

People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
Mohamed Boudiaf University of M'sila
Faculty of Technology



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة المسيلة
كلية التكنولوجيا

Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option : **Génie des Matériaux**

Présenté par :

Debabeche Abderrazak & Thabet said

Thème

**EVOLUTION DE LA STRUCTURE DANS LES ALLIAGES FECOSI
OBTENUES PAR FRITTAGE FLASH (SPS)**

Devant le jury composé de :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
BENARIOUA Younes	Professeur	Président
HOCINE Mustapha	MCB	Encadreur
MENASRI Nouredine	MCA	Examineur

Année Universitaire :2021/2022

N° d'ordre : GM/...../2022



Remerciements

Tout d'abord je remercie dieu le tout puissant qui m'a donné la volonté, le courage et l'audace pour réaliser ce modeste travail. Je remercie vivement, Mon encadreur Hocine Mostapha pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master. Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire Je remercie également monsieur le président de jury Benarhoua younes et le examinateur Monsieur Menasri Nourddine d'avoir acceptées d'examiner mon travail. Je remercie les enseignants de la faculté de technologie de M'sila, et en particulier les enseignants de département de génie mécanique. Mes vifs remerciements s'adressent également à toute personne qui a contribué à ma formation ou participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicace

Loué soit Dieu, remerciez Dieu très béni ... Loué soit Dieu, avec sa grâce, les bonnes œuvres, la prière et la paix sont terminées Sur le prophète Mahomet, paix et bénédictions soient sur lui, le sceau des prophètes et des messagers.

Et maintenant : je dédie le fruit de mon humble effort à celui qui m'a porté ici et est faible et m'a torturé Al-Hanan m'a bénie de ses prières depuis ma naissance et est restée debout pendant mes nuits, le pouls de mon cœur et la source de mon existence Ma maman bien-aimée, merci pour tout ce que j'ai fait pour moi, je t'aime. Au symbole de l'existence, de la constance et du djihad pour nous

À ceux qui m'ont appris que le monde est une lutte et un défi et que la science est une arme pour ceux qui n'en ont pas. Pour toi, tu es mon cher père, alors merci Pour tout ce que j'ai fait et fais encore pour moi. Merci, mes parents. Que Dieu vous accorde une longue vie Vous avez la santé et le bien-être, si Dieu le veut. À tous ceux qui chérissent mes frères et sœurs dans mon cœur Et à chacun de mes collègues, chacun en son nom

À tous mes amis et mes proches

À tous ceux que vous connaissez de près ou de loin

Abdeerazak Debabeche

Dédicace

Ahmed Dieu Tout-Puissant sur lui et son aide pour achever cette recherche. À celui qui m'a doté de tout ce qu'il possède jusqu'à ce que je réalise ses espérances pour lui, à celui qui me poussait en avant pour obtenir le désir, à l'homme qui possédait l'humanité avec toute sa force, à celui qui a pris soin de mon éducation de grands sacrifices traduits dans son respect pour la connaissance, à ma première école de vie, mon cher père Mon cœur a prolongé sa vie; À la dotation qui lui a donné le plaisir de donner toute la gentillesse et la tendresse, À qui j'ai de la patience pour tout, qui a pris soin de moi le droit aux soins et mon soutien était dans l'adversité, et elle l'a appelée au succès, elle m'a suivi pas à pas dans mon travail, à qui je me suis reposée chaque fois que je me souvenais de son sourire sur mon visage, source de tendresse Pénalité dans les deux mondes; Je leur dédie cet humble travail afin d'apporter dans leur cœur une mesure de bon eur à mes frères et sœurs qui partagent avec moi le fardeau de la vie; Je dédie également le fruit de mes efforts à mon honorable professeur, le " Dr. Hussein Mustafa " qui chaque fois que la route était en deuil devant moi, j'y recourais, et elle s'illuminait pour moi, et chaque fois que le désespoir tombait en moi, je plantais dans l'espoir d'avancer.

À tous les professeurs du Département de génie mécanique ; Et à tous ceux qui croient que les germes d'un changement réussi sont en nous et en nous-mêmes avant qu'ils ne soient en d'autres choses ...

À tout cela je dédie ce travail

Said Thabet

Résumé

Nous avons étudié l'effet de temps de broyage ($t = 0, 12, 18, 36$ et 72h) sur la structure cristalline et les propriétés de la microstructure de poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ élaborées par broyage mécanique. L'affinement Williamson-Hall des spectres de diffraction X montre qu'après 12 h de broyage, la solution solide de Fe (Co, Si) était complètement formée. Il est caractérisé par une structure cubique centré. La taille minimale des dépend davantage de l'énergie de broyage que de la composition chimique des poudres.

Le frittage flash (SPS) a été utilisé pour obtenir des compacts à partir de poudre amorphe $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ préparée par broyage mécanique montre un changement de phase $\alpha\text{-Fe}(\text{Co},\text{Si})$ vers $\beta\text{-Fe}(\text{Co},\text{Si})$.

La pression sur les mailles induit une croissance de fraction volumique au niveau des joints de grains qui provoque à son tour l'augmentation de paramètre de maille.

Abstract

We studied the effect of milling time ($t = 0, 12, 18, 36$ and 72h) on the crystalline structure and the properties of the microstructure of nanostructured powders $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ elaborated by mechanical alloying. The Williamson-Hall refinement of the X-ray diffraction spectra shows that after 12 h of milling, the solid solution of Fe(Co,Si) was completely formed. It is characterized by a centered cubic structure. The minimum size of the powders depends more on the milling energy than on the chemical composition of the powders. Flash sintering (SPS) was used to obtain compacts from amorphous powder $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ prepared by mechanical alloying shows a phase change from $\alpha\text{-Fe}(\text{Co},\text{Si})$ to $\beta\text{-Fe}(\text{Co},\text{Si})$.

The pressure on the lattice induces a growth of volume fraction at the level of the grain boundaries which in turn causes the increase of the lattice parameter.

المخلص

درسنا تأثير وقت الطحن ($t = 0, 12, 18, 36$ و 72س) على التركيب البلوري وخصائص البنية المجهرية للمساحيق النانوية $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ التي تم تطويرها بواسطة السبائك الميكانيكية.

يُظهر تنقيح Williamson-Hall لأطياف حيود الأشعة السينية أنه بعد 12 ساعة من الطحن، تم تشكيل المحلول الصلب $\text{Fe}(\text{Co},\text{Si})$ بالكامل.

يتميز بهيكل مكعب مركزي. يعتمد الحجم الأدنى للمساحيق على طاقة الطحن أكثر من اعتمادها على التركيب الكيميائي للمساحيق.

تم استخدام تليبيد الفلاش (SPS) للحصول على مضغوط من مسحوق غير متبلور $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ المحضر عن طريق صناعة السبائك الميكانيكية يظهر تغيراً في الطور من $\alpha\text{-Fe}(\text{Co},\text{Si})$ إلى $\beta\text{-Fe}(\text{Co},\text{Si})$.

يؤدي الضغط على الشبكة إلى نمو جزء الحجم على مستوى حدود الحبوب والذي يؤدي بدوره إلى زيادة معامل الشبكة.

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Résumé

Table des matières

Liste des figure

Liste des tableaux

Introduction générale

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX.....	1
I.1.Définition d'un nanomatériau:	1
I.2-Les différentes définitions des nanomatériaux :.....	2
I.2.2. Définition :.....	2
I.3-Classification des nanomatériaux:	3
3.1.Dimension: Clusters d'atomes (nanoparticules):	3
3.2.Dimensions: Multi couches nanocristallines et films minces poly cristalline :	4
3.3.Dimensions: Matériaux nano phases(Les cristallites):	5
I.4.LES PROCEDES DE FABRICATION DES NANOMATERIAUX :.....	5
La voie physique :	5
La voie chimique :	6
1.Les réactions en phase vapeur :	6

2.Les réactions en milieu liquid :	7
3.Les techniques sol-gel :	7
La voie mécanique :	8
I.5.BROYAGE MECANIQUE A HAUTE ENERGIE PRINCIPE:	8
I.5.1. Introduction :	8
I.5.2. Principe :	9
I.6- LES MECANISMES DE BROYAGE MECANIQUE:	10
I.7-PARAMETRES INFLUENÇANT LA NATURE DU PRODUIT :	11
I.7.1.L'énergie du broyeur :	12
I.7.2.Le rapport masse billes/masse poudre :	12
I.7.3.L'atmosphère de broyage:	12
I.7.4.Temps de broyage :	12
I.7.5.Broyage continu ou séquentiel :	12
I.7.6.La température de broyage :	12
I.7.7.La contamination :	13
I.7.8. Les différents broyeurs mécaniques :	13
A - Broyeur attriteur :	13
b. Broyeur vibratoire :	13
c. Broyeur planétaire :	14
I.8- ETUDE ANTERIEURE SUR LES NANOPARTICULES DE FE-CO ET FE-CO-SI :	16
I.9-INTERET ET APPLICATIONS DES ALLIAGES FE-CO :	16
I.10- DIAGRAMME D'EQUILIBRE FECO :	17

I.11- DIAGRAMME D'EQUILIBRE FECOSI:	18
I.12. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE SYSTEME BINAIRE FE-CO RICHES EN FER:	19
I.13. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE SYSTEME BINAIRE FE-CO RICHES EN FER:	21
I. 14-COMPACTS OBTENUS PAR FRITTAGE PLASMA DES POUDRES NANOCRISTALLINES :	22
I.15.FRITTAGE PLASMA :	22
I.16- Paramètres du processus de frittage plasma:	25
CHAPITRE II PROTOCOLE EXPERIMENTAL D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS :	28
I.1.METHODE D'ELABORATION DES POUDRES :	28
II.2. DESCRIPTION DU BROEUR PLANETAIRE P4 :	28
II .3.DESCRPTION DE LA BOITE A GANTS:	29
II .4.PARAMETRES D'ELABORATION:	30
II .5.CALCULE DE POURCENTAGE ATOMIQUE ET MASSIQUE DES ELEMENTS :	32
II 5.1- Pourcentage atomique (at.%) :	32
II .5.2- Pourcentage massique (pt.%) :	32
II.6. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X :	33
II.6.1. Intérêt :	33
II.7. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE :	33

II.8. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :	34
II.8.1. Compacts obtenus par frittage plasma :	35
<i>CHAPITRE III: CHAPITRE III ETUDE STRUCTURALE, MICROSTRUCTURALE DES POUDRES(Fe_{0.7}Co_{0.3})₈₀Si₂₀</i>	37
III.1.AFFINEMENT DES DIFFERENTS DIFFRACTOGRAMMES PAR LA METHODE DE WILLIAMSON-HALL:	37
III .2.EVOLUTION DU PARAMETRE DE MAILLE EN FONCTION DU TEMPS DE BROUAGE :	41
III .3.Evolution de la taille des grains et des microcontrainte en fonction du temps de broyage:	42
III.4.PROPRIETES DES COMACTS NANOCRISTALLINS OBTENUS PAR FRITTAGE PLASMA:	44
III .5.EVOLUTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE:	44
III .6.EVOLUTION DU PARAMETRE DE MAILLE EN FONCTION DU TEMPS DE BROUAGE:	46
III .7.CALCUL DE LA TAILLE DES GRAINS ET LA MICROCONTRAINTTE: ...	47
CONCLUSION GENERALE	49

Liste de figure

Chapitre I: Généralités sur les nanomatériaux

Figure I. 1 : Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau

Figure I. 2 : Evolution du pourcentage d'atomes situés au joint de grains d'un solide Nanocristallin en fonction de la taille des grains

Figure. I.3: Classifications des nanostructures selon leurs dimensionnalités(D'après[3]).

Figure I.4:Schéma illustrant le principe de la technique condensation par gaz inerte proposé par Gileter (1989)

Figure I.5: Schéma illustrant les différents produits obtenus par la technique sol-gel

Figure I.6: Schéma illustrant le principe de la mécano synthèse

Figure I.7 :Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage. De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille

Figure I.8 : Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage

Figure I.9 : Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage

Figure I.10 :Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération

Figure I.11:(Broyeur attrister a) principe de fonctionnement, b) modèle 1-S

Figure. I.12 :Broyeur vibratoire: a) principe de fonctionnement, b) modèle SPEX 8000.

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

Figure.I.14 : Diagramme de phases du système Fe-Co à l'équilibre thermodynamique

Figure I.15. Section isotherme du système Fe-Co-Si à 550°C

Figure I. 16 : Spectres Mössbauer, collectés à 300 K, des échantillons broyés à 36h

Figure I.17 : Diagramme de phases de l'alliage binaire Fe-Co (T_c : désigne la température de Curie)[Ohn02]

Figure I.18 : Les structures des phases A2, B2 et DO3

Figure I.20 :Le processus de formation du plasma pendant le frittage plasma et la formation des ponts inter granulaires Chapitre II Protocole expérimental d'élaboration et techniques de caractérisations

Figure II. 1. (a) Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage

Figure II.2. Boite à gants

Figure II.3. Jarre hermétiquement fermée avec un serrage approprié

Figure II.4: Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance inter réticulaire d_{hkl}

Figure II.5: (a) Diffractomètre du type Philips X'Pert PRO, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano θ - θ .

Figure II.6.(a) Image de l'équipement expérimental de frittage flash, (b) matrice en graphite, (c) échantillon obtenu

Chapitre III: Chapitre III Etude structurale, microstructurale des poudres $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{80}Si_{20}$

Figure III.1.Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{80}Si_{20}$ obtenues avant après les différents temps de broyage

Figure III.2. Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction de temps de broyage

Figure III.3. Evolution du paramètre de maille, $a(\text{\AA})$, en fonction de temps de broyage pour les alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$

Figure III.4. Tracé des courbes W-H pour les échantillons

Figure III.5. Evolution de $\langle D \rangle$, et de $\langle \varepsilon \rangle$ en fonction du temps de broyage⁴

Figure III.6. Principales étapes du mode de synthèse par réaction à l'état solide

Figure III.7. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ obtenues par frittage

Figure III.8. Décalage du pic (222), le plus intense, vers les ptites angles en fonction du temps de broyage

Figure III.9. Evolution de parameter de mailleenfonction de temps de broyage

Figure III.10. Evolution de $\langle D \rangle$, et de $\langle \varepsilon \rangle$ en fonction du temps de broyage

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés physiques du fer, du cobalt et du silicium

Tableau II. 1:Paramètres impliqués dans le processus de broyage

Tableau II.2: Les valeurs en at.% et pt.% des éléments Fe, Co et Si

Tableau III.1. Donnée pour le tracé de la courbe W-H pour l'échantillon 12h

Introduction Générale

Introduction générale

Les nanomatériaux ont reçu beaucoup d'attention récemment parce qu'ils sont censés être utilisés dans diverses applications en raison de leurs excellentes et uniques propriétés optiques, électriques, magnétiques, catalytiques, biologiques ou mécaniques [1, 2]. Ces propriétés proviennent des nanostructures plus fine de ces matériaux, où la taille des grains est inférieure à 100 nm et environ 50 % du volume réel est constitué de joints de grains [1,3]. En raison de ce grand nombre d'interfaces cristallines, il est suggéré qu'une fraction importante des matériaux a une microstructure désordonnée [4]. Les matériaux nanocristallins peuvent être fabriqués sous une grande variété de formes différentes : matériaux particulaires, stratifiés et massifs, en matériaux métalliques, céramiques, polymères, biologiques et composites [5].

L'obtention de ces matériaux nanocristallins a connu un véritable essor sans précédent, ils peuvent être obtenus par diverses techniques d'élaboration tel que par exemple : la méthode sol-gel, la condensation sous gaz inertes, le dépôt de plasma, le procédé hydrothermal, et le broyage mécanique à haute énergie. En raison de propriétés physiques et chimiques inhabituelles, de nombreux chercheurs ont fait de gros efforts pour générer des matériaux nanocristallins au cours des dernières décennies. Ces matériaux sont fabriqués par diverses méthodes [6–7]. Parmi ceux-ci, l'alliage mécanique (MA) est l'une des méthodes utiles en raison d'équipements relativement peu coûteux et permettant de produire facilement des matériaux nanostructurés et avec cette méthode, il existe un potentiel d'augmentation de la production pour des quantités commerciales [8, 9]. Par conséquent, cette méthode a été largement utilisée pour synthétiser une variété de matériaux hors équilibre tels que des solutions solides sursaturées, des cristallins métastables, des quasi phases, des nanostructures et des matériaux morphes [4,10,11].

Parmi les nombreux systèmes métalliques produits par mécanosynthèse, les alliages nanocristallins Fe-Co revêtent une importance particulière en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes qui découlent des changements chimiques et structuraux à l'échelle nanométrique [10,12].

Ces alliages présentent également des températures de Curie élevées [13-15] qui en font des candidats potentiels pour les applications à haute température telles que les moteurs à turbine de nouvelle génération ainsi que dans les supports d'enregistrement [14-16]. D'autre part, la compréhension de l'évolution de la microstructure au cours du processus est d'une grande importance pour l'avancement des applications des matériaux nanostructurés [10]. Plusieurs

métaux et céramiques tels que V, Nb, Al_2O_3 , SiC, Ti, Cr, Ni et Cu ont été utilisés comme additifs stabilisants pour les alliages Fe-Co [12,14].

Si le broyage mécanique est une voie de technologie des poudres pour produire des poudres amorphes, le frittage par plasma (SPS) peut être un outil puissant pour le compactage des poudres contenant des matériaux métastables. Le SPS est une technique de métallurgie des poudres assez récente qui présente plusieurs avantages par rapport au frittage classique comme : des vitesses de chauffe élevées, une température de frittage plus basse et un temps de frittage court [17]. Des compacts SP Sont été produits avec succès à partir d'alliages amorphes à base de Fe tels que Fe-Cu-Nb-Si [18], Fe-B-Nb-Y [19], Fe-Co-Ni-Zr-B [20], Fe- Si-B-P [21] et Fe-Co-Ga-P-C-B [22], à des températures de frittage voisines de la température de transition vitreuse des alliages.

Dans ce contexte, nous avons entrepris ce travail de thèse, portant sur des poudres nanostructures ternaires FeCo Si obtenues par broyage mécanique à haute énergie, au moyen du vario-broyeur « Pulverisette 4 ». Pour cela nous avons choisi d'étudier l'effet de temps de broyage ($t = 0, 12, 18, 36, 72\text{h}$) sur les propriétés physiques du composé $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{80}\text{Si}_{20}$. Ensuite, nous avons étudié l'effet de frittage des poudres broyées sur la structure des pastilles obtenus.

Cette thèse est structurée en trois chapitres, en plus d'une conclusion et introduction générales. Le premier chapitre présente une étude bibliographique, assez générale sur les nanomatériaux et leurs méthodes d'élaborations ainsi que des notions générales sur le magnétisme. Un état de l'art sur les propriétés physiques des trois systèmes étudiés : les binaires Fe-Co et Fe-Si ainsi que les ternaire Fe-Co-Si est bien détaillé. Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode d'élaboration, des échantillons ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats relatifs à l'étude de l'effet de temps de broyage et l'effet de frittage sur les propriétés structurales, microstructurales des alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ ($t = 0, 12, 18, 36, \text{et } 72\text{h}$).

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

Référence bibliographique

- [1] I. Capek, Nano composite Structures and Dispersions, First ed. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [2] S. Miraghaei, P. Abachi, H.R. Madaah-Hosseini, A. Bahrami, Journal of Materials Processing Technology 203 (2008) 554–560.
- [3] N.E. Fenineche, R. Hamzaoui, O. El Kedim, Materials Letters 57 (2003) 4165–4169.
- [4] Y.D. Kim, J.Y. Chung, J. Kim, H. Jeon, Journal of Materials Science and Engineering A 291 (2000) 17–21.
- [5] B. Cantor, Novel Nan crystalline Alloys and Magnetic Nan materials, Taylor & Francis, Oxford, 2004.
- [6] S.H. Kim, Y.J. Lee, B.H. Lee, K.H. Lee, K. Narasimhan, Y.D. Kim, Journal of Alloys and Compounds 424 (2006) 204–208.
- [7] B.H. Lee, B.S. Ahn, D.G. Kim, S.T. Oh, H. Jeon, J. Ahn, Y.D. Kim, Materials Letters 57 (2003) 1103–1107.
- [8] M. Yousefi, S. Sharafi, Materials& Design 37 (2012) 325–333.
- [9] C.C. Koch, Nanostructured Materials Processing, Second ed., 2006. North Carolina, USA.
- [10] H. Moumeni, A. Nemamcha, S. Allege, J.M. Greneche, Materials Chemistry and Physics 122 (2010) 439–443.
- [11] R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi, K. Janghorban, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 1089–1094.
- [12] H. Shokrollahi, K. Janghorban, Journal of Materials Processing Technology 189 (2007) 1–12.
- [13] J. He, F. Zhou, G. Chang, E.J. Lavernia, Journal of Materials Science 36 (2001) 2955–2964.
- [14] P. Poddar, J.L. Wilson, H. Srikanth, B.G. ravi, J. Wachsmuth, T.S. Sudarshan, Journal Of Materials Science and Engineering B 106 (2004) 95–100.
- [15] H. Shokrollahi, Materials and Design 30 (2009) 3374–3387.
- [16] M. Delshad Chermahini, M. Zandrahimi, H. Shokrollahi, S. Sharafi, Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 45–50.
- [17] M. Tokita, J. Soc. Powder Technol. Jpn. 30 (1993) 790–804.
- [18] Z. Xiao, C. Tang, H. Zhao, D. Zhang, Y. Li, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 114–18.
- [19] S. Lee, H. Kato, T. Kubota, A. Makino, A. Inoue, Intermetallics 17 (2009) 218–221.

- [20] H. Wang, Y. Liu, X. Pan, C.F. Feng, Y. Zhang, J. Alloys Comp. 477 (2009) 291–294.
- [21] X. Li, A. Makino, H. Kato, A. Inoue, T. Kubota, Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 1247–1250.
- [22] B. Shen, A. Inoue, H. Kimura, M. Omori, A. Okubo, Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 666–670.

Chapitre 1 Généralités sur les nanomatériaux

Chapitre I: Généralités sur les nanomatériaux

I.1.Définition d'un nanomatériau:

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

Selon le matériau et la technique d'élaboration, les joints de grains présentent des épaisseurs variables pouvant aller d'une à plusieurs couches atomiques. Le rapport surface/volume apparaît ainsi d'autant plus important que la taille des grains est petite. Les calculs ont montré que la fraction d'atomes localisés aux joints des grains est de l'ordre de 3% pour des grains de 100nm et plus de 50% pour des tailles de grains de moins de 5nm en prenant comme épaisseur du joint de grains 1nm environ .

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

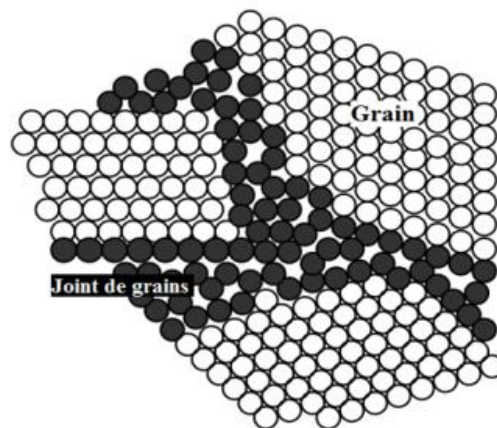


Figure I. 1 : Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau

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

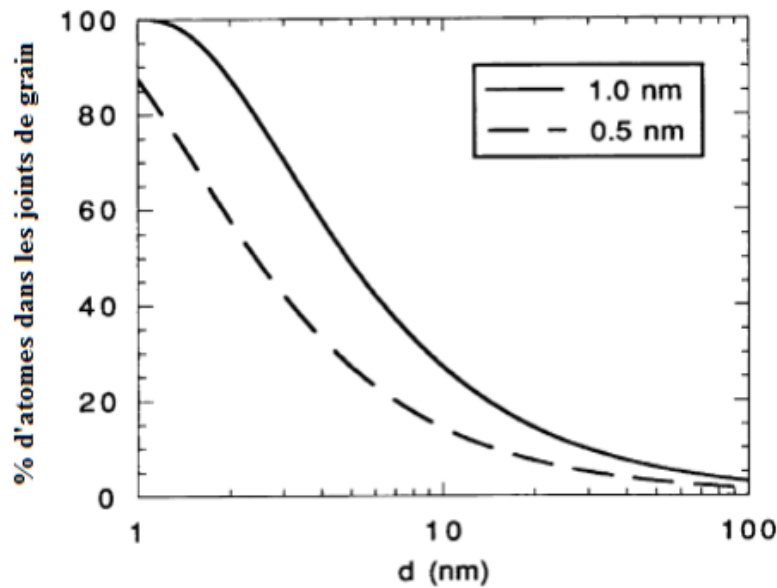


Figure I. 2 : Evolution du pourcentage d'atomes situés au joint de grains d'un solide Nanocristallin en fonction de la taille des grains [1].

Fonctionnalité ou modifier les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nanomatériaux peuvent être classés, selon la dimension de leur nanostructure en en quatre familles [1] :

➤ **Matériaux de dimension zéro** : Une dimension zéro signifie que le matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace, et n'a en conséquence aucune dimension micro ou micrométrique. Ceci correspond à la définition des nanoparticules [1].

Les nanoparticules peuvent être isolées ou s'associer entre elles pour former des agglomérats nanostructures. Elles peuvent se trouver déposées sur une surface, en suspension dans un gaz ou un liquide, ou en état de poudre.

I.2-Les différentes définitions des nanomatériaux :

I.2.1. Définition ISO (ISO TS 80004-1) : matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Ce terme générique couvre à la fois les nano-objets et les matériaux nanostructures.

I.2.2. Définition :

la Commission : européenne (Recommandation du 18 octobre 2011): matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous 7 forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par

taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm. Il est indiqué que, dans des cas spécifiques, lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50% peut être remplacé par un seuil inférieur pouvant descendre jusqu'à 1%. Tout matériau qui présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ est considéré comme relevant de cette définition.

Les fullerènes, flocons de graphène et nanotubes de carbone à paroi simple présentant une ou plusieurs dimensions inférieures à 1 nm sont aussi à considérer comme des nanomatériaux. Cette définition doit servir de référence à des fins législatives dans l'UE ou dans les Etats membres. En France, la définition figurant dans le décret relatif à la déclaration annuelle des nanomatériaux lui correspond en substance.[2]

I.3-Classification des nanomatériaux:

Les nanomatériaux sont classés suivant leurs dimensionnalités de la nanostructure [3] .On distingue ainsi les différentes classes de ces matériaux sur la (fig. I.1).

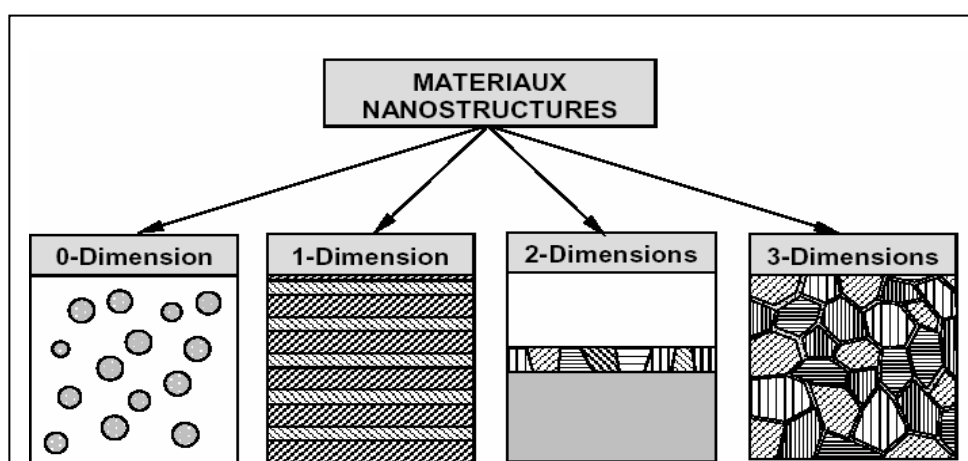


Figure. I.3: Classifications des nanostructures selon leurs dimensionnalités(D'après[3]).

- ✓ Dimension: Clusters d'atomes(nanoparticules).
- ✓ Dimension: Multi couches nanocristallines (Les lamellaires)
- ✓ Dimensions : Films minces poly cristallins.
- ✓ Dimensions: Matériaux nano phases.

3.1.Dimension: Clusters d'atomes (nanoparticules):

Le terme cluster est réservé aux particules les plus petites contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dont la taille de ces particules est de l'ordre de 100 nm, ce dernier

et généralement obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. L'étude des propriétés chimiques et physiques des clusters revêt un très grand intérêt scientifique dans le sens où elle permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques au moléculaire vers la matière condensée. Les clusters fournissent en effet un système unique pour la compréhension de mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases[3] .

3.2.Dimensions: Multi couches nanocristallines et films minces poly cristalline :

Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nano couches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé monocristallin (1 dimension), ou poly cristallin (2 dimensions). Si on fait croître plusieurs films minces monocristallins d'épaisseurs nanométriques, on parle alors de matériaux multicouches [3]. Ils sont produits par les méthodes classiques d'élaboration de films minces (électrodéposition, le processus d'épitaxie par jet moléculaire (Moléculaire Beam Epitaxy)) modifiées pour permettre la déposition alternée de matériaux différents. Leur caractéristique principale est la haute densité d'interfaces.

Les multicouches composées de couches monocristallines possédant la même structure cristalline présentent alors aux interfaces un arrangement atomique parfait et sont appelées super réseaux.

Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières, telle que la magnétorésistance géante.

3.3.Dimensions: Matériaux nano phases(Les cristallites):

Les matériaux nano phases sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nm et dans deux types d'atomes existant à savoir les atomes appartenant aux grains cristallisés et les atomes appartenant aux interfaces. Ces matériaux nano grains peuvent tout d'abord être la base pour la solidation de nanoparticules mono ou poly cristallines. Ces nanoparticules sont obtenues soit par évaporation/condensation dans un gaz inerte, soit par chimie douce (sol gel, précipitation). Leur consolidation donne ainsi naissance à un très grand volume de joints de grains [3].

Selon le matériau et la technique d'élaboration, les joints de grains présentent des épaisseurs variables pouvant aller d'une à plusieurs couches atomiques. Le rapport surface/volume apparaît ainsi d'autant plus important que la taille des grains est petite. Pour des tailles de grains de 100, 10 et 5 nm, la fraction d'atomes localisés aux interfaces est typiquement de 12%, 1015% et 20-30% respectivement

1.4.Les procédés de fabrication des nanomatériaux :

La voie physique :

L'élaboration des nanoparticules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset), par bombardement (faisceau d'électrons, pro laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte).

Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique.

Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques [3]. Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Cette technique a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu de poudres de toute nature.

Les nanotubes de carbone peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou

décomposition catalytique. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Déposition) ou par croissance épitaxiale [4].

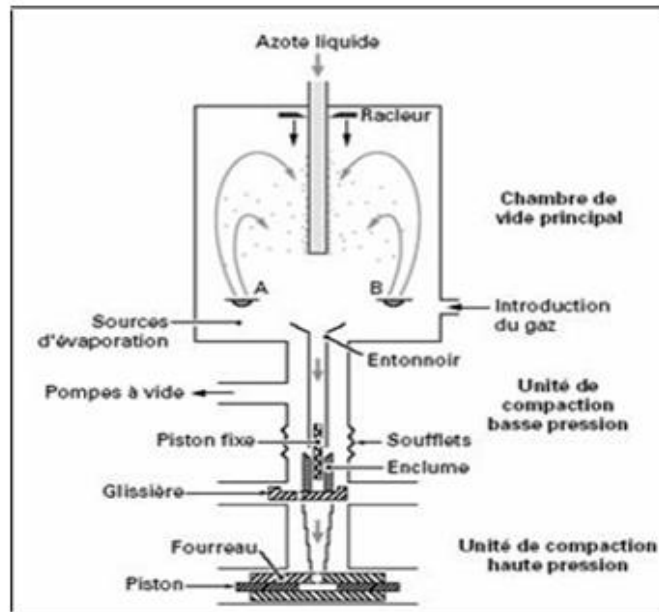


Figure I.4: Schéma illustrant le principe de la technique de condensation par gaz inerte proposée par Gileter (1989)

La voie chimique :

Sont listées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voies chimiques couramment utilisées

1. Les réactions en phase vapeur :

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Déposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée.

Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nano matériaux tels que les quantum de semi-conducteur, les matériaux nanostructures céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant [3].

2. Les réactions en milieu liquide :

La synthèse en milieu liquide est la plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nano particules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées :

- la Co-précipitation chimique, technique facile à mettre en œuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché,
- l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

3. Les techniques sol-gel :

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'oxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques [3].

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

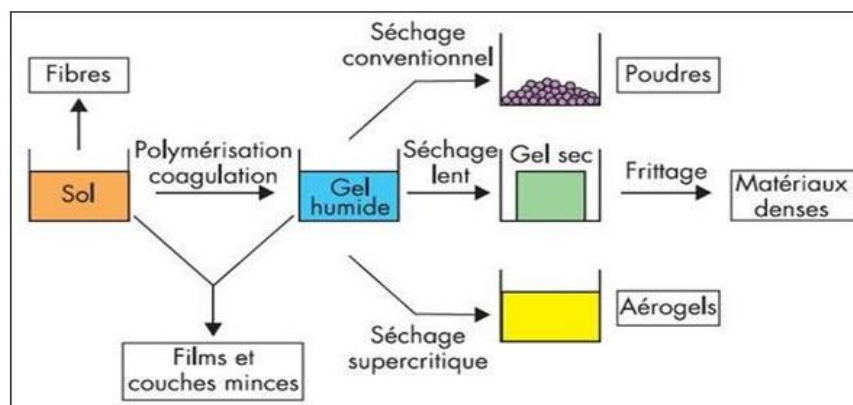


Figure I.5: Schéma illustrant les différents produits obtenus par la technique sol- gel

La voie mécanique :

Mécano synthèse La mécanosynthèse est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructures métastables à partir d'un mélange de poudre salement aires [3]. Les particules de poudres sont enpiégées entre billes ou entre bille et conteneur et soumises à des déformations plastiques, accompagnées de phénomènes de durcissement et d'élévation locale de température. Elles sont fracturées et les fragments sont ensuite ressoudés entre eux(4). Cette méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux: des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique, des composés quasi cristallins.

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie: on parle de mécano synthèse ("mechanical alloying" en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "mechanical milling", dans le cas contraire

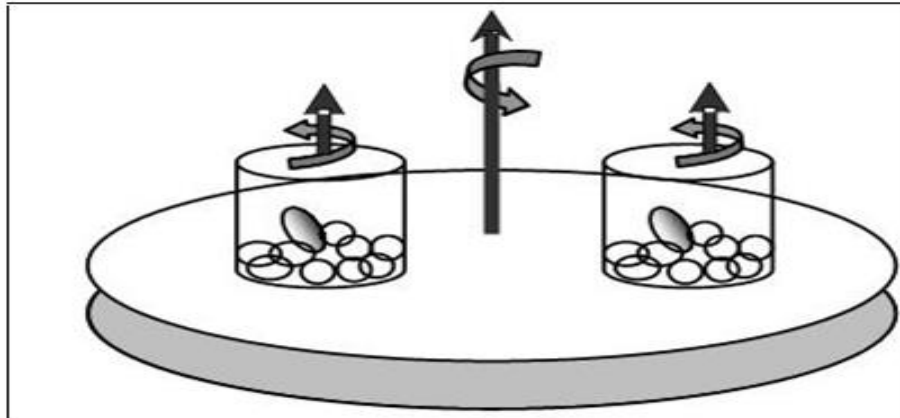


Figure I.6: Schéma illustrant le principe de la mécano synthèse

I.5. Broyage mécanique à haute énergie Principe:

I.5.1. Introduction :

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécano-synthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin [8] pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes [4], des solutions

solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nano-structurées [5].

La technique de mécano synthèse a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990.

I.5.2. Principe :

Dans les méthodes de l'approche descendante, on considère principalement les techniques de broyage. Le broyage pour l'obtention des nanoparticules [6] est généralement réalisé dans des broyeurs à billes. Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une jarre. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. Ces billes rentrent en collision entre elles, en piégeant des particules (figure I.4) [7]. Comme conséquence de cet impact, les particules emmagasinent de l'énergie élastique. En effet, le broyage transmet par chocs de l'énergie au "système poudres", et c'est l'énergie d'origine mécanique qui est soit commuée en énergie de réaction au sens chimique et permet aux particules de réagir chimiquement entre elles, soit génératrice de défauts qui permettent des transformations de phase via un changement structural. Lorsqu'une fissure apparaît au sein d'une particule, cette fissure se propage dans la mesure où l'énergie cumulée excède l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface. Pour cette raison, les billes utilisées sont en général en acier ou en carbure de tungstène, (plus lourdes que les billes céramiques), et l'énergie cinétique qu'elles peuvent transférer aux particules lors des collisions est grande.

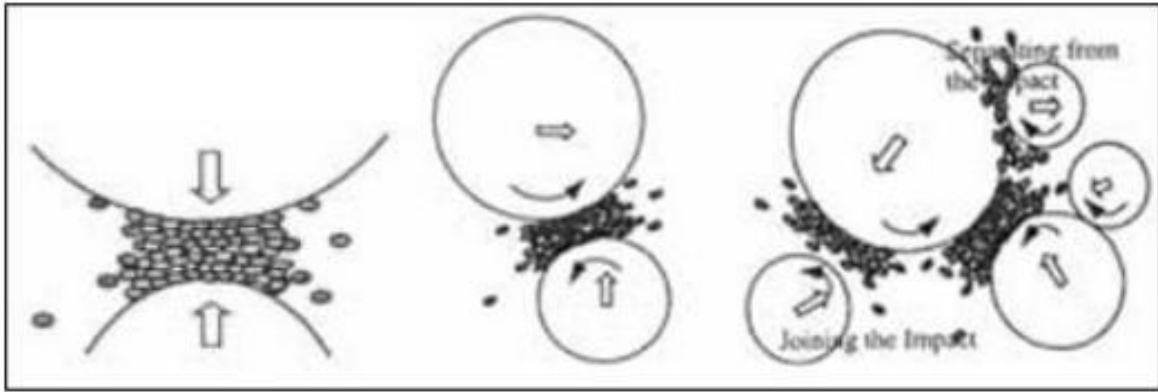


Figure I.7 :Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage. De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.

I.6- Les mécanismes de broyage mécanique:

Comme cela a été mentionné dans le paragraphe précédent, le broyage à haute énergie est un procédé dans lequel la production de chocs conduit à une succession de fractures de soudures des grains de poudres à des températures relativement modérées. Cette technique consiste à broyer deux matériaux A et B ensemble. Dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation des particules des différents constituants (figure I.5) jusqu'à une taille limite. Un des deux constituants se fragmente beaucoup plus rapidement, ici le constituant B. Ainsi B atteint sa taille de fragmentation limite avant A.

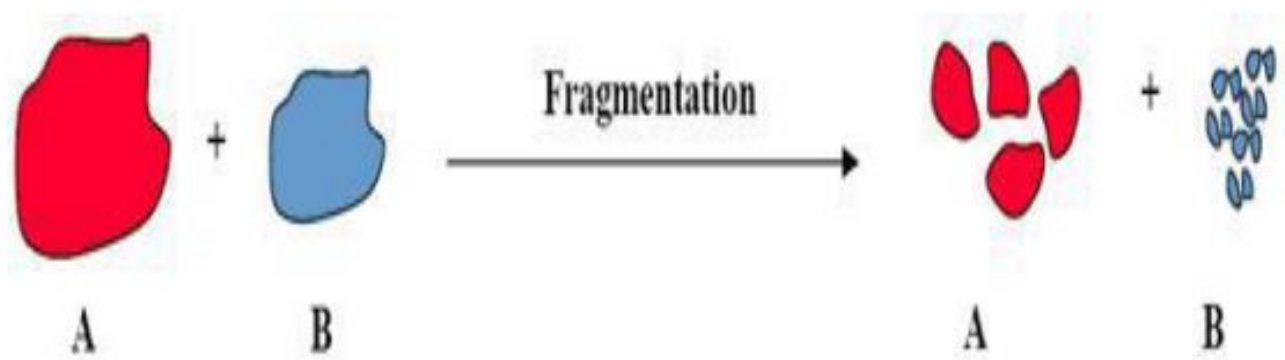


Figure I.8 : Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage Au cours d'unbroyage d'un mélange de poudre A et B ductiles, les particules prises par petits paquets entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont fracturées et les divers fragments sont ressoudés entre eux. Ces événements successifs de fracture/soudure conduisent à un échange permanent de matière entre les particules au cours du traitement mécanique (figure I.6)

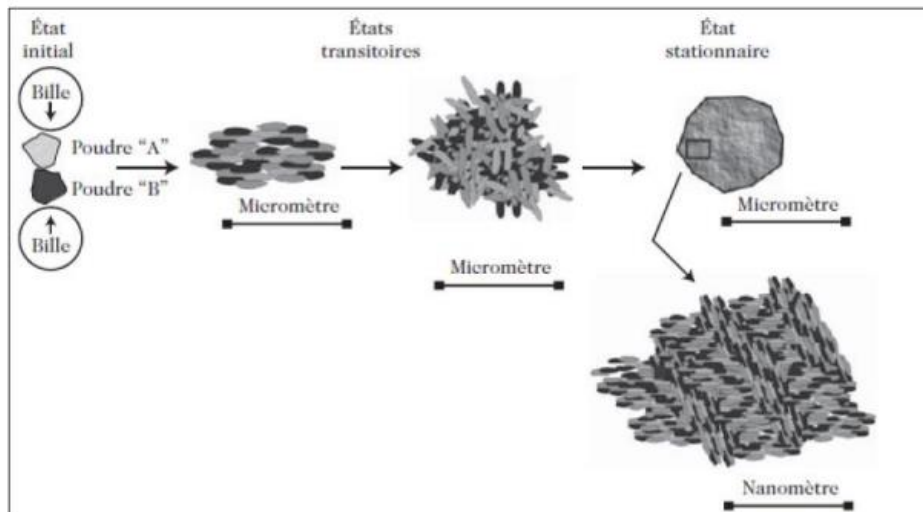


Figure I.9 : Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage

Les fines particules du constituant B vont avoir tendance, en raison de forces inter partielaires, à se coller sur les particules plus grosses. Plus le broyage continu, plus le phénomène s'amplifie. Différents stades d'agglomération vont être rencontrés : la simple soudure entre deux particules ou plus, puis le stade d'enrobage des particules et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra entre autre de la durée de l'opération et de l'affinité des produits. La figure I.10 présente l'évolution des différents stades d'agglomération au cours du co-broyage

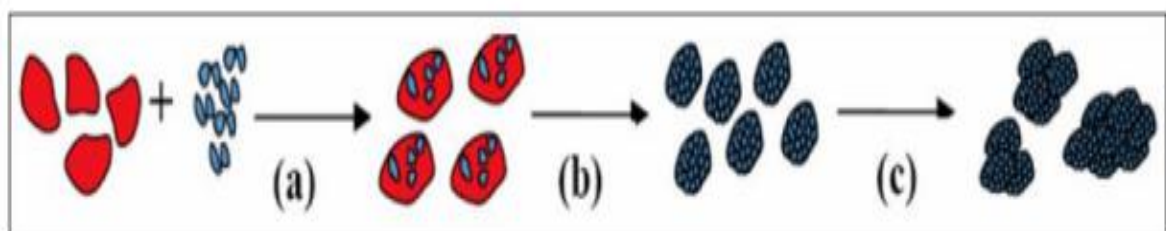


Figure I.10 : Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

I.7-Paramètres influençant la nature du produit :

Les paramètres qui influencent la nature des produits obtenus par mécano-synthèse sont la masse des billes (énergie des chocs), le rapport nombre de billes/masse de poudre (fréquence

des chocs), la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du dispositif (taille finale des grains). La nature des gaz et la température influencent également de manière importante la composition du produit final

I.7.1.L'énergie du broyeur :

Elle dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide.

I.7.2.Le rapport masse billes/masse poudre :

Il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [8]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes.

I.7.3.L'atmosphère de broyage:

Elle peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N₂, ou l'hydrogène, H₂, pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être: « emprisonnés » dans le composé final [9]. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits, par exemple, dans l'atmosphère de gaz inerte).

I.7.4.Temps de broyage :

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

I.7.5.Broyage continu ou séquentiel :

Le broyage continu peut conduire à un produit différent de celui obtenu par un broyage séquentiel (avec des pauses).

I.7.6.La température de broyage :

Elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [8].

I.7.7.La contamination :

C'est le grand défi du broyage mécanique est difficile à éliminer. Elle dépend des plusieurs facteurs l'intensité de broyage, l'atmosphère de broyage et la nature des équipements de broyage [8].

I.7.8. Les différents broyeurs mécaniques :

Différents équipements peuvent être utilisés pour la production de poudres par mécanosynthèse. Les principaux broyeurs utilisés sont de trois types : broyeur attriteur, broyeur vibratoire et broyeur planétaire.

A - Broyeur attriteur :

Il est constitué d'un caisson vertical, d'un axe agitateur sur lequel sont fixés des barres perpendiculairement (figure I.11). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre [5]. Les broyeurs attriteurs sont utilisés pour la synthèse d'une grande quantité de poudre de 0.5 à 40 kg. Ce type de broyeur est utilisé pour le broyage à basse énergie, commercialisé par Union Process, Akron, OH, Fritsch ou SPEX [5].

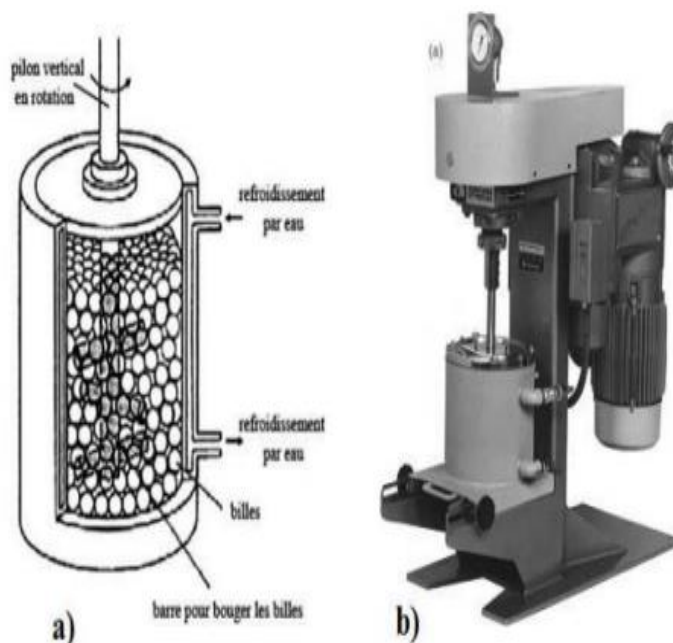


Figure I.11:(Broyeur attrister a) principe de fonctionnement, b) modèle 1-S.

b. Broyeur vibratoire :

Le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20 Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 40 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10 g (voir figure I.12). Le broyage se fait uniquement par chocs [5].

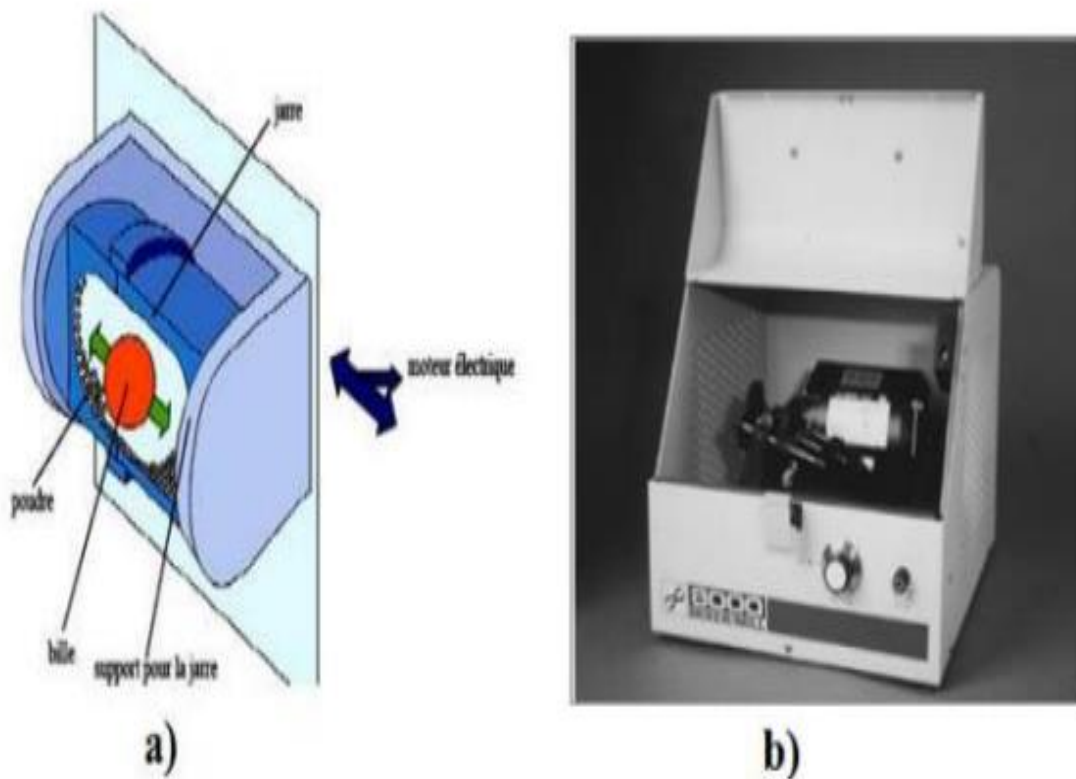


Figure. I.12 :Broyeur vibratoire: a) principe de fonctionnement, b) modèle SPEX 8000.

c. Broyeur planétaire :

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

l'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage ,suivant les matériaux broyés [10]. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritsch Pulverisette (c'est-à-dire, capable de pulvériser et de réduire un solide en poudre ou en fines parcelles) P7, P6, P5 et P4.

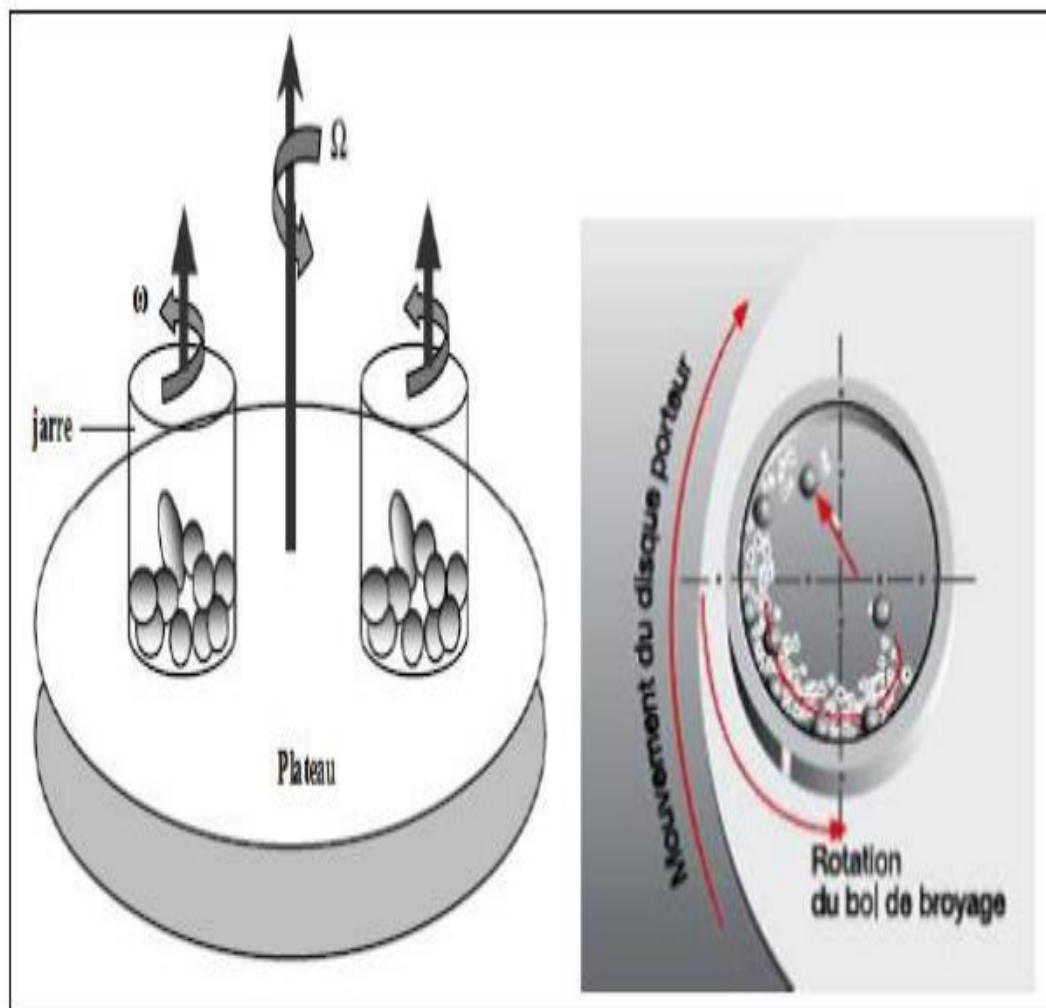


Figure I. 13 : Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes pendant le processus.

I.8- Etude antérieure sur les nanoparticules de Fe-Co et Fe-Co-Si :

Le fer, le cobalt et le silicium sont trois éléments chimiques qui possèdent des propriétés physiques et chimiques différentes. Les principales propriétés de ces trois éléments qui nous intéressent sont résumées dans le tableau I [11].

Propriétés	Fer	Cobalt	Silicium
Numéro atomique	26	27	14
Configuration électronique	[Ar]4s23d6	[Ar]4s23d7	[Ne]3s23p2
Masse atomique (g.mol-1)	55.847	58,933	28,0855
Rayon atomique (nm)	0,127	0,125	0,110
Structure cristalline (groupe d'espace)	Cubique centrée (Im3m)	Hexagonale compacte (p63/mmc), et cubique à faces centrées (Fm3m)	cubique à faces centrées type diamant (Fd3m)
Paramètres de maille à T = 25°C	a = 0.286653nm	(hcp) : a = 0.2507nm, c = 0.40686nm (cfc) a = 0.3548nm	a = 0.5431nm
Température de fusion (°C)	1535	1495	1414
Température de Curie (°C)	770	1120	—
Etat magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique	Diamagnétique

Tableau I.1: Propriétés physiques du fer, du cobalt et du silicium

I.9-Intérêt et applications des alliages Fe-Co :

Les alliages de Fe Co sont connus depuis longtemps et sont ainsi utilisés dans beaucoup d'applications industrielles pour lesquelles une grande aimantation à saturation et une

température de Curie élevée sont souhaitées. L'intérêt trouvé dans ces alliages magnétiques nanostructures provient de leurs propriétés structurales et chimiques qui sont importantes dans la détermination de leurs propriétés magnétiques. De plus, ces nanomatériaux sont d'un grand intérêt pour la recherche en magnétisme puisque la réduction de la taille des grains vers l'échelle du domaine magnétique offre la possibilité d'éliminer l'influence des parois de domaine et par conséquent, ouvre le champ de recherche pour de nouveaux nanomatériaux magnétiques très doux[3].

I.10- Diagramme d'équilibre FeCo :

Comme le montre le diagramme d'équilibre de phases du système Fe-Co (Fig.I.14), le fer γ et le cobalt forment une solution solide complète cfc (phase γ) à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$). Une solution solide incomplète cc s'étend à basse température du fer α jusqu'à 78 % de cobalt. Cette solution solide cc est ordonnée de type B2 (phase α') à température inférieure à 730°C : les atomes se placent préférentiellement à côté d'un atome de nature différente (par exemple, pour la concentration 50-50, un atome de fer est placé au centre de la maille et les atomes de cobalt aux sommets). Lorsque la température augmente, la solution solide se désordonne et devient de type A2 (phase α) : les atomes se placent indifféremment sur les différents sites de la maille. A mêmes concentrations en fer et en cobalt, les paramètres de maille des phases α et α' sont très proches, comme le montre la (Fig .I.14).

On remarque qu'ils diminuent lorsque la quantité de cobalt augmente. L'enthalpie de formation calculée des solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ (cc et cfc) est négative. Elle dépend de la quantité de cobalt : pour $25\% < x < 75\%$, $DH_f \sim -1 \text{ kJ/mol}$; sinon, elle est presque nulle [3].

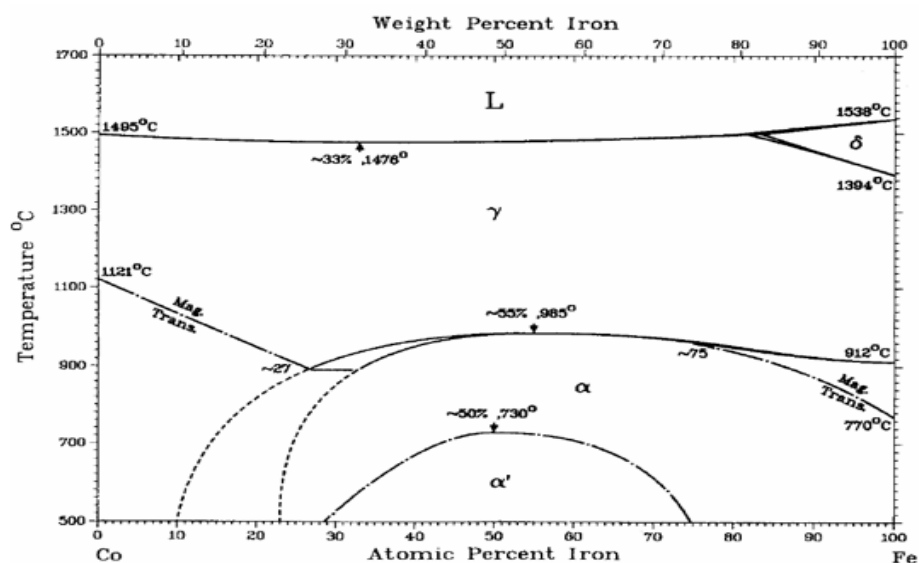


Figure.I.14 : Diagramme de phases du système Fe-Co à l'équilibre thermodynamique [3].

I.11- Diagramme d'équilibre FeCoSi:

Le diagramme de phases du système fer-cobalt-silicium n'a pas encore été déterminé de façon vraiment fiable. La version la plus récente, issue d'une comparaison de nombreux travaux commencés depuis 1935 par R. Vogel et K. Rosenthal [3]. Selon la section isotherme à 550°C du système Fe-Co-Si sur la figure I.17, trois phases peuvent exister : la solution A2 (α) désordonnée, la solution B2 (α_2) ordonnée, et la solution ordonnée DO3 (α_1) [3]. La structure désordonnée A2 de groupe d'espace $Im\bar{3}m$ est une structure cubique centrée, les atomes de fer, de cobalt et de Si sont distribués de manière aléatoire dans le réseau. La structure ordonnée B2 de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ est aussi cubique, les atomes de fer étant situés sur les sommets et les atomes de cobalt ou de silicium au centre de la maille. Enfin, la structure cristalline ordonnée DO3 de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($Fe_3(Co, Si)$), elle a une structure complexe, avec une maille contenant 16 atomes dont 12 atomes Fe et 4 atomes Co ou Si de paramètre $2a$ car elle est composée de 8 petites mailles cc. Les structures cristallines A2, B2 et DO3 sont schématisées sur la figure I.18. Le mélange $\alpha_2 + \alpha_1$ est stable dans deux régions distinctes, l'une est située dans la partie du système binaire Fe-Si et l'autre au-dessus de 63 at.% de Cobalt [3].

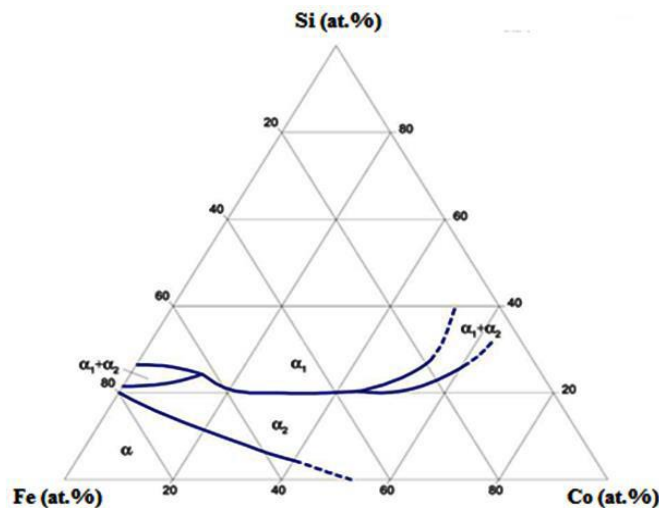


Figure I.15. Section isotherme du système Fe-Co-Si à 550°C

I.12. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Co riches en fer:

Les alliages Fe-Co-Si sont connus depuis longtemps, ils ont été étudiés et utilisés dans beaucoup d'applications. Au cours de ces dernières années, avec la révolution de la nanotechnologie, ces composés ont généré un intérêt remarquable et une curiosité qui augmente de plus en plus notamment sur la modification des propriétés magnétiques induite par la microstructure et le changement de la composition de ces alliages à l'état nanostructuré. En effet, pour cet objectif, plusieurs travaux de recherches ont été publiés sur ces systèmes. Dans ces rapports de recherche, il a été remarqué que pour les alliages nanocristallins FecoSi, quand les atomes de Si substituent ceux de Fe et de Co, des changements importants ont lieu dans les propriétés microstructurales et magnétiques. Cependant, à notre connaissance, contrairement aux alliages binaires FeCo, il y a peu de rapports traitant la structure, la microstructure et le magnétisme des alliages nanocristallins Fe

colSi préparés directement par le broyage mécanique des poudres élémentaires de fer, d'aluminium et de silicium, la plupart sont préparés par fusion à arc puis réduits en poudres par broyage et en plus, ces travaux sont en général consacrés à une seule composition. Dans ce qui suit, un récapitulatif des différents travaux publiés sur ces alliages, en particulier l'effet de l'augmentation de la teneur en Si sur les propriétés microstructurales et magnétiques, est présenté. G. A. Pérez-Alcazar et al. [12] ont étudié, par DRX, spectrométrie Mössbauer et mesures magnétiques à température ambiante, l'effet de Si sur les propriétés microstructurales et magnétiques de la série d'alliage $(\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10$ et 20) élaborée par broyage mécanique au moyen d'un broyeur planétaire de type Fritsch-Pulverisette 5.

A partir des spectres de DRX obtenus pour divers concentrations de Si, ils ont constaté que tous les échantillons possèdent une structure cubique centrée avec un paramètre de maille qui diminue avec l'augmentation de la teneur en Si due à la substitution des atomes de Fe et d'Al par ceux de Si. Parallèlement, pour $x=20$, les auteurs ont déduit la formation d'une seconde phase cubique riche en Si, $\text{Fe}_{34}\text{Si}_{66}$, avec une proportion de 16 %, un paramètre de maille de 4.023 Å et une taille moyenne des grains de 61 nm.

A partir de l'analyse des spectres Mössbauer (figure I. 18), les auteurs ont noté que l'alliage binaire $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ est ferromagnétique et l'ajout de Si a pour effet d'émerger une phase paramagnétique qui augmente en proportion avec l'augmentation de pourcentage de Si de $x=5$ at.% à 10 at.%. Cependant, pour $x= 20$ at.%, un matériau paramagnétique est obtenu après 36 h

de broyage. Enfin, en exploitant les cycles d'hystérésis obtenus, les auteurs ont constaté que les valeurs de M_s diminuent de 164 emu/g pour $x=0$ jusqu'à 125 emu/g pour $x=10$

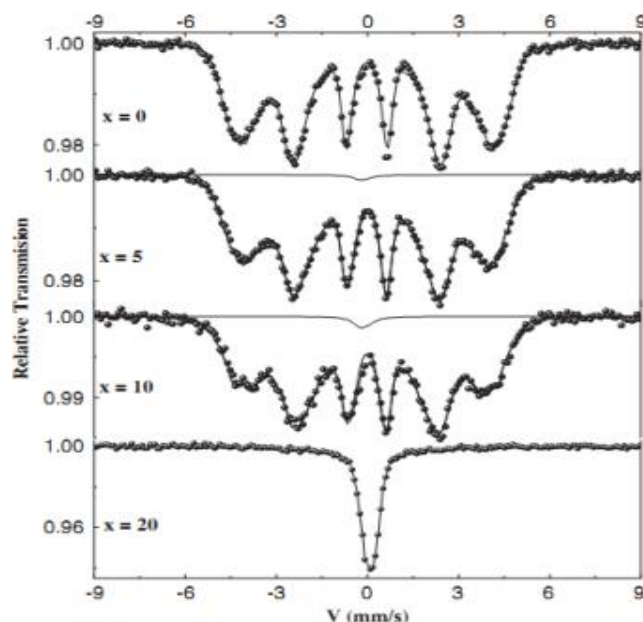


Figure I. 16 : Spectres Mössbauer, collectés à 300 K, des échantillons broyés à 36h. En utilisant la spectrométrie Mössbauer, E. Legarra et al. [13], ont étudié la série d'alliages $\text{Fe}_3\text{CoSi}_{1-x}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$) élaborés par fusion à arc puis réduits en poudres par broyage mécanique et enfin recuit pendant 10 h à 1023 K. Cette étude a montré que les échantillons recuits présentent une structure ordonnée DO_3 , telle qu'elle est mise en évidence par DRX, tandis que les échantillons broyés sont partiellement désordonnés ; présentent deux phases qui ne sont pas révélées par DRX : ordonnée DO_3 +désordonné A_2 .

Cette dernière diminue en intensité au profit de DO_3 avec l'augmentation de Si. Les mêmes auteurs ont aussi étudié les propriétés structurales et hyperfines du système $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 12, 20, 28$ et 40 at.%) élaboré par la même méthode citée dans [14].

Les expériences de DRX ont révélé que les échantillons recuits avec $x=0, 12, 20, 28$ possèdent une structure B2 et l'échantillon $\text{Fe}_{60}\text{Si}_{40}$ ($x=40$), possède une mixture de DO_3 et B20. Le paramètre de maille diminue linéairement avec l'augmentation de %Si (de 2.9 Å pour $x=0$ jusqu'à 2.82 Å pour $x=28$). L'étude Mössbauer a montré que les échantillons recuits avec $x=0, 12, 20, 28$ qui possèdent une structure B2, ne présentent aucun sextet et l'échantillon $\text{Fe}_{60}\text{Si}_{40}$, contient un sextet (DO_3) et un doublet (B20). Ceci confirme les résultats de DRX. En ce qui concerne les échantillons broyés, les auteurs ont constaté que les spectres Mössbauer qui leur correspondent sont très semblables à ceux des échantillons recuits, donc le broyage n'a induit aucun sextet dans ces alliages.

I.13. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Co riches en fer:

Le diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Co est présenté sur la figure I.15 [Ohn02]. Le Diagramme présente deux principaux domaines : un domaine où l'on trouve la phase Austénitique γ de structure cubique à faces centrées (CFC) pour des températures comprises Entre $\sim 940^\circ\text{C}$ et $\sim 1500^\circ\text{C}$, et un domaine Ferri tique se décomposant en deux : une phase α de Structure CC pour des températures comprises entre $710-720^\circ\text{C}$ et 940°C pour le Fe-49%Co et Entre 520°C et 935°C pour l'alliage Fe-27%Co, et une phase α_2 ordonnée de structure B2(Cs Cl) pour des températures inférieures à $710-720^\circ\text{C}$ pour le Fe-49%Co et $\sim 540^\circ\text{C}$ pour le Fe-27%Co [15]. Les valeurs des paramètres de maille ont été déterminées par Ohnuma et al.[Ohn02]. Ils ont montré que ce paramètre varie linéairement avec le pourcentage massique de Fe :

$$a_\gamma (\text{nm}) = 0,35438 + 0,00010233 \times (\% \text{ Fe}) \quad (\text{I.1})$$

$$a_\alpha (\text{nm}) = 0,28236 + 0,000064514 \times (\% \text{ Fe}) \quad (\text{I.2})$$

$$a_{\alpha_2} (\text{nm}) = 0,28250 + 0,000064231 \times (\% \text{ Fe}) \quad (\text{I.3})$$

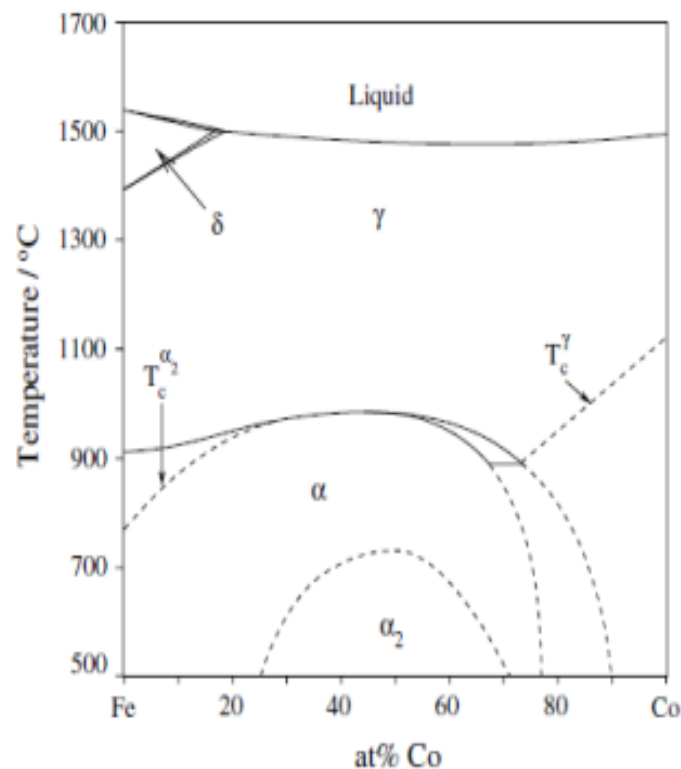


Figure I.17 : Diagramme de phases de l'alliage binaire Fe-Co (T_c : désigne la température de Curie)[Ohn02]

En plus de la réaction de mise en ordre caractéristique des alliages Fe-Co contenant entre ~26% à 70% de cobalt [Ohn02] [Nor75], ces alliages Fe-Co sont très attractifs car ils

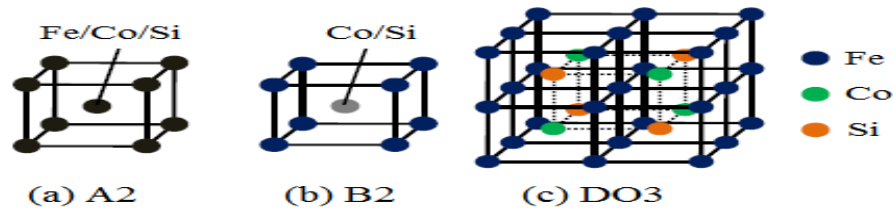


Figure I.18 : Les structures des phases A2, B2 et DO3

I. 14-Compacts obtenus par frittage plasma des poudres nanocristallines :

Sont caractérisés par une haute température. La technique de frittage plasma est une technique relativement nouvelle qui permet d'obtenir des compacts à partir des poudres métalliques, céramiques, polymères, etc.

- Les caractéristiques les plus importantes qui font que cette technique est appropriée pour le compactage des poudres nanocristallines en gardant la structure nanocristalline des poudres sont :
- la température de frittage – qui est d'habitude de quelques centaines de degrés plus basse que la température utilisée dans le frittage classique ;
- le temps nécessaire pour obtenir le compact – qui est d'habitude de quelques minutes comparativement avec quelques heures pour le frittage classique.

Ayant en vue ces avantages, nous avons considéré que la technique de frittage plasma peut être une technique appropriée pour la préparation des compacts nanocristallins magnétiques doux en gardant la structure nanocristalline induite par broyage mécanique.

I.15.Frittage plasma :

Une première version de la technologie de frittage plasma SPS (Sparks Plasma Sintering) a été brevetée en 1960 [16]. Elle a été utilisée pour compacter des poudres métalliques, mais en raison du coût élevé et de la faible efficacité des équipements, elle n'a pas présenté d'intérêt pour les chercheurs de cette époque. Dans le milieu des années 80 et au début des années 90, le

concept de frittage plasma produit par décharge électrique a eu un développement spectaculaire. Dans cette période, deux types d'installations de frittage ont été développés : Activâtes Plasma Sintering (PAS) et Spark Plasma Sintering (SPS). Ces deux systèmes ont en commun le fait qu'ils utilisent des impulsions de courant pour chauffer les échantillons [16].

Ce couple de techniques de frittage est connu dans le milieu scientifique avec les dénominations actuelles suivantes: Pulsed Electric Curent S'intervint (PECS) ou Electric Pulsed Assisted Consolidation (EPAC).

Le schéma de principe d'une installation de frittage plasma SPS est montré dans la figure I14. De plus Gaffet et ses collaborateurs ont breveté en 2001 [16] une technique de consolidation des poudres nanocristallines obtenues par broyage mécanique – MAFAPAS (en anglais - Mechanically Activâtes Field Activâtes Pressure Sintesis) [16].

La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes en graphite passe à travers la matrice conductrice, et également dans les cas appropriés traverse l'échantillon.

Le procédé de frittage SPS est basé sur l'ensemble des phénomènes qui se produit normalement pendant une décharge électrique, c'est-à-dire la création du plasma [16]. Une théorie basée sur la création de plasmas autour des particules semble être privilégiée et acceptée par une grande partie de la communauté scientifique travaillant sur ce type de procédé.

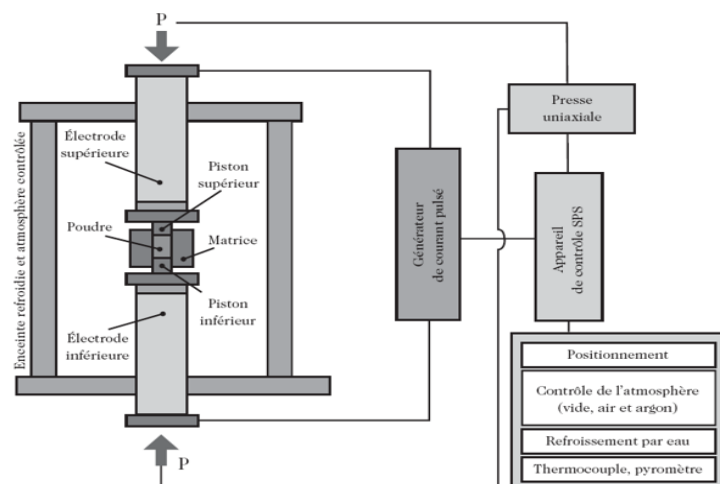


Figure .I.19 : Schéma général d'une installation frittage plasma. Les modules les plus importants sont indiqués .

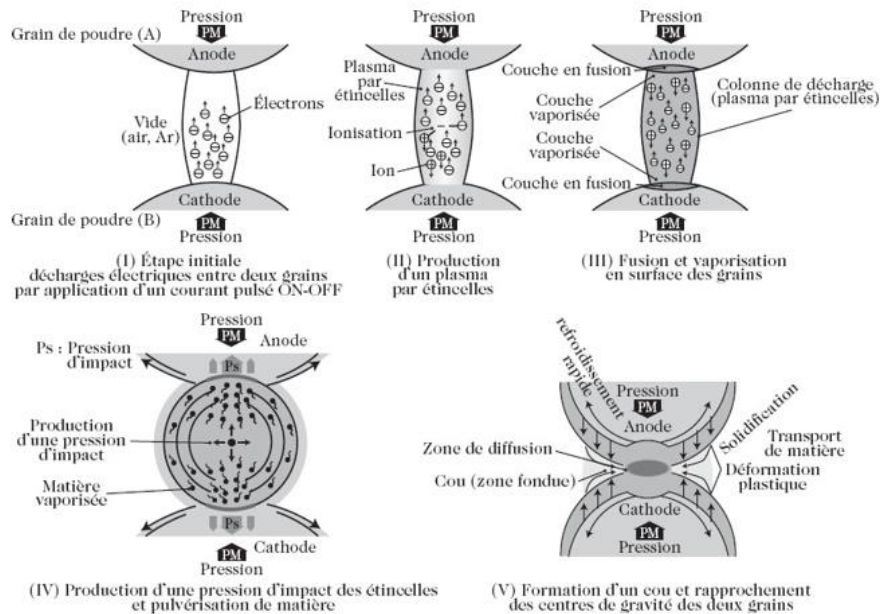


Figure I.20 :Le processus de formation du plasma pendant le frittage plasma et la formation des ponts inter granulaires

Cette théorie est basée sur la création de plasmas entre les particules qui conduisent à la création de ponts en améliorant les phénomènes thermiques de diffusion. De plus, ces plasmas créent des zones localisées portées à très hautes températures. Ces hautes températures seraient à l'origine de la vaporisation et de la fusion de la surface des poudres créant ainsi des ponts nécessaires au frittage du matériau comme le montre la figure I.14. Jusqu'à maintenant il n'y a pas d'étude qui ait mis en évidence la présence du plasma pendant le processus de frittage. Cependant, Hulbert [16] a essayé de mettre en évidence l'absence du plasma pendant le processus de frittage plasma mais il n'a pas pu expliquer les mécanismes qui conduisent au compactage des poudres par cette technique.

Munir et ses collaborateurs ont pour leur part suggéré un autre mécanisme, ils proposent, comme la génération d'étincelles ou d'un plasma n'a pas réellement été prouvée, que seule l'application d'un champ électrique est à l'origine de cette densification plus rapide [16].

Une troisième voix s'élève également indiquant que la technique SPS n'apporte rien de plus par rapport aux méthodes de mise en forme conventionnelles. Ces auteurs indiquent que deux effets conjoints peuvent expliquer l'accroissement des cinétiques de frittage.

Le premier serait lié au fait que la pression exercée est plus élevée que dans le cas des méthodes conventionnelles [16].

Ils avancent également une sous-estimation de la température de frittage indiquée. En effet, cette dernière est mesurée par thermocouple ou pyrométrie optique à la surface de la chemise en graphite et non pas au niveau de l'échantillon.

À ce jour, aucune étude ne permet de trancher entre ces différentes hypothèses et tout reste à faire au niveau de la compréhension des mécanismes de frittage mis en jeu lors de la compaction du matériau par cette technique. Un grand nombre de matériaux ont été frittés par cette méthode SPS : matériaux métalliques, matériaux céramiques, matériaux composites et polymères. Dans la plupart des cas, les temps de frittage nécessaires ont été plus courts comparativement avec le temps de frittage classique.

I.16- Paramètres du processus de frittage plasma:

En général dans la littérature les paramètres du processus de frittage plasma étudiés ont été la température de frittage, la pression appliquée pendant le frittage, le temps nécessaire pour obtenir une bonne densité, la vitesse de chauffage, et la distribution granulométrique de la poudre soumise au processus de frittage.

Dans la plupart des références l'influence de ces paramètres sur la densité des compacts est présentée. En ce qui concerne la température de frittage, en général il est accepté qu'une température élevée de frittage conduise à des compacts avec une densité plus élevée. Par exemple, ils ont étudié l'influence de la température de frittage et de la vitesse de chauffage sur la densité et la taille des cristallites obtenues par voie chimique [16].

De plus ils ont comparé leurs résultats avec la densité et la taille des cristallites obtenues en appliquant le frittage classique sur le même type des poudres.

Références bibliographiques:

- [1] BOUKHERROUB Nadia, Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécano synthèse, Thèse de Doctorat ,UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA- BOUMERDES 2015
- [2] ENTEGHAR Samir. Élaboration d'un matériau Fe-Cr nanostructuré par mécanosynthèse: étude de la stabilité de la nanostructure. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
- [3] AKKOUCHEK AMEL ,Mémoire de Magister sur le Thème , Etude des propriétés structurales et magnétiques des nano particules Fe₅₀Co₅₀élaborées par mécanosyn thèse Boumerdès2010
- [4] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey et J. O. Scarborough, Preparation of "amorphous"Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying, Applied Physics Letters, 43, no. 11 (1983) 1017–1019 .
- [5] H. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu & W. Johnson, Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling, Metall. Mater. Trans. A, 21(1990) 2333–2337.
- [6] P. Costa, Nanomatériaux. Structure et élaboration. [M 4 026]. Techniques de l'Ingénieur, traitéMatériauxmétalliques (2001).
- [7] D.L. Zhang, Processing of advanced material using high-energy mechanical milling. Progress in Materials Science 49, 537-560 (2004).
- [8] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184
- [9] Z. Sparchez, I. Chicinas, Proc. World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004, vol. 1, 213- 218 (2004).
- [10] A. Guitoune, Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Sétif, 2008.
- [11] P.Charles, Jr.Poole, Encyclopedic dictionary of condensed matter physics, Elsevier academic press, 1 (2004).
- [12] G. A. Perez Alcázar, Ligia. E. Zamora, J. D. Beta cur-Ríos, J. A. Tabares, J. M. Greneche, J. M. González, Effect of Si on the magnetic properties of the Fe₇₀Al₃₀ alloy, Physica B 384 (2006) 313–315

[13] E. Legarra, F. Plazaola, J. S. Garitaonandia, D. Martín Rodríguez, J. A. Jimenez, Systematic study of mechanical deformation on $\text{Fe}_3\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}$ powders by Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interact* (2006) 169:1217–1222..

[14] E. Legarra, E. Apiñaniz and F. Plazaola, Mössbauer spectroscopy study of the influence of Si addition to ordered and disordered $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ alloys, *IOPscience : Journal of Physics: Conference Series* 217 (2010) 012078.

[15]Brahim NABI . THÈSE DE DOCTORA Nouveaux alliages Fe-Co magnétiques pour l'aéronautique, à microstructure partiellement recristallisée et à texture fortement orientée.T,UNIVERSITÉ PARIS-SUD ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE.

[16]Pr. Olivier Isnard et Pr. IonelChicinaş, Matériaux magnétiques doux obtenus à l'état de NANOCRISTALLINS à partir de poudres d'alliage Ni-Fe-X générées par catalyse mécanique, thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, l'Université de Grenoble et l'Université Newkers and Tech..

*Chapitre II: Protocole
expérimental d'élaboration et
techniques de caractérisations*

Chapitre II Protocole expérimental d'élaboration et techniques de caractérisations :

Ce chapitre traite essentiellement des descriptions de la méthode d'élaboration des poudres nanostructures ($\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$) $_{100-x}\text{Si}_x$ ainsi que nous présentons la technique qui a été amenée pour les caractériser.

I.1.Méthode d'élaboration des poudres :

Les poudres nanostructures Fe-Co-Si ont été élaborées par mécano synthèse. Ce procédé est réalisé à l'aide d'un broyeur à haute énergie, Vari-broyeur planétaire « Pulvérisent 4 » de marque Fritsh installé au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA)..

II.2. Description du broyeur planétaire P4 :

Ce type de broyeur est idéal pour la synthèse des nanomatériaux, son principe réside dans la Mise en rotation d'un plateau sur lequel on dispose de deux jarres (ou une jarre et un contrepoids)Tournant autour de leur axe dans le sens opposé du mouvement du plateau. Contrairement aux broyeurs planétaires conventionnels, avec le vario-broyeur planétaire Innovant « Pulvérisent 4 », il est possible de paramétrer les vitesses de rotation des bols (jarres)De broyage et du disque porteur de façon tout à fait individuelle. La variation du rapport de Démultiplication permet d'influer à souhait sur les mouvements et les trajectoires des billes de Broyage, de façon à provoquer un impact vertical des billes sur la paroi interne du bol (grande énergie de choc), une approche tangentielle des billes (friction importante), ou uniquement un roulement des billes sur la paroi interne du bol (broyeur centrifuge). Ce type de broyeur est un équipement donc qui fonctionne selon le même principe que les autres broyeurs planétaires mais Possède des avantages et des caractéristiques meilleures à savoir :

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

- Fonctionnement réversible;
- Espace de broyage à ventilation forcée. Étant donné la grande flexibilité de choix de paramètres de broyage (paramétrage optimal des conditions de broyage), on peut obtenir des résultats uniques, qui ne peuvent être atteints avec d'autres broyeurs à billes.



Figure II. 1. (a) Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage et

II .3.Description de la boîte à gants:

La boîte à gants est une boîte en plexiglas de forme rectangulaire et comprend en plus des deux orifices circulaires qui servent à la fixation des gants, deux autres entrées, la première est reliée à une pompe primaire, pour évacuer les gaz et pour créer un vide de 10^{-3} bar en quelques minutes (les gants se gonflent fortement), alors que la deuxième sert à injecter un flux permanent de gaz inerte Ar (les gants se dégonflent).

La circulation du flux d'argon (Ar) est maintenue durant le pompage primaire jusqu'à ce que l'atmosphère régnante est inerte.

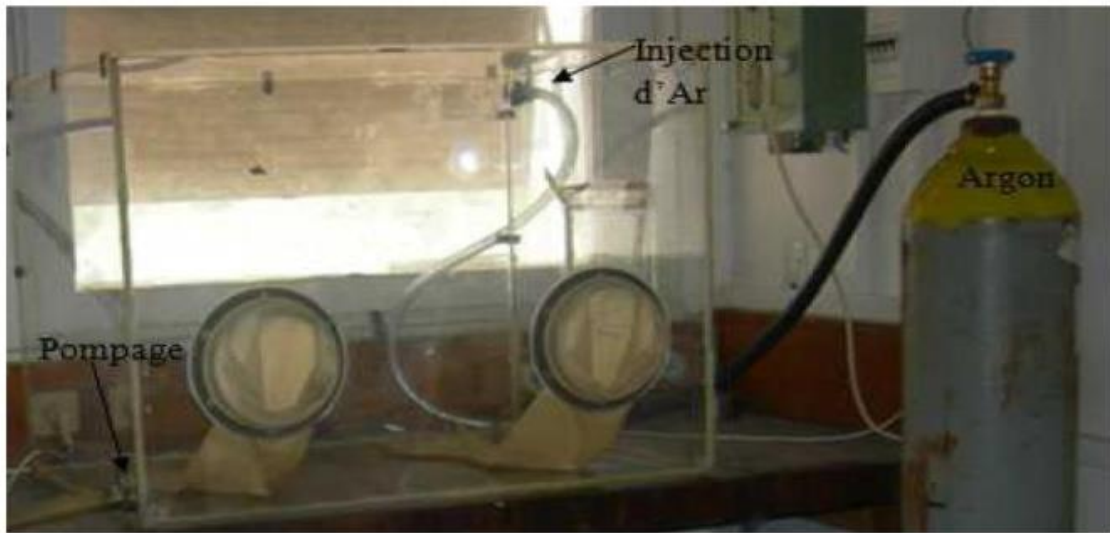


Figure II.2. Boite à gants

II .4.Paramètres d'élaboration:

Les alliages nanocristallins $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) ont été élaborés à partir des poudres élémentaires de fer, de cobalt et de silicium de 99.99% de pureté et de granulométrie moyenne inférieure à $100\mu\text{m}$, ces poudres ensuite pesées séparément à l'aide d'une microbalance en quartz avec une grande précision (10^{-3}), en suite chaque composé a été homogénéisé avec un mortier pendant 10min. Pour s'affranchir de problème de contamination lié au nettoyage des jarres, les jarres et les billes ont été d'abord nettoyé avant chaque utilisation, ensuite et afin de minimiser la contamination en oxygène, les jarres et ses contenus (poudres + billes) ont été placées dans la boite à gants pour être dégazée puis injecté de l'argon à l'aide d'une pompe primaire maintenue jusqu'à ce que l'atmosphère régnante dans les jarres soit inerte, les jarres sont soigneusement scellées à l'aide d'un serre joint et transférées vers le broyeur (figure II.3). Le retrait de la poudre broyeur se fait à nouveau dans la boîte à gant. Avec un protocole d'élaboration optimisé, cette série de cinq (05) échantillons ont été élaboré selon les conditions illustrés dans le tableau II.1.



Figure II.3. Jarre hermétiquement fermée avec un serrage approprié.

Vitesse de rotation du disque Ω (tr/min)	250
Vitesse de rotation des jarres ω (tr/min)	- 400
Volume intérieure de la jarre (ml)	250
Diamètre des billes (mm)	20
Nombre de billes	5
Masse d'une bille (g)	32,62
Rapport de masse billes/masse poudre	15 ,1
Durée de broyage (h)	0, 12, 18, 36, 72
Cycle de broyage	30 min de broyage pour 15 min de pause
Masse de la poudre (g)	10.87

Tableau II. 1:Paramètres impliqués dans le processus de broyage

II .5.Calcul de pourcentage atomique et massique des éléments :

II 5.1- Pourcentage atomique (at.%) :

Le pourcentage atomique (at.%) des éléments Fe, Co et Si dans les alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ ont été calculé comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{at.\% Fe} = 0.7 * (100-x) \text{ at.\%,} \\ \text{at.\% Co} = 0.3 * (100-x) \text{ at.\%} \\ \text{at.\% Si} = x \text{ at.\%} \end{array} \right. \Longrightarrow \text{at.\% Fe} + \text{at.\% Co} + \text{at.\% Si} = 100 \text{ at.\%}$$

Les valeurs des éléments Fe, Co et Si pour les différents alliages les sont illustrées dans le tableau II.2.

II .5.2- Pourcentage massique (pt.%) :

La formule de base pour évaluer le pourcentage massique d'un alliage donné en pourcent atomique est la suivante : $(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Si}_z)$

$$\text{at.\%} \rightarrow \text{at.\% Fe} = x.M_{\text{Fe}} / (x.M_{\text{Fe}} + y.M_{\text{Co}} + z.M_{\text{Si}})$$

$$\text{pt.\% Co} = y.M_{\text{Co}} / (x.M_{\text{Fe}} + y.M_{\text{Co}} + z.M_{\text{Si}}) \quad x.M_{\text{Fe}} + y.M_{\text{Co}} + z.M_{\text{Si}} = 100\text{g}$$

$$\text{pt.\% Si} = z.M_{\text{Si}} / (x.M_{\text{Fe}} + y.M_{\text{Co}} + z.M_{\text{Si}})$$

Sachant que M_{Fe} , M_{Co} et M_{Si} sont les masses atomiques de Fer, Cobalt et Silicium respectivement. On donne : $M_{\text{Fe}} = 55.847\text{g/mol}$ $M_{\text{Co}} = 58.933\text{g/mol}$ $M_{\text{Si}} = 28.068\text{g/mol}$ Les valeurs obtenues par cette formule sont données pour une quantité de 100g, pour une quantité de 10.87g (masse de la poudre dans les jarres) on fait la règle de trois (tableau II.2).

Echantillon	at.% Fe	at.% Co	at.% Si	pt.% Fe (g) (/10.87g)	pt.% Co (g) (/10.87g)	pt.% Si (g) (/10.87g)
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$	56	24	20	6.662	3.013	1.195

Tableau II.2: Les valeurs en at.% et pt.% des éléments Fe, Co et Si

II.6. Analyse par diffraction des rayons X :

II.6.1. Intérêt :

La caractérisation par diffraction de RX permet d'étudier l'influence de l'ajout de Si sur les propriétés structurales et microstructurales des alliages nanostructurés élaborés. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille moyenne des cristallites ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

II.7. Principe de la technique :

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser des matériaux monocristallins et poly cristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. Cette technique consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ : ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives): ils forment ainsi un faisceau diffracté (figure II.4). Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [1] $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$

Où :

θ est l'angle de Bragg,

n est appelé ordre de diffraction ;

λ est la longueur d'onde des rayons X ;

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

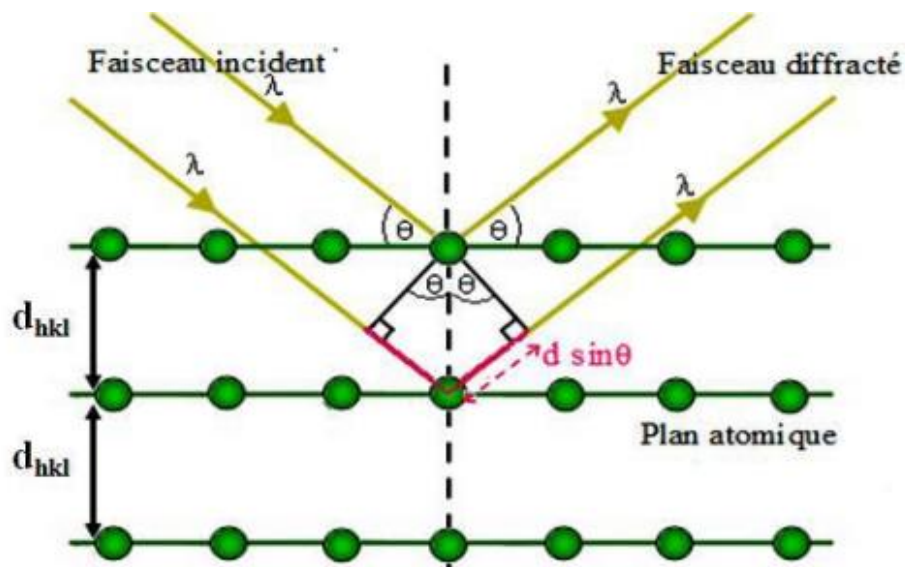


Figure II.4: Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance inter réticulaire d_{hkl} .

II.8. Dispositif expérimental :

Le diffractomètre utilisé est muni d'un goniomètre vertical en mode θ - θ (figure II.5). Ce mode permet de travailler en gardant l'échantillon immobile et faire varier symétriquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle θ . L'appareil est muni d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre. Il permet de balayer une gamme d'acquisition comprise entre 10° et 140° avec une précision angulaire absolue de 0.0025° .

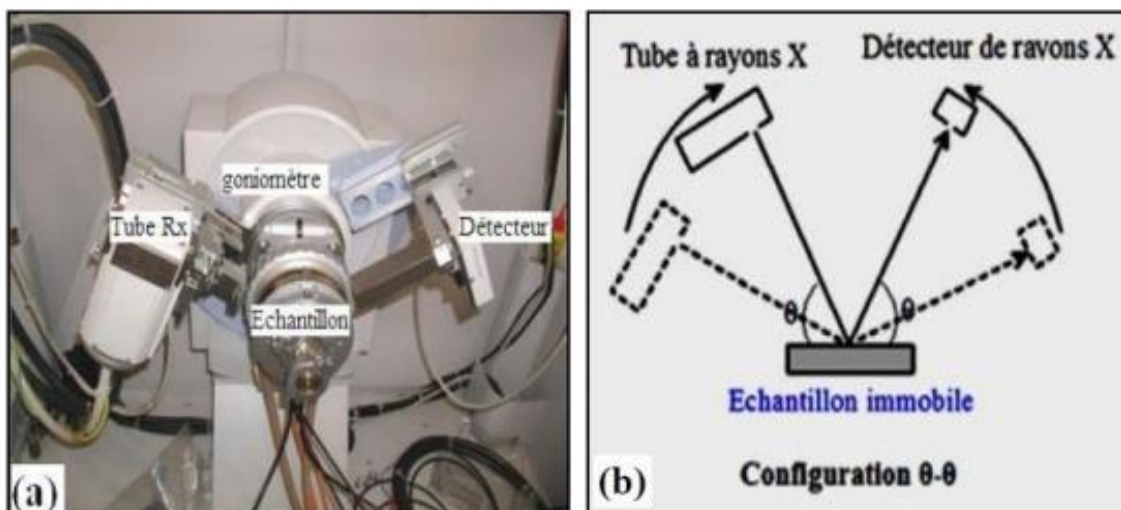


Figure II.5: (a) Diffractomètre du type Philips X 'Pert PRO, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano θ - θ .

II.8.1. Compacts obtenus par frittage plasma :

Le compactage des poudres a été effectuée sur un dispositif Spark Plasma Sintering fait maison à 1000°C pendant 2min à une pression de 70MPa dans une matrice en graphite d'un diamètre interne de 15mm. L'intensité du courant pendant le processus de frittage était d'environ 6,3 kA à une tension de 12 V.

Au cours de l'étape de chauffage de l'échantillon, le temps d'activation de l'impulsion était de 30 ms et le temps d'arrêt était de 30 ms. La source de courant électrique est formée par deux batteries auto rechargeables.

La forme du signal électrique appliqué sur la matrice en graphite et la poudre peut être commandée par un générateur de signaux de type Protek 93120 qui actionne une commande électronique afin de découper le courant électrique entre les batteries et la matrice. La commande électronique a été conçue spécialement pour cette application [17].

Une représentation schématique de l'équipement de frittage flash est présentée dans la figure 4.8.

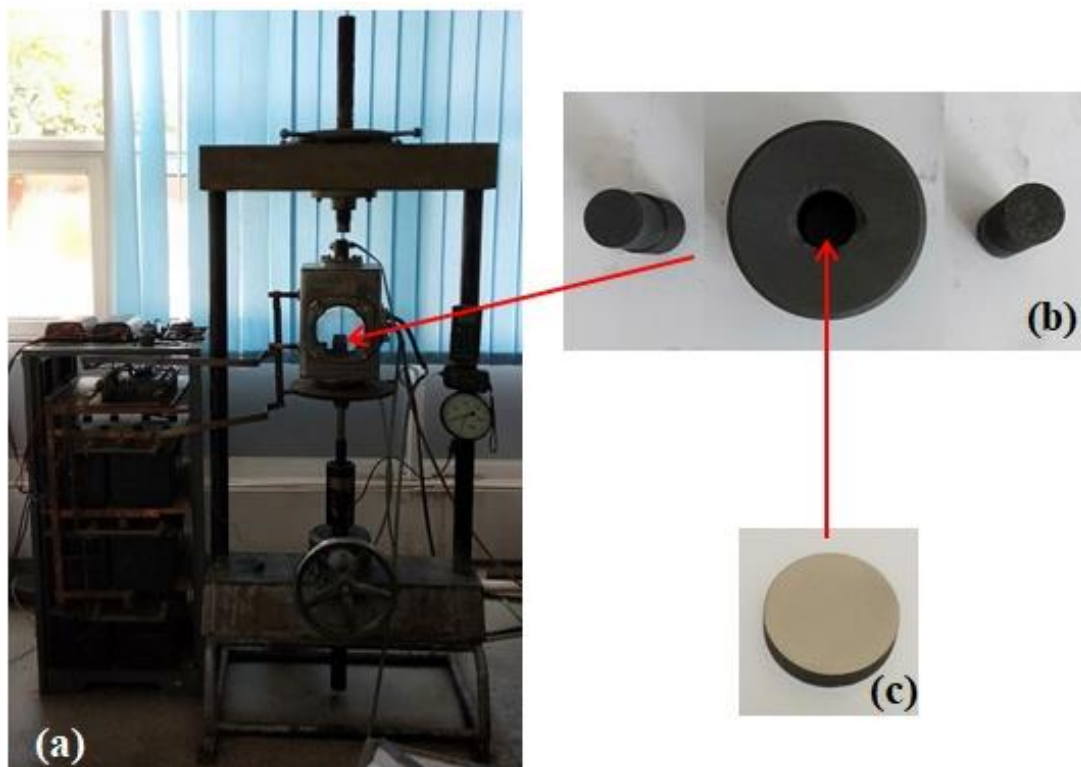


Figure II.6.(a) Image de l'équipement expérimental de frittage flash, (b) matrice en graphite, (c) échantillon obtenu

Références bibliographiques

[17]P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, ICMCBCNRS, Université Bordeaux 1, 20

*Chapitre III Etude
structurale,
microstructurale des
poudres*



Chapitre III: Chapitre III Etude structurale, microstructurale des poudres(Fe_{0.7}Co_{0.3})₈₀Si₂₀:

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'évolution de la structure cristalline, des paramètres microstructuraux, telle que, le paramètre de maille, $a(\text{nm})$, la valeur moyenne de la taille des grains, $\langle D \rangle$ et le taux de micro distorsions, $\langle \epsilon \rangle$, en fonction de temps de broyage. Avant d'aborder ces résultats, nous commençons en premier lieu par la description de la méthode Williamson-Hall utilisée pour l'affinement de ces diagrammes.

III.1.Affinement des différents diffractogrammes par la méthode de Williamson-Hall:

En 1953, Williamson et Hall [4] ont proposé une méthode simple pour la détermination simultanée de D et ϵ . Ils ont considéré que la taille des grains avec la présence conjointe de microcontraintes cristallographique aboutit à une distribution Laurentienne de l'intensité des pics. Sur ce principe, ils ont développé la formule suivante reliant l'élargissement due à la taille des grains, β_D et celui due aux microcontrainte, β_ϵ à l'angle de Bragg :

L'élargissement total = élargissement dû à la taille des cristallites + élargissement dû à la contrainte

$$\beta_T = \beta_D + \beta_\epsilon \quad (1)$$

de l'équation de Scherrer, on sait que :

$$D = K\lambda / \beta_D \cos\theta \Rightarrow \beta_D = K\lambda / D \cos\theta \quad (2)$$

Où β_D est le FWHM (Full Width Half Maximum) c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur du pic en radian

$K = 0.9$ est un facteur de forme

$\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ est la longueur d'onde de la source de rayons XD est la taille des grains

θ est la position du pic en radian

L'élargissement du pic DRX dû à la microcontrainte est donné par

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan\theta \quad (3)$$

Où β_ϵ est l'élargissement dû à la contrainte

E : est la contrainte

Θ : est la position du pic en radian En mettant les équations (2) et (3) dans l'équation (1) on obtient

$$\beta T = K\lambda/D \cos\theta + 4\varepsilon \tan\theta \quad (4)$$

Comme on sait que : $\tan\theta = \sin\theta / \cos\theta$

Par conséquent, l'équation 4 peut être écrite comme :

$$\beta T = K\lambda D \cos\theta + 4\varepsilon \sin\theta \cos\theta$$

Multipliant les deux côtés par :

$$\cos\theta \cos\theta. \beta T = \cos\theta. K\lambda D$$

$$\cos\theta + \cos\theta. 4\varepsilon \sin\theta \cos\theta$$

$$\beta T \cos\theta = (4\varepsilon \sin\theta) + K\lambda D \quad (5)$$

L'équation (5) représente une ligne droite, dans laquelle ε est la pente de la ligne et $K\lambda/D$ est

L'intersection avec l'axe y

Considérons l'équation standard d'une droite :

$$y = mx + \quad (6)$$

En comparant l'équation (5) avec l'équation (6), nous avons :

$$y = \beta T \cos\theta$$

$$m = 4 \cdot \sin\theta$$

$$c = K\lambda/D$$

Pour étudier l'évolution structurale des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ en fonction de temps de broyage ($t = 0, 12, 18, 36$ et 72 heures), nous avons utilisé un diffractomètre de type Philips X'Pert (voir chapitre II) fonctionnant en géométrie θ - θ avec une longueur d'onde $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Le diffractogramme est enregistré dans l'intervalle angulaire $\beta\theta = 20 - 110^\circ$ avec un pas angulaire de 0.02° et un temps de comptage de 30s par point pour avoir un minimum de bruit de fond, et aussi pour arriver aux informations contenues dans la forme, la largeur et le profil des raies. Les diagrammes de diffractions des rayons X correspondants aux cinq échantillons de poudre broyés sont représentés sur la figure III.1. L'indexation des pics de

diffractions ont été faite à l'aide du logiciel Expert High Score qui contient une base de données correspondante aux cartes JCPDS des différents matériaux existants.

Avant le broyage (étiqueté 0h sur la figure III.1), le diagramme DRX montre les pics de diffractions des éléments purs cc-Fe (cubique centré), cd-Si (cubique à faces centrées type diamant), et cfc-Co (cubique à faces centrées) et hc-Co (hexagonale compacte) avec des paramètres de maille a

(Fe) = 2,88667 Å, a(Si) = 5,4389 Å, a(Co-cfc) = 3,5432 Å, a(Co-hc) = 2.5061 Å et c(Co-hc) = 4.0777 Å. Pendant les 12 premières heures de broyage, le spectre de la diffraction révèle la disparition des pics relatifs aux éléments Si et Co (marqué 12h sur la figure III.1).

Par conséquent, la disparition de ces pics de poudres élémentaires est corrélée à la diffusion de Co et Si dans le réseau cubique centré de fer et formant une solution solide désordonnée Fe(Co,Si) avec une structure cubique centré. D'autre part, le pic (110) correspondant à la phase α -Fe passe de 44,616 ° à 44,804° après 12 h de broyage accompagné d'un élargissement progressif comme le montre clairement le dessin d'agrandissement partiel de la figure III.2. Cet élargissement est dû au changement dans la microstructure (affinement de la taille des grains suivi par l'augmentation des contraintes à l'intérieur des particules). Par contre, après 18 h de broyage l'intensité de ce pic reste presque constante, ce qui signifie que la densité de plans diffractant est constante [18].

Il est important de signaler que la formation de la solution solide Fe(Co,Si) a été observée par M. Yousef et al dans leurs travaux de recherches sur les alliages (Fe₆₅Co₃₅)₉₀Si₁₀ et (Fe₆₅Co₃₅)₈₀Si₂₀ élaboré par mécanosyn thèse [19]. Ils ont montré que la solution solide s'est formée à partir d'un temps de broyage de 40h pour l'alliage (Fe₆₅Co₃₅)₉₀Si₁₀ et 80h pour l'alliage (Fe₆₅Co₃₅)₈₀Si₂₀. Par contre les auteurs M. Khaje pour et S. Sharif ont fait une étude sur la dissolution de Si dans la solution solide Fe₅₀(Co₅₀) en fonction du temps de broyage [20]. Ces auteurs ont constaté que la solution solide Fe₅₀(Co₅₀)-6.5pds% Si s'est formé après 14h de broyage.

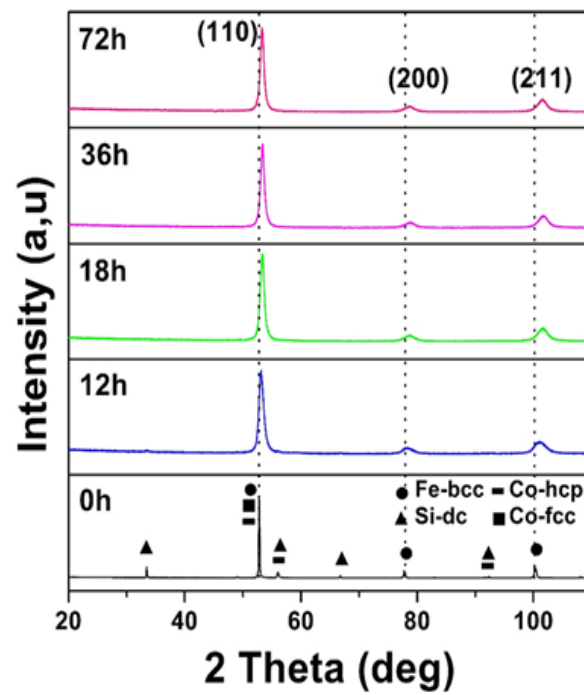


Figure III.1: Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ obtenues avant après les différents temps de broyage.

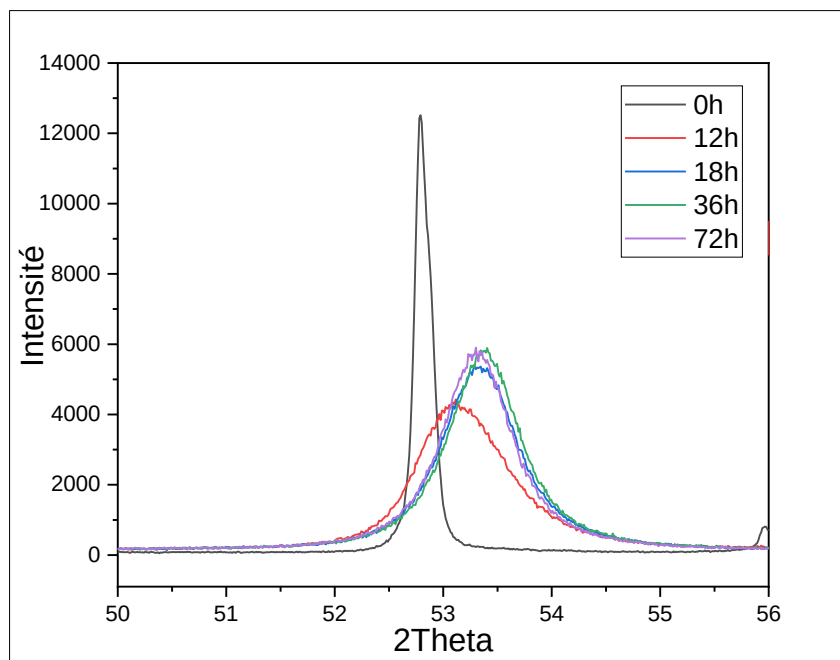


Figure III.2: Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction de temps de broyage

III .2.Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage :

La variation du paramètre de maille pour les alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ pendant le processus de broyage (figure III.3) montre que la valeur calculée du paramètre de maille diminue rapidement avec le temps de broyage, elle passe de 2,8666 Å pour la phase α -Fe jusqu'à 2,8320 Å après 18 h de broyage puis elle reste constante au-delà de cette valeur. Cette contraction de réseau est en accord avec les observations de Yousefi et Khajepour .

La raison principale de ces variations du paramètre de maille est due à la diffusion des atomes de Co et Si dans le réseau du fer. On note que les rayons atomique du Si ($R_{\text{Si}} = 0.110 \text{ nm}$) et du Co ($R_{\text{Co}} = 0.125 \text{ nm}$) sont inférieur à celui du Fe ($R_{\text{Fe}} = 0.127 \text{ nm}$).

De ce fait, on suppose que les atomes de Co et Si diffuse dans la matrice de Fe et occupant des positions de substitution qui donne lieu à une solution de phases solides ternaires désordonnée après 12 h de broyage. Mais le broyage prolongé jusqu'à 18 h conduit à la dissolution de plus en plus d'atomes de soluté dans la solution solide pour obtenir une valeur ultime du paramètre de maille.

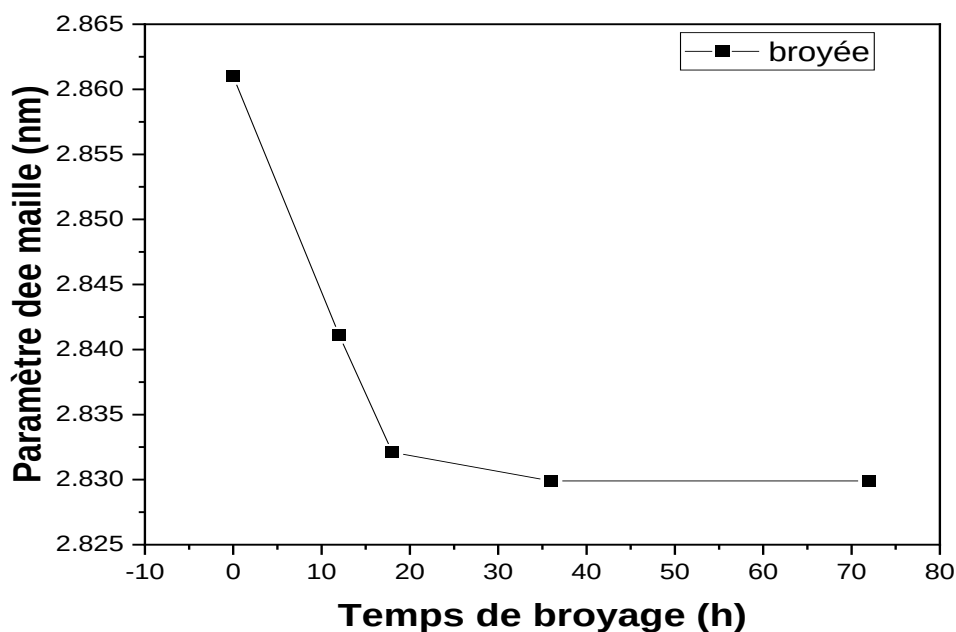


Figure III.3.Evolution du paramètre de maille, $a(\text{\AA})$, en fonction de temps de broyage pour les alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$

Figure III.3. Evolution du paramètre de maille, $a(\text{\AA})$, en fonction de temps de broyage pour les alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$

III .3. Evolution de la taille des grains et des microcontrainte en fonction du temps de broyage:

Le traçage des courbes qui présente la taille des grains et la microcontrainte passe par le tracage des courbes de Williamson-Hall. Pour cela, nous allons tracer $(4\sin\theta)$ sur l'axe des x et $(B.\cos\theta)$ sur l'axe des y. Nous aurons besoin des données suivantes (exemple 12h) pour faire le tracé Williamson- Hall (Tableau III.1). Les valeurs de $B.T.\cos\theta$ et $4\sin\theta$ doit être en radians. Sur la figure III.4, nous présentons des exemples de présentation du diagramme de Williamson-Hall ($B.T.\cos\theta$ en onction de $4\sin\theta$). Un fit linéaire nous a permis d'avoir d'une part l'ordonné à l'origine correspondant à l'inverse de la taille des grains $1/D$ (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microcontrainte ε (%) (figure III.4).

N° du pic	2θ (degree)	FWHM (B) (degré)	$\beta \cos\theta$	$4 \sin \theta$
1	53.31199	0.87198	0.77930267	1.79453091
2	78.64506	1.61907	1.25249813	2.53474046
3	101.53174	1.87868	1.18824784	3.09827145

Tableau III.1. Donnée pour le tracé de la courbe W-H pour l'échantillon 12h

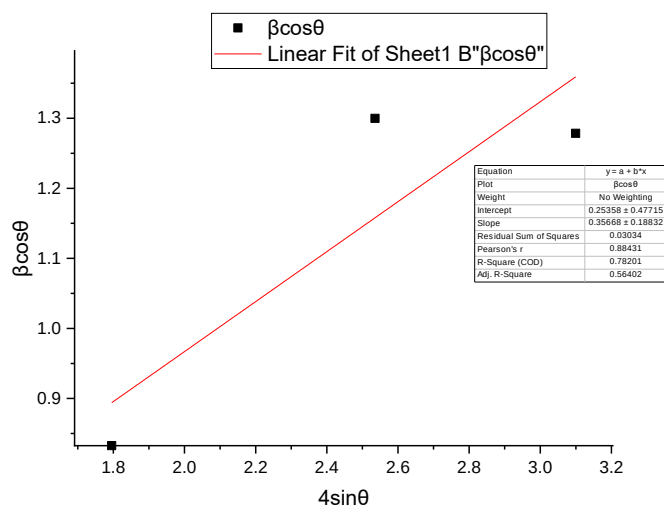


Figure III.4. Tracé des courbes W-H pour les échantillons

La figure III.5 présente l'évolution de la taille des cristallites, et le taux de microdistorsions, en fonction du temps de broyage. La taille moyenne des cristallites diminue rapidement au début de broyage (stade I), elle passe de 226 à 27 nm, puis se stabilise à partir de 12 h de broyage (stade II). Sachant que, lors d'un broyage mécanique, la taille des grains tend vers une taille limite caractéristique en fonction des propriétés physiques du matériau. Simultanément, le taux de microdistorsions augmente pendant le premier stade de broyage, et devient presque constant à partir de 12 h de broyage.

L'apparition de deux stades dans l'évolution des paramètres microstructuraux $\langle D \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$ est caractéristique des matériaux élaborés par broyage mécanique [21]. [22]. [23].

Le premier stade correspond à un affinement important des cristallites et une augmentation du taux de micro distorsions. Ce stade était principalement dû aux chocs répétés des particules de poudres avec les outils de broyage, et cela conduit à l'augmentation de la densité des défauts (dislocations principalement) dans les zones de cisaillement. Le réarrangement des dislocations en parois conduit à la formation des sous joints -nouvelles surfaces- partageant ainsi les grains en sous grains [24]. De plus, les microcontrainte augmentent en raison de l'influence de la déformation externe et de la micro- déformation interne [25].

Le second stade correspond généralement à un état stationnaire, qui est atteint lorsque la contrainte de déformation des cristallites, devient supérieure à celle induite par le broyage. En fait, lorsque la taille des grains atteint une valeur de saturation, le broyage supplémentaire ne produira plus de dislocations en raison de la difficulté de générer des dislocations à de petites tailles de grain, bien que les dislocations existantes seront réarrangées et certaines seront annihilées [26].

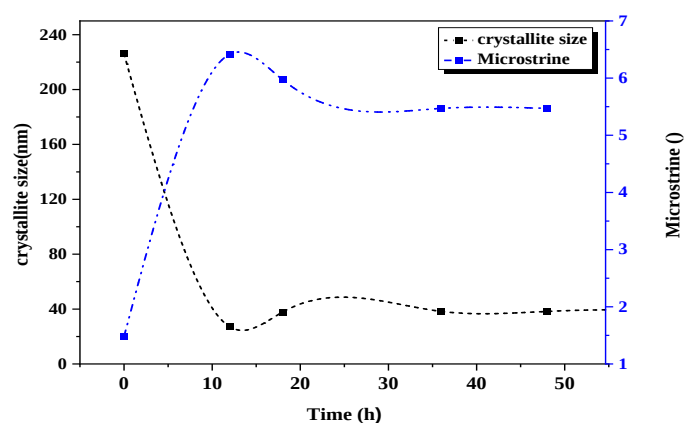


Figure III.5. Evolution de $\langle D \rangle$, et de $\langle \varepsilon \rangle$ en fonction du temps de broyage

III.4. Propriétés des compacts nanocristallins obtenus par frittage plasma:

Dans cette partie nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur les compacts préparés par frittage plasma en utilisant des poudres nanocristallines de $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ obtenues par broyage mécanique

Procédé d'élaboration :

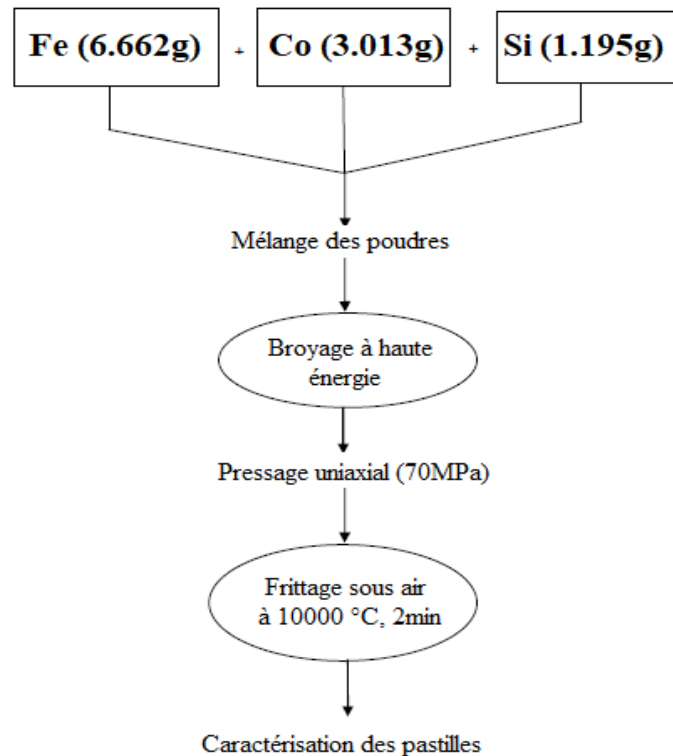


Figure III.6. Principales étapes du mode de synthèse par réaction à l'état solide

Les pastilles obtenues après différents temps de broyage (0h, 12h, 18h, 36h, 72h) ont été caractérisées par diffraction de rayons X. Ces diffractogrammes, présentés sur la Figure III.7.

III.5. Evolution de la structure cristalline:

En analysant les diffractogrammes présentés dans la figure III.7, nous avons observé qu'aucun pic de superstructure n'a été observé (pas de phase ordonnée), de même que l'absence de pics correspondants aux éléments purs (Fe, Co, et Si) ou aux éléments d'impureté (graphite). Dans le même temps, nous avons constaté que tous les spectres de diffraction RX présentent les pics

(111), (200), (222), (400), (422) correspondants à la phase β -Fe(Co,Si) désordonnée de structure cfc.

Le changement de phase α -Fe(Co, Si) vers β - Fe(Co, Si) est dû à l'instabilité de α -Fe(Co, Si) dans les température élevées (1000 °C).

Nous avons également constaté que lorsque le temps de broyage augmente, les pics de diffraction sont décalés vers les positions des faibles angles. Pour mieux illustrer cette évolution, nous avons également représenté l'évolution des raies correspondant aux pics du plan (222) sur la figure III.8.

Ce décalage angulaire traduit une augmentation des distances interatomiques (paramètre de maille) lorsque le temps de broyage augmente.

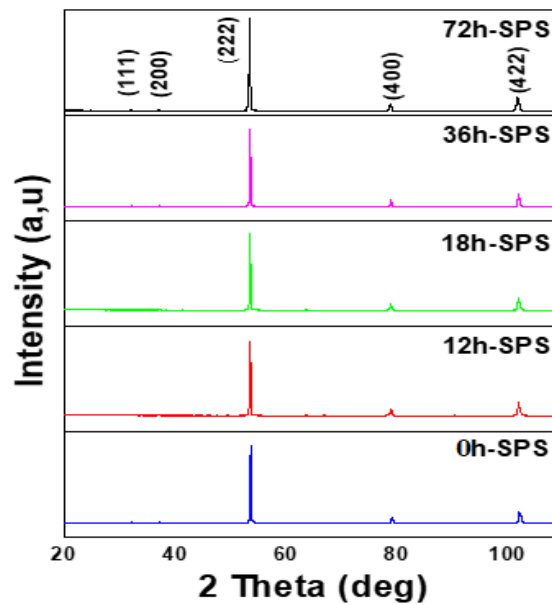


Figure III.7. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ obtenues par frittage

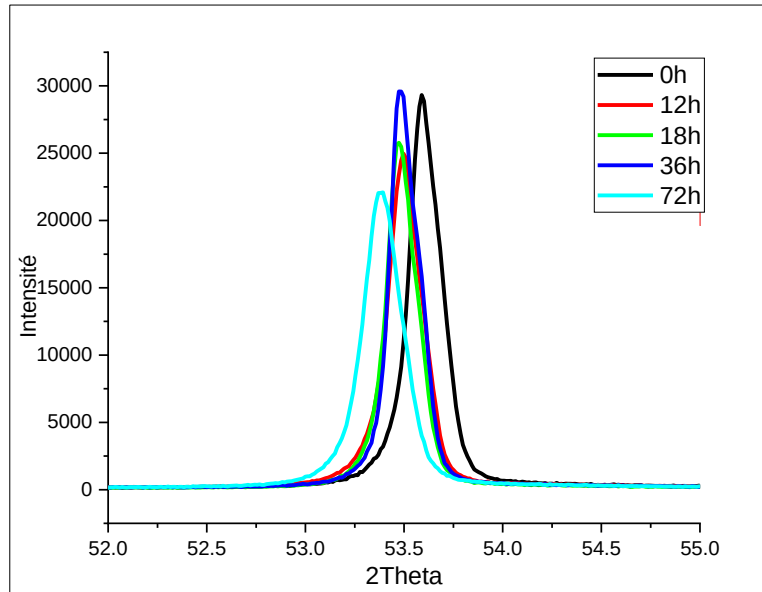


Figure III.8. Décalage du pic (222), le plus intense, vers les petites angles en fonction du temps de broyage

III .6. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage:

La figure III.9 présente l'évolution du paramètre de maille $a(\text{\AA})$ en fonction du temps de broyage.

On remarque que le paramètre de maille augmente pour un temps de broyage de 0h à 12h puis il stabilise jusqu'à 36h puis augmente de nouveau contrairement aux poudres non frittées. Cette augmentation de $a(\text{\AA})$ est clairement traduite par le recul des pics de diffraction X vers les petites angles (voir fig. III.8).

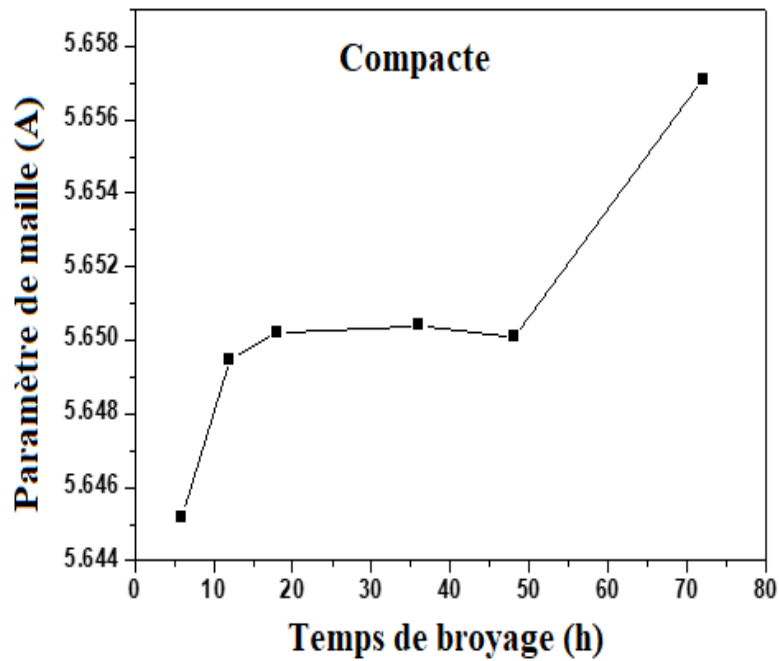


Figure III.9. Evolution de parameter de maille en fonction de temps de broyage

III .7.Calcul de la taille des grains et la microcontrainte:

Les valeurs obtenues avec la loi de Williamson-Hal sont représentées par la figure III.10.

On remarque que la taille des cristallites est minimale avec le temps de broyage 36 heures et la valeur de la microcontrainte reste presque constante (ordre 0.1%)

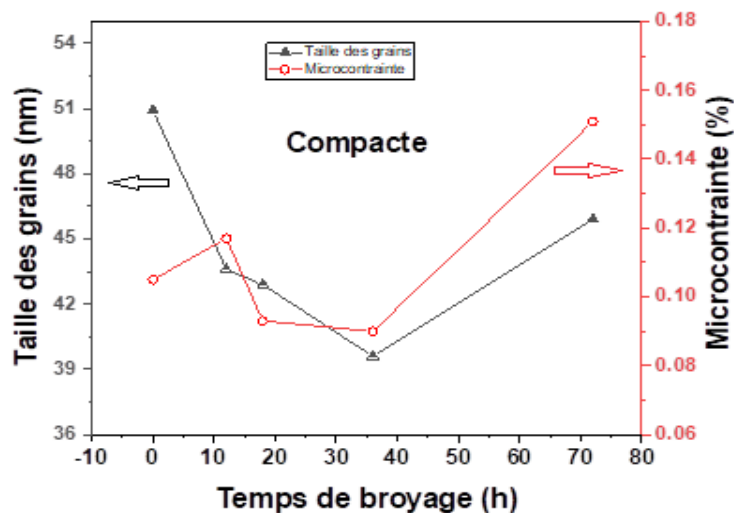


Figure III.10. Evolution de $\langle D \rangle$, et de $\langle \epsilon \rangle$ en fonction du temps de broyage

Références bibliographiques

- [18]N. Boukherroub, A. Guittoun, A. Laggoun, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, J.A. Blanco, N. Souami, P. Gorria, A. Bourzami, O. Lenoble, Microstructure and magnetic properties of nanostructured $(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{100-x}\text{Si}_x$ alloy produced by mechanical alloying, *J. Magn. Mater.* 385(2015)151–159.
- [19]M. Yourself, S. Sharafi, A. Mehrolhosseiny, Correlation between structural parameters and magnetic properties of ballmilled nano-crystalline Fe–Co–Si powders, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 752–760].
- [20]M. Khajepour, S. Sharafi, Structural and magnetic properties of nanostructured $\text{Fe}_{50}(\text{Co}_{50})\text{--}6.5$ wt% Si powder prepared by high energy ballmilling, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7729– 7737
- [21]B. Bhoi, V. Srinivas, V. Singh, Evolution of microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{70-x}\text{Cu}_x\text{Co}_{30}$ alloy prepared by mechanical alloying, *J. Alloys. Compd.* 496 (2010) 423–428].

Conclusion générale

Conclusion générale

Les points suivants peuvent être tirés des résultats de ce travail :

1. Le broyage à billes peut être utilisé comme méthode appropriée pour produire un alliage Fe (Co,Si) nanocristallin.
2. Au début du broyage à billes, la taille des particules de Fe (Co, Si) a augmenté (en raison du soudage à froid), mais un broyage supplémentaire a provoqué une réduction drastique de la taille des particules (soudure à froid dominée par la fracturation) et le broyage prolongé ont provoqué un régime permanent (dû à l'équilibre entre la soudure à froid et la fracturation).
3. La taille minimale des grains pouvant être obtenue par le procédé de broyage dépend davantage de l'énergie de broyage que de la composition chimique des poudres.
4. La micro-contrainte augmentera considérablement en raison de l'introduction de défauts cristallins induits par le processus de broyage, mais la migration des atomes de Si des grains vers les joints de grains réduira la distorsion cristalline qui conduit à des micro -contraintes internes plus faibles.
5. La réduction du paramètre de maille est due à la dissolution des atomes de soluté (Co et Si) et à leur différence de taille atomique avec les atomes de solvant (Fe). L'augmentation de la durée de broyage de 18 h à 72 h n'a pas influencé de manière remarquable sur le paramètre de maille.
6. Le frittage des poudres broyées provoque un changement de phase α -Fe(Co,Si) vers β -Fe(Co,Si) qui est dû à l'instabilité de α -Fe(Co,Si) dans les température élevées (1000 °C).
7. L'augmentation de paramètre de maille peut être expliqué par la pression sur les mailles qui induit une croissance de fraction volumique au niveau des joints de grains qui provoque à son tour l'augmentation de paramètre de maille.