaire FeNi et le système ternaire FeNiSi.....	16
VI. Conclusion.....	23
Références bibliographiques .....	24

## Chapitre 2

### *Elaboration, propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées $(Fe_{80}Ni_{20})_{100-x}Si_x$*

I. Introduction.....	26
II. La préparation des échantillons.....	26
II. 1. Description du broyeur planétaire P4.....	26
II. 2. Pesée des matières premières.....	28
II. 3. Atmosphère de broyage.....	28
II. 4. Vitesse de broyage.....	29
III. Etude structurale et microstructurale des poudres $(Fe_{80}Ni_{20})_{100-x}Si_x$ .....	30
III. 1. Analyse structurale par la diffraction des rayons X.....	30
III. 1. 1. Dispositif expérimental.....	30
III. 1. 2. 1. Evolution structurale.....	32
III. 1. 2. 2. Evolution du paramètre de maille.....	34
III. 1. 2. 3. Evolution de la taille moyenne des grains et microdistortion.....	35
III. 2. Analyse microstructurale par la microscopie électronique à balayage.....	37
III. 2. 1. Principe et description du dispositif.....	37
III. 2. 2. Morphologie.....	39
IV. Conclusion.....	41
Références bibliographiques .....	42

## Chapitre 3

### *La spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux $(Fe_{80}Ni_{20})_{100-x}Si_x$*

I. Introduction.....	43
II. Aspect théorique.....	43
II. 1. Généralités sur le phénomène de résonance $\gamma$ nucléaire.....	43
II. 2. Influence de l'environnement sur le niveau nucléaire.....	45
II. 2. 1. Interaction monopolaire électrique (Effet de taille).....	46
II. 2. 2. Interaction quadripolaire (Effet de forme).....	47
II. 2. 3. Interaction magnétique hyperfine (Effet Zeeman).....	48

---

III. Aspect expérimentale de la spectroscopie Mössbauer.....	49
III. 1. Source Mössbauer.....	51
III. 2. Absorbeur échantillon.....	51
III. 3. Porte échantillon.....	51
III. 4. Détecteur proportionnel.....	52
III. 5. Le transducteur.....	52
III. 6. Un préamplificateur.....	52
III. 7. La carte d'acquisition.....	52
III. 8. Chaîne électronique.....	52
IV. Mise en œuvre expérimental.....	53
IV. 1. L'acquisition des spectres Mössbauer.....	53
IV. 2. Calibration du spectromètre.....	54
IV. 3. Préparation des échantillons.....	55
IV. 4. Traitement des spectres Mössbauer.....	56
IV. 5. Résultats et discussions.....	56
V. Conclusion.....	62
Références bibliographiques.....	63
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>65</b>

*Introduction*

*générale*

## Introduction générale

Durant ces dernières décennies, le développement des nanomatériaux (les matériaux nanocristallins) a fait l'objet d'une recherche intense et approfondie. Un intérêt remarquable a été porté sur les nanomatériaux magnétiques qui ont des applications pratiques dans plusieurs domaines de recherche comme l'électronique, la biologie, la médecine, l'informatique, l'énergie [1, 2]. Particulièrement, les nanomatériaux ferromagnétiques sont parmi les nanomatériaux magnétiques les plus utilisés dans les applications technologiques telles que le stockage de données, les dispositifs de micro-électronique, la séparation magnétique, les fluides magnétiques, l'imagerie par résonance magnétique...[3-5]. Les différentes applications technologiques et la forte demande de ces nanomatériaux ferromagnétiques dans l'industrie ont motivé plusieurs groupes de recherche à améliorer leurs propriétés magnétiques en contrôlant leurs propriétés structurales et microstructurales. Parmi les nanomatériaux ferromagnétiques les plus étudiés nous avons les alliages à base de Fer (binaires et ternaires) tels que FeAl, FeSi, FeCo, FeAlSi, FeNiSi, FeCoSi ... [6-11].

Il est important de noter que ce travail fait suite aux travaux réalisés dans le laboratoire de la spectroscopie Mössbauer au Centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) sur les alliages à base de Fe. Notons que le but de tous ces travaux est d'étudier l'effet des éléments d'addition (Si et Al, Co, Ni) et le temps du broyage sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des alliages à base de Fe [12-20].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des composés ternaires FeNiSi riche en fer à partir d'une matrice (Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>). Puis, étudier l'évolution des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des composés ternaires. Il est nécessaire de noter que les conditions du broyage, telles que le temps, la vitesse, le nombre des billes, le rapport  $M_{\text{bille}}/M_{\text{poudre}}$  et le cycle du broyage, ont été optimisées dans un travail précédent [21]. D'autre part, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour élaborer des nanomatériaux de Fe-Ni. Le choix de la voie de synthèse a un effet significatif sur les caractéristiques des poudres telles que la taille des cristallites, la forme, la distribution et le degré d'agglomération ce qui influe sur la microstructure et les propriétés magnétiques des poudres élaborées. La voie mécanique (mécanosynthèse) ou broyage mécanique à haute énergie est un procédé qui permet la synthèse à température ambiante de matériaux à l'échelle

nanométrique [22]. Dans ce travail, nous avons utilisé le vario-broyeur planétaire « pulverisette 4, P4 » à haute énergie qui est disponible au CRNA pour préparer nos poudres.

Ce mémoire de Master II est consacré à l'étude des propriétés structurales, microstructures et magnétiques des poudres  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x= 0, 5, 10, 15$  et  $20 \text{ \%at}$ ) par la mécanosynthèse. Ce travail de Master se décompose en trois chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les matériaux magnétiques, classification des matériaux ferromagnétiques et les nanomatériaux. En plus d'un résumé de l'ensemble des travaux de recherches publiés récemment sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des alliages nanocristallins FeNi et FeNiSi élaborés par mécanosynthèse.
- ✓ Le deuxième chapitre est constitué de deux parties : (i) la première est consacrée à l'élaboration, après optimisation des conditions, des poudres  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x= 0, 5, 10, 15$  et  $20 \text{ \%at}$ ) pour un temps de broyage fixe. (ii) La deuxième partie est dédiée à l'étude de l'effet du pourcentage de Si sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ .
- ✓ Le troisième chapitre présente, en premier, un rappel théorique ainsi que l'aspect expérimental détaillé de la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  en mode transmission. Ensuite, les résultats expérimentaux extraits, après ajustement des spectres Mössbauer, sont présentés. L'effet du pourcentage de Si sur les propriétés hyperfines est discuté.

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



**Références bibliographiques**

- [1] D. Vollath, *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, “Properties and Applications”*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [2] A. I. Gusev, A. A. Rempel, “*Nanocrystalline Materials*”. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004.
- [3] J.G. Park, W.S. Nam, S.H. Seo, Y.G. Kim, Y.H. Oh, G.S. Lee, U.G. Paik, *Nano. Lett.* 9 (2009) 1713.
- [4] F.Y. Cheng, J. Chen, X.L. Gou, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2561.
- [5] R.Y. Zhang, L. Amlani, J. Baker, J. Tresek, R.K. Tsui, *Nano. Lett.* 3 (2003) 731.
- [6] M. Mhadhbi, J. J. Suñol, M. Khitouni, *Phys. Procedia.* 40 (2013) 38-44.
- [7] H. Ozawa, K. Hirose, K. Yonemitsu, Y. Ohishi, *Earth. Planet. Sc. Lett.* 456 (2016) 47–54.
- [8] Z. Klencsár, P. Németh, Z. Sándor, T. Horváth, I.E. Sajó, S. Mészáros, J. Mantilla, J.A.H. Coaquira, V.K. Garg, E. Kuzmann, Gy. Tolnai, *J. Alloys. Compd.* 674 (2016) 153–161.
- [9] F. Hadeif, *J. Magn. Magn. Mater.* 419 (2016) 105–118.
- [10] Wei Xu, Chen Wu, Mi Yan, *J. Magn. Magn. Mater.* 381 (2015) 116–119.
- [11] M. Khajepour, S. Sharafi, *Powder Technol.* 232 (2012) 124–133.
- [12] M. Hemmous, A. Guittoum, 10.1142/S2010324717500023. *SPIN*, 2017.
- [13] M. Hocine, A. Guittoum, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, B. Rahal, J.A. Blanco, J.J. Sunol, A. Laggoun, *J. Magn. Magn. Mater.* 422 (2017) 149–156.
- [14] N. Boukherroub, A. Guittoum, A. Laggoun, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, J.A. Blanco, N. Souami, P. Gorria, A. Bourzami, O. Lenoble, *J. Magn. Magn. Mater.* 385 (2015) 151-159.
- [15] M. Kezrane, A. Guittoum, M. Hemmous, S. Lamrani, A. Bourzami, W. Weber, *J. Supercond. Nov. Magn.* 28 (2015) 2473-2481.
- [16] A. Kaibi, A. Guittoum, N. Fenineche, N. Souami, and M. Kechouane, *Sens. Lett.* 11 (2013) 1–7.
- [17] M. Kezrane, A. Guittoum, N. Boukherroub, S. Lamrani, T. Sahraoui, *J. Alloys. Compd.* 365 (2012) S304-S307.
- [18] K. Akkouche, A. Guittoum, N. Boukherroub, N. Souami, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2542–2548.
- [19] A. Guittoum, A. Layadi, H. Tafat, A. Bourzami, N. Souami and O. Lenoble, *Philos. Mag. A.* 88 (2008) 1085–1098.

- [20] A. Guittoum, A. Layadi, A. Bourzami, H. Tafat, N. Souami, S. Boutarfaia, D. Lacoure, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 1385–1392.
- [21] A. Guittoum, S. Lamrani, A. Bourzami, M. Hemmous, N. Souami and W. Weber, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 65 (2014) 30401.
- [22] Manuel d'utilisation du Vario-broyeur planétaire, Fritsch « pulvérisation 4 », édition 2005.

# *Chapitre 1*

*Généralités et état de l'art  
sur les alliages FeNiSi  
élaborés par mécanosynthèse*

## I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une synthèse bibliographique dans laquelle nous regroupons : (i) quelques notions de base sur les nanomatériaux magnétiques. (ii) Une classification des matériaux en fonction de leur moment magnétique et des interactions entre les moments magnétiques des atomes dans les substances. (iii) Un rappel sur les matériaux magnétiques doux, durs et matériaux supports de l'enregistrement magnétique. Ensuite, nous décrirons la méthode de préparation (Mécanosynthèse) utilisée pour la fabrication des alliages en poudre et les différents paramètres expérimentaux qui influent sur les propriétés des alliages préparés. Nous décrivons par la suite l'intérêt et les applications des alliages binaires FeNi et ternaires FeNiSi. Une recherche bibliographique sur les alliages ternaires FeNiSi a été effectuée et une synthèse des travaux théoriques et expérimentaux a été présentée.

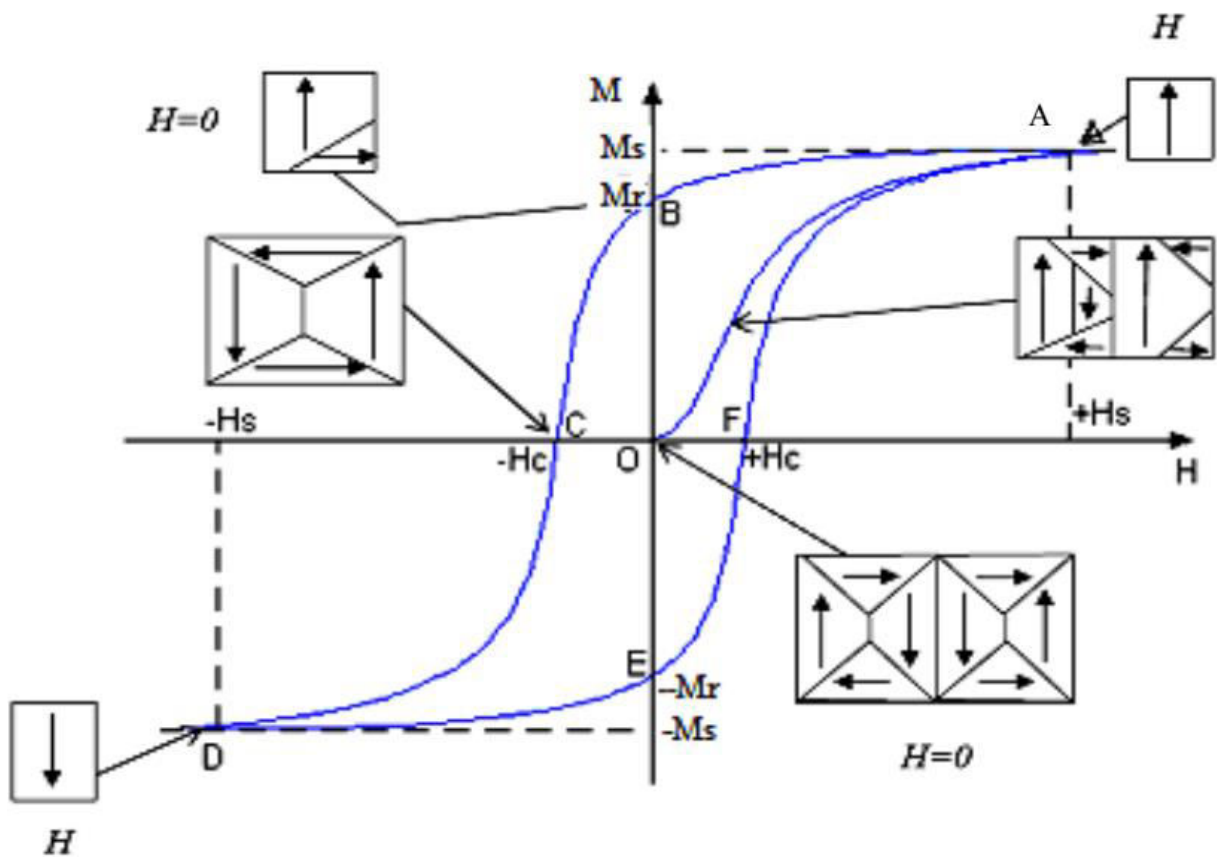
## II. Généralités sur les matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques produisent une induction magnétique dans le volume qu'ils occupent, on dit qu'ils s'aimantent ou se polarisent, ces matériaux sont appelés matériaux magnétiques [1]. Les matériaux magnétiques se caractérisent par ses propriétés intrinsèques (qui dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (champ coercitif...). Ces deux types de propriétés déterminent le champ d'application technologique des matériaux magnétiques [2]. Certaines propriétés de ces matériaux sont représentées sur une courbe appelée le cycle d'hystérésis.

### II. 1. Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est une courbe qui présente la variation de l'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$ , elle est symbolisée par  $M(H)$  [3]. Cette courbe permet d'identifier plusieurs propriétés magnétiques telles que : (i) l'aimantation à saturation,  $M_s$ , qui est l'aimantation maximale obtenue dans le matériau. (ii) Le champ à saturation,  $H_s$ , qui est le champ magnétique appliqué nécessaire pour orienter l'ensemble des moments dans la même direction. (iii) L'aimantation rémanente,  $M_r$ , qui est l'aimantation résiduelle en champ magnétique appliqué nul. (iv) Le champ coercitif,  $H_c$ , est la valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule [4, 5, 6]. La figure 1 montre que les moments situés dans les domaines magnétiques sont alignés dans la même direction avec le champ magnétique qui s'accroît (domaine) avec l'augmentation de la valeur  $H$  par propagation des parois des domaines [7]. D'après les notions du magnétisme, nous pouvons partager les

matériaux magnétiques en deux grandes familles coopératives et non coopératives [2]. Les matériaux magnétiques non coopératifs, appelés aussi matériaux magnétiques non ordonnés, ne présentent pas d'aimantation comme les matériaux diamagnétiques qui ne comportent pas des moments magnétiques en absence du champ magnétique appliqué et les matériaux paramagnétiques qui possèdent une aimantation nulle en absence du champ appliqué [8,9]. Alors que les matériaux magnétiques coopératifs, appelés les matériaux magnétiques ordonnés, se décomposent en deux catégories ; les matériaux antiferromagnétiques qui présentent des moments magnétiques qui sont alignés antiparallèlement, et les matériaux ferrimagnétiques et les ferromagnétiques [2].

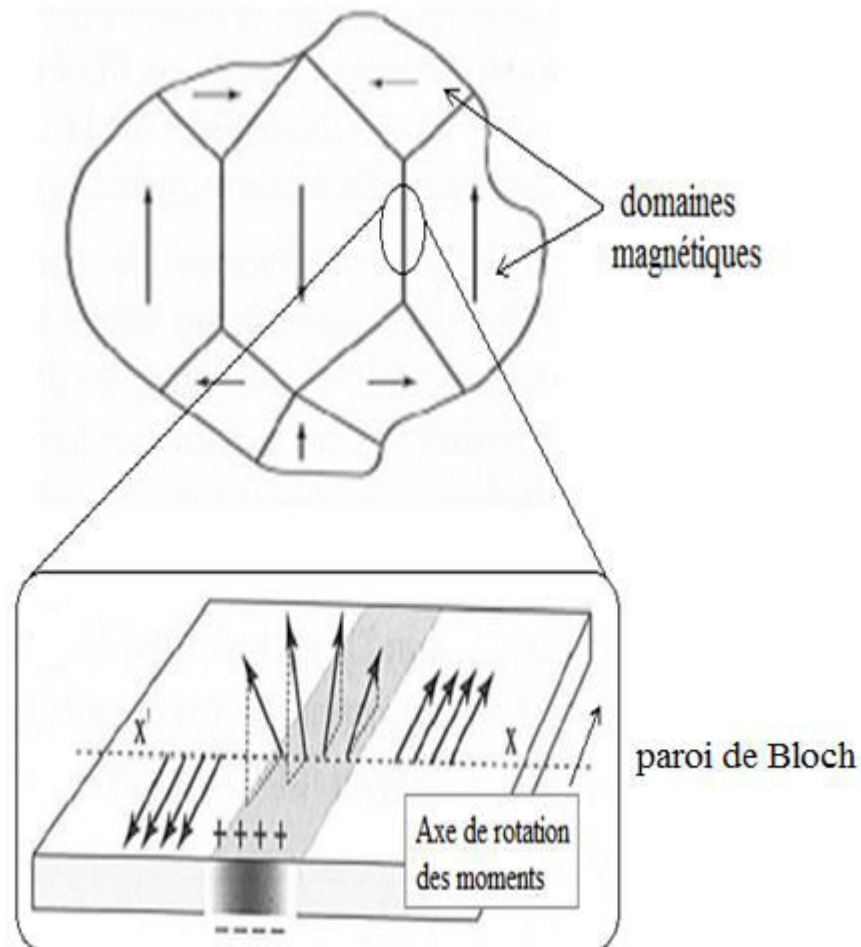


*Figure I. 1. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique en fonction d'un champ magnétique extérieur qui varie de  $+H_s$  à  $-H_s$  [7].*

## II. 1. 1. Les matériaux ferromagnétiques

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner parallèlement (alignement parallèle des spins) les uns par rapport aux autres. Notons que l'interaction entre les moments appelée l'interaction d'échange d'Heisenberg [10]. En absence du champ magnétique appliqué, les moments magnétiques peuvent garder une certaine aimantation et s'arrangent spontanément dans des domaines appelés domaines de Weiss. Cet

arrangement diminue l'énergie totale du système. Dans les domaines de Weiss, les moments magnétiques sont alignés par les forces d'échange. Chaque domaine présente un petit volume aimanté à saturation avec une orientation différente par rapport à ses voisins. Cependant, l'aimantation globale de l'échantillon est nulle. La distance interatomique entre ces domaines est appelée paroi de Bloch et à travers ces parois l'orientation des moments magnétiques passe d'un domaine à un autre [11]. Les matériaux magnétiques peuvent être classés selon leurs caractéristiques en trois grandes catégories.



*Figure I. 2. Domaines magnétiques et paroi de Bloch d'un matériau ferromagnétique.*

## II. 2. Classification des matériaux ferromagnétiques

Les propriétés intrinsèques d'un matériau magnétique sont la température d'ordre magnétique, l'aimantation spontanée et l'anisotropie magnétique. La recherche, par ailleurs, d'une forte aimantation spontanée tend à privilégier les matériaux à base de Fe. Une autre propriété essentielle est la coercivité. En effet, les matériaux magnétiques sont principalement

classés en trois grandes familles telles que les matériaux magnétiques doux, les matériaux magnétiques durs et les matériaux supports de l'enregistrement [12,13].

### II. 2. 1. Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit par rapport aux matériaux magnétiques durs, un champ coercitif,  $H_c$ , qui ne dépasse pas 1000 A/m et une très haute perméabilité [7]. Ces matériaux sont souvent utilisés pour le blindage magnétique ou pour la canalisation de flux du champ magnétique telles que : les circuits magnétiques des transformateurs ou des moteurs, les inductances de précision des circuits électroniques, les écrans magnétiques, les têtes de lecture...etc. Ces matériaux, entre autres le fer pur, les alliages FeNi, FeSi, FeAl...etc, sont utilisés généralement dans les applications citées précédemment [14, 15,16].

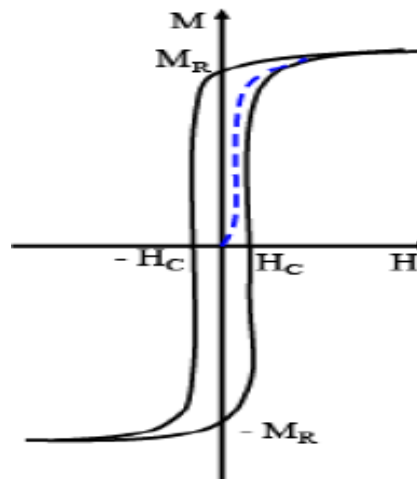


Figure 3. Cycle d'hystérésis du matériau magnétique doux.

### II. 2. 2. Matériaux magnétiques durs

Contrairement aux matériaux doux, les matériaux magnétiquement durs s'aimantent et se désaimantent difficilement. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont l'aimantation rémanente,  $M_r$ , notable ; ces matériaux gardent une polarisation importante après l'élimination du champ appliqué, un champ coercitif,  $H_c$ , supérieur à 10 KA/m [2], une faible perméabilité, une forte énergie d'anisotropie magnéto-cristalline et de magnétostriction et une température de Curie,  $T_c$ , élevée [17]. Les matériaux magnétiques durs sont utilisés pour la fabrication des aimants permanents [18]. Ces matériaux se répartissent principalement en trois grandes familles les ferrites durs  $MO_6Fe_2O_3$ , les métalliques AlNiCo et les aimants à base de terres rares [14,19].

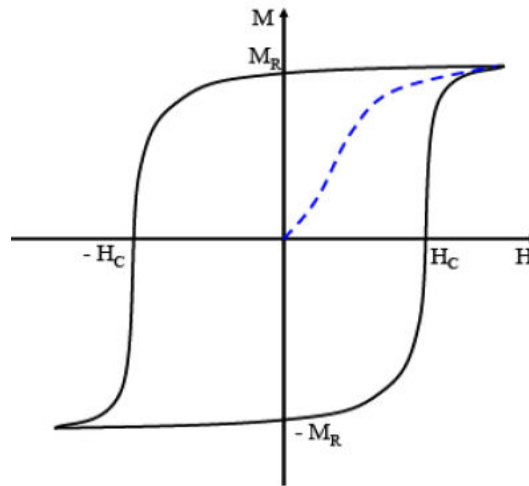


Figure I. 4. Cycle d'hystérésis du matériau magnétique dur

### II. 2. 3. Matériaux supports de l'enregistrement

Les matériaux supports de l'enregistrement doivent présenter quelques propriétés nécessaires pour effectuer la mémorisation. On peut citer par exemple : une aimantation rémanente suffisante, une inversion rapide de l'aimantation et une coercivité suffisamment élevée pour résister aux effacements dus aux champs démagnétisant, mais limitée pour permettre d'autres enregistrements. Les matériaux magnétiques supports de l'enregistrement sont utilisés pour l'enregistrement audio, vidéo et de stockage sur ordinateur. Parmi les alliages utilisés dans le domaine de l'enregistrement, on peut citer les matériaux granulaires du type  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et les alliages à base de Co [13,20].

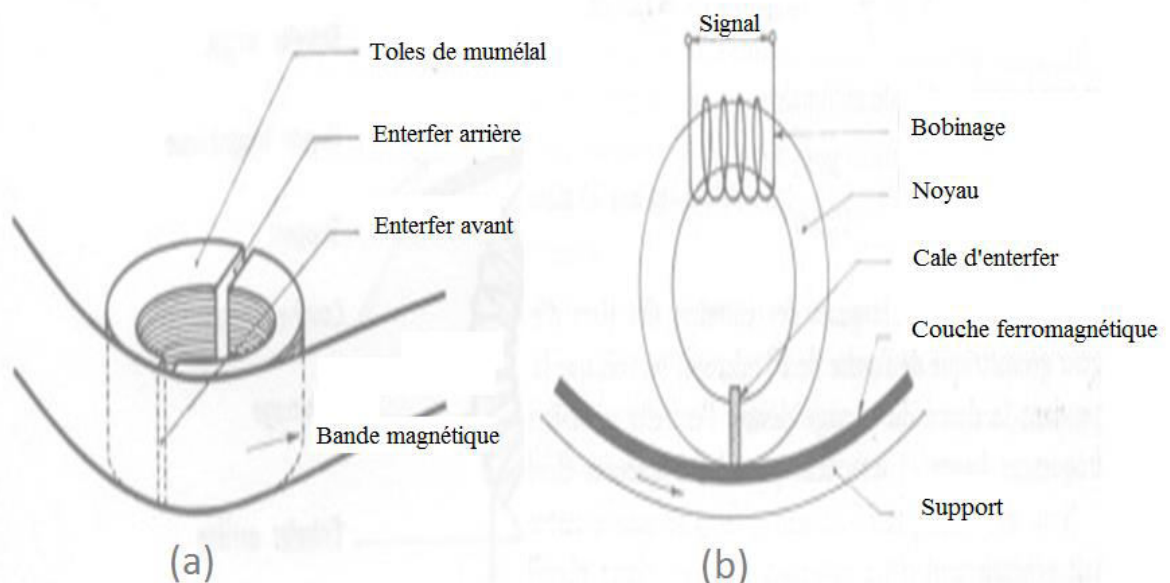


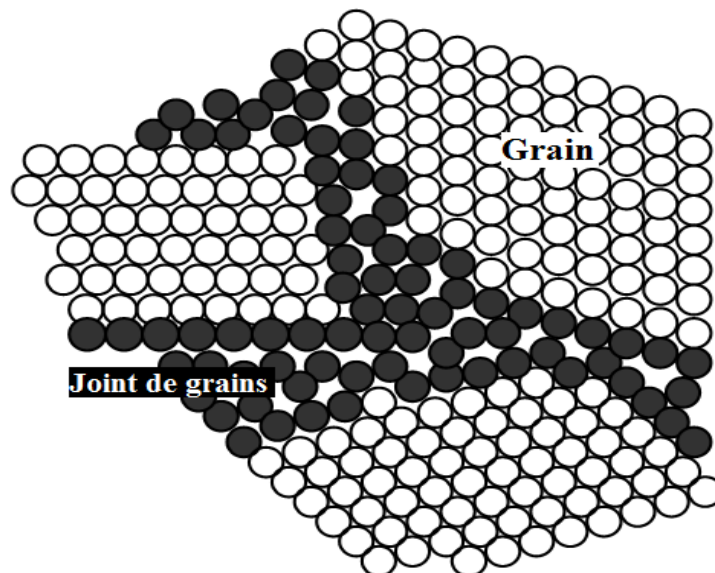
Figure I. 5. (a). Tête de lecture et (b) tête d'enregistrement (bande).



### III. les nanomatériaux

#### III. 1. Définition

Les matériaux nanostructurés sont définis comme des matériaux composés de polycristaux (nano-objet). Ces derniers peuvent être monophasés ou polyphasés. Les nanomatériaux varient sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres (taille comprise entre 1 et 100 nm) [21,22]. En plus, les nanomatériaux sont formés de deux parties ; un noyau cristallin (avec une structure, un paramètre de maille, ...etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts et peut-être des impuretés). Les nanomatériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains. Cette fraction peut donner aux nanomatériaux des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'état massif des mêmes matériaux. Les nanomatériaux sont utilisés dans plusieurs domaines et peut être classés en différentes catégories.

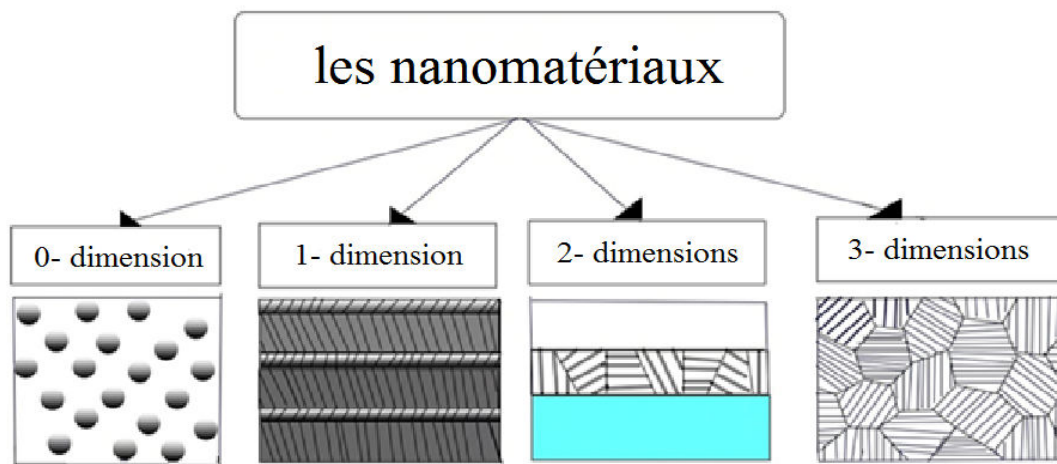


*Figure I.6. Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau [2].*

#### III. 2. Classement et applications des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation: (a) matériaux de dimension zéro : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques. (b) Matériaux de dimension 1 : les matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes. (c) Matériaux de dimensions 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

(d) Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme de poudres comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés. Les nanomatériaux magnétiques ont un grand intérêt en raison de leurs propriétés fondamentales nouvelles et aussi leur grand défi 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...) [23]. Notons qu'il existe plusieurs méthodes pour la synthèse des nanomatériaux. Dans la section suivante, nous décrivons les différentes voies de synthèse des nanomatériaux et en se basant sur la voie mécanique.



*Figure I. 7. Classification des nanostructures selon leur dimensionnalités [17].*

### III. 3. Elaboration des poudres nanostructurées

La synthèse des nanomatériaux a été effectuée soit par voie physique, chimique ou mécanique. L'élaboration de nanomatériaux par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par un chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou bien par un bombardement (pyrolyse laser, faisceau d'électrons). D'autre part, y a des techniques qui sont spécifiquement utilisées pour la fabrication des nanotubes de carbone, à savoir l'ablation laser, la décomposition catalytique et la décharge plasma [24]. Alors que la voie chimique comporte plusieurs méthodes pour élaborer les nanomatériaux, telles que les réactions en milieu liquide, la technique sol-gel (dip-coating, spin-coating ...etc), l'hydrothermal et la réaction dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition)...etc. La synthèse des nanomatériaux par voie mécanique peut effectuer par différentes techniques d'élaboration comme les procédés de comptage et de frittage, les techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) et la mécanosynthèse (broyage à haute énergie).

### III. 3. 1. La mécanosynthèse

Le broyage mécanique à haute énergie est une technique standard dans la métallurgie des poudres. Cette technique a été développée dans les années 60 par J. Benjamin pour la fabrication d'alliages métalliques nanostructurées [25]. Le broyage mécanique consiste à minimiser la taille des particules par la prise au piège de ces derniers entre les billes ou entre billes et parois des jarres. Sous l'effet des impacts, les grains de poudre sont déformés et fracturés les uns aux autres, ce qui crée par conséquent un mélange homogène des différents constituants [26, 27]. L'augmentation de temps du broyage permet au matériau d'atteindre l'état stationnaire qui dépend de la composition chimique du matériau et des conditions expérimentales du broyage [28]. Plusieurs types de broyeurs ont été utilisés dans le procédé de la mécanosynthèse comme le broyeur attriteur, planétaire, vibratoire et horizontal.

### III. 3. 2. Type de broyeurs

Tous les broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres contenant des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre. Les jarres et les billes ou barres sont construites en matériaux qui possèdent une forte résistance à l'usure dans le but d'éviter la contamination [29].

#### (a). Le broyeur vibratoire

Dans ce type de broyeur, le contenu de la jarre est mis en mouvement dans les trois directions orthogonales (x, y, z). Selon la direction du mouvement, on peut distinguer deux types de broyeurs vibratoires [9]. L'agitateur SPEX qui contient six billes d'un diamètre de 1cm, le broyage se fait uniquement par chocs [30]. Le broyeur à vibrations verticales qui contient une seule bille d'un diamètre de 2 à 7 cm, et agite la poudre dans un sens vertical à l'aide d'un électroaimant qui fait bouger la bille dans le socle du broyeur [31].

#### (b). Le broyeur planétaire

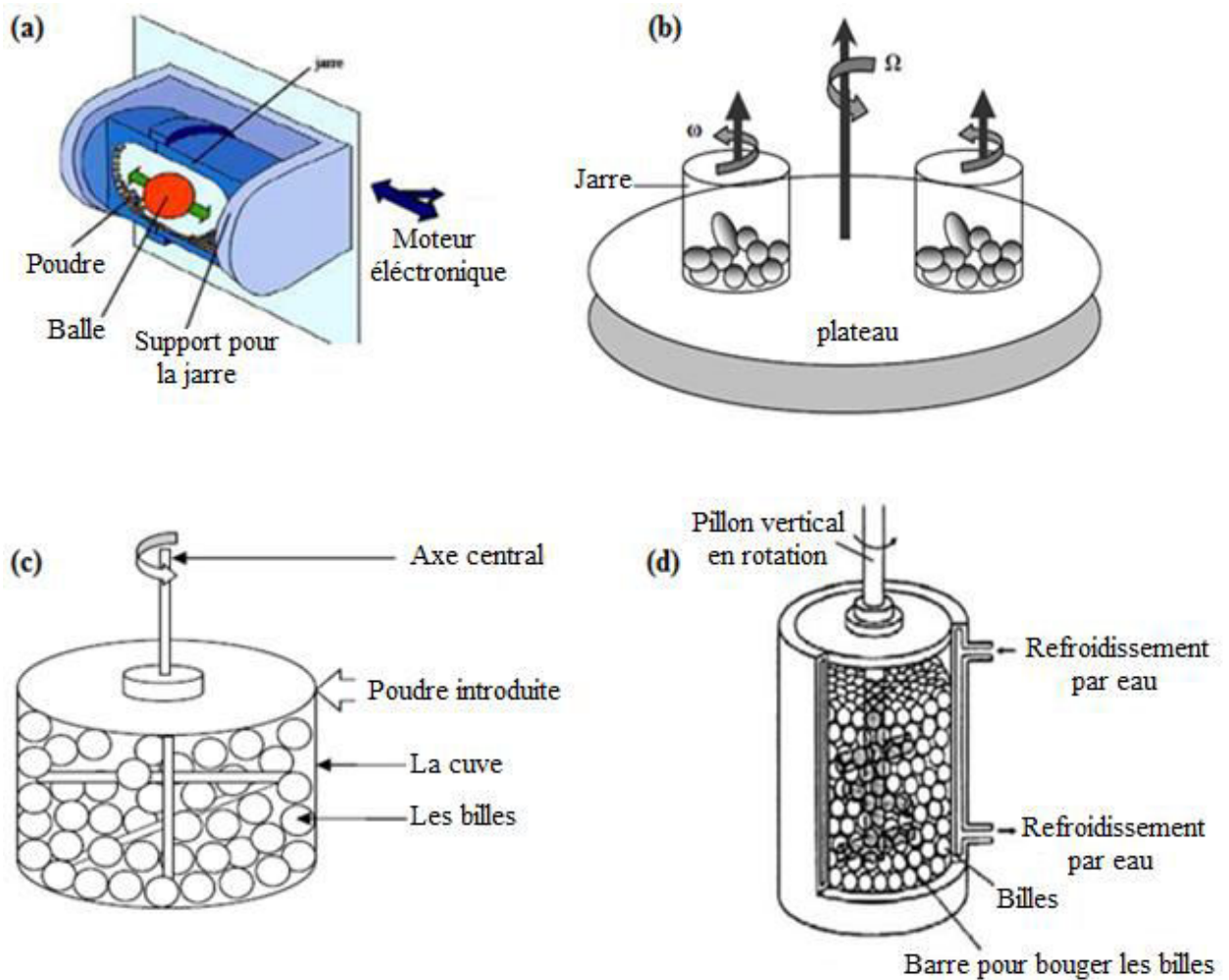
Les broyeurs planétaires contiennent des jarres dans lesquelles il y a des billes d'un diamètre de 1 ou 2 cm placées avec la poudre. Les jarres tournent autour d'un axe vertical dans le sens inverse du plateau qui les porte [32]. Le broyage agit soit par chocs et soit par frottements. Pour éviter l'échauffement, le broyage est réalisé en plusieurs périodes interrompues par des phases de repos [32]. La poudre à broyer peut être réagi avec les matériaux constituant les jarres et les billes. Ainsi, il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que les matériaux à broyer pour éviter ce genre de réaction [33].

**(c). Broyeur horizontal**

Pour le broyeur horizontal, les poudres et les billes sont mises dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre. Ce cylindre tourne autour de son axe central avec une vitesse de rotation inférieure à la vitesse critique qui correspond au collage des billes. Les broyeurs horizontaux permettent de traiter des grandes quantités de poudre de l'ordre d'une tonne avec l'ajout de  $10^6$  billes d'une masse de 10 tonnes [27].

**(d). Broyeur attriteur**

Le broyeur attriteur contient plus de 1000 billes d'un diamètre de 0,2 à 1 cm placées avec la poudre à broyer dans un coffre vertical. Ces derniers sont fixés perpendiculairement des barres à  $90^\circ$  les uns par rapport aux autres. Le broyage se fait uniquement par frottement des billes sur la poudre. La température moyenne de ce type de broyeur peut atteindre  $150^\circ\text{C}$ . Leur capacité est comprise entre 0,5 et 40 kg [4,34]. Généralement, la mécanosynthèse est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui influent sur le produit final.



**Figure I. 8.** (a). Broyeur vibratoire, (b). Broyeur planétaire, (c). Broyeur horizontale et (d). Broyeur Attriteur [2, 33, 35].

### III. 4. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse peuvent influencer sur la nature des poudres nanostructurées pendant le broyage. Ces paramètres divisent deux types : contrôlables et moins contrôlables.

#### III. 4. 1. Paramètres contrôlables

Parmi les paramètres du broyage contrôlables les plus connus, on peut citer comme exemples: **(i)**. La réaction entre les billes, les jarres et la poudre broyée : il est préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que les matériaux à broyer [33]. **(ii)**. Le type de broyeur : il existe des différents types d'équipement utilisés dans le broyage à haute énergie. Chaque type diffère par leur capacité et efficacité de broyage ce qui influe sur les caractéristiques de produit final [36]. **(iii)**. Le rapport masse bille/masse poudre : ce rapport a un effet significatif sur le temps nécessaire pour obtenir une phase particulière. Un grand rapport fait augmenter le nombre des collisions par unité du temps et donc un grand transfert d'énergie à la poudre et par conséquent une cinétique de formation des alliages rapides [4,37]. **(iv)**. Le temps de broyage est l'un des paramètres les plus importants dans cette méthode d'élaboration des nanomatériaux. Il doit être choisi avec précision de sorte qu'un état stationnaire entre le processus de fracture et de ressoudage soit atteint. Le temps de broyage dépend de type de broyeur ainsi que l'intensité de broyage et la température de broyage [36]. **(v)**. Le cycle du broyage c.-à-d. broyage continu ou séquentiel. Le broyage continu peut conduire à un produit diffère de celui obtenu par un broyage séquentiel. Ce dernier est utilisé pour éviter l'échauffement [38].

#### III. 4. 2. Paramétrés difficiles à contrôler

Il existe plusieurs paramètres difficiles à contrôler et parmi lesquels on peut citer : **(i)**. La température du broyage est l'un des paramètres qui influe énormément sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée permet à augmenter la taille des cristallites. Cependant, elle réduit ses contraintes et sa solubilité dans l'état solide [4, 37]. La variation de la température au cours du processus de broyage, nous fait constater qu'il y a une différence de température entre les billes, les parois et la poudre broyée [4, 37]. **(ii)**. Le broyage sous atmosphère contrôlée comme l'argon permet de limiter les différents types contaminations des poudres dans les jarres du broyage. Notons que la présence d'autres atmosphères telles que

l'oxygène ou l'azote pendant le broyage peut provoquer des réactions d'oxydation et de nitruration [4, 37]. (iii). Les contaminations par les matériaux constituant les outils du broyage est l'un des problèmes les plus excités dans cette technique. Ces types de contaminations dépendent de l'intensité et du temps de broyage. Donc, il est préférable de choisir la nature des poudres à broyer selon les matériaux constituant les outils du broyage.

### III. 4. 3. Type des matériaux soumis au broyage

La structure, la taille et la forme des particules des produits finaux broyés sont fortement liées aux caractéristiques des poudres initiales comme la composition chimique et la dureté. À partir de ces caractéristiques, on peut distinguer trois types de mélanges soumis aux processus de broyage tels que le mélange ductile-ductiles, ductiles-fragiles et fragiles-fragiles. Dans le premier mélange, au début du broyage, les composés ductiles sont aplatis par un processus de micro-forgeage formant une structure laminaire qui due aux soudages des plaquettes de particules. Avec l'augmentation du temps de broyage, les alliages se forment à l'échelle atomique qui est l'origine de la formation de la solution solide. Cette combinaison est considérée comme idéale pour le broyage à haute énergie [34]. Dans le second mélange (ductiles-fragiles), l'effet du broyage fait aplatis les particules ductiles par les collisions bille-poudre-bille, alors que les particules fragiles sont fragmentés. En effet, la formation de l'alliage dans ce type de mélange demande une fragmentation des particules fragile ainsi qu'une solubilité raisonnable du composé fragile dans la matrice ductile [36]. Pour le dernier mélange, c.-à-d. fragiles-fragiles, le broyage fait juste diminuer la taille des particules sans la formation d'un mélange réel de ces éléments. Pour cela, certains cas des solutions solides des éléments fragiles ont pu être élaborés [36].

## IV. Intérêt et applications des alliages FeNi

Les alliages binaires de métaux de transition FeNi sont largement utilisés pendant les cent années précédentes dans le domaine de l'industrie. Ceci est dû à son unique coefficient de dilatation thermique et ses propriétés magnétiques nouvelles. La faible valeur du coefficient d'élargissement thermique de l'alliage FeNi met ce composé en évidence dans le domaine de l'industrie. À partir de cette caractéristique, plusieurs applications ont été réalisées telles que les tubes à rayon cathodique, les membranes pour les pétroliers de gaz naturel liquides, les circuits magnétiques, les machines électriques...etc. Aussi, l'alliage binaire FeNi est largement utilisé dans le domaine des applications magnétiques grâce à sa

grande aimantation à saturation et sa température de curie très élevée [39]. Parmi les applications qui basent sur les propriétés magnétiques, on peut citer les têtes de lecture et d'écriture, déclencheurs magnétiques et les cœurs à transformateur de haute performance. Notons que la réduction de la taille des grains vers l'échelle du domaine magnétique offre la possibilité d'éliminer l'influence des parois de domaine. Par conséquent, cette réduction ouvre le champ de recherche pour des nouveaux nanomatériaux magnétiques très doux qui ont un grand intérêt en magnétisme [17].

## V. Travaux sur les système binaire FeNi et le système ternaire FeNiSi

Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été publiés sur le système nanostructuré FeNiSi. Ces travaux ont démontré que les propriétés physiques des composés binaires FeNi peuvent être améliorées par l'addition des éléments tels que le silicium. Dans ce qui suit, un récapitulatif des différents travaux publiés sur le système FeNiSi est présenté. L'effet des conditions du broyage (type du broyeur, température et intensité du broyage) sur l'évolution structurale et magnétique est illustré.

A. Guittoum et al. [40] ont étudié les changements structuraux des poudres nanostructurées Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> en utilisant un broyeur vario-planétaire (Fritsch P4) avec un temps de broyage varié entre 3, 6, 10, et 25h (Figure I. 9 et II. 10). A partir des résultats de la diffraction des rayons X, les auteurs trouvent que la solution solide Fe (Ni) de cubique centré (cc) est formée après 10 h de broyage. Le paramètre de maille augmente de façon monotone avec l'augmentation de temps du broyage. La taille moyenne des grains (contrainte) diminue (augmente) progressivement avec l'augmentation de temps du broyage. Alors que l'évolution de la morphologie des poudres Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> durant le broyage montre clairement la présence des différentes morphologies au cours de la formation de l'alliage. Les auteurs observent que pour 25 h de broyage, la plupart des particules ont une forme arrondie de petit diamètre.

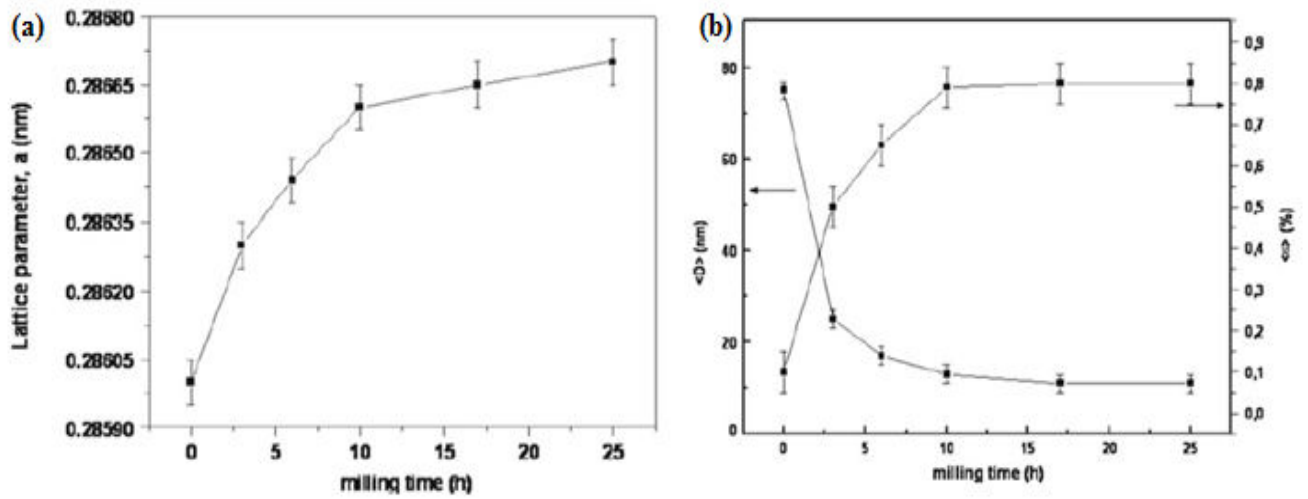


Figure I. 9. (a) Evolution de paramètre de maille et (b) évolution de la taille des grains avec la contrainte en fonction du temps de broyage.

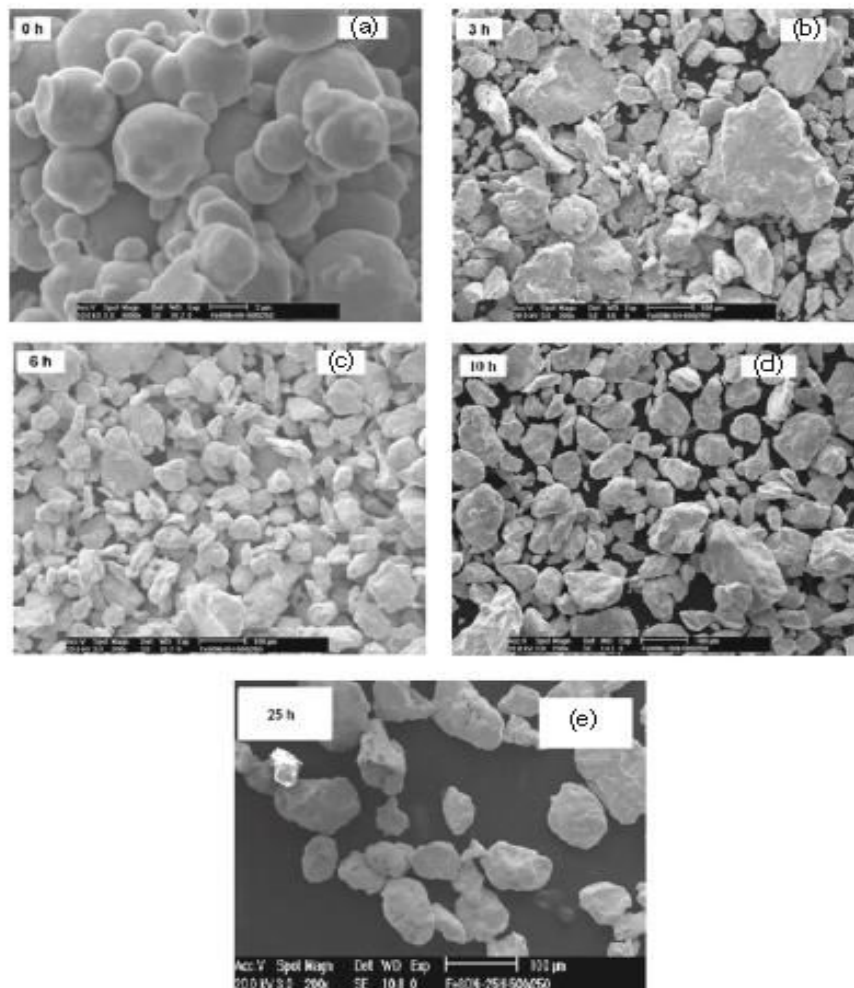


Figure I. 10. Micrographie de l'alliage Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> pour les différents temps de broyage.



A. H. Bahrami et al. [41] ont étudié l'évolution des propriétés microstructurales des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_{20}\text{Si}_x$  ( $x=0, 5, 10 \text{ \%at}$ ) en utilisant un broyeur planétaire du type Fritsch P6. Les poudres ont été préparées pour un rapport  $M_{\text{bille}}/M_{\text{poudre}}$  égal à 20 : 1 et broyées pendant 3, 10, 16, 24 et 36 h. Les auteurs ont trouvé que la forme et la taille moyenne des particules changent avec la variation de temps du broyage pour des différentes concentrations de Si. Aussi, ils ont noté que la taille moyenne des particules augmente jusqu'à une valeur maximale égale à 40 nm pour 10 h de broyage, puis il diminue avec l'augmentation de temps du broyage jusqu'à 20 nm pour un temps de broyage égal à 36 h (Figure. I. 11). Les auteurs ont remarqué aussi qu'après 10 h de broyage, les micrographies des poudres broyées deviennent lamellaires. Cette forme de micrographie des matériaux malléables a été produite par le broyage à haute énergie en raison du soudage à froid et la déformation mécanique répétée.

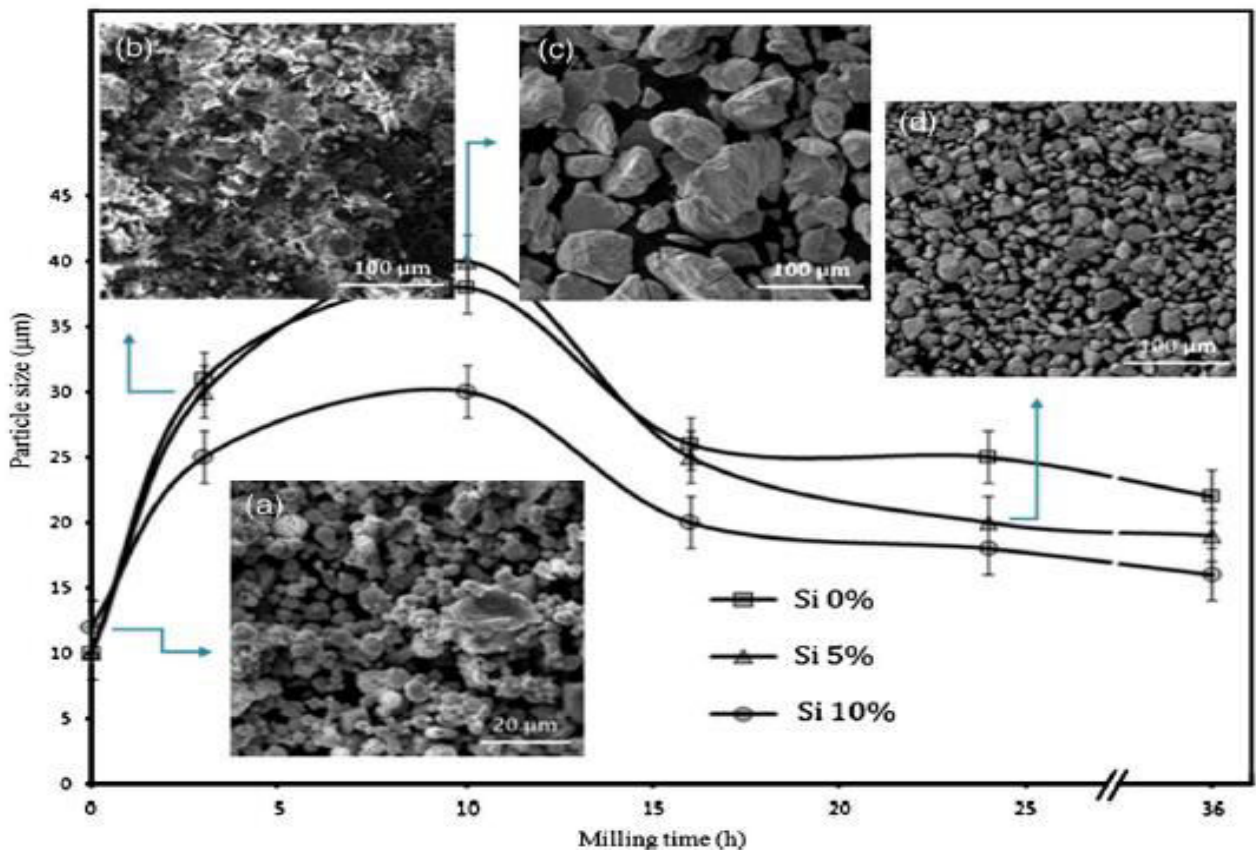
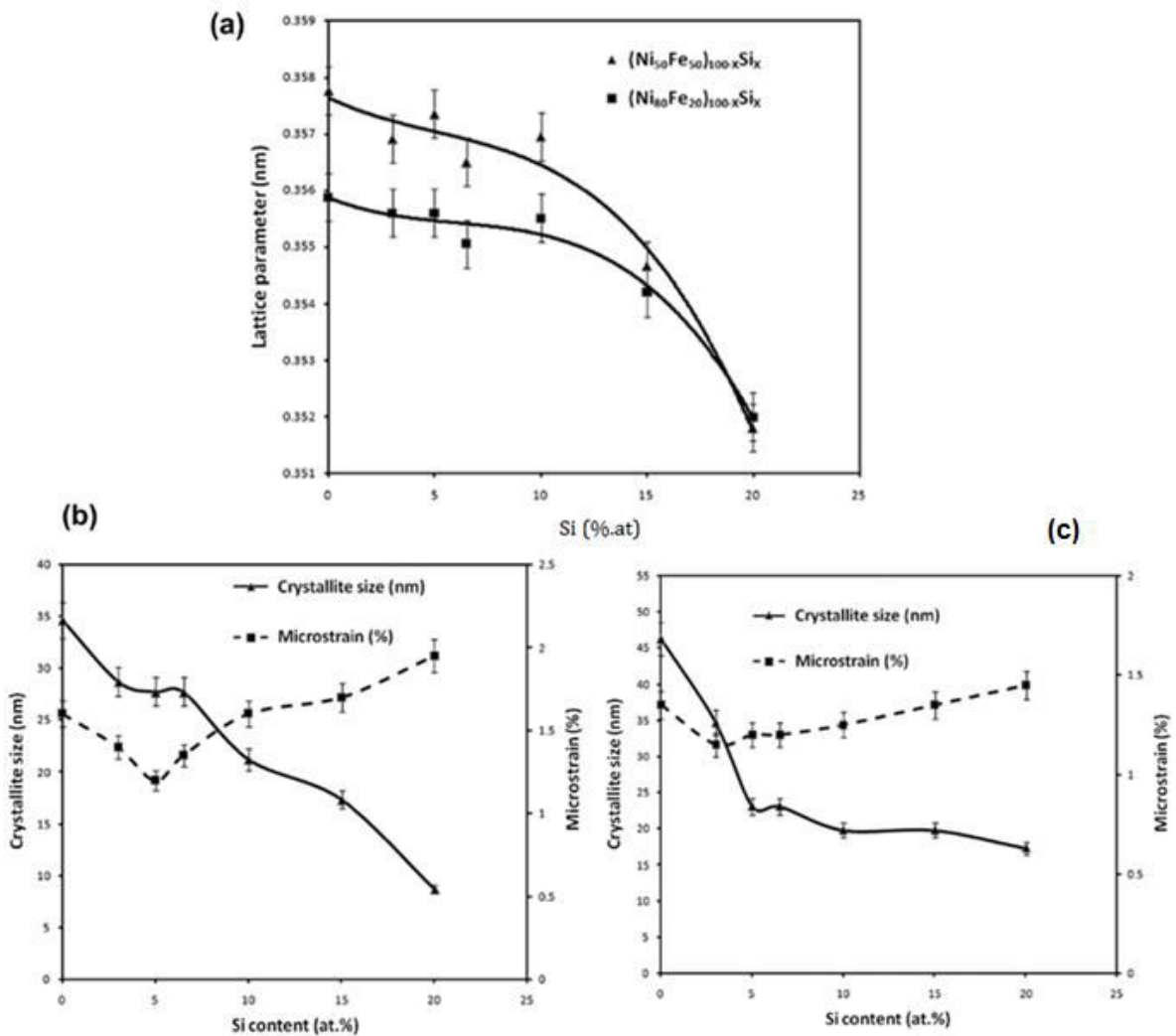
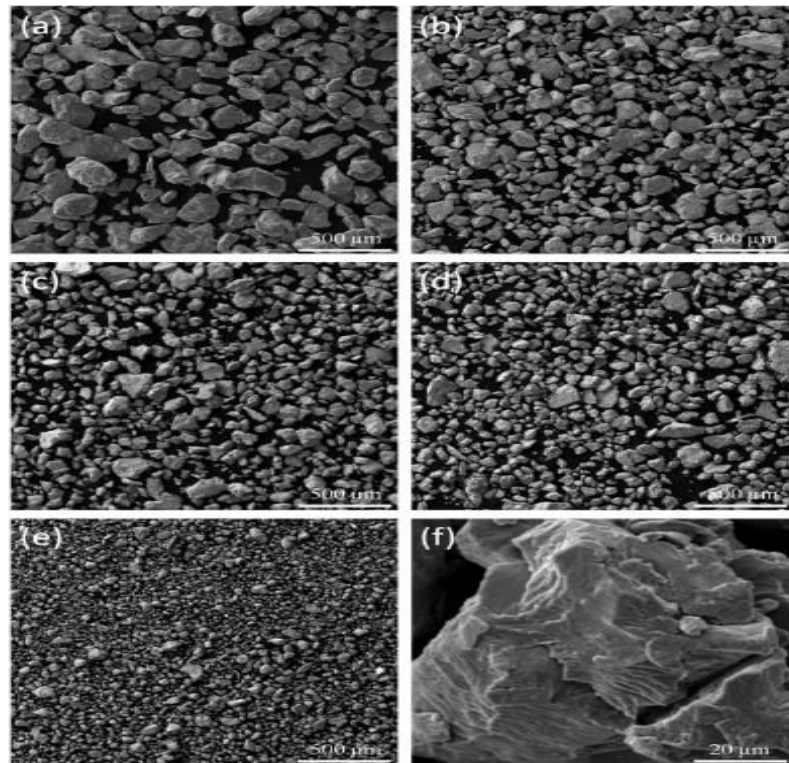


Figure I. 11. Variation de taille des particules en fonction de temps de broyage [41].

Aussi, A. H. Bahrami et al. [42] ont étudié l'effet de Si sur les propriétés microstructurales des alliages  $(\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50})_{100-x}\text{Si}_x$  et  $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 3.5, 6.5, 10, 15, 20$  %at) en utilisant un broyeur planétaire du type Fritsch pour un temps de broyage fixé à 24 h. Les auteurs ont remarqué, à partir de la diffraction des rayons x, la présence de trois types de phases ; phase cubique face centrée de Ni, phase cubique centrée de Fe et Diamant cubique de Si. Ils ont aussi observé la disparition des pics de Fe et Si après 24 h de broyage pour les différents composants. Les auteurs trouvent que la diminution du paramètre de maille des alliages préparés avec l'augmentation du pourcentage de Si est due aux rayons atomiques de Si et de Ni qui sont inférieurs à celle de Fe (Figure I. 12). Ils ont remarqué aussi la diminution (augmentation) de la taille des grains (microdistorsions) avec l'ajout de Si. Pour la morphologie de l'alliage  $(\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50})_{100-x}\text{Si}_x$  (Figure I. 13), les auteurs ont observé que la présence de Si augmente la fragilité des alliages.

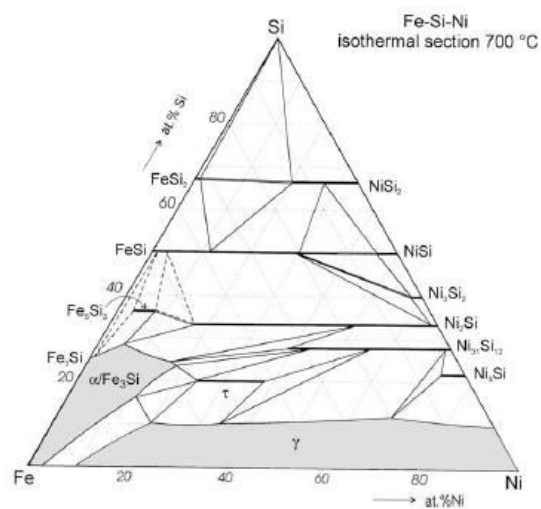


**Figure I. 12.** Effet du pourcentage de Si sur : (a) le paramètre de maille. (b) La taille des grains  $\langle D \rangle$  et la microdistorsion  $\langle \varepsilon \rangle$  de l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  et (c) de l'alliage  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ .



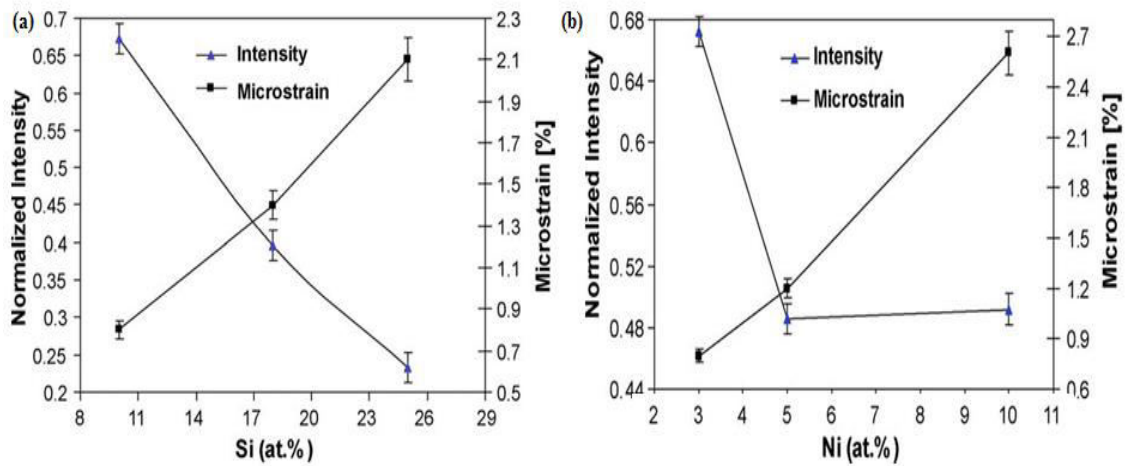
**Figure I. 13.** Micrographies MEB de  $(Ni_{50}Fe_{50})_{100-x}Si_x$  pour différentes teneurs en Si broyées pendant 24 h. (a)  $x=0$ , (b)  $x=5$ , (c)  $x=10$ ; (d)  $x=15$ , (e)  $x=20$ , et (f) structure lamellaire de la poudres  $(Ni_{50}Fe_{50})_{95}Si_5$ .

Sarah ackerbauer et al. [43] ont étudié la constitution de l'alliage ternaire FeSiNi broyé sous une atmosphère d'argon pure. Les auteurs ont observé, qu'après un traitement par une température de 700 °c dans un tube de quartz, la composition de la phase ternaire  $\tau$  s'étend (de 43 jusqu'à 55 % .at de Fe pour un pourcentage constant de Si égal à 20 % .at). Ils ont noté aussi que la solubilité de Fe et de Ni est grande pour certaines phases binaires ( $NiSi_2$ ,  $Ni_2Si$ ,  $Ni_{31}Si_{21}$ ,  $FeSi$ ,  $Fe_3Si$ ...) et ne dépasse pas 5 at.% pour d'autres phases ( $NiSi$ ,  $FeSi_2$ ...).

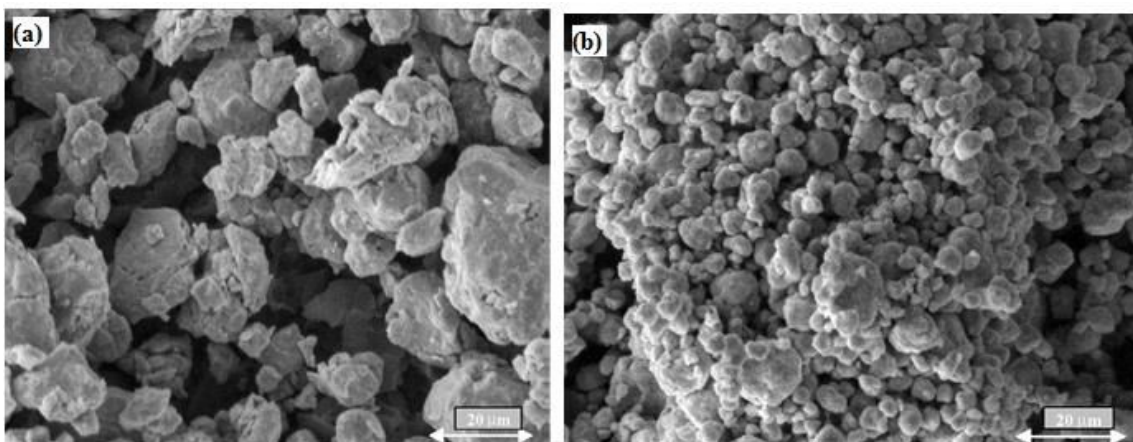


**Figure I. 14.** Section isothermique pour une température de 700°c [43].

H. R. Madaah Hosseini et al. [44] ont aussi étudié l'évolution des propriétés structurales des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x\text{Ni}_3$  et  $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_{10}\text{Ni}_x$  élaborées à l'aide d'un broyeur planétaire pour un temps de broyage varie entre 35 et 100 h et un rapport  $M_{\text{bille}}/M_{\text{poudre}}$  égal à 10:1. Pour l'alliage  $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x\text{Ni}_3$  ( $x=10, 18, 25$ ), à partir de la diffraction des rayons X, les auteurs ont montré que l'entrée d'atomes de Si dans la maille de Fe provoque une désorganisation dans la structure cubique centrée  $\alpha\text{-Fe}$  et par conséquent la formation de la solution solide Fe (Si, Ni). Avec l'augmentation de temps du broyage, les auteurs ont constaté que la diffusion des atomes de Ni dans la maille de Fe accompagnée par une diminution de l'intensité de pic Fe (110) et une augmentation dans la microdistortion (Figure I. 15). Ils ont aussi remarqué que la forme des particules de l'alliage  $\text{Fe}_{72}\text{Ni}_{25}\text{Si}_3$  est complètement arrondi en comparaison avec la forme des particules de l'alliage  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}$  qui à une structure lamellaire (Figure I. 16).

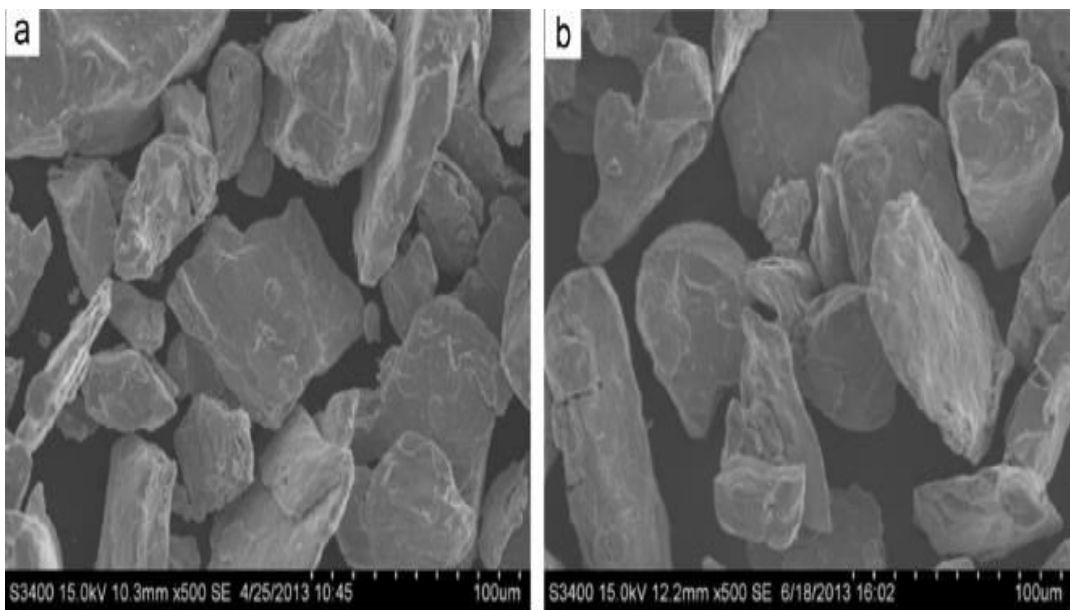


**Figure I. 15.** Effet de la teneur en Si sur l'intensité du pic Fe(110) et la microdistortion: (a) de l'alliage  $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x\text{Ni}_3$  et (b) de l'alliage  $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_{10}\text{Ni}_x$  pour 35 h de broyage.



**Figure I. 16.** La morphologie de (a) l'alliage  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}$  et (b) l'alliage  $\text{Fe}_{72}\text{Ni}_{25}\text{Si}_3$  après 35 h du broyage.

Finalement, W. Xu et al. [45] ont élaboré des poudres ternaire FeSiNi par le broyage à haute énergie pour étudier les propriétés structurales et microstructurales des alliages ternaires. Les poudres de FeSiNi ont été broyées jusqu'à des tailles de particules allant de 40 à 150  $\mu\text{m}$  (Figure I. 17). Les spectres de la diffraction des rayons X des poudres broyées et recuites montrent une seule phase  $\alpha\text{-Fe}$  (Si, Ni) pour tous les échantillons. La diffusion de Si et de Ni dans le réseau de Fe conduit à la formation de solution solide de Fe (Si, Ni). Les auteurs ont aussi étudié la morphologie des poudres avant et après le recuit. Ils ont observé d'après les images MEB que les poudres présentent une forme lamellaire, et aussi une couche de passivation sur la surface après traitement au phosphate.



*Figure I. 17. Images de MEB de poudre Fe-Si-Ni : (a) avant et (b) après le traitement.*

## **VI. Conclusion**

La littérature fait apparaître de nombreux accords entre les travaux expérimentaux et les études théoriques, spécialement en ce qui concerne les propriétés magnétiques et structurales des alliages ternaires à base de Fe comme le système FeNiSi. Nous avons l'occasion d'étudier la méthode mécanosynthèse utilisée pour la préparation de nos alliages et aussi le broyage à haute énergie qui permet de stabiliser des phases métastables non prévues par le diagramme d'équilibre de phases thermodynamique. Enfin, en fonction des différents résultats trouvés dans les nombreux travaux de recherches sur les alliages ternaires nanomatériaux du système FeNiSi, dans le chapitre suivant, nous avons essayé de préparer des alliages ternaires à base de Fe en fonction de la teneur en Si dans le système  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x= 0, 5, 10, 15, 20$  %at). Une fois la préparation réalisée, il est indispensable de caractériser les poudres préparées à fin de connaître certaines propriétés. Ce qu'on va exposer dans la suite de ce travail en utilisant la diffraction des rayons X et microscope électronique à balayage.

**Références bibliographiques**

- [1] M. Cyrot., *Magnétisme Fondement I*, EDP Sciences, 2000.
- [2] N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2015.
- [3] S. Min, J. A. Bain, D. W. Greve et J. Appl. Phys. 91 (2002) 6824-6826.
- [4] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Editeur Marcel Dekker, USA, 2004.
- [5] C. C. Koch, *Nanostructured materials – Processing, Properties and Applications second edition*, Editeur, Williams Andrew Publishing, 2007.
- [6] K. Lu, Mater. Sci. Eng. R16 (1996) 161-221.
- [7] A. Miouat, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 1996.
- [8] J. Degauque, *Matériaux à propriétés magnétiques dures: notions de base*, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- [9] D. C. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Chapman and Hall, 1998.
- [10] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65-71.
- [11] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, ICMC-CNRS, Université Bordeaux1, (2012).
- [12] H. Gleiter, Acta. Mater. 48 (2000) 1-29.
- [13] G. Herzer, *nanocrystalline soft magnetic alloys*, "Handbook of Magnetic Materials", Vol. 10, 415-462, Edited by K. Buschow 1997 Elsevier Science.
- [14] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, "*Des Matériaux*", Presse Internationale Polytechnique, troisième édition, Canada, 2000.
- [15] P. Robert, "*Matériaux de l'électrotechnique, Traité d'électricité*", Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, 1989.
- [16] G. Lacroux, "*Les Aimants Permanents*", Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, France, 1989.
- [17] A. Kamel, Mémoire de Magistère, Université M'Hamed Bougherra Boumerdas, 2010.
- [18] A. GUITTOUM, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 2008.
- [19] A. Ivanyi "*Hysteresis models in electromagnetic computation*", Academia Kiado, Budapest, Hungary, 1997.
- [20] M. E. McHenry, M. A. Villard, D. E. Laughlin, Prog. Mater. Sci. 44 (1999) 291-433.
- [21] K. Lu, Mater. Sci. Eng. R. 16 (1996) 161-221.
- [22] J. M. Grenèche, Hyperfine. Interact, 144/145 (2002) 151-160.
- [23] S. C. Tjong and H. Chen, Mater. Sci. Eng. R. 45 (2004) 1-88.
- [24] D. Carlac'h, Y. Hemery, *Etude prospective nanomatériaux*, France, 2004.

- [25] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943-2951.
- [26] E. Gaffet, M. Tachikart, O. El Kedim and R. Rahouadj, *Mater. Charact.* 36 (1996) 190.
- [27] M. Abdellaoui et E. Gaffet, *J. Alloys. Comp.* 209 (1994), 351-361.
- [28] M. S. El-Eskandrany, *Mechanical Alloying for fabrication of Advanced Engineering Materials*, William Andrew, New York, U.S.A, 2001.
- [29] F. Popa, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 2008.
- [30] C. C. Koch, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19 (1989), 121-143.
- [31] Y. Chen, Thèse de Doctorat, Université de Paris XI Centre D'orsay, CEA R-5620 (1992).
- [32] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1988), 117-119.
- [33] S. Lamrani, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougherra Boumerdes, 2011.
- [34] C. Suryanarayana, *International Mater. Rev.* 40 (1995) 41-64.
- [35] S. Goldano, Thèse de doctorat, Paris 7, 2001.
- [36] F.Z. Benteyeb, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2005
- [37] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46, 1-184 (2001).
- [38] N. Boudinar, Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2011.
- [39] J. L. Mc-Grea, G. Palumbo, G.D. Hibbard, *U. Urb, Rev. Adv. Mater. Sci.* (2005) 258.
- [40] A. Guittoum, S. Lamrani, A. Bourzami, M. Hemmous, N. Souami, et W. Weber, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2014) 65: 30401.
- [41] A.H. Bahrami, H. Ghayour et S. Sharafi, *Powder. Technol, Rev.* 249 (2013)7-14.
- [42] A.H. Bahrami, S. Sharafi et H. Ahmadian Baghbaderani, *Adv. Powder. Technol.* 24 (2013) 235–241.
- [43] S. Ackerbauer, N. Krendelsberger, F. Weitzer, K. Hiebl et J.C. Schuster, *Intermetallics*, 17 (2009) 414–420.
- [44] H.R. Madaah Hosseini et A. Bahrami, *Mat. Sci. Eng, B* 123 (2005) 74–79.
- [45] W. Xu, C. Wu et M. Yan, *J. Magn. Mater.* 381(2015)116–119.



# *Chapitre 2*

*Elaboration, propriétés structurales  
et microstructurales  
des poudres nanostructurées  
(Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>)<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub>*

## I. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux des méthodes d'élaboration (mécanosynthèse) et de caractérisation (Diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage) des poudres préparées. En plus de l'étude de l'influence de la teneur en Si (0, 5, 10, 15 et 20 %at) sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  élaborées par mécanosynthèse à l'aide du vario-broyeur planétaire «Pulverisette 4, P4».

## II. La préparation des échantillons

Les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition. Parallèlement, le développement de nouveaux procédés de synthèse de ces nanomatériaux, tels que le broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse), a connu un véritable essor. Dans ce travail expérimental, nous avons utilisé un vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4, P4 » du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) pour la synthèse des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ .

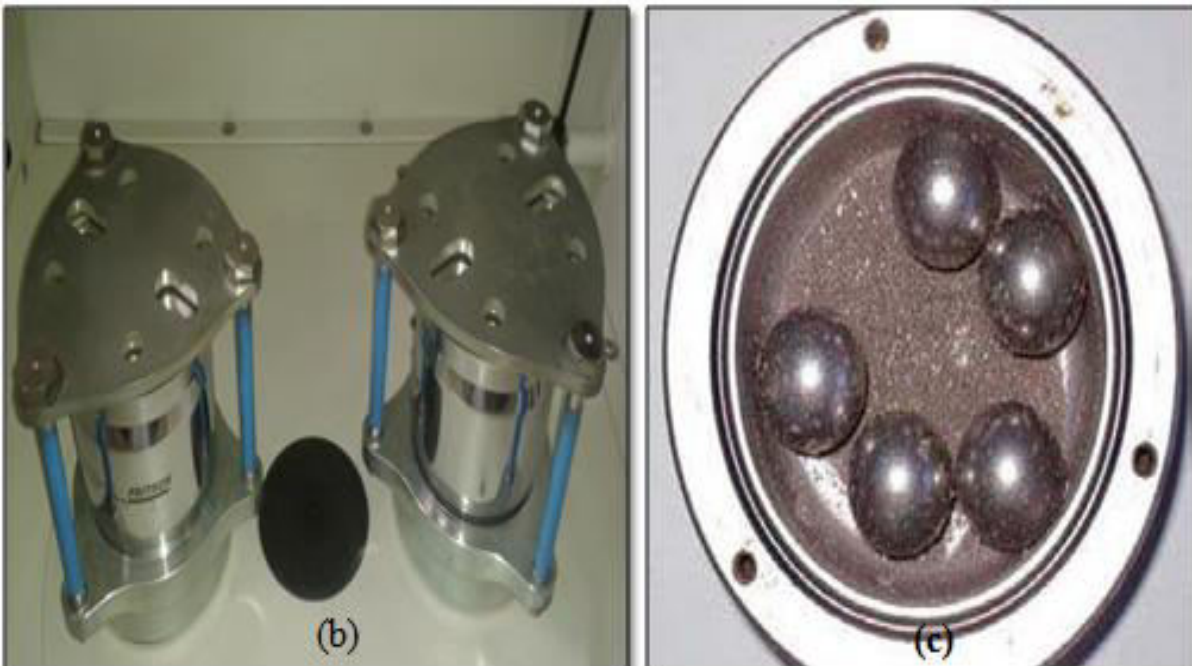
### II. 1. Description du broyeur planétaire P4

Le broyeur planétaire est l'un des broyeurs les plus utilisés pour la fabrication des poudres nanostructurées. Cependant, le broyeur planétaire pulvérisette 4 (Figure II. 1) reste plus idéal pour l'élaboration des nanomatériaux qui peut utiliser dans des applications technologiques. Ce type du broyeur est constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation  $\Omega$  sur lequel sont disposées deux jarres tournent autour d'un axe dans le sens opposé au mouvement du plateau avec une vitesse de rotation  $\omega$  [1]. La poudre et les billes sont introduites dans les jarres, avec les billes sont d'abord entraînées dans le sens de rotation des jarres et se détachent de la paroi sous l'effet des forces centrifuges. Le rapport entre les deux vitesses,  $\Omega/\omega$ , est appelé facteur de multiplicité. Sa valeur nous a permis de choisir le mode de broyage utilisé et ce pour vitesse,  $\Omega$ , choisie. On parlera de mode choc lorsque  $\Omega/\omega \gg 1$  et de mode friction quand  $\Omega/\omega \ll 1$ . Le P4 est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel « P4\_CONTROL », il permet le réglage de plusieurs paramètres:

- La vitesse de rotation du plateau en tours /minute ;
- La vitesse de rotation des jarres en tours /minute (le signe négatif pour la vitesse caractérise la rotation en sens inverse) ;

- Le rapport relatif de la vitesse des jarres et du plateau;
- La durée du cycle de broyage et du cycle de repos;
- Le nombre de répétitions des cycles de broyage;
- Le mode reverse qui consiste à inverser régulièrement le sens de rotation;

Le vario-broyeur P4 est également muni d'un dispositif qui garde en mémoire le temps de broyage écoulé, ce qui est très utile en cas de coupure de courant, faute de quoi il faudrait refaire toute l'expérience.



**Figure II. 1.** (a) Broyeur planétaire P4, (b) jarres et (c) billes.

## II. 2. Pesée des matières premières

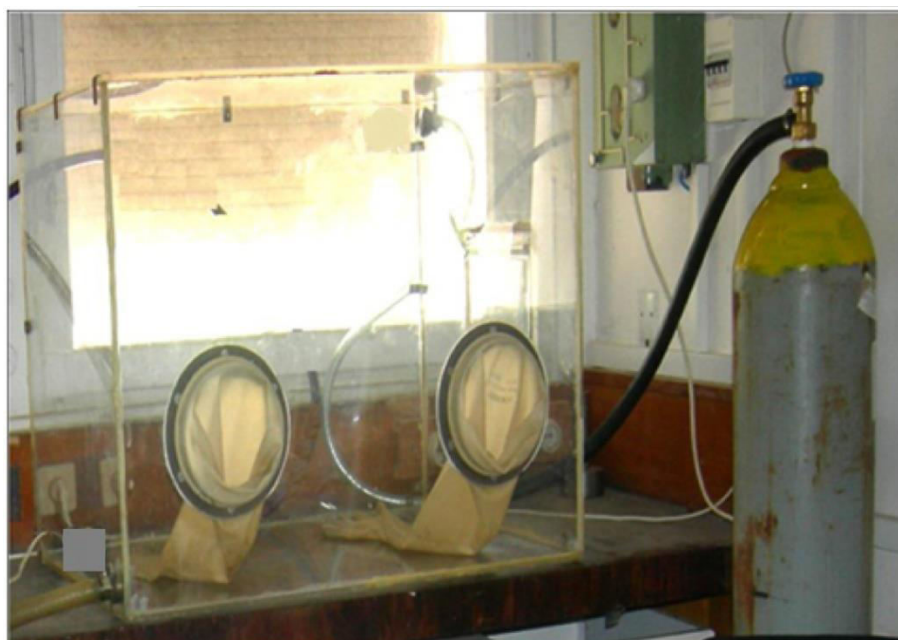
La pesée des matières premières ou bien les précurseurs se fait à l'aide d'une microbalance (Figure II. 2), en basant sur des critères de pureté, granulométrie et aussi les proportions stœchiométriques de la composition souhaitée à élaborer. Nous devons utiliser des poudres de qualité commerciale de granulométrie moyenne inférieure à  $100\ \mu\text{m}$  et de pureté supérieure à 99 % (fer type 12310 ( $< 212\ \mu\text{m}$ ), nickel ( $< 100$ ), et silicium du type S455 (99.9%). La masse totale de la quantité de poudre (mélange de Fe, Ni et de Si), selon les différentes proportions, est de 17.38 g.



*Figure II. 2. Microbalance en quartz.*

## II. 3. Atmosphère de broyage

Pendant l'opération du broyage, les différentes fractures et soudures produisent de nouvelles surfaces facilement contaminables par l'atmosphère qui existe à l'intérieur des jarres. Cependant, la manipulation des poudres à l'intérieur d'une boîte à gants (Figure II. 3) sous une atmosphère d'argon permet d'éviter tous types de contamination (par exemple l'oxygène) lors la réaction de la mécanosynthèse. Cette boîte à gants est une enceinte fermée contenant deux orifices pour fixer les gants qui servent à manipuler les outils utilisés à cette opération. Elle est munie d'une entrée qui sert à injecter l'argon et d'une sortie reliée à une pompe primaire [2,3].



*Figure II. 3. Boîte à gants.*

#### II. 4. Vitesse de broyage

Dans ce travail, nous avons utilisé une vitesse de rotation du plateau  $\Omega$  égale à 250 trs/min et une vitesse des jarres  $\omega$  égale à 500 trs/min avec un rapport de multiplicité égale à (-2). Notons que le signe négatif (-) signifie que le sens de rotation du plateau est inverse à celui des jarres. Dans le tableau ci-dessous, nous avons mentionné les différentes conditions de synthèse des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ .

Rapport $M_{\text{billes}}/M_{\text{poudre}}$	15 :1
Temps de broyage (h)	72
Taille des particules de Fe au départ ( $\mu\text{m}$ )	<212
Taille des particules de Ni au départ ( $\mu\text{m}$ )	<100
Taille des particules de Si au départ ( $\mu\text{m}$ )	<100
Cycle de broyage	15 min/15 min
Nombre des billes	8
Masse totale de la poudre utilisée	17,38 g
Rapport de multiplicité	-2
Vitesse des jarres $\omega$ (trs/min)	-500
Vitesse du plateau $\Omega$ (trs/min)	250

*Tableau. II. 1. Conditions du broyage des alliages  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ .*

### III. Etude structurale et microstructurale des poudres $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$

Une fois les poudres élaborées, il est indispensable de les caractériser à fin de connaître certaines propriétés comme les phases, la structure cristalline, la taille des grains, le paramètre de maille, la morphologie ... (analyses structurales et microstructurales). Ce qu'on va exposer dans les sections suivantes.

#### III. 1. Analyse structurale par la diffraction des rayons X

Etude de l'effet de la teneur en Si sur les propriétés structurales des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  a été faite à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). L'identification des phases et l'évolution structurale (paramètre de maille et taille moyenne des grains) des poudres élaborées a été déterminé après dépouillement des spectres DRX en utilisant le logiciel X'Pert HighScore de Philips [1].

##### III. 1. 1. Dispositif expérimental

Les expériences de la diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre du type Phillips X'pert pro disponible au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (Figure II. 4). Le diffractomètre utilisé est muni d'un goniomètre de conception Bragg-Brentano (mode  $\theta$ - $\theta$ ). Ce mode de fonctionnement permet de travailler en gardant l'échantillon immobile et faire varier systématiquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle  $\theta$  [1]. Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode en Cuivre (Cu) et d'un filtre pour éliminer la raie  $K_\beta$  et de sélectionner la raie  $K_\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Il est alimenté par une déférence de potentiel de 45 KV et un courant de 40 mA. Les plans qui peuvent diffracter sont repérés par des positions angulaires  $2\theta$ . L'ensemble de l'appareillage est connecté à un ordinateur comportant un programme qui permet de contrôler et de traiter les données de chaque échantillon. Cette technique consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence  $\theta$ . Ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal en conservant la même longueur d'onde.

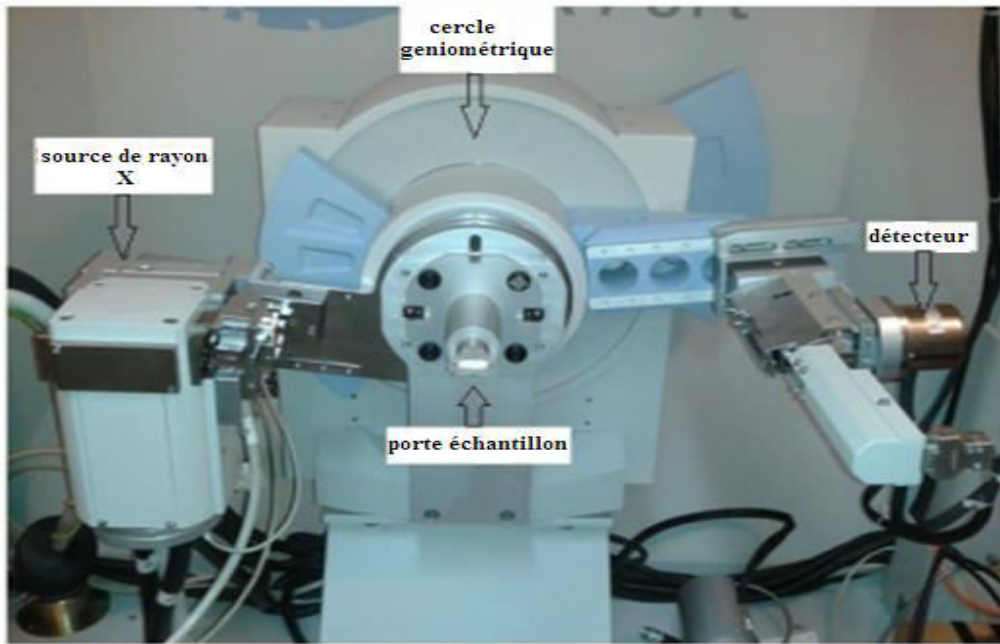


Figure II. 4. Photographie du diffractomètre de type Philips X'Pert Pro en configuration de Bragg-Brentano.

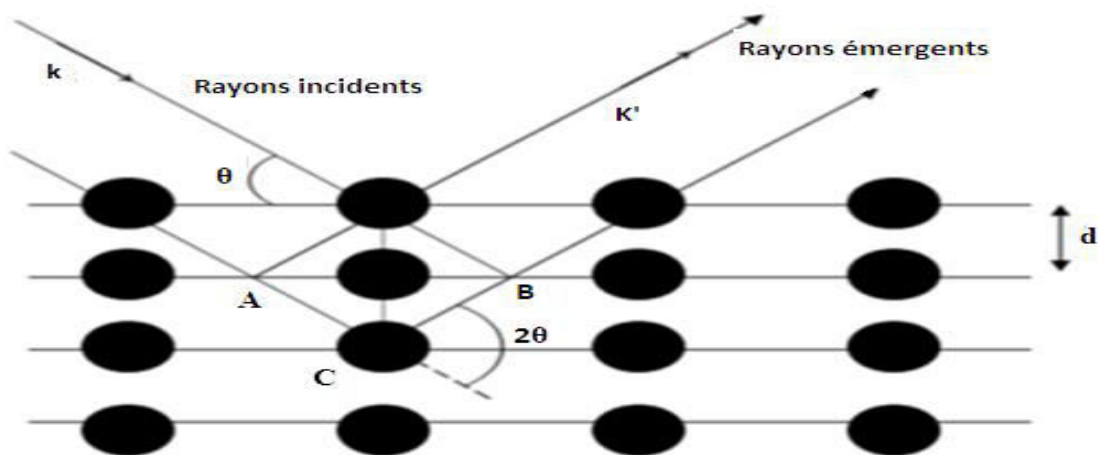


Figure II. 5. Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin [4].

A l'aide de la théorie de diffusion des rayons X [5,6], on obtient la loi de Bragg (Eq. II.1), donnant les conditions d'interférences constructives (i.e un pic dans le diagramme de diffraction). La figure II. 5 montre que dans des dispositifs de ce type, seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon diffractent. Les différentes réflexions sont régies par la loi de Bragg.

$$2 d \cdot \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (II. 1)$$

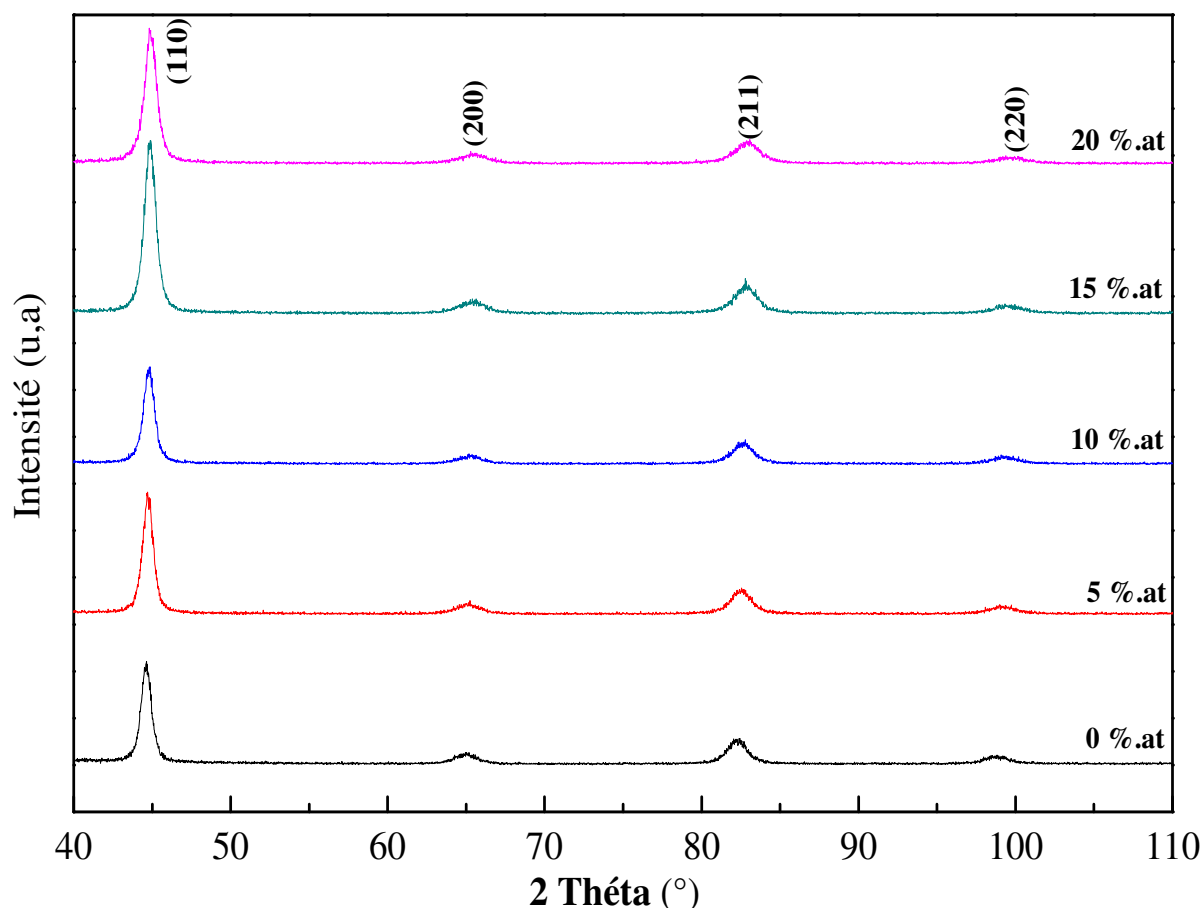
Avec :  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $n$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire et  $(hkl)$  sont les indices de Miller.

### III. 1. 2. 1. Evolution structurale

La figure II. 6 représente la superposition des spectres de diffraction des rayons X des poudres nanostructurées  $(Fe_{80}Ni_{20})_{100-x}Si_x$  broyées à 72 h, avec  $x = 0$  %at ( $Fe_{80}Ni_{20}$ ),  $x = 5$  %at ( $Fe_{76}Ni_{19}Si_5$ ),  $x = 10$  %at ( $Fe_{72}Ni_{18}Si_{10}$ ),  $x = 15$  %at ( $Fe_{68}Ni_{17}Si_{15}$ ) et  $x = 20$  %at ( $Fe_{64}Ni_{16}Si_{20}$ ). Les spectres de diffraction des rayons X ont été analysés par le logiciel X'pert High-Score plus qui permet la visualisation et le traitement des diffractogrammes. Le High-Score plus utilise une fonction analytique approximant la fonction Pseudo-Voigt. Il permet, dans un premier temps, de visualiser les diffractogrammes puis procéder à un ajustement de chaque pic par un habillage constitué de gaussiennes et de lorentziennes. Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [7]. Nos expériences ont été réalisées sur une gamme de  $2\theta = 40^\circ - 110^\circ$  avec un pas de balayage de  $0.02^\circ$ . Cette gamme est suffisante pour l'identification des différentes phases pouvant exister dans le système ternaire FeNiSi. Elle montre aussi quatre pics de diffraction correspondent au plan (110), (200), (211) et (220) pour tous les poudres élaborées.

Pour l'alliage  $Fe_{80}Ni_{20}$  ( $x=0$  %at), nous avons remarqué que les pics du Ni disparaissent totalement. Cette disparition suivie par un décalage des pics de diffraction de Fe vers les grands angles. Ceci implique que les atomes de Ni intègrent progressivement dans la maille de Fe pour former une solution solide désordonnée Fe(Ni) de structure cubique centrée (c.c) [8]. Lorsque le pourcentage de Si augmente (de 5 à 20 %at), pour 72 h de broyage, nous avons observé aussi l'absence des pics de Ni et de Si. En effet, cette durée (72 h) est probablement très suffisante pour la formation totale de la solution solide de la l'alliage ternaire désordonné FeNiSi de structure cubique centrée (c.c) [9].





**Figure II. 6.** Spectres de diffraction des poudres  $(Fe_{80}Ni_{20})_{100-x}Si_x$  ( $x=0, 5, 10, 15$  et  $20$  %at).

Nous avons remarqué pour les différents teneurs en Si, un décalage des pics de diffraction vers les grands angles (Figure. II. 6) accompagné d'un élargissement des pics. Cet élargissement dû au changement dans la microstructure, c.-à-d. affinement de la taille des cristallites accompagné par l'augmentation des contraintes à l'intérieur des particules [1]. D'autre part, on peut attribuer le décalage angulaire des pics de diffraction aux contraintes internes (microdistorsions) du premier ordre induites par le broyage. Ce type des contraintes internes agit au niveau macroscopique en modifiant la distance interréticulaire, donc le paramètre du réseau, et par conséquent provoque un déplacement des pics de DRX [10]. Alors que l'élargissement des pics de diffraction peut être dû au contraintes de deuxième ordre qui agissent sur les largeurs à mi-hauteur des pics et contribuent à la diminution de la taille des grains [11,12]. Le caractère dur des poudres FeNiSi a aussi un grand effet sur la taille des grains des poudres préparées après ajout de Si. Ce caractère dur rend plus facile la fragmentation des particules et par conséquent la diminution de la taille des grains [13].

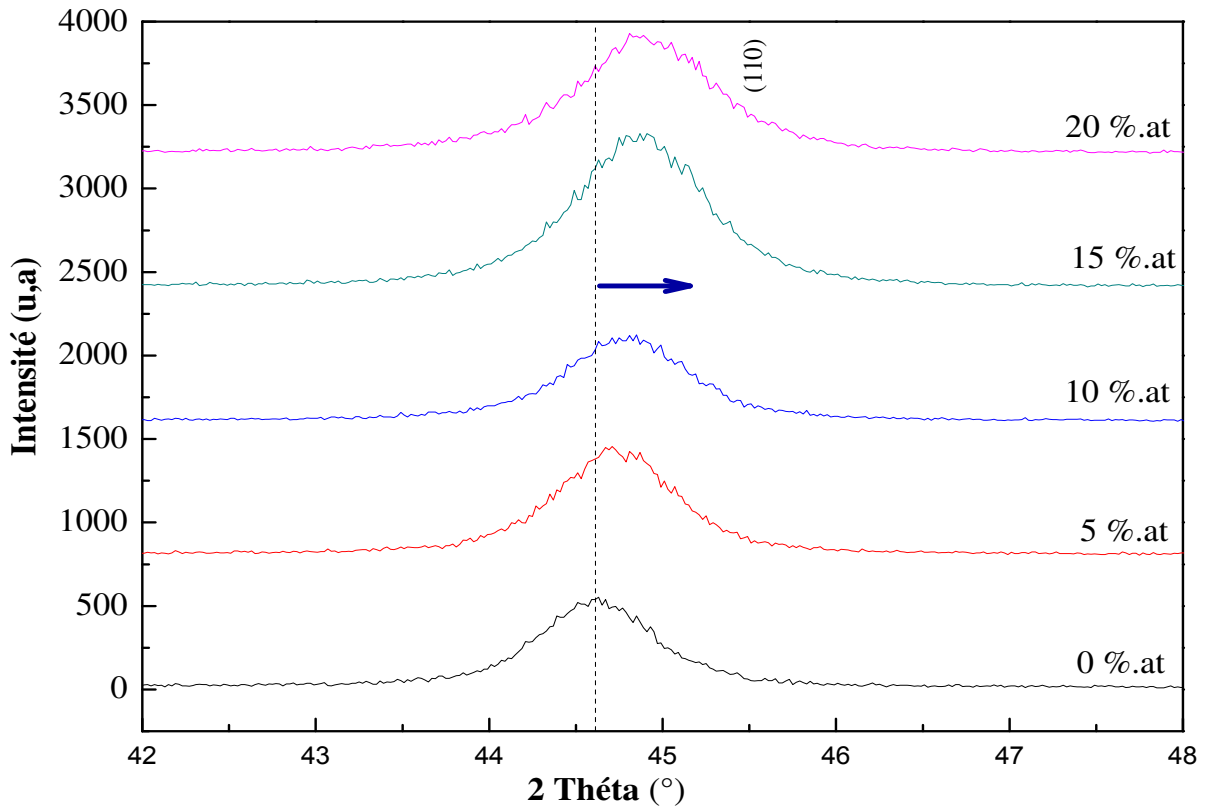


Figure II. 7. Décalage des pics de diffraction vers les grands angles.

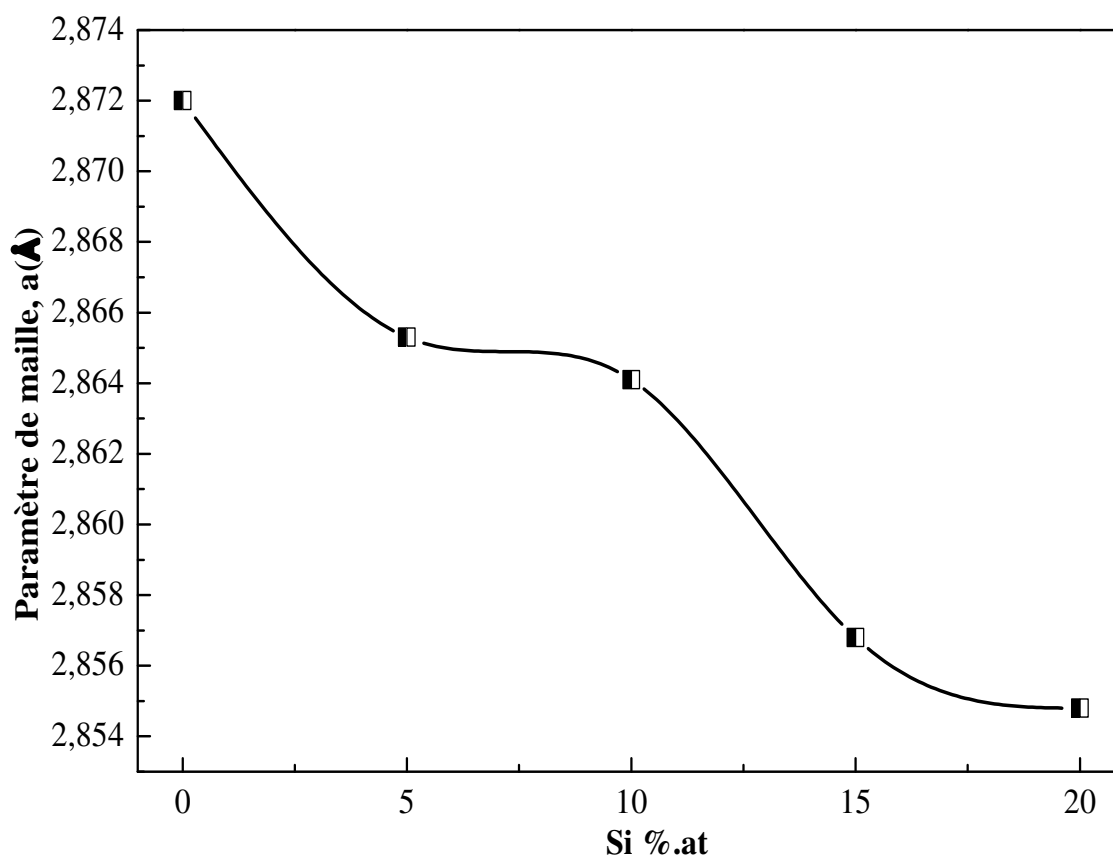
**III. 1. 2. 2. Evolution du paramètre de maille**

Pour les différents types des structures connues, la connaissance de la position des pics ainsi que les indices de Miller des plans permet de calculer le paramètre de maille. Dans le cas d’une structure cubique, le paramètre de maille est relié aux indices de Miller et à la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  par la formule suivante [7].

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

Pour étudier la variation du paramètre de maille des alliages élaborés  $(Fe_{80}Ni_{20})_{100-x}Si_x$  en fonction de la teneur en Si, nous avons basé sur le pic le plus intense (110) de la solution solide Fe (Ni, Si) de la structure cubique centrée (c.c). La figure II. 8 représente l’évolution du paramètre de maille  $a$  (Å) en fonction de la teneur en Si ( $x=0, 5, 10, 15$  et  $20$  at.%). A partir de cette figure, nous avons remarqué une diminution monotone de  $a$  (Å) avec l’augmentation de la teneur en Si. Le paramètre de maille diminue de  $2,8720$  Å (Pour  $x= 0$  %,at,  $Fe_{80}Ni_{20}$ ) jusqu’à  $2,8548$  Å (Pour  $x= 20$  %,at,  $Fe_{64}Ni_{16}Si_{20}$ ). Cette diminution du paramètre de maille avec l’augmentation de la teneur en Si est attribuée à la substitution des atomes de Fe ( $r_{atomique} = 0.127$  nm [2]) et de Ni ( $r_{atomique} = 0.124$  nm [2]) par les atomes de Si ( $r_{atomique} = 0.110$

nm [1]) dans la matrice de la solution solide Fe (Ni) [14,15]. Il est bien de souligner, à titre de comparaison, que la diminution du paramètre de maille avec l'augmentation de la teneur en Si a été observée par F. Hadeff et al. [16]. D'autre part, nos valeurs sont pratiquement comparables à celles trouvées par A. H. Bahrami et al. [14]. Les auteurs trouvent que le paramètre de maille diminue de 2,867 Å jusqu'à 2,846 Å.



*Figure II. 8. Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en Si.*

### III. 1. 2. 3. Evolution de la taille moyenne des grains et microdistortion

A partir des spectres de diffraction relatifs aux différentes teneurs en Si, nous avons calculé la taille moyenne des grains,  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ , et le taux de microdistorsions,  $\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle$ . L'affinement des profils de raies de diffraction X a été effectué à l'aide du logiciel High Score plus. Avant de calculer  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$  et  $\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle$ , nous avons éliminé la contribution de la raie  $K\alpha_2$  au profil de raie, ainsi que l'élargissement instrumental. Les largeurs vraies  $\beta$  des raies spectrales ont été déterminées pour chaque pic de diffraction.

Le calcul de la taille moyenne des grains,  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ , a été effectué à l'aide de la relation de Scherrer incluse dans le logiciel High Score Plus. Cette relation est donnée par la formule suivante [17] :

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

Avec : K est la constante de Scherrer dont on prend la valeur (K= 0.9) [4],  $\lambda$  est la longueur d'onde en (nm),  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $\beta_l$  est la contribution de la lorentzienne à la largeur vraie  $\beta$  qui traduit l'effet de la taille des cristallites.

Pour le calcul du taux moyen de microdistorsions,  $\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle$ , nous avons utilisé la formule de la tangente incluse dans le même logiciel et qui est donnée par la relation suivante [17] :

$$\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle \geq \frac{\beta_g}{4 \tan \theta} \dots\dots\dots \text{(II.4)}$$

Où  $\beta_g$  est la contribution de la gaussienne à la largeur vraie  $\beta$  et qui traduit l'effet de microdistorsions.

Sur la figure II. 9, nous avons représenté l'évolution de la taille moyenne des grains,  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ , et le taux moyen de microdistorsions,  $\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle$ , en fonction de la teneur en Si. Nous avons remarqué une légère diminution de la taille moyenne des grains avec l'augmentation de la teneur en Si. Il est bien de noter que l'ajout de Si qui est un matériau fragile à la matrice ( $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ ) rend le composé plus dur, donc provoque la réduction des grains [15, 18, 10]. Alors que le taux moyen de microdistorsions,  $\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle$ , augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en Si. A titre de comparaison, nos valeurs sont très faibles par rapport à celles trouvées par A. Bahrami et al. [18]. Ces auteurs ont trouvé, pour le composé  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Si}_5$ , une diminution de D (nm) de 400 nm jusqu'à 8 nm et augmentation de  $\varepsilon \text{ (%)}$  de 0,37 % jusqu'à 1 % avec l'augmentation de la teneur en Si. Aussi, A. Guittoum et al. [19] ont remarqué, pour l'alliage  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ , que la valeur de  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ , diminue (de 75 nm jusqu'à 11 nm) et  $\langle \varepsilon \text{ (%) } \rangle$  augmente (de 0,09 % jusqu'à 0,41 %) lorsque le temps de broyage augmente. Le même comportement a été observé aussi par d'autres auteurs [20, 21].

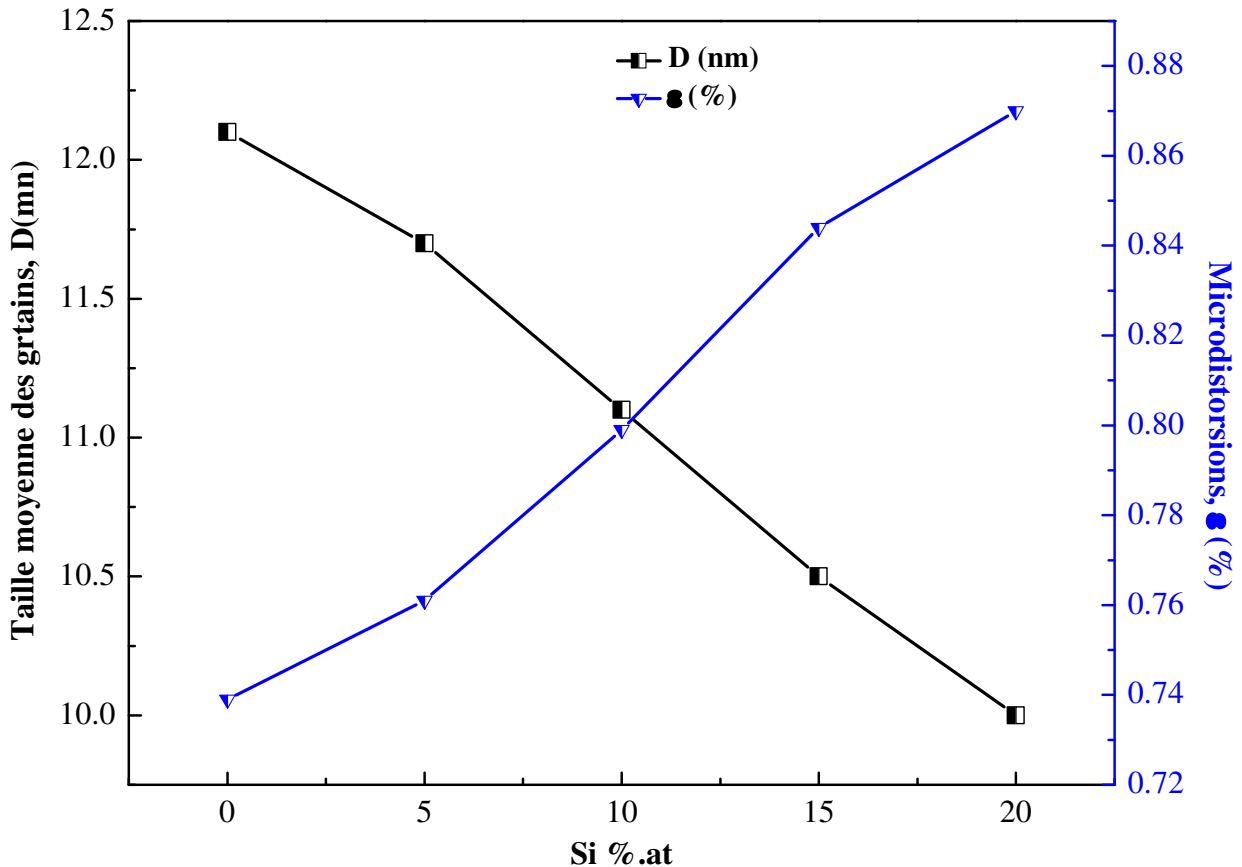


Figure II. 9. Evolution de la taille des grains et le taux de microdistorsions en fonction de Si.

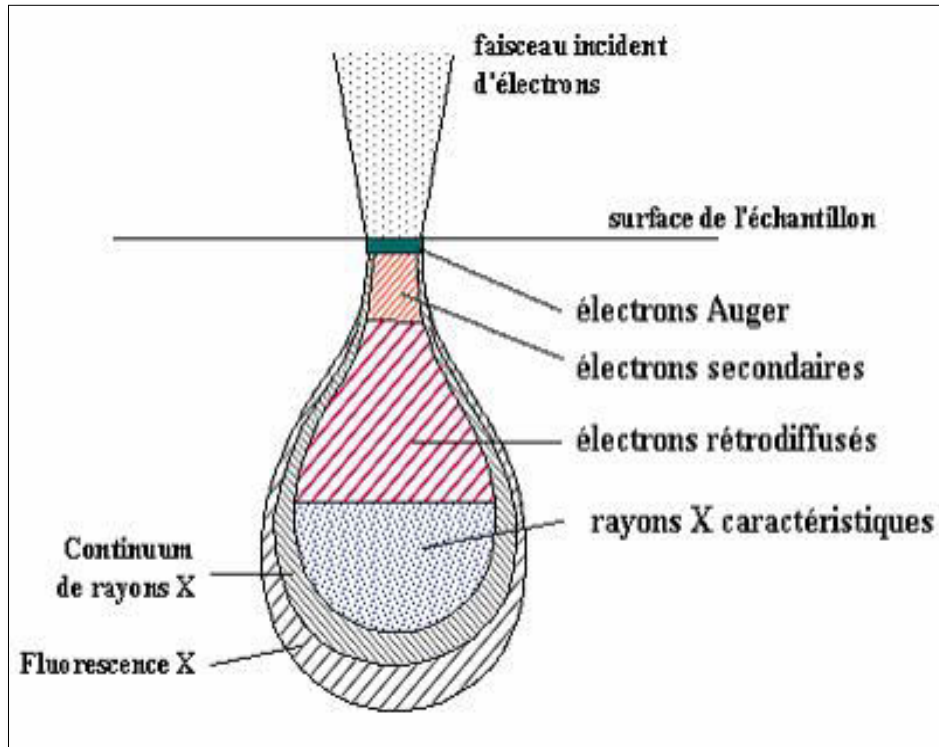
### III. 2. Analyse microstructurale par la microscopie électronique à balayage

Pour effectuer l'étude microstructurale des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$ , nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) disponible au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Généralement, les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails d'environ  $0,1 \mu\text{m}^3$  [1]. Cependant, pour des détails plus fins, nous avons besoin de diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas de microscope électronique à balayage, nous n'utilisons pas des photons, mais des électrons dont les longueurs d'onde associées sont beaucoup plus faibles [13]. A l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous pouvons suivre l'effet de l'addition de Si sur la morphologie, la taille et la forme des particules ainsi que sur la composition chimique des échantillons [22].

#### III. 2. 1. Principe et description du dispositif

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui 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 [1]. Différents détecteurs permettent de recueillir et d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Les signaux résultant de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Figure II. 10).



*Figure II. 10. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon.*

Dans ce travail, nous avons utilisé le microscope Philips XL 30 FE-SEM qui peut fonctionner avec trois différents modes ; l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la micro-analyse (EDAX) qui nous a permis d'effectuer de la microanalyse en mode global et local. En plus des fonctions d'observation, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon d'énergie dispersive (EDX). Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'onde  $\lambda$  comprises entre 0.1 et 100 Å [2].



*Figure II. 11.* Photo du microscope électronique à balayage.

### III. 2. 2. Morphologie

La figure II. 12 représente les micrographies des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  pour différents teneurs en Si (0, 5, 10, 15 et 20 %at). A partir ces images, nous avons remarqué clairement la présence de différentes morphologies durant les stades de formation de l'alliage. Nous avons remarqué que les particules de ces alliages sont divisées en deux catégories; l'une contient de grosses particules et l'autre est constituée de particules de petite taille qui forment des agrégats. Pour le composé  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100}\text{Si}_0$  (0 %at) deux types de particules ont été observé ; des particules de forme aplatie relativement grosses qui ont une structure lamellaire claire et des particules plus petites qui commencent à s'arrondir. Lorsque la teneur en Si augmente de 5 à 10 %at, nous avons remarqué que le nombre des particules possèdent une taille petite et une forme presque sphérique. Cependant, on note toujours la présence des particules de grande taille et de formes aplaties. Pour une teneur de 15 et 20 %at de Si, la majorité des particules ont une forme sphérique et aussi une agglomération des petites particules de forme sphérique a été observée. Nous pensons, qu'en augmentant la teneur en Si, la solution solide (FeNiSi) devient plus dure et les particules qui la composent peuvent être facilement fragmentées. Ce résultat est en bon accord avec celui avancée pour la taille des grains obtenue à partir de la DRX (voir section III. 1. 2. 3).

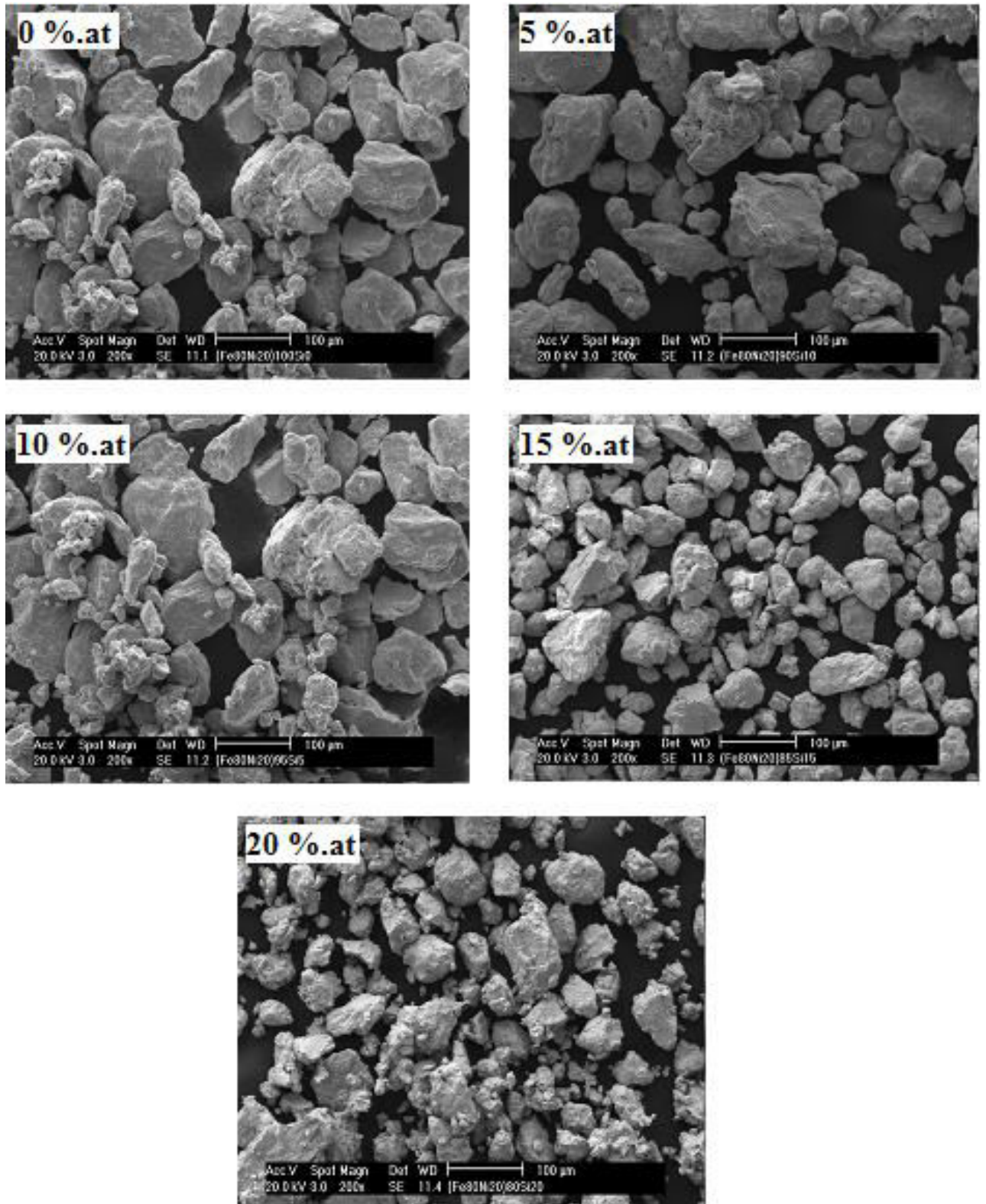


Figure. II. 12. Micrographies des poudres  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  pour différentes teneurs en Si.



#### **IV. Conclusion**

L'élaboration des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  a été réalisée avec succès à l'aide du vario-broyeur planétaire P4 pour une durée 72 h de broyage et avec des différents teneurs en Si ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20 \text{ \%at}$ ). Les propriétés structurales et microstructurales ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX. A partir des spectres DRX, nous avons trouvé que la solution solide de l'alliage ternaire Fe (Ni, Si) de structure cubique centrée (c.c) a été complètement formée après 72 h de broyage. Le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de Si. Sa valeur diminue de  $2.7820 \text{ \AA}$  pour  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  ( $x = 0 \text{ \%at}$ ) jusqu'à  $2.8548 \text{ \AA}$  pour  $x = 20 \text{ \%at}$  de Si. La taille moyenne des grains diminue légèrement de  $12.1 \text{ nm}$  pour le composé  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  ( $0 \text{ \%at}$  de Si) jusqu'à  $10 \text{ nm}$  pour l'alliage contenant  $20 \text{ \%at}$  de Si. Parallèlement, le taux moyen de microdistorsions augmente de  $0.78 \text{ \%}$  jusqu'à  $0.89 \text{ \%}$  lorsque la teneur en Si augmente de  $0$  à  $20 \text{ \%at}$ . L'étude microstructurale nous a permis d'observer le changement de la forme ainsi que la taille des particules après l'addition de Si. Il semblerait que la teneur en Si, le mode du broyeur utilisé ainsi que les conditions de broyage favorisent l'existence des particules de formes rondes et petites.

**Références bibliographiques**

- [1] N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2015.
- [2] S. Lamrani, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougherra Boumerdas, 2011.
- [3] F. Popa, Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier Grenoble I, 2008.
- [4] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, "*X-Ray Diffraction A Pratical Approach*", Springer Science Business Media, New York, 1998.
- [5] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les Poudres*, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7<sup>ème</sup> édition, dunod, paris, 1998.
- [7] Base des donnés JCPDS X'pert HighScore. édition 2004.
- [8] M. Kezrane, A. Guittoum, M. Hemmous, S. Lamrani, A. Bourzami, W. Weber, J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 2473-2481.
- [9] H. R. Madaah Hosseini et A. Bahrami, J. Mater. Sci. Eng, B 123 (2005) 74–79.
- [10] J. L. Labrun, G. Maeder, publs, scient, tech, l'ENSM, (1981) 91.
- [11] L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprauel, Publs. Scient. Tech. l'ENSAM, Paris, Vol. 22, 1981, pp. 51-60.
- [12] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J. M. Le Breton, J. Juraszek, J. Alloys. Comp, 352 (2003) 34-40.
- [13] A. Guittoum, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif 2008.
- [14] A. Bahrami, H.R. Madaah Hosseini, P. Abachi et S. Miraghaei, Mater, Lett. (2006) 1068-1070.
- [15] A.H. Bahrami, S. Sharafi, H. Ahmadian Baghbaderani, Adv, Powder Techno, 24 (2013) 235–241.
- [16] F. Hadeif, J. Magn. Mater, 419 (2016), 105–118.
- [17] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 2(1918) 96.
- [18] A. H. Bahrami, H. Ghayour et S. Sharafi, Powder technology, Rev 249 (2013)7-14.
- [19] A. Guittoum, S. Lamrani, A. Bourzami, M. Hemmous, N. Souami, et W. Weber, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 65 (2014) 30401.
- [20] P. C. Shyni et A. Perumal, J. Alloys. Comp, 648 (2015) 658-666.
- [21] S. Miraghaei, P. Abachi, H. R. Madaah-Hosseini et A. Bahrami, J. Mater. Process. Technol, 203 (2008) 554–560.
- [22] N. HAKMEH, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2014.

# *Chapitre 3*

*La spectroscopie Mössbauer  
des nanomatériaux  
(Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>)<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub>*

## **I. Introduction**

Généralement, l'utilisation de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à balayage a montré le manque d'informations sur les différentes phases formées [1,2]. Afin de mieux comprendre l'effet de la teneur en Si sur la formation des composés (Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>)<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub>, nous avons effectué des expériences de spectroscopie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe en mode transmission. Premièrement, nous avons décrit l'aspect théorique et expérimental de l'effet Mössbauer. Puis, après l'ajustement des spectres Mössbauer, nous avons présenté les résultats obtenus et discuté l'effet de la teneur en Si sur la structure hyperfine des poudres élaborées.

## **II. Aspect théorique**

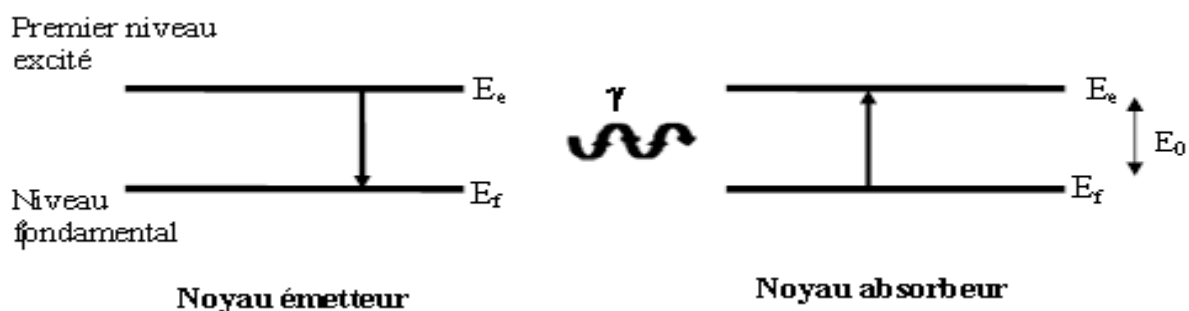
L'effet Mössbauer, ou résonance  $\gamma$  nucléaire, a été découvert en 1958 par Rodolf Ludwig Mössbauer, prix Nobel de Physique 1961 [3,4]. L'effet Mössbauer est caractérisé par l'émission et l'absorption résonante de photon gamma, sans recul, qui se réalisent seulement dans les solides [5]. La spectroscopie Mössbauer est une technique d'observation nucléaire fine qui nous a permis de renseigner sur les propriétés magnétiques hyperfines des échantillons élaborés. Elle permet de suivre à l'échelle locale l'évolution structurale et la formation des phases dans ces échantillons. Par conséquent, elle permet de compléter le manque d'informations structurales que la diffraction des rayons x ne peut révéler.

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

Le phénomène de résonance  $\gamma$  nucléaire se produit lors de la désexcitation nucléaire d'un atome (passe d'un niveau excité vers le niveau fondamental) produisant l'émission d'un rayonnement  $\gamma$  (Figure. III.1). Ce dernier est absorbé par un noyau absorbeur qui passe dans un état excité. La distribution spectrale des photons  $\gamma$  émis et absorbés  $N(E_\gamma)$  est une lorentzienne de largeur en énergie  $\Gamma$  appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité d'équation [6,7].

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

Avec :  $E_0 = E_e - E_f$ ,  $E_e$  est l'énergie de l'état excité et  $E_f$  est l'énergie de l'état fondamental.



**Figure. III. 1.** Représentation schématique du processus de résonance gamma nucléaire [8].

Généralement, pour un atome libre ou faiblement lié, l'effet de recul du noyau est associé à l'émission ou l'absorption d'un photon  $\gamma$ . Par conséquent, l'énergie d'un photon émis n'est pas l'énergie de la transition  $E_0$  mais  $E_0 - E_R \pm \Gamma/2$  ( $E_R$  est l'énergie de recul). L'énergie nécessaire pour que ce photon soit absorbé par un noyau absorbeur doit être égale à  $E_0 + E_R \pm \Gamma/2$  [9]. Comme l'énergie de recul est très supérieure à la largeur naturelle ( $E_R \gg \Gamma$ ), le phénomène de résonance ne peut pas être observé.

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. Donc, un recouvrement des raies d'émission et d'absorption peut être obtenu par cette agitation thermique (Figure. III. 2). Cependant, sa faible étendue rend difficile l'observation de la résonance nucléaire [10].

D'autre part, le phénomène de résonance nucléaire est possible dans le cas de moduler l'énergie du rayonnement  $\gamma$  par l'utilisation de l'effet Doppler. La variation en énergie du rayonnement  $\gamma$  apporté par l'effet Doppler est de :

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_0 \cos(\theta) \quad (\text{III.2})$$

Avec :

- $v$  est la vitesse relative de la source. Pour les cas du fer et des alliages à base de fer, les valeurs de la vitesse  $v$  ne dépassent généralement pas la valeur de  $\pm 10$  mm/s.
- $\theta$  est l'angle entre la direction du mouvement de la source et la direction de l'émission du rayonnement  $\gamma$  (dans la pratique la valeur de  $\theta$  est de 0 ou de  $\pi/2$ ) [11].

Pour le cas d'un cristal, une fraction des noyaux peut émettre ou absorber des photons sans effet de recul. Cette fraction est donnée par la formule de Debye.

$$f = \exp[-2W(T)] \quad (\text{III.3})$$

$W(T)$  est appelé facteur de Debye-Waller, il est défini par :

$$2W(T) = \frac{4\pi \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \quad (\text{III.4})$$

Avec :  $\langle x^2 \rangle$  est la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau autour de sa position d'équilibre dans la direction de propagation du rayonnement et  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement.

Pour observer ce phénomène de résonance, il est nécessaire d'utiliser des éléments qui présentent une fraction de noyaux Mössbauer élevée. Ainsi, la spectrométrie Mössbauer ne peut être utilisée avec n'importe quel matériau. Cependant, elle est limitée à quelques isotopes de composés solides comme le fer, l'étain, ... Dans la plupart des études, l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  est le plus utilisé en raison leur présence dans la constitution de la plupart des matériaux scientifiques et technologiques importants [12].

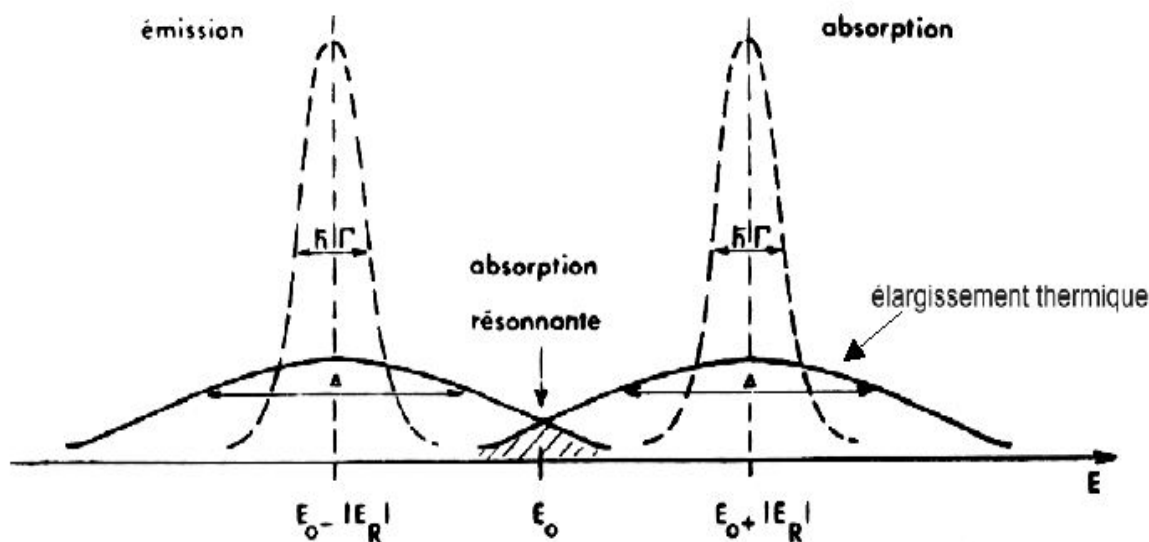


Figure III. 2. Recouvrement des spectres d'absorption et d'émission par l'élargissement thermique [8].

## II. 2. Influence de l'environnement sur le niveau nucléaire

D'un atome, les niveaux d'énergie du noyau sont affectés par l'interaction de ce dernier avec son environnement ce qui provoque des perturbations. Cette perturbation donne levée à la dégénérescence ou à une translation de ces niveaux nucléaires [9]. Les interactions entre le noyau et son environnement sont appelées interactions hyperfines. On peut distinguer trois types d'interaction : (i) interaction monopolaire électrique (Effet de taille), (ii) interaction

quadripolaire électrique (Effet de forme) et (ii) interaction magnétique hyperfine (Effet Zeeman).

### **II. 2. 1. Interaction monopolaire électrique (Effet de taille)**

Interaction monopolaire électrique est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Cette interaction translate les niveaux nucléaires fondamental et excité. Si les environnements électroniques des noyaux émetteurs S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité  $\delta$  appelée déplacement isomérique (interaction monopolaire) entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur. Pour un noyau et une source donnés,  $\delta$  est proportionnel à la densité électronique au noyau de l'isotope Mössbauer de l'échantillon étudié. Cette densité d'électrons au noyau dépend fortement de la structure électronique et, par conséquent, fournit des renseignements chimiques tels que l'état d'oxydation, la coordinence, la covalence. Pour le fer, les domaines correspondant aux différents états d'oxydation ont été tabulés. Ce déplacement d'ensemble des niveaux nucléaires égal à [13] :

$$(I.S) = \frac{1}{6 \epsilon_0} Z e^2 |\Psi_s(0)|^2 \left( \langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle \right) \quad (III.5)$$

Où (I.S) représente le déplacement isomérique « Isomeric Shift (I.S) en Anglais »,  $\langle R_e \rangle$  et  $\langle R_f \rangle$  désignent respectivement le rayon quadratique moyen du noyau à l'état excité (e) et fondamental (f). Ce déplacement dépend de deux facteurs :

- un facteur nucléaire qui vient du fait que les noyaux dans l'état fondamental et dans l'état excité n'ont pas la même taille.
- un facteur atomique qui dépend de l'environnement électronique de l'atome émetteur / récepteur par l'intermédiaire de  $|\Psi_s(0)|^2$ .

Cependant, ce qu'on mesure réellement par la spectroscopie Mössbauer est le déplacement du centre (CS) « Center Shift (CS) en Anglais », qui est la somme du déplacement isomérique (I.S) et le déplacement Doppler du second ordre (SOD) « Second Order Doppler (SOD) » ;  $CS = IS + SOD$ . La figure III. 3 représente l'effet de l'interaction monopolaire sur les niveaux d'énergie ainsi que le spectre Mössbauer correspondant (intensité de la raie d'absorption en fonction de la vitesse de la source  $v$  (mm/s)).

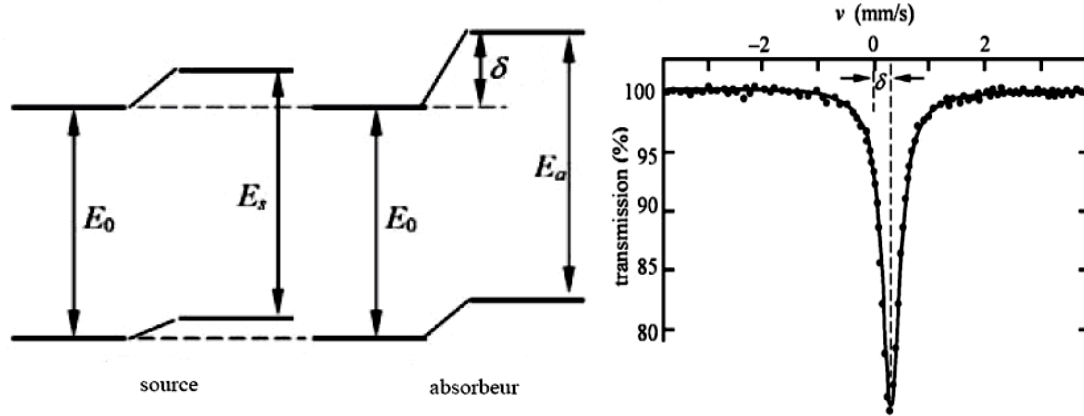


Figure. III. 3. Déplacement isomérique et spectre Mössbauer correspondant.

### III. 2. 2. Interaction quadripolaire (Effet de forme)

Cette interaction est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau Mössbauer. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. Elle est caractérisée par le gradient de champ électrique au noyau, défini par :  $V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$  avec  $V$  le potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges,  $x_i, x_j$  les directions  $x, y$  ou  $z$ . Les noyaux dans des états de spin  $I > 1/2$  (non sphériques) possèdent un moment quadripolaire électrique  $Q$ . L'interaction de  $Q$  avec ( $V_{ij}$ ) est appelée interaction quadripolaire électrique. On peut alors observer plusieurs raies de transition entre état excité et état fondamental (Figure. III. 4). Dans le cas de  $^{57}Fe$ , l'état excité se sépare en 2 niveaux séparés de  $\Delta E_Q$ , appelée séparation quadripolaire. Cette interaction reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer. Elle donne des informations sur la nature des niveaux électroniques de l'atome, sur les populations des différentes orbitales, les phénomènes d'isomérisation, les structures des ions complexes, les intermédiaires de réaction à vie courte, les propriétés semi-conductrices et les structures de défauts des solides. La séparation quadripolaire égale à : [13]

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} e^2 q Q \frac{3 m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (III.6)$$

Dans le cas du  $^{57}Fe$ , le niveau excité  $I=3/2$  voit une levée partielle de dégénérescence  $m_I = \pm 3/2$  et  $m_I = \pm 1/2$  alors que le niveau fondamental  $I=1/2$  reste inchangé. Le spectre correspondant sera ainsi un doublet caractérisé par la distance  $\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2}$  entre les deux pics.



Il existe essentiellement deux contributions au G.C.E. :

- une contribution qui provient des couches incomplètes de l'atome sonde: c'est le terme de valence ou bien terme électronique.
- une contribution due aux charges des ions qui entourent le noyau résonant dans une symétrie non cubique : c'est le terme du réseau.

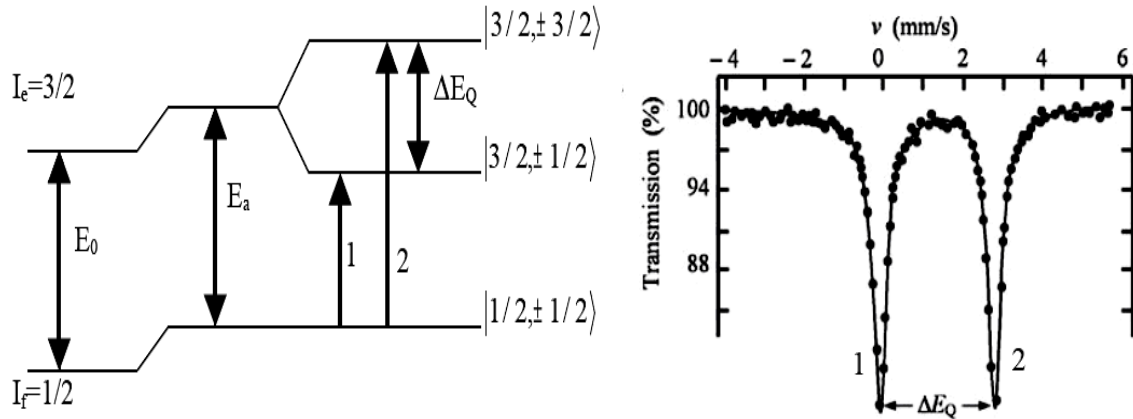


Figure. III. 4. Interaction quadripolaire pour le  $^{57}Fe$  et le spectre Mössbauer correspondant.

### III. 3. Interaction magnétique hyperfine (Effet Zeeman)

L'interaction du type magnétique résulte de l'interaction du moment magnétique avec un champ magnétique effectif  $H_{eff}$ . La présence de cette interaction magnétique entraîne une levée complète de la dégénérescence aussi bien pour l'état fondamental que pour l'état excité. Chaque état de spin  $I$  est alors scindé en  $2I+1$  niveaux différents équidistants séparés par une énergie égale  $g \cdot \mu_B$  traduisant 6 transitions permises. L'écart entre les raies externes permet d'estimer la valeur du champ hyperfin  $H_{hyp}$  qui a plusieurs origines, terme de polarisation, contribution dipolaire, contribution orbitale et des électrons de conduction. Pour connaître l'arrangement magnétique des moments de Fe, il est nécessaire de travailler en présence d'un champ magnétique extérieur. Si l'axe du champ est l'axe de quantification, l'interaction est décrite par l'hamiltonien [14] :

$$H_0 = -g \mu_B I \cdot H_{eff} \quad (III.7)$$

Les valeurs propres de  $H_0$  sont :

$$\Delta E_m = -g_n \mu_B H_{eff} \cdot m_I \quad (III.8)$$

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

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. III. 5), conformément aux règles de sélection.

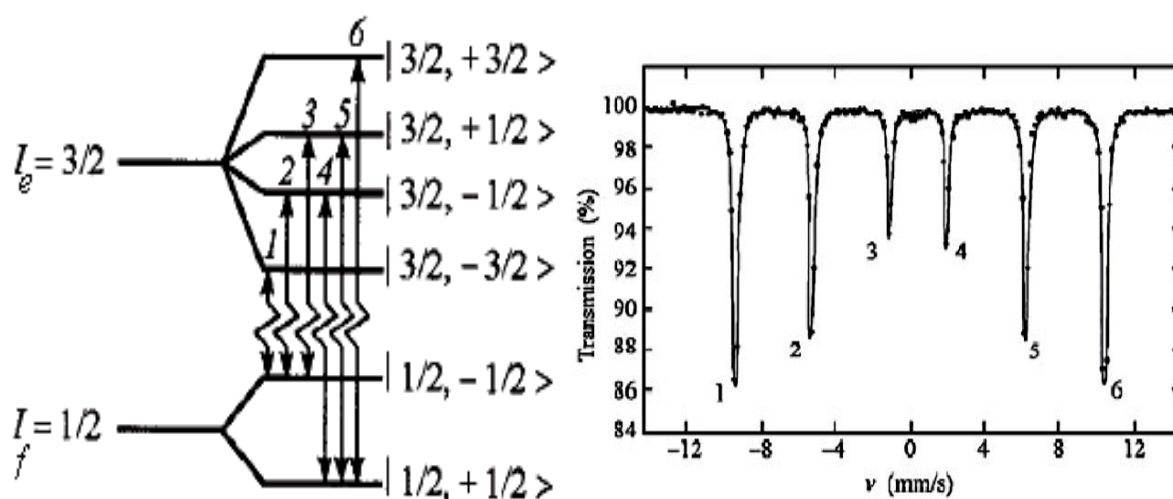


Figure. III. 5. Interaction magnétique dans le  $^{57}Fe$  et le spectre Mössbauer correspondant.

### III. Aspect expérimentale de la spectroscopie Mössbauer

La caractérisation magnétique de nos échantillons a été effectuée par la spectrométrie Mössbauer à température ambiante (Figure III. 6). Nous avons utilisé un spectromètre du type Wissel qui disponible et opérationnelle au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Ce type de spectromètre fonctionne en mode transmission qui consiste à détecter le rayonnement gamma émis par l'échantillon après l'absorption résonante [5]. Ce spectromètre constitue d'une source radioactive  $^{57}Co$ , d'un porte-échantillon, 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 [8].

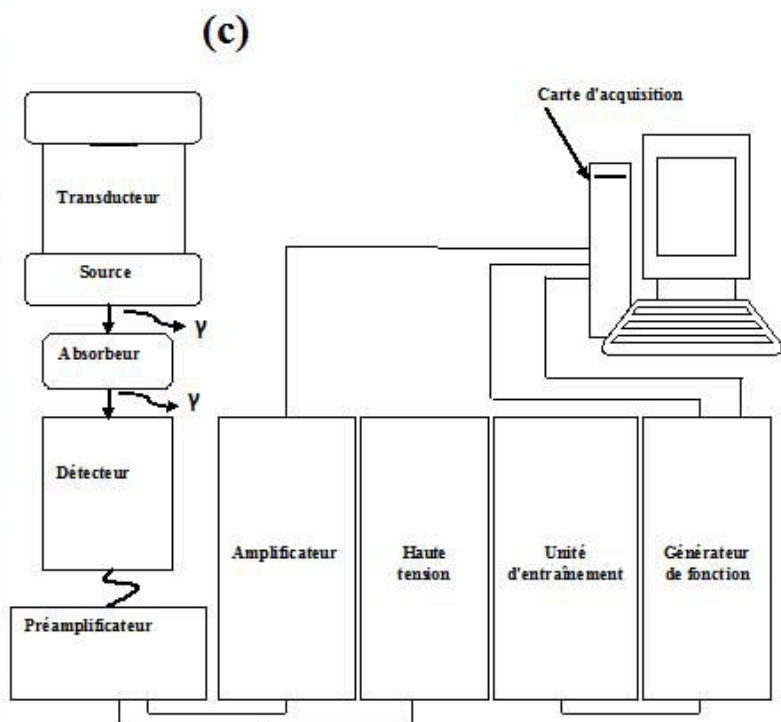
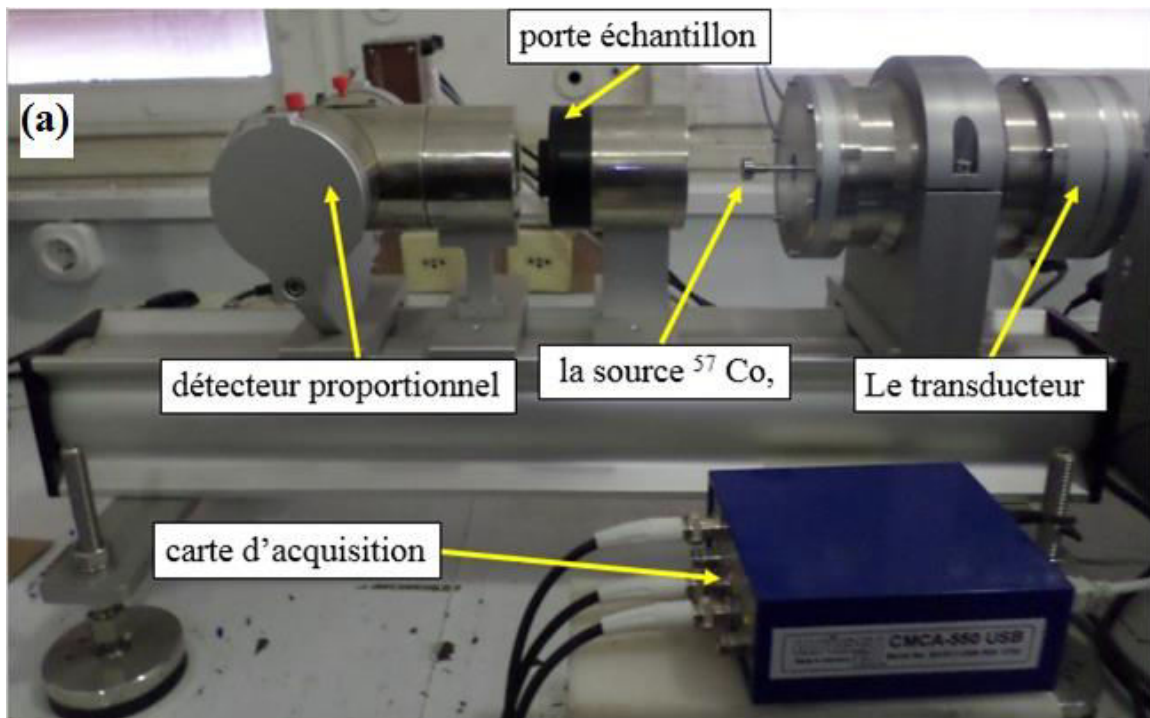
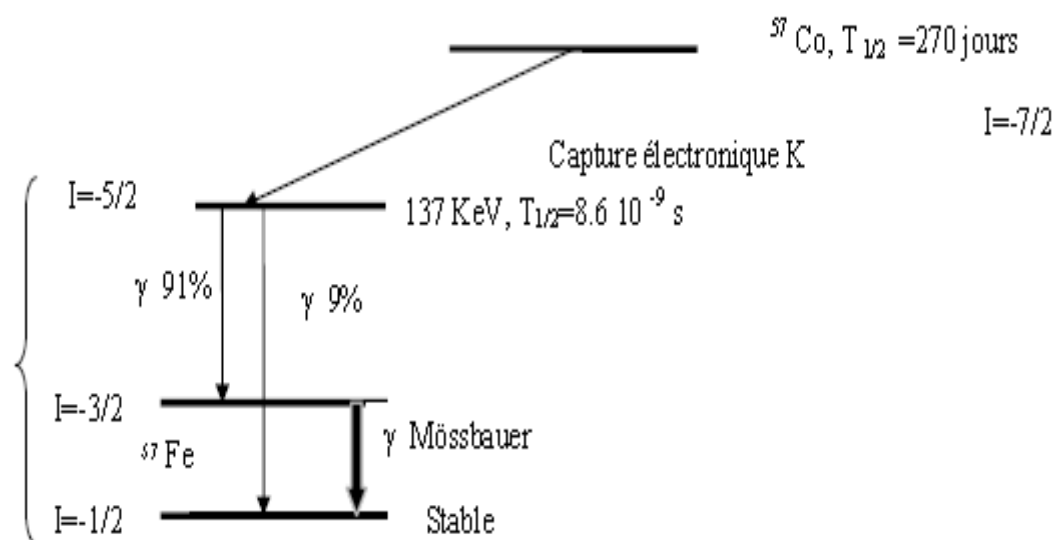


Figure III. 6. (a et b). Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer du CRNA et (c). Représentation schématique du montage de la spectroscopie Mössbauer.

### III. 1. Source Mössbauer

La source utilisée est constituée d'un isotope de  $^{57}Co$  diffusé dans une matrice métallique à symétrie cubique de Rhodium (Rh) d'une activité de 50 mCi [15]. Cependant, elle doit obéir à certaines conditions, car tous les éléments de la classification périodique ne peuvent pas réaliser d'absorption résonnante sans recul [13]. La décroissance du  $^{57}Co$  nous donne le  $^{57}Fe$  à l'état excité et l'instabilité de cet état permet l'émission d'un rayonnement (rayonnement Mössbauer). Ce rayonnement Mössbauer correspond à une transition qui possède une énergie de 14.4 KeV.



**Figure III. 7.** Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope  $^{57}Co$  vers  $^{57}Fe$  délivrant la raie Mössbauer [16].

### III. 2. Absorbeur échantillon

Dans un spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission, on utilise des absorbants minces et uniformes. Concernant le cas de  $^{57}Fe$ , l'épaisseur optimale de l'échantillon à étudier est de l'ordre de 25  $\mu m$ . Pour les poudres, cette épaisseur correspond à une masse surfacique de 30 à 40  $mg/cm^2$ . Dans le but de prévenir tout effet de texture, il est important d'éliminer toute orientation préférentielle des microcristaux.

### III. 3. Porte échantillon

Le porte échantillon utilisé est de forme cylindrique. Il possède un orifice circulaire du même diamètre que la source et la fenêtre du compteur proportionnel (détecteur). Ce porte

échantillon est muni d'un support réglable qui permettant de le fixer à une plaque coulissante pour ajuster la distance entre la source et le détecteur.

### **III. 4. Détecteur proportionnel**

Le détecteur (compteur proportionnel) a une forme cylindrique et possède une fenêtre de détection en béryllium d'une épaisseur de 7 µm permettant de récolte du signal. Il est scellé rempli de gaz Kr-CO<sub>2</sub> et son principe de fonctionnement basé sur l'ionisation des molécules d'un gaz placées dans un champ électrique. Ce compteur proportionnel polarisé positivement à travers un préamplificateur qui est alimenté à son tour par le biais d'un générateur de tension positive placé dans un rac d'alimentation. La sortie énergie du préamplificateur est directement connectée à un amplificateur.

### **III. 5. Le transducteur**

Le transducteur est le système qui supporte la source. Il imprime à la source une variation continue de vitesse entre deux valeurs extrêmes (+ V<sub>max</sub> et - V<sub>max</sub>) selon une loi temporelle qui est linéaire. Le transducteur est constitué de deux bobines de haut-parleur couplées et fonctionne à une fréquence comprise entre 5 et 50 Hz.

### **III. 6. Un préamplificateur**

Le préamplificateur est du type Ortec 142 PC, par le biais duquel le compteur proportionnel est polarisé. Il sert également à protéger le détecteur en cas de chocs.

### **III. 7. La carte d'acquisition**

La carte d'acquisition des spectres Mössbauer utilisé dans notre travail est du type CMCA 550 contrôlée par un logiciel sous Windows. Cette carte possède deux modes d'acquisition : (i) mode PHA (pulse high analysis) qui nous permettons de visualiser le spectre de la source de <sup>57</sup>Co et (ii) mode MCS window (multichannel scaling) qui nous permettons de collecter le spectre Mössbauer.

### **III. 8. Chaîne électronique**

La Chaîne électronique d'un rac d'alimentation NIM (Nuclear Instrumental Measurements), comprenant quatre modules électroniques : (i) un générateur de tension positive (varie de 0 à 5 KV) qui sert à alimenter le détecteur à travers le préamplificateur. (ii) Un amplificateur qui permet d'amplifier le signal de sortie du détecteur et le transmet vers

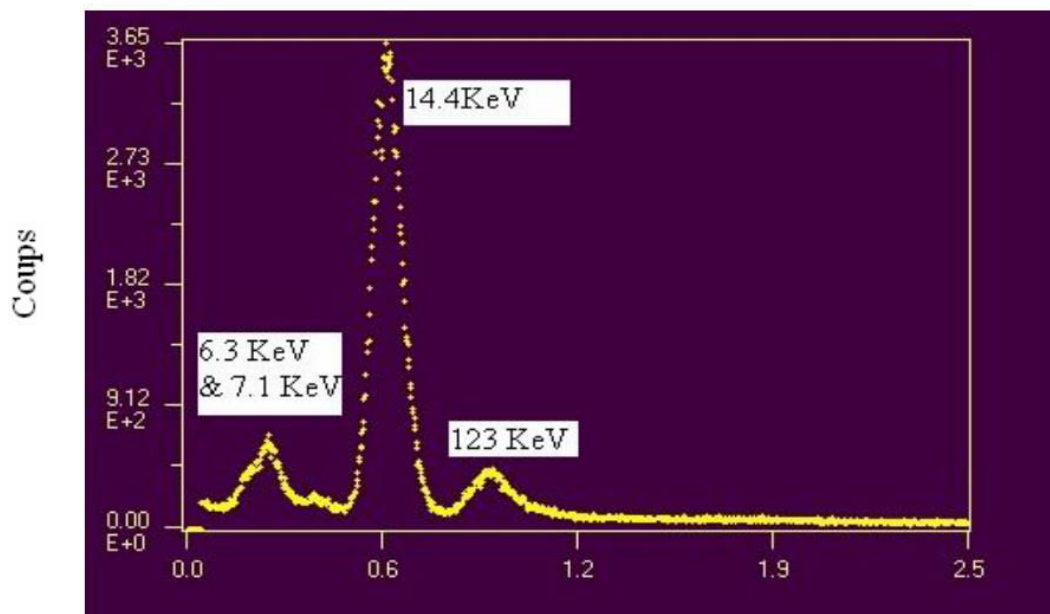
l'entrée de la carte CMCA. (iii) Un générateur de fonction digitale (DFG) qui représente le module maître de l'équipement, parce qu'il permet de générer le signal triangulaire qui sera imposé à la source par l'intermédiaire de l'unité d'entraînement. (iv) Une unité d'entraînement qu'est relié au DFG et impose une variation de vitesse comprise entre deux valeurs extrêmes (-V, +V).

#### **IV. Mise en œuvre expérimental**

Le spectromètre Mössbauer utilisé, dans ce travail, fonctionne en mode à accélération constante. La modulation en énergie des photons émis par la source est effectuée par le transducteur qui est lui-même piloté par l'unité d'entraînement et le générateur de fonction. 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 : (i) mode PHA (pulse high analysis en anglais), (ii) mode MCS (multiple canal scaling en anglais) et (iii) 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.

##### **IV. 1. L'acquisition des spectres Mössbauer**

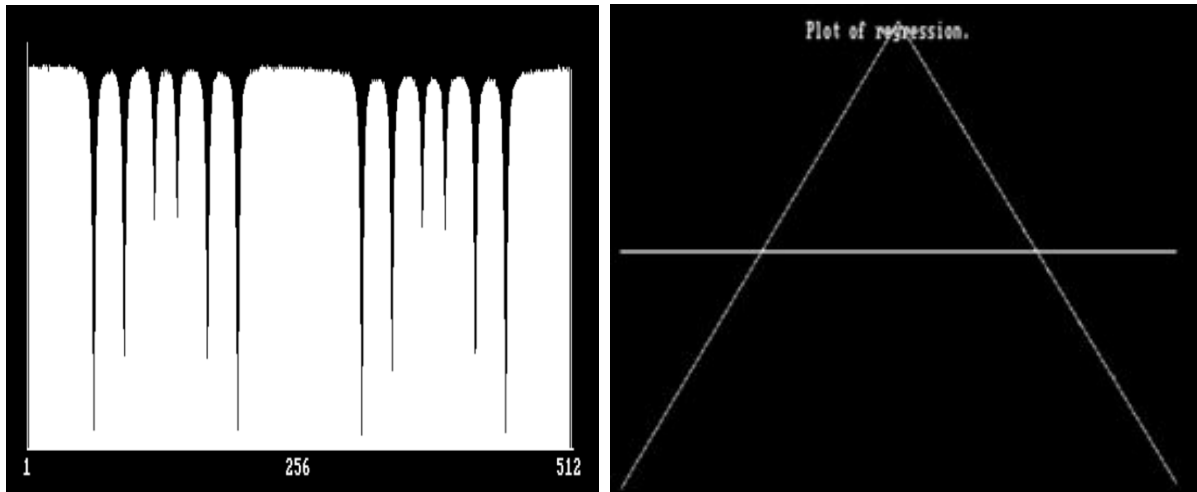
Pour entamer l'étape d'acquisition des spectres Mössbauer, nous avons besoin d'abord de sélectionner la raie Mössbauer de la source  $^{57}Co$ . L'acquisition du spectre de la source  $^{57}Co$  se fait en mode PHA (Pulse Hight Analysis) avec une vitesse nulle, c'est-à-dire la source est immobile. Le logiciel utilisé à l'acquisition des spectres n'accepte que 1024 valeurs. Alors l'acquisition doit être faite sur 2500 mV et correspondant à 1024 canaux. On observe la présence de trois raies d'émission correspondantes aux différentes transitions de la source  $^{57}Co$  à savoir : (i) la première correspond aux rayons X (avec une énergie de 6,3 KeV et 7,1 KeV), (ii) la deuxième correspond à la raie Mössbauer (avec une énergie de 14,4 KeV) et (iii) la troisième correspond à la raie 126 KeV. La raie 14,4 KeV est sélectionnée en délimitant la région qui la contienne.



*Figure. III. 8. Spectre de la source de  $^{57}Co$  montrant les différentes raies apparues dans le spectre de la source.*

#### IV. 2. Calibration du spectromètre

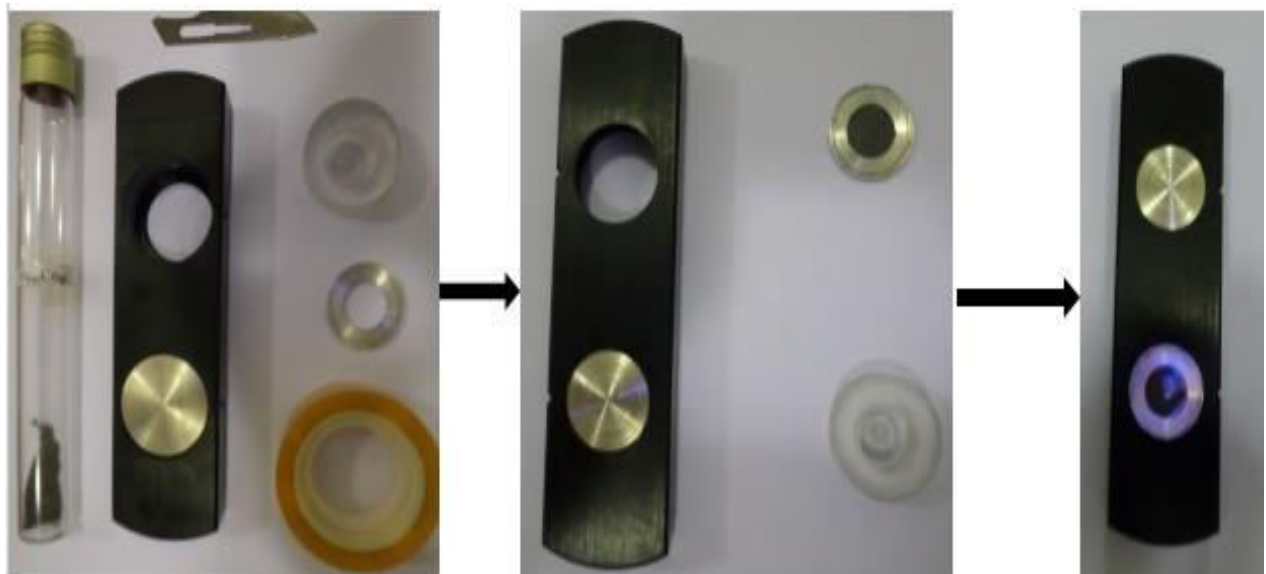
La calibration est une étape obligatoire et très importante d'un spectromètre. Elle permet d'attribuer à chaque canal une valeur de la vitesse de la source en mm/s. La calibration de notre spectromètre Mössbauer est réalisée à l'aide d'une feuille du standard de fer métallique ( $\alpha$ -Fe) qui possède une haute pureté et une épaisseur de 25  $\mu m$  [5]. L'acquisition du spectre se fait en mode MCS window sur un nombre des canaux égale à 1024. Le spectre de  $\alpha$ -Fe obtenu contient deux sextuplets, chacun de ces derniers correspond au mouvement de la source entre deux vitesses extrêmes  $-V_{max}$  et  $+V_{max}$  (signal triangulaire) [8]. Les deux sextuplets ont 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. III. 9). Pour le  $\alpha$ -Fe, la position des raies est théoriquement connue et la différence entre les raies extrêmes qui égale à 10,6246 mm/s correspond à une valeur du champ hyperfin égale à 33 T. ainsi que la valeur du déplacement isomérique est pratiquement nulle. La vérification de la linéarité du mouvement de la source faite à l'aide de logiciel dit MOSMOD [17]. Ce dernier permet de superposer le spectre expérimental sur le spectre théorique et d'avoir l'allure du mouvement de la source et les valeurs des deux pentes.



*Figure III. 9. Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante).*

#### IV. 3. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons destinés aux expériences de la spectroscopie Mössbauer consiste à déposer une petite quantité ( $\sim 25$  mg) de poudre ( $Fe_{80}Ni_{20}$ ) $_{100-x}Si_x$  dans le porte échantillon pour fabriquer un film mince et uniforme. Ce film mince est étalé de façon uniforme sur du scotch collé sur un anneau circulaire de dimension d'un (1)  $cm^2$ . La dimension de l'anneau est dans l'ordre de grandeur de la fenêtre du détecteur proportionnel.



*Figure. III. 10. Préparation de l'échantillon destiné aux expériences Mössbauer.*



#### IV. 4. Traitement des spectres Mössbauer

Dans ce travail expérimental de Master II, l'ajustement spectres Mössbauer des poudres nanostructurées ( $Fe_{80}Ni_{20}$ ) $_{100-x}Si_x$  ( $x= 0, 5, 10, 15$  et  $20$  %.at) a été faite à l'aide de logiciel Recoil [18]. Dans sa forme originale, le spectre Mössbauer possède deux sextuplets. Donc, il est nécessaire de plier le spectre Mössbauer par rapport au canal du milieu pour nous pouvons l'analyser. Cette opération nous a permis 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 statique de comptage des spectres. La méthode utilisée pour simuler les spectres Mössbauer basée sur la fonction Voigt («Voigt Based Fitting (VBF)», en Anglais). Cette méthode permet de mesurer les valeurs moyennes des paramètres hyperfins, tels que CS (mm/s), QS (mm/s),  $H_{hf}$  (T) ..., avec leurs distributions correspondantes.

#### IV. 5. Résultats et discussions

Après l'enregistrement des spectres Mössbauer à température ambiante des poudres nanostructurées ( $Fe_{80}Ni_{20}$ ) $_{100-x}Si_x$  ( $x= 0, 5, 10, 15$  et  $20$  %.at) broyées pendant 72 h, nous avons suivi l'évolution de la formation de l'alliage en fonction de la teneur en Si. Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel Recoil en utilisant la méthode (VBF-HFD). Tous les spectres obtenus présentent un caractère ferromagnétique (les spectres sont sous forme d'un sextuplet), avec la présence d'une asymétrie des raies d'absorption et qui est principalement attribuée au désordre magnétique [19,20]. L'ajustement des spectres a été effectué avec un seul sextuplet présentant différentes composantes ayant une valeur moyenne du champ hyperfin  $\langle H_{hf} \rangle$ . Cet ajustement des spectres Mössbauer par plusieurs composantes montre l'existence de différents environnements des atomes proches voisins d'un site. La figure III. 11 représente les spectres Mössbauer obtenus ainsi que les distributions du champ correspondantes pour les différentes teneurs en Si. Les valeurs des paramètres hyperfins extraites à partir de l'ajustement des spectres sont données dans le tableau III. 1.

Pour le composé binaire  $Fe_{80}Ni_{20}$  (0 %.at), nous avons effectué l'ajustement de spectre de ce composé avec deux sites ; un sextuplet et doublet. Le sextuplet présent plusieurs composantes possédant une valeur moyenne de déplacement isomérique  $\langle Cs \rangle$  égale 0.037 mm/s et du champ hyperfin  $\langle H_{hf} \rangle$  égale à 33.92 T. Ce sextuplet est attribué à la phase ferromagnétique désordonnée riche en Fer de la structure cubique centrée Fe(Ni) [21].

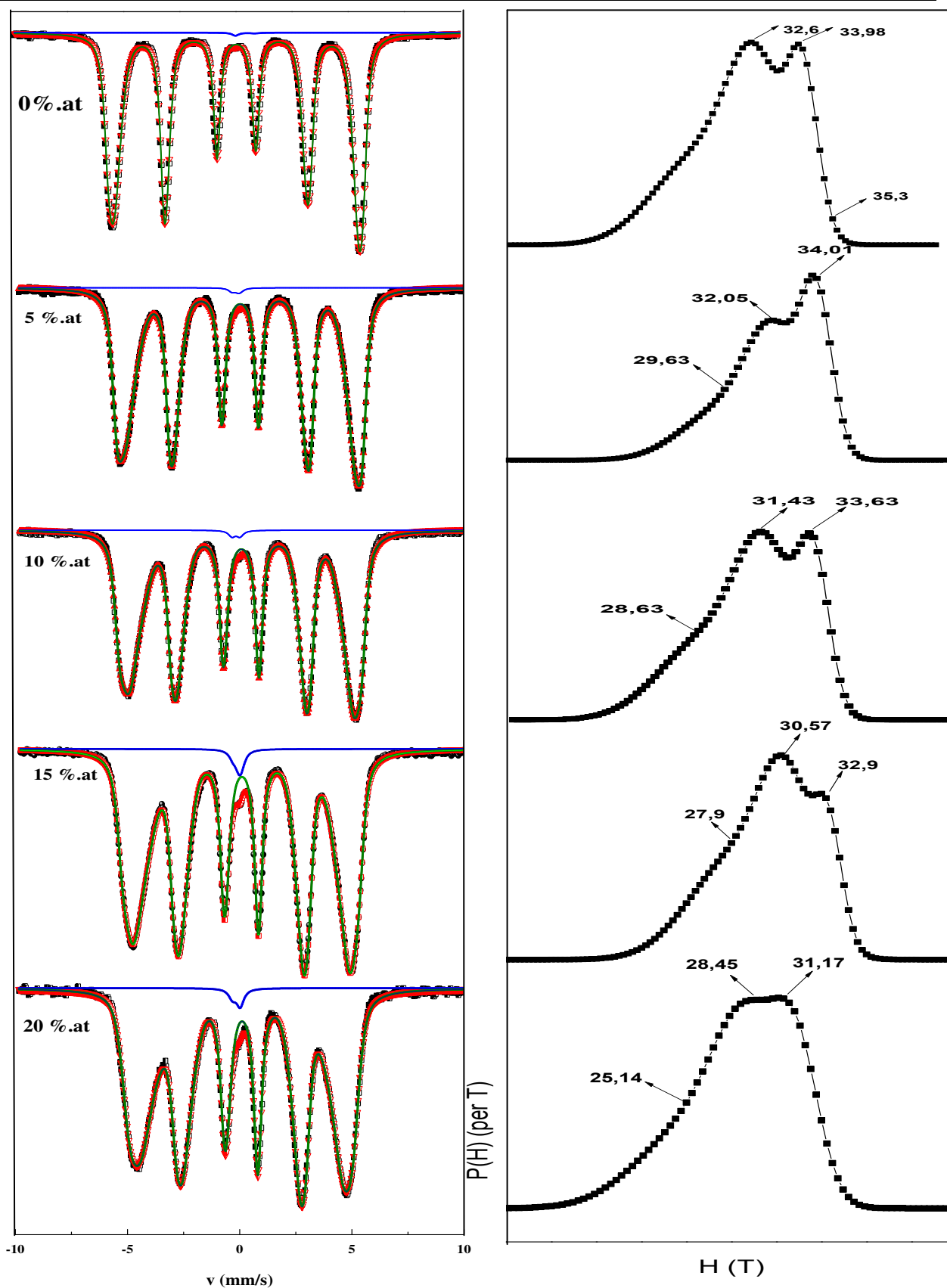


Figure III. 11. Spectres Mössbauer des poudres nanocristallins  $(Fe_{80}Ni_{20})_{100-x}Si_x$  pour différentes teneurs en Si avec les distributions du champ hyperfin correspondantes.

Alors que le doublet présente une valeur d'un déplacement isomérique CS égale 0.37 mm/s et d'un éclatement quadripolaire QS égal 0.78 mm/s. Ce doublet est attribué à la phase paramagnétique riche en Ni [22].

Concernant les composés Fe<sub>76</sub>Ni<sub>19</sub>Si<sub>5</sub>, Fe<sub>72</sub>Ni<sub>18</sub>Si<sub>10</sub>, Fe<sub>68</sub>Ni<sub>17</sub>Si<sub>15</sub> et Fe<sub>64</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>20</sub> (x= 5, 10, 15 et 20 %at), le traitement des spectres a été fait avec le même ajustement, c.-à-d. deux sites ; un sextuplet et un doublet. Le sextuplet est attribué à une phase ferromagnétique désordonnée riche en Fe, et le doublet, présent un CS  $\approx -0.16 \pm 0.01$  mm/s et un QS  $\approx 0.33 \pm 0.01$  mm/s, est attribué à une phase paramagnétique riche en Ni et/ou en Si. Cependant, nous avons remarqué une diminution du champ hyperfin traduisant le changement dans tous les spectres Mössbauer par rapport au spectre du binaire Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>. Ce changement est dû à la diffusion en substitution des atomes du Si dans la matrice du (Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>) [23]. Le champ hyperfin moyen,  $\langle H_{\text{hyf}} \rangle$ , diminue de 33,92 T pour le composé binaire Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> (0 %at) jusqu'à 27.99 T pour le composé ternaire Fe<sub>64</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>20</sub> (20 %at). La diminution du champ hyperfin est due à l'effet des électrons S de Si qui influent ceux de Fe [23,24]. Ce qui provoque des changements dans la structure électronique des atomes de Fe, par conséquent, les interactions d'échange ferromagnétiques deviennent de plus en plus faibles avec l'augmentation de la teneur en Si [5].

Il est important de noter que la largeur des raies d'absorption, HWHM (mm/s), augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en Si, HWHM augmente de 0.174 mm/s pour le composé binaire Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> (0 %at) jusqu'à 0.195 mm/s pour Fe<sub>64</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>20</sub> (20%at). Ceci indique une augmentation du désordre dû à une grande distribution des sites différents (ou environnements différents) autour de l'atome sonde de Fe, causés par l'augmentation de la teneur en Si [5].

Afin d'obtenir une meilleure analyse et une bonne compréhension du comportement du champ hyperfin en fonction de l'ajout de Si, nous avons appliqué le modèle l'environnement local ou (champ additif) pour déterminer le nombre d'atome proches voisins [25]. Dans le cas des alliages binaires Fe-X, chaque atome X qui substitue un atome de Fe, dans la i<sup>ème</sup> sphère de coordination de Fe provoque un changement de champ magnétique hyperfin pour un site de Fe donné avec une valeur de  $\Delta H_i$ , le changement  $\Delta H_i$  étant additif. La valeur de champ hyperfin H (m, n) d'un site Fe est décrite de la manière suivante [26]:

$$H(m, n) = H(0, 0) + m \cdot \Delta H_1 + n \cdot \Delta H_2 \quad (\text{III.9})$$

<b>x</b> <i>(%.at)</i>	<b>compts</b>	<b>Intensité Relative (%)</b>	<b>Déplacement Isomérique &lt; Cs &gt; (mm/s)</b>	<b>Largeur A mi -Hauteur HWHM (mm/s)</b>	<b>Eclatement Quadripolaire &lt;Qs&gt; (mm/s)</b>	<b>Champ hyperfin H<sub>hyf</sub> (T)</b>	<b>Champ hyperfin moyen &lt;H<sub>hyf</sub>&gt; (T)</b>
<b>0</b>	doublet	0.30	0.37	0.174	0.78	**	**
	Sextets	53.74 20.58 25.32	0.037	0.174	3E-05	33.98 35.30 32.61	33.92
<b>5</b>	doublet	0.60	-0.161	0.177	0.32	**	**
	Sextets	43.53 29.62 26.24	0.053	0.177	4.1 E-03	32.05 34.01 29.63	31.99
<b>10</b>	doublet	0.70	-0.177	0.182	0.34	**	**
	Sextets	34.556 44.68 20.58	0.065	0.182	4.5 E-03	28.63 31.43 33.63	30.90
<b>15</b>	doublet	1.58	-0.162	0.188	0.32	**	**
	Sextets	41.43 13.28 43.69	0.082	0.188	6 E-03	30.57 32.9 27.59	29.57
<b>20</b>	doublet	1.3	-0.153	0.195	0.34	**	**
	Sextets	32.27 22.51 43.92	0.098	0.195	7 E-03	25.14 31.17 28.45	27.99

*Tableau III. 1. Paramètres hyperfins des poudres nanocristallins obtenus par la méthode VBF*

Avec :  $H(0,0)$  est le champ magnétique hyperfin du noyau Fe entouré uniquement avec des atomes du fer.  $m$  et  $n$  sont respectivement les nombres des atomes X (Ni ou Si) du premier et second voisin (pour une structure c.c, la valeur de  $m$  est comprise entre 1 et 8, et la valeur de  $n$  est comprise entre 1 et 6),  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  sont les changements du champ magnétique hyperfin dus aux substitutions des atomes X à la place des atomes de fer dans la première et seconde sphère de coordinance.

Pour les alliages FeNiSi, dans la première sphère de coordinance du Fe, nous avons supposé que chaque atome de Ni substitue un atome de Fe fait augmenter le champ hyperfin avec 0,94 T ( $\Delta H_{11} = 0,94$  T) et chaque atome de Si substitue un atome du Fe fait diminuer le champ hyperfin avec -2,71 ( $\Delta H_{12} = -2,71$  T). Alors que dans la seconde sphère de coordinance, la substitution d'atome de Fe par un atome de Ni produite une augmentation du champ hyperfin de 0,7 T ( $\Delta H_{21} = 0,7$  T) et la substitution d'atome de Fe par un atome de Si produite une diminution du champ hyperfin de -1,12 T ( $\Delta H_{22} = -1,12$  T). En appliquant ce modèle, les valeurs moyennes du champ hyperfin ont été attribuées à des configurations atomiques possibles dans les premiers proches voisins (NN) et dans les seconds proches voisins (NNN) des atomes de Fe. Les différentes configurations atomiques possibles des atomes proches voisins sont résumées dans (Tableau III. 2).

A partir des résultats de ce tableau, nous avons remarqué que le champ hyperfin moyen de l'alliage binaire Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>, correspond à une configuration avec 2 à 4 atomes de Ni en premier proche voisin et 1 à 2 en second proche voisin. Lorsque la teneur en Si augmente de 5 à 20 %at, les atomes de Si diffusent graduellement dans la seconde sphère, puis dans la première sphère de coordinance de Fe. Ainsi, la réduction des atomes de Fe et l'augmentation de nombre des atomes de Si dans la première et la seconde sphère de coordination. Par conséquent, le champ hyperfin moyen diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en Si.

<i>x</i> (%.at)	Champ hyperfin moyen <  H <sub>hyp</sub>   >	Configurations (Fe,Ni,Si)	
		NN	NNN
<b>0</b>	33.92	(5,3)	(5,1)
		(6,2)	(6,0)
		(4,4)	(4,2)
<b>5</b>	31.99	(5,3,0)	(5,0,1)
		(6,2,0)	(6,0,0)
<b>10</b>	30.90	(4,4,0)	(5,0,1)
		(5,3,0)	(6,0,0)
		(7,0,1)	(5,1,0)
<b>15</b>	29.57	(6,2,0)	(1,0,5)
		(6,0,2)	(3,3,0)
<b>20</b>	27.99	(5,0,3)	(2,4,0)
		(7,0,1)	(4,0,2)

*Tableau III. 2. Configurations possibles des proches voisins d'un atome de Si.*

## V. Conclusion

Par la spectroscopie de Mössbauer du <sup>57</sup>Fe, nous avons étudié l'effet de l'ajout de Si sur les propriétés hyperfines des poudres nanostructurées (Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>)<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> élaborées par mécano-synthèse pendant 72 heures de broyage. Cette analyse nous a permis de suivre la formation à l'échelle locale de la solution solide FeNiSi. En effet, nous avons montré, à l'aide de la simulation des spectres Mössbauer, que le champ magnétique hyperfin diminue avec l'augmentation de la teneur en Si. Les spectres Mössbauer montrent un sextet suggérant que la solution solide ferromagnétique désordonnée Fe (Ni, Si) avec de multiples environnements locaux pour les atomes de Fe et aussi un doublet (phase paramagnétique) a été observé pour toutes les teneurs en Si. Cependant, le champ hyperfin moyen diminue de 33,92 T (x = 0) à 27,99 T (x = 20), indiquant la réduction du ferromagnétique.

**Références bibliographiques**

- [1] H. Guérault, Thèse de Doctorat, Université du Maine 2000.
- [2] T. J. Daou, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg 2007.
- [3] R. L. Mössbauer, Z. Phys. 151 (1958) 124.
- [4] R. L. Mössbauer, Naturwissenschaften. 45 (1958) 538.
- [5] N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougherra, Boumerdas, 2015.
- [6] J. P. Eymer et J. Teillet, "Spectrométrie Mössbauer", Technique d'ingénieur, Paris, 2006.
- [7] C. Janot, Pure & Appl Chem. 48, 53-64. Pergamon Press, 1976. Printed in Great Britain.
- [8] Lamrani Sabrina, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougherra, Boumerdas, 2011.
- [9] R. Lardé, Thèse de Doctorat, Université du Rouen, 2005.
- [10] C. Dupeyrat, Rapport de stage, Université de Rouen, 2005.
- [11] V. V. Ovchinnikov, "Mössbauer analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys", Cambridge International Science Publishing, UK, 2006.
- [12] B.K.Szostko, Thèse de Doctorat, University Uppsala, 2000.
- [13] M. Kezrane, A. Guittoum, N. Boukherroub, S. Lamrani, T. Sahraoui, J. All. Comps. (2012) S304–S307.
- [14] A. Guittoum, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 2008.
- [15] G. ZEGBE, Thèse de Doctorat, Université Montpellier, 1991
- [16] K. Akouche, Mémoire de Magister, université M'Hamed Bougherra –Boumerdas, 2010.
- [17] D. Rancourt, Mosmod software, physics department, University of Ottawa, 1998.
- [18] K. Lagarek, D. Rancourt, Recoil Software, Physics Department, University of Ottawa, 1998.
- [19] E. Jartych, J. K. Zurawics, D. Oleszak, M. Pekala, J. Magn. Magn. Mater. 294 (2005).
- [20] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, J. K. Zurawics, Nanostruct. Mater. 11 (6) (1991) 789.
- [21] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, J. Alloys. Comp 417 (2006) 32-38
- [22] Y.A. Abdu, T. Ericsson, H. Annersten, J. Magn. Magn. Mater. 280 (2004) 395–403.
- [23] M. E. Elzain, A. A. Yousif, H. H. Sutherland, J. Hyperfine Interac. 68 (1991) 425-428.
- [24] T. Nakazawa, Y. Kaji, J. Comp. Mater. Sci. 68 (2013) 350-360.
- [25] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick, D.N.E. Buchanan, Range of the exchangeinteraction in iron alloys, Phys. Rev. Lett. 12 (1964) 24–27.
- [26] E. Jartych, J. Magn. Magn. Mater. 265 176–188 (2003).



*Conclusion  
générale*

## Conclusion générale

Dans ce mémoire de Master II, nous avons étudié l'effet de la teneur en Si sur les propriétés structurales, microstructurales et hyperfines des poudres  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x= 0, 5, 10, 15$  et  $20 \text{ \%at}$ ), élaborées par mécanosynthèse pour une durée de broyage égale à 72 h.

L'élaboration des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  a été réalisée avec succès, à l'aide du vario-broyeur planétaire P4, pour différentes teneurs en Si. Les poudres obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  en mode transmission.

L'étude des propriétés structurales par de la diffraction des rayons X, nous a permis de mettre en évidence la formation totale de la phase ternaire Fe (Ni, Si) de la structure cubique centrée (c.c), en plus de la phase binaire FeNi pour 0 %at de Si. Le paramètre de maille diminue de façon monotone de 2.7820 Å pour  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  ( $x= 0 \text{ \%at}$ ) jusqu'à 2.8548 Å pour  $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{16}\text{Si}_{20}$  ( $x= 20 \text{ \%at}$ ). La taille des grains diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en Si et la plus faible valeur est de 10 nm pour 20 %at. Parallèlement à cela, le taux moyen de microdistorsions augmente jusqu'à 0.89 % pour 20 %at de Si. Alors que l'étude microstructurale, faite par MEB, nous a permis d'observer le changement de la forme ainsi que la taille des particules après l'addition de Si. L'augmentation de la teneur en Si favorise l'existence des petites particules avec des formes rondes.

L'étude des propriétés hyperfines des échantillons  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  a été faite par la spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  en mode transmission. Cette analyse nous a permis de suivre la formation, à l'échelle locale, de la solution solide Fe (Ni, Si) pour les différentes teneurs en Si. En effet, elle a permis de mettre en évidence l'existence d'une phase ferromagnétique et une auteure paramagnétique dans tous les échantillons, ce qui n'a pas pu être révélé par la diffraction des rayons X. D'autre part, la réduction du ferromagnétique est clairement observée par une diminution du champ hyperfin (de 33,92 à 27,99 T), est due, principalement, à l'effet de l'augmentation de la teneur en Si dans les poudres élaborées.

Dans nos travaux futurs, nous pensons à effectuer des mesures de cycles d'hystérésis afin de suivre l'évolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction de la teneur en Si. L'effet du recuit sur les propriétés des nanomatériaux  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  serait une bonne continuité à ce travail expérimental.

حضرنا المساحيق الثلاثية ذات بنية نانومترية ( $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20\text{at}\%$ ) بطريقة السحق الميكانيكي العالي الطاقة لدراسة البنية و الخصائص المغناطيسية لهذه العينات. باستعمال تقنيات انعراج الأشعة السينية (DRX). تم تكون الطور (c.c) للمركب Fe (Ni, Si) بعد زمن سحق يقدر ب 72 ساعة. إذا زادت نسبة السيليسيوم انخفض عامل البنية المناسب للمركبات من  $2.7820 \text{ \AA}$  ( $x=0 \text{ \%at}$ ) إلى  $2.8548 \text{ \AA}$  في ما يخص العينة التي تحتوي على أكبر قيمة من السيليسيوم تمثل القيمة الأضعف لحجم الحبيبات ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) و تقدر القيمة الأكبر للضغط (microdistorsion) ب ( $\sim 0,89\%$ ). مطاييف الموسبار تبين وجود سيكستي (sextet) و الذي يبين أن العينة Fe (Ni, Si) تعتبر فيرومغناطيسية (ferromagnétique). و أثبتت نتائج التحليل أن كلما زاد تركيز السيليسيوم انخفض الحقل فائق الدقة (champ hyperfin) من  $33,92 \text{ T}$  ( $x = 0$ ) إلى  $27,99 \text{ T}$  ( $x=20$ ) و لاحظنا وجود زوج (doublet) برامغناطي الطور (paramagnétique) لكل نسب السيليسيوم.

**كلمات مفتاحية:**  $\text{FeNiSi}$ , مساحيق ذات بنية نانومترية, السحق الميكانيكي, البنية, الخصائص المغناطيسية.

## Résumé

Des poudres ternaires nanocristallines  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20 \text{ \%at}$ ) ont été élaborées par broyage mécanique afin d'étudier l'effet du Silicium sur les propriétés microstructurales et magnétiques de ces alliages. Une solution solide désordonnée de Fe (Ni, Si) de la structure cubique centré (c.c) a été formée après 72 h de broyage. Lorsque la teneur en Si augmente, le paramètre de maille diminue progressivement de  $2.7820 \text{ \AA}$  pour le composé binaire  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  jusqu'à  $2.8548 \text{ \AA}$  pour  $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{16}\text{Si}_{20}$  ( $x= 20 \text{ \%at}$ ). L'échantillon avec la plus grande teneur en Si présente la valeur la plus faible de la taille moyenne des grains ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) ainsi que la plus grande valeur du taux de microdistorsions ( $\sim 0,89\%$ ). Les spectres Mössbauer montrent un sextet suggérant que la solution solide ferromagnétique désordonnée Fe (Ni, Si) avec de multiples environnements locaux pour les atomes de Fe et aussi un doublet (phase paramagnétique) a été observé pour toutes les teneurs en Si. Cependant, le champ hyperfin moyen diminue de  $33,92 \text{ T}$  ( $x = 0$ ) à  $27,99 \text{ T}$  ( $x = 20$ ).

**Mots-clés:**  $\text{FeNiSi}$ ; Poudres nanostructurées; broyage mécanique; Structure; Propriétés magnétiques.

## Abstract

Nanocrystalline ternary  $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Si}_x$  powders ( $x= 0, 5, 10, 15$  and  $20 \text{ at.}\%$ ) have been elaborated by mechanical alloying in order to investigate the effect of silicon on the microstructure and magnetic properties of these alloys. A disordered Fe (Ni, Si) solid solution with body centred cubic (bcc) crystal structure is formed after 72 h of milling for all the compositions. When the Si content increases, the lattice parameter progressively decreases from  $2.7820 \text{ \AA}$  for the binary  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  compound down to  $2.8548 \text{ \AA}$  for  $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{16}\text{Si}_{20}$  ( $x= 20 \text{ at.}\%$ ). The sample with the uppermost Si content exhibits the lowest value for the mean grain size ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) as well as the largest microstrain ( $\sim 0.89 \%$ ). Mössbauer spectra show a sextet thus suggesting a disordered Fe(Ni,Si) ferromagnetic solid solution, with multiple local environments for the Fe atoms and a paramagnetic doublet is observed for all Si contents.. However, the average hyperfine field diminishes from  $33.92 \text{ T}$  ( $x=0$ ) to  $27.99 \text{ T}$  ( $x=20$ ),

**Keywords:**  $\text{FeNiSi}$  compound; Nanostructured powders; Mechanical alloying; Structure; Magnetic properties.