

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

MEMOIR DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option : Fabrication Mécanique et Productique

Présenté par :

SAIDI Lokmane et DJAIDJA Seyid Ali Heythem

Thème

**Etude des propriétés structurales et microstructurales des
nanoparticules FeCoSi élaborés par broyage mécanique à
haute énergie**

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
GHOUSS Haoues	MCB	Président
HOCINE Mustapha	MCB	Encadreur
BOUKHARI Ammar	MAA	Examineur

Année Universitaire : 2019 / 2020

N° d'ordre: GM/...../2020

DÉDICACES

Je dédie ce mémoire a mes chers parents ma mère et mon père pour
leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A mes fèrres, a mes oncles et tantes et ma grand-mère a mes amies,
n'oubliez pas plus Torchi Billel, les femmes de mes frères, les poussin
Baro, Djawed, Ebay, kossay, Salsola, et les jumeaux Nasma, Nahla, et
Ni3ma.

SAIDI Lokmane

DÉDICACES

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs ... pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

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

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

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

Merci d'être toujours là pour moi.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier M. Hocine Mustapha, mon encadreur, pour toute la patience dont il a fait preuve et tout l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mon travail.

Que Monsieur le président ainsi que les membres du jury trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce travail.

Je ne manquerai pas de remercier également tous ceux qui m'ont aidé par leurs remarques, leurs orientations et leurs encouragements.

A tous, merci

Sommaire

Introduction générale **Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre I : Synthèse bibliographique et état de l'art sur les alliages Fe-Co et Fe-Co-Si

I. Généralités sur les nanomatériaux **Erreur ! Signet non défini.**

I.1. Définition **Erreur ! Signet non défini.**

I.2. Classification des nanomatériaux **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.1. (0) Dimension: Clusters d'atomes (nanoparticules) **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.2. (1 et 2) Dimensions : Multicouches nanocristallines et films minces polycristallines **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.3. (3) Dimensions : Matériaux nanophasés (Les cristallites)..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.3. Domaine d'application des nanomatériaux **Erreur ! Signet non défini.**

I.4. Les approches d'élaboration des nanomatériaux Top-Down ou Bottom-up? **Erreur ! Signet non défini.**

I.5. Les procédés de fabrication des nanomatériaux **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.1. La voie physique..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.2. La voie chimique **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.3. La voie mécanique..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.6. Broyage mécanique à haute énergie **Erreur ! Signet non défini.**

I.6.1. Introduction **Erreur ! Signet non défini.**

I.6.2. Principe **Erreur ! Signet non défini.**

I.6.3. Les mécanismes de broyage mécanique	Erreur ! Signet non défini.
I.6.4. Paramètres influençant la nature du produit	Erreur ! Signet non défini.
I.6.5. Les différents broyeurs mécaniques	Erreur ! Signet non défini.
b. Broyeur vibratoire	Erreur ! Signet non défini.
I.7. Etude antérieure sur les poudres nanostructurés FeCo et FeCoSi	Erreur ! Signet non défini.
I.7.1. Les principales propriétés des éléments purs	Erreur ! Signet non défini.
I.7.2. Diagramme d'équilibre FeCo	Erreur ! Signet non défini.
I.7.3. Diagramme d'équilibre FeCoSi.....	Erreur ! Signet non défini.
I.7.4. Propriétés structurales des alliages FeCo élaborés par mécanosynthèse....	Erreur ! Signet non défini.
I.7.5. Propriétés structurales des alliages FeCoSi élaborés par mécanosynthèse	Erreur ! Signet non défini.
Références bibliographiques	Erreur ! Signet non défini.

chapiter 02: Protocole expérimental d'élaboration et techniques de caractérisations

II.1. Méthode d'élaboration des poudres	Erreur ! Signet non défini.
II.1.1. Description du broyeur planétaire P4.....	Erreur ! Signet non défini.
II. 1. 2. Description de la boîte à gants	Erreur ! Signet non défini.
II.1.3. Paramètres d'élaboration.....	Erreur ! Signet non défini.
II.1.4. Calcule de pourcentage atomique et massique des éléments .	Erreur ! Signet non défini.
II.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2.1. Intérêt	Erreur ! Signet non défini.
II.2.2. Principe de la technique:	Erreur ! Signet non défini.
II.2.3. Dispositif expérimental	Erreur ! Signet non défini.
Références bibliographiques	Erreur ! Signet non défini.

chapiter 03: Etude structurale, microstructurale des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$

III.1. Affinement des différents diffractogrammes	Erreur ! Signet non défini.
III.1.1. Effet de taille	Erreur ! Signet non défini.
III.1.2. Effet de microdéformations	Erreur ! Signet non défini.
III.1.3. Calcul des paramètres de maille	Erreur ! Signet non défini.
III.1.4. Principe général de la méthode d'affinement Rietveld.....	Erreur ! Signet non défini.
III.1.5. Affinement de diagramme du standard.....	Erreur ! Signet non défini.
III.1.6. Affinement des diffractogrammes des échantillons de la série $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$	Erreur ! Signet non défini.
III.2. Evolution de la structure cristalline	Erreur ! Signet non défini.
III.2.1. Evolution du paramètre de maille	Erreur ! Signet non défini.
III.2.2. Evolution de la taille des grains et du taux de microdistorsions en fonction du pourcentage de Si	Erreur ! Signet non défini.
Références bibliographiques	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion générale.....	Erreur ! Signet non défini.

Liste des figures

Figure I.1. Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.2. Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.3. Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.4. Diagramme schématique des différents types d'impact possibles pendant le broyage. De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.
..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.5. Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.6. Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.7. Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure,
..... **Erreur ! Signet non défini.**

(b) enrobage et (c) agglomération. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.8. Broyeur attriteur a) principe de fonctionnement, b) modèle 1-S. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure. I.9. Broyeur vibratoire: a) principe de fonctionnement, b) modèle SPEX 8000.
..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I. 10 : Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes pendant le processus. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.11. Diagramme de phase Fe-Co **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.12. Section isotherme du système Fe-Co-Si à 550°C **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.13. Les structures des phases A_2 , B_2 et DO_3 **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.14. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $Fe_{100-x}Co_x$ obtenues après 60 h de broyage. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.15. Evolution de paramètre de maille en fonction de x dans les alliages de $Fe_{100-x}Co_x$ en fonction du pourcentage de Co **Erreur ! Signet non défini.**

Figure.I.16 : Variation du paramètre de maille de la solution solide $Fe_{1-x}Co_x$ en fonction de la quantité de cobalt **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.17. Courbe DSC des alliages FeCo broyés : (i) $Fe_{40}Co_{60}$, (ii) $Fe_{50}Co_{50}$, (iii) $Fe_{65}Co_{35}$ et (iv) $Fe_{80}Co_{20}$ **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.25. Evolution de $\langle D \rangle$ et de paramètre de maille en fonction du temps de broyage..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.26. Courbe DSC des alliages $(Fe_{50}Co_{50})-6.5\text{pds\% Si}$ broyés. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.27. Evolution de $\langle D \rangle$, et de $\langle \varepsilon \rangle$ pour différents temps de broyage et de composition..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure II. 1. (a) Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage et..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.2. Boite à gants **Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.3. Jarre hermétiquement fermée avec un serrage approprié. ... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.4. Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire d_{hkl} **Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.5. (a) Diffractomètre du type Philips X'Pert PRO, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano θ - θ **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.1. Diffractogramme de l'échantillon standard (Si) affiné. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.2. Spectre de DRX relatif à l'échantillon : (a) avec $x=0$ et (b) avec $x=20$ at.%. Les points en noir et la ligne rouge représentent les données expérimentales et l'affinement Rietveld, **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.3. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{100-x}Si_x$ obtenues après 72 h de broyage. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.4. Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction

du pourcentage de Si **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.5. Evolution du paramètre de maille, $a(\text{\AA})$, en fonction du pourcentage de silicium..... **Erreur ! Signet non défini.**

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés physiques du fer, du cobalt et du silicium.. **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II. 1. Paramètres impliqués dans le processus de broyage **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II.2. *Les valeurs en at.% et pt.% des éléments Fe, Co et Si* **Erreur ! Signet non défini.**

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Avec le développement des techniques d'élaboration, de caractérisation et de modélisation, les nanomatériaux représentent un domaine de recherche de la matière condensée qui connaît aujourd'hui un essor considérable. L'intérêt d'étudier les matériaux à l'échelle nanométrique réside dans le fait que de nombreux phénomènes physico-chimiques ont une grandeur caractéristique de l'ordre du nanomètre. Par conséquent, réduire la taille d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres permet de modifier et de contrôler de nombreuses propriétés ; Qu'ils soient sous forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs, les nanomatériaux ouvrent des perspectives prometteuses en terme d'applications dans divers domaines à savoir, le magnétisme, la mécanique, la catalyse et l'optique. L'engouement pour les nanomatériaux s'explique aussi comme conséquence naturelle de la miniaturisation continue des dispositifs de certaines, industries notamment la microélectronique.

Plusieurs techniques d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux telles que : la condensation gazeuse, les procédés chimiques, la méthode sol-gel, la solidification rapide et le broyage mécanique haute énergie. Ce dernier est l'une des techniques les plus utilisées, que ce soit à l'échelle industrielle ou dans le domaine de la recherche scientifique, pour les nombreux avantages qu'offre cette méthode à savoir : la grande capacité de production, le faible coût et la simplicité de mise en œuvre. L'une des limitations de cette technique réside dans le risque de contamination associé à l'atmosphère et aux particules de matière qui peuvent être arrachées des outils de broyage (billes et jarres).

Les alliages FeCo 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. Parmi ces applications on peut citer à titre d'exemples, les électro-aimants et les transformateurs de haute performance. L'intérêt trouvé dans ces alliages magnétiques nanostructurés provient de leurs propriétés structurales et chimiques qui sont importantes dans la détermination de leurs propriétés magnétiques. De plus, ces nanomatériaux

Introduction générale

sont d'un grand intérêt pour la recherche en magnétisme puisque la réduction de la taille des grains vers l'échelle du domaine et par conséquent, ouvre le champ de recherche pour de nouveaux matériaux magnétiquement très doux.

D'autre part, il a été reporté, dans la littérature, que l'ajout d'un troisième élément (Cu, V, Ni, Mo, Sn et Si) influe énormément sur les propriétés physiques du système Fe-Co.

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, microstructurales des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) élaboré par broyage mécanique à haute énergie.

Le mémoire est structuré en une introduction générale et trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une étude détaillée des propriétés physiques des différentes catégories de matériaux nanostructurés et leurs modes d'élaboration. Les études antérieures faites sur les alliages nanocristallins de FeCo et FeCoSi sont aussi détaillées.
- Le second chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées.
- Dans le chapitre III, nous présentons les résultats relatifs à l'évolution de la structure du composé $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ obtenus par la diffraction des rayons X.
- Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale qui illustre les principaux résultats obtenus à travers notre étude.

Chapitre I
Synthèse bibliographique et état de l'art
sur les alliages Fe-Co et Fe-Co-Si

I. Généralités sur les nanomatériaux

I.1. Définition

Les nanomatériaux sont des matériaux constitués de grains contenant au plus quelques dizaines de milliers d'atomes et dont les dimensions ne dépassent pas 100 nanomètres. La notion des nanomatériaux est apparue, lorsque les céramistes et les métallurgistes ont remarqués que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux implique la modification des propriétés [1] donnant lieu ainsi à des propriétés améliorées et différentes de celles des matériaux à grains micrométriques.

I.2. Classification des nanomatériaux

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins (figure I.1) [2].

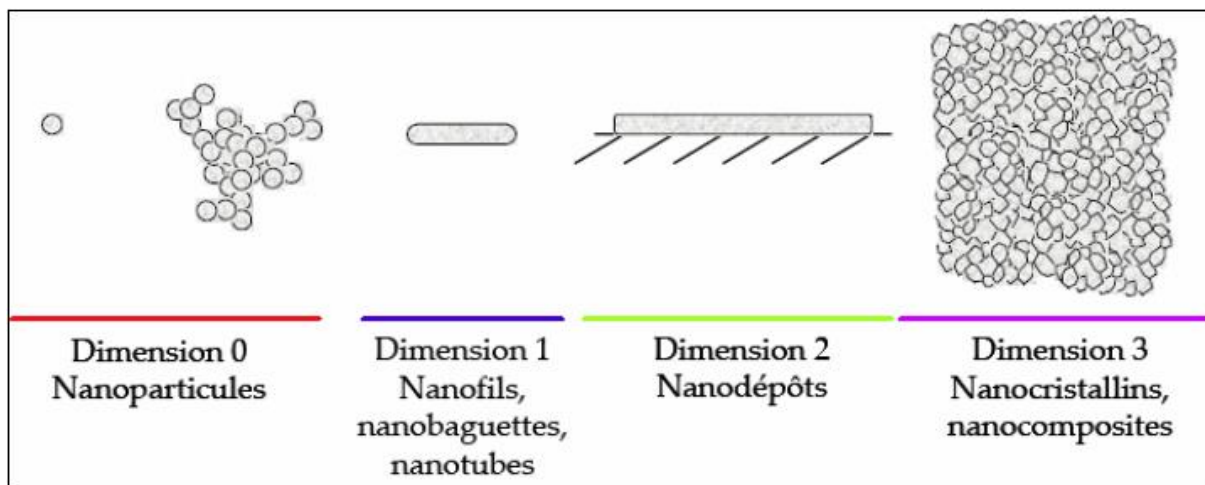


Figure I.1. Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques

- a)** Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques,
- b)** Matériaux de dimension 1: matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes,
- c)** Matériaux de dimension 2: matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique,

d) Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

I.2.1. (0) 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 est généralement obtenu 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 ou moléculaires 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].

I.2.2. (1 et 2) Dimensions : Multicouches nanocristallines et films minces polycristallines

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

I.2.3. (3) Dimensions : Matériaux nanophasés (Les cristallites)

Les matériaux nanophasés sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nm et dans deux types d'atomes existants à savoir les atomes appartenant aux grains cristallisés et les atomes appartenant aux interfaces. Ces matériaux à nanograins peuvent tout d'abord être élaborés par consolidation de nanoparticules mono ou polycristallines. Ces nanoparticules sont obtenues soit par évaporation/condensation dans un gaz

inerte, soit par chimie douce (sol-gel, précipitation). Leur consolidation donne ainsi naissance à un très grand volume de joints de grains (figure I.2) [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 1-2%, 10-15% et 20-30% respectivement.

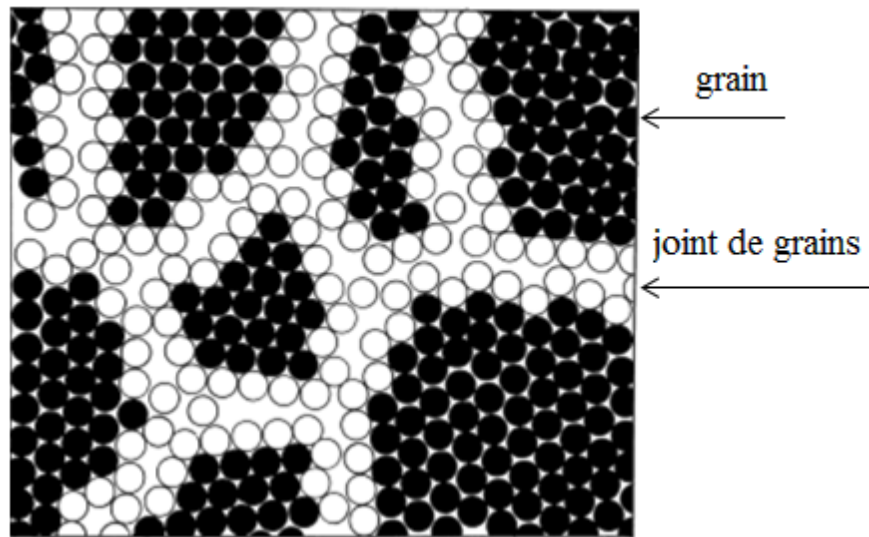


Figure I.2. Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau

I.3. Domaine d'application des nanomatériaux

Ces dernières années, grâce à ces nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques. Ici nous citerons quelques exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important [4] :

* **Nanocéramiques** : Matériaux composites structuraux - Composants anti-UV – Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique - Applications photocatalytiques

* **Agroalimentaire** : Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants...

* **Construction** : Ciments autonettoyants et anti-pollution, peintures, vernis, colles, mastics, vitrages autonettoyants et anti-salissures,

* **Electronique et communications** : Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...

* **Automobile, aéronautique et aérospatial** : Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...

* **Pharmacie et santé** : Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti- allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...

* **Défense** : Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

ÉnergieCellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...

* **Cosmétique** : Crèmes solaires transparentes, pâtes à dentifrice abrasives, maquillage avec une meilleure tenue...

* **Nanofils** : Applications dans les couches conductrices des écrans ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques

I.4. Les approches d'élaboration des nanomatériaux Top-Down ou Bottom-up?

Comment fabriquer des structures de plus en plus petites? Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanotechnologies (figure I.3) [5].

La première qualifiée de **Top down** (descendante), c'est-à-dire du haut en bas, consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique.

A l'opposé, le **Bottom-up** (ascendante), c'est-à-dire du bas vers le haut, est une approche constructive qui assemble hiérarchiquement des structures en partant du niveau moléculaire ou atomique, c'est-à-dire : atome par atome, molécule par molécule ou cluster par cluster.

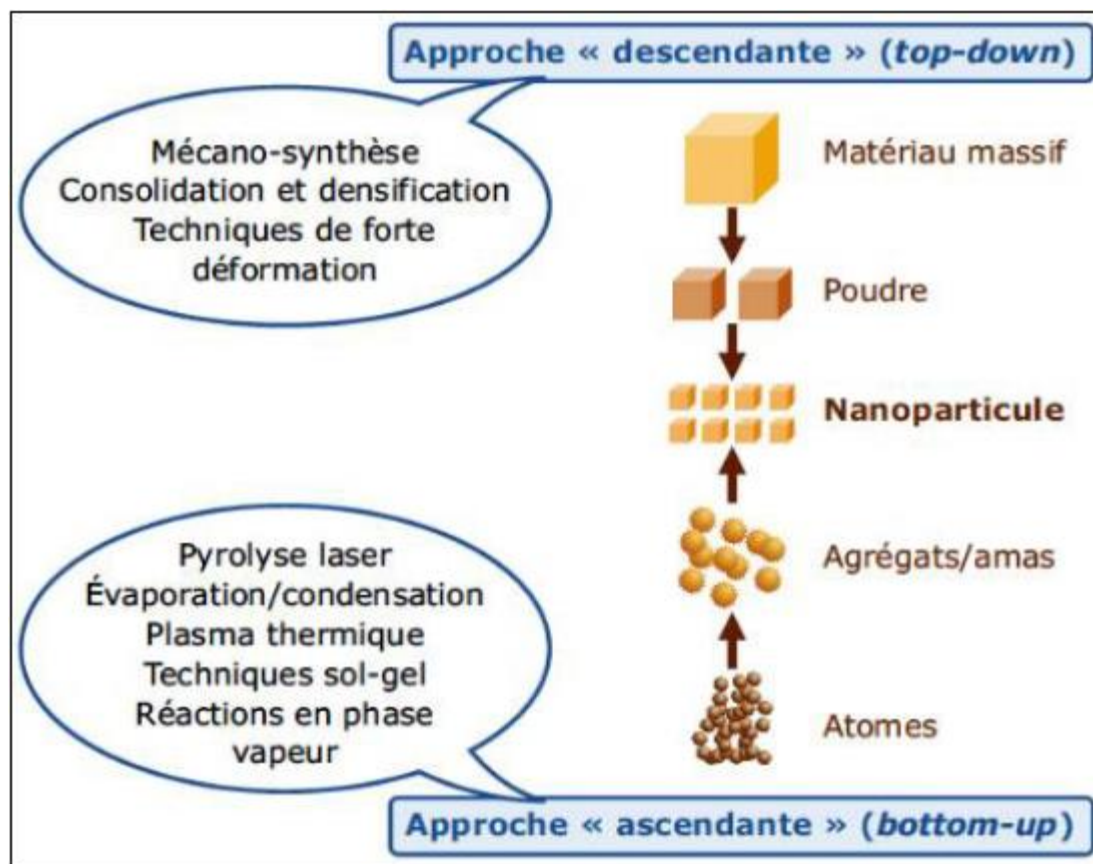


Figure I.3. Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux

I.5. Les procédés de fabrication des nanomatériaux

Ces dernières décennies, plusieurs techniques de synthèse ont permis l'obtention de matériaux nanocristallins reproductibles avec contrôle des paramètres nanostructuraux [6]. On peut classer les techniques en trois grandes catégories: voie physique, voie chimique et procédés mécaniques [7].

I.5.1. La voie physique

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

taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique [7].

I.5.2. La voie chimique

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisation inorganiques [7].

I.5.3. La voie mécanique

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages [8]. Elle permet l'obtention de nanoprecipités ou nanoobjets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape.

I.6. Broyage mécanique à haute énergie

I.6.1. Introduction

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécano-synthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin [9] 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 [10], des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nano-structurées [11]. 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.6.2. Principe

Dans les méthodes de l'approche descendante, on considère principalement les techniques de broyage. Le broyage pour l'obtention des nanoparticules [12] 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) [13]. Comme conséquence de cet impact, les particules emmagasinent de l'énergie élastique. En effet, le broyage transmet par chocs de l'énergie au "système poudres", et c'est l'énergie d'origine mécanique qui est soit commuée en énergie de réaction au sens chimique et permet aux particules de réagir chimiquement entre elles, soit génératrice de défauts qui permettent des transformations de phase via un changement structural. Lorsqu'une fissure apparaît au sein d'une particule, cette fissure se propage dans la mesure où l'énergie cumulée excède l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface. Pour cette raison, les billes utilisées sont en général en acier ou en carbure de tungstène, (plus lourdes que les billes céramiques), et l'énergie cinétique qu'elles peuvent transférer aux particules lors des collisions est grande.

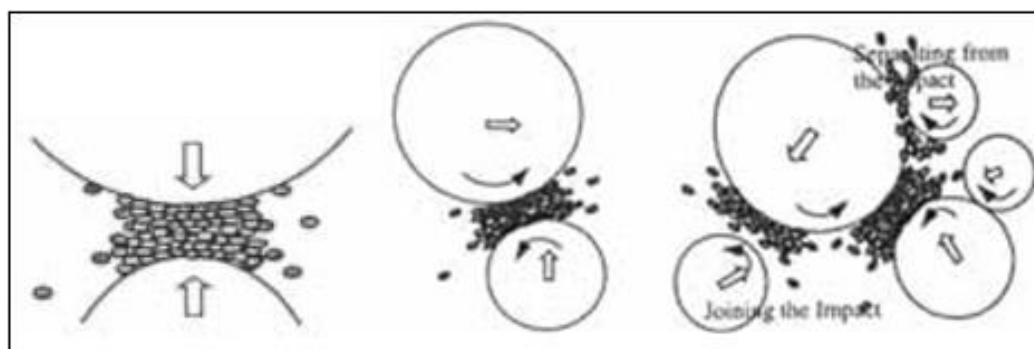


Figure I.4. Diagramme schématisé des différents types d'impact possibles pendant le broyage.
De gauche à droite : impact frontal, impact oblique, impact multi-bille.

I.6.3. 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.

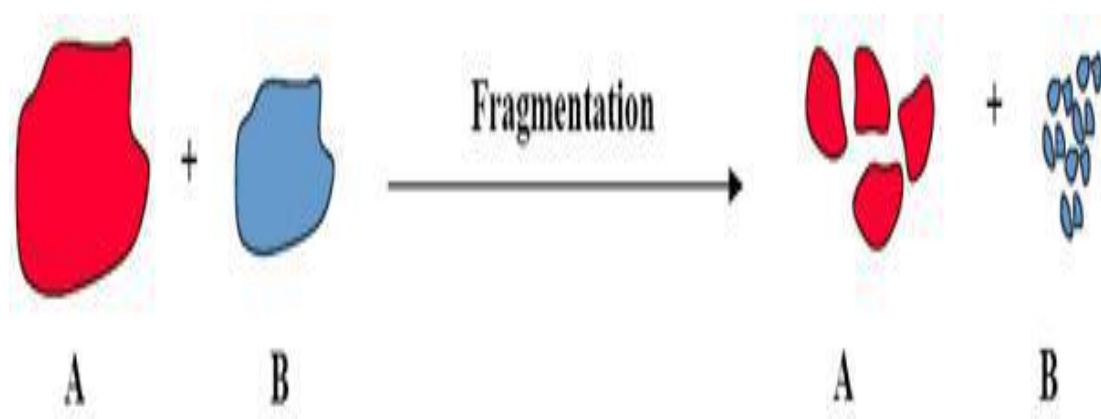


Figure I.5. Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage

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

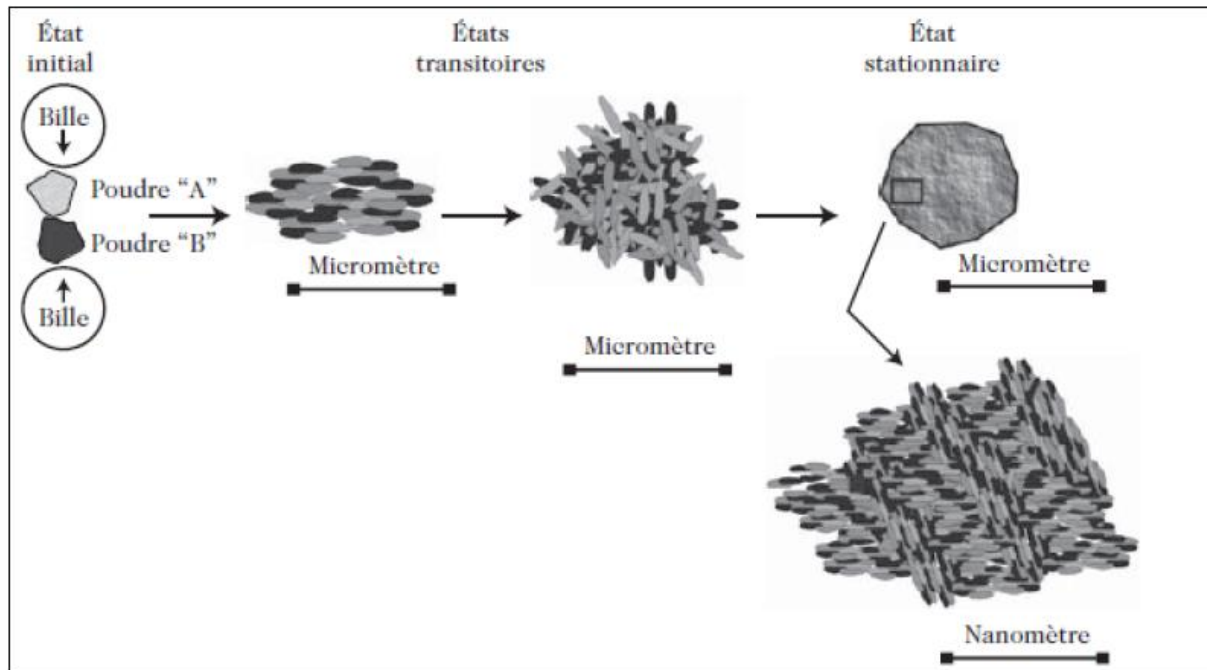


Figure I.6. Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage

Les fines particules du constituant B vont avoir tendance, en raison de forces inter partielles, 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.7 présente l'évolution des différents stades d'agglomération au cours du co-broyage.

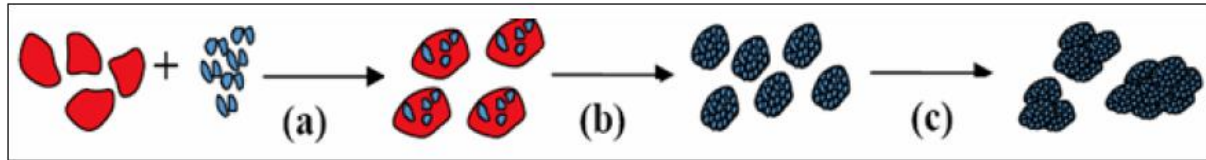


Figure I.7. Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

I.6.4. 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.

- 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.

- 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 [14]. 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.

- 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, N_2 , ou l'hydrogène, H_2 , pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être

« emprisonnés » dans le composé final [15]. 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).

- 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.

- Broyage continu ou séquentiel :

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

- 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 [14].

- 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 [14].

I.6.5. 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.8). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre [11]. 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 [11].

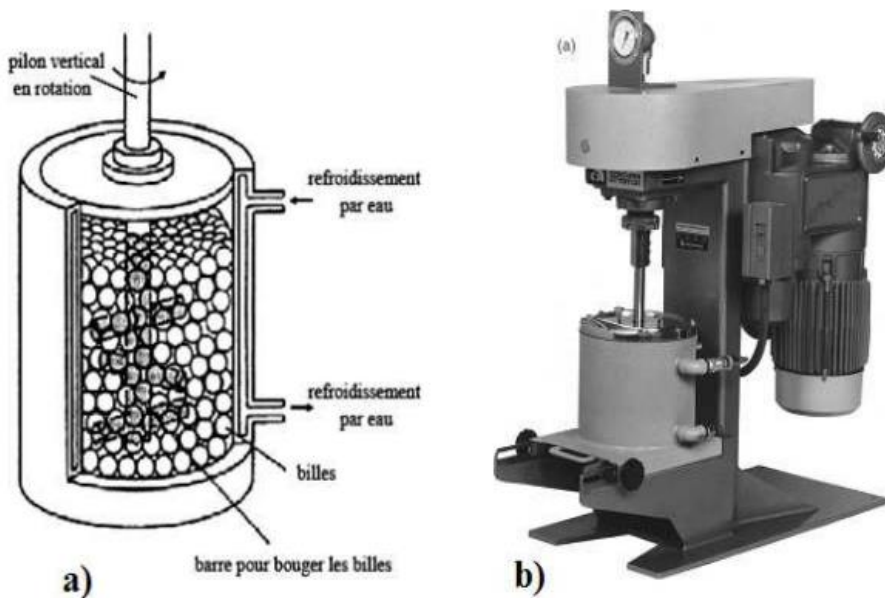


Figure I.8. Broyeur attriteur a) principe de fonctionnement, b) modèle 1-S.

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.9). Le broyage se fait uniquement par chocs [11].

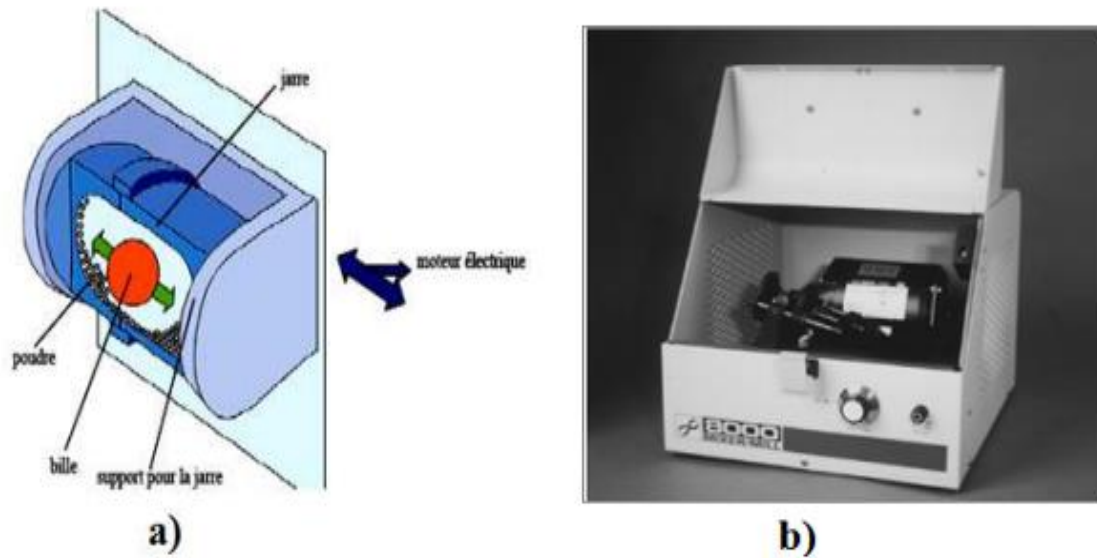


Figure. I.9. Broyeur vibratoire: a) principe de fonctionnement, b) modèle SPEX 8000.

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.10). 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 [16]. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritsch pulvérisette (c'est-à-dire, capable de pulvériser et de réduire un solide en poudre ou en fines parcelles) P7, P6, P5 et P4.

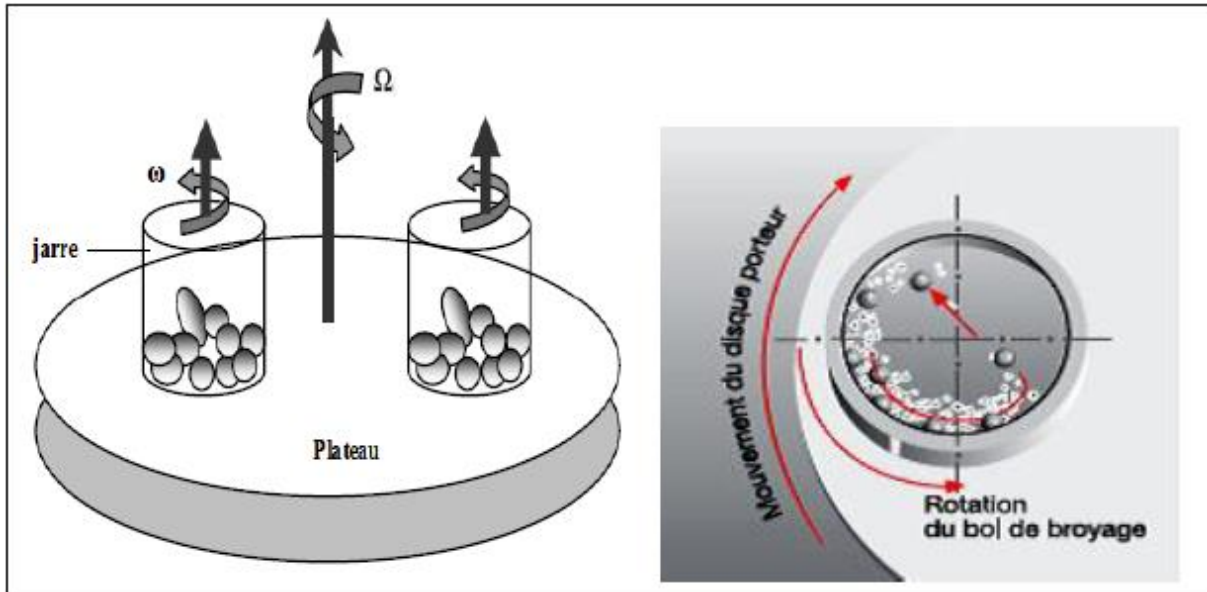


Figure I. 10 : Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes pendant le processus.

I.7. Etude antérieure sur les poudres nanostructurés FeCo et FeCoSi

I.7.1. Les principales propriétés des éléments purs

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 [17].

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.7.2. Diagramme d'équilibre FeCo**

Le fer et le cobalt sont solubles en toute proportions et forment, par conséquent, une solution solide continue se structure cubique centré (CC) pour des concentrations allant de 0 à 80 at.% Co et cubique à face centré (CFC) pour 90 at.% (figure I.11). A une température inférieure à 730 °C, la transition ordre-désordre conduit à la transformation de la structure ordonnée de type B2 (phase α') - 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) - en la structure désordonnée de type A (phase α) ; les atomes se placent indifféremment sur les différents sites de la maille [18].

Les paramètres cristallins des phases α et α' sont très proches, ils diminuent lorsque la concentration de cobalt augmente.

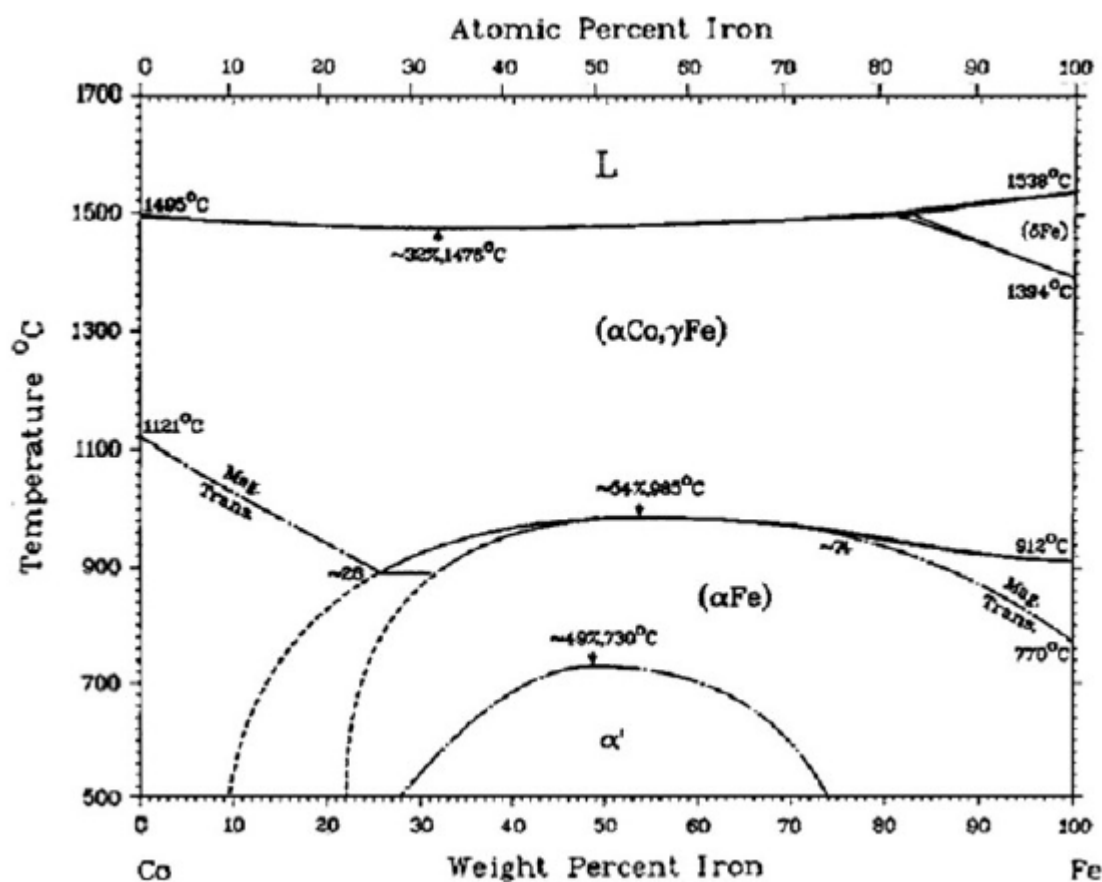


Figure I.11. Diagramme de phase Fe-Co

I.7.3. 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 [19]. Selon la section isotherme à 550°C du système Fe-Co-Si sur la figure I.12, trois phases peuvent exister : la solution A_2 (α) désordonnée, la solution B_2 (α_2) ordonnée, et la solution ordonnée DO_3 (α_1) [19]. La structure désordonnée A_2 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 B_2 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 DO_3 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 A_2 , B_2 et DO_3 sont schématisées sur la figure I.13. 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 [19].

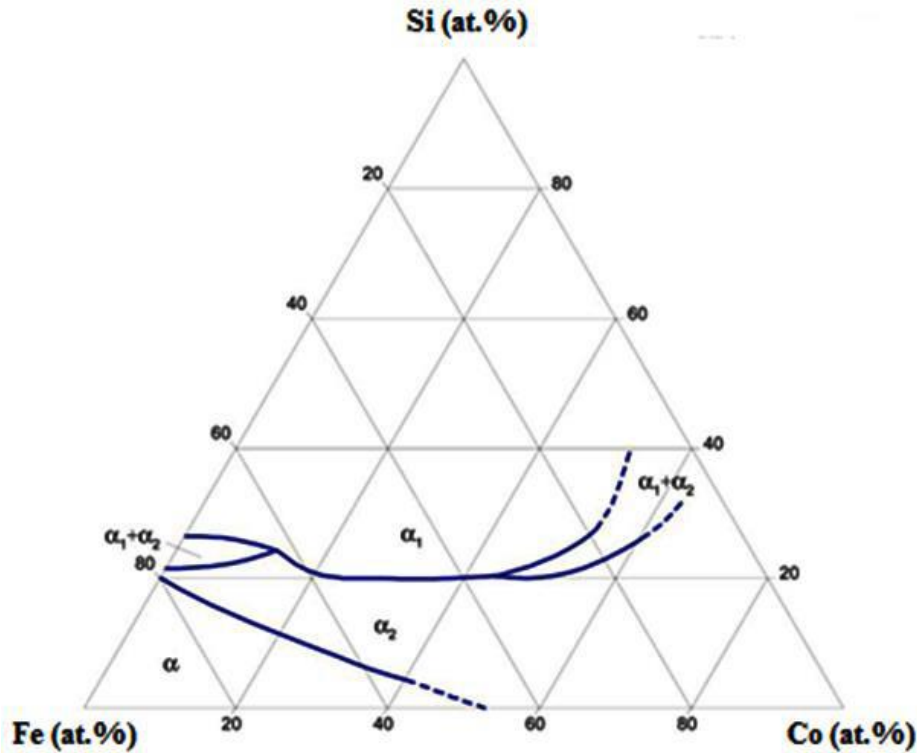


Figure I.12. Section isotherme du système Fe-Co-Si à 550°C

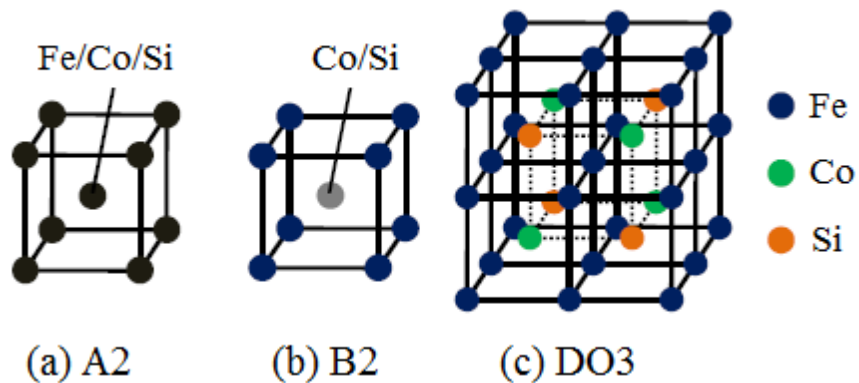


Figure I.13. Les structures des phases A_2 , B_2 et DO_3

I.7.4. Propriétés structurales des alliages FeCo élaborés par mécanosynthèse

Les propriétés structurales et magnétiques des alliages FeCo élaborés par mécanosynthèse ont été intensément étudiées, cependant, ces propriétés dépendent étroitement des conditions d'élaborations (intensité du broyage, durée du broyage,...)

A ce propos, nous citerons les travaux de C. Kuhrt et al [20] qui ont étudié l'évolution structurales et magnétiques de la solution $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 30, 70$ et 90 at.%) obtenues par broyage mécanique à l'aide d'un broyeur planétaire de type Fritsch "Pulverisette 5". Les auteurs ont montré que la solution solide Fe(Co) cubique centré (cc) s'est formée pour $x < 80$ at.%, tel qu'illustré dans la figure I.14.

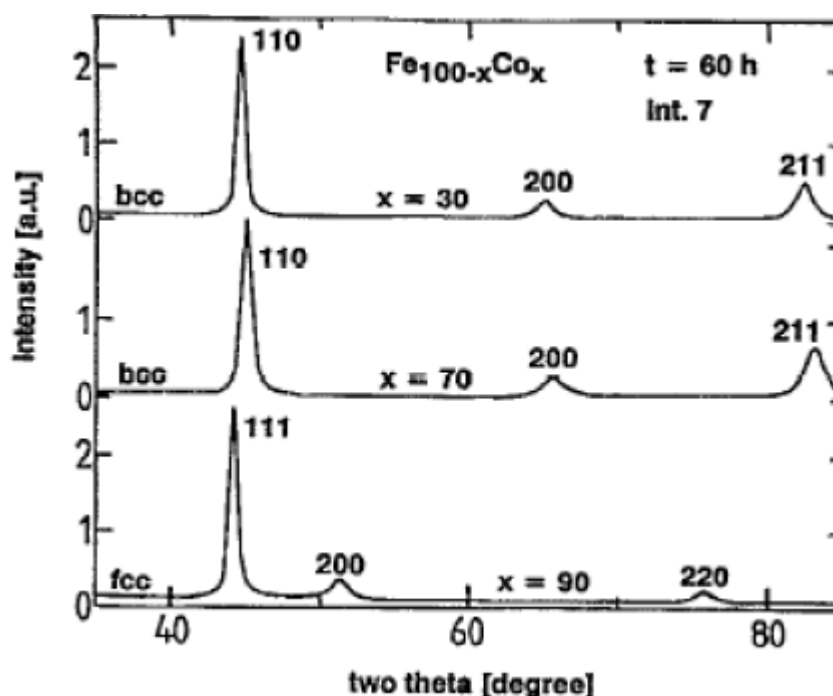


Figure I.14. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ obtenues après 60 h de broyage.

A. Zelenàkova et al [21] ont étudié l'évolution structurale et magnétique de la solution $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 30, 45, 50$ et 60 pds. %) obtenues après 30 h de broyage à l'aide d'un broyeur planétaire de type RETSCH PM 4000. Ils ont remarqué que les paramètres de maille diminuent fortement

dans le cas des concentrations de Co allant de 30% à 40% puis se stabilise entre 45% et 50%, puis encore augmenter de nouveau lorsque la quantité de cobalt augmente ($x = 60$ pds. %), comme le montre la figure I.15.

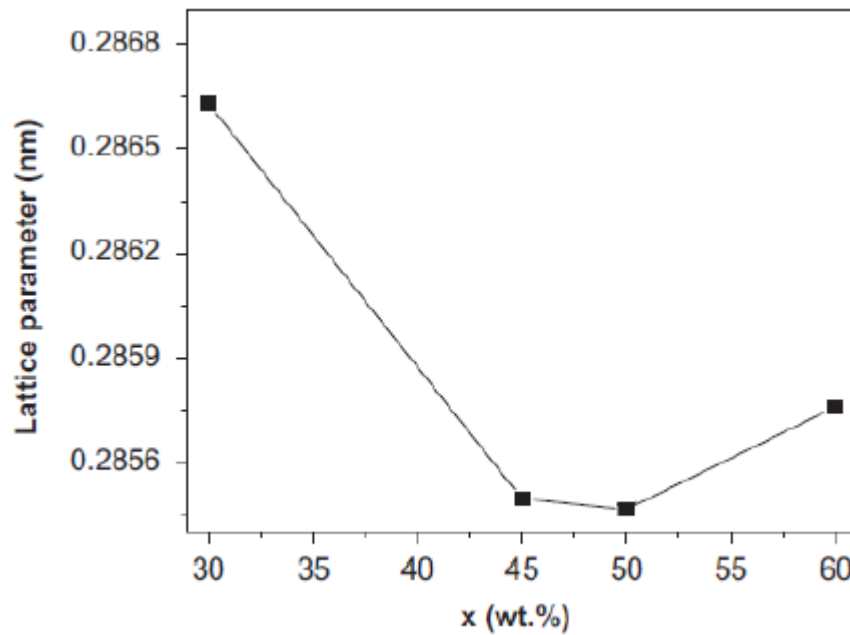


Figure I.15. Evolution de paramètre de maille en fonction de x dans les alliages de $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ en fonction du pourcentage de Co

Nishizawa et al. [22] ont étudié l'évolution du paramètre de maille de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ en fonction du pourcentage de Co. Ils ont remarqué que pour les mêmes concentrations en fer et en cobalt, les paramètres de maille des phases α et α' sont très proches, comme le montre la figure I.16, par ailleurs, ils diminuent lorsque la quantité de cobalt augmente.

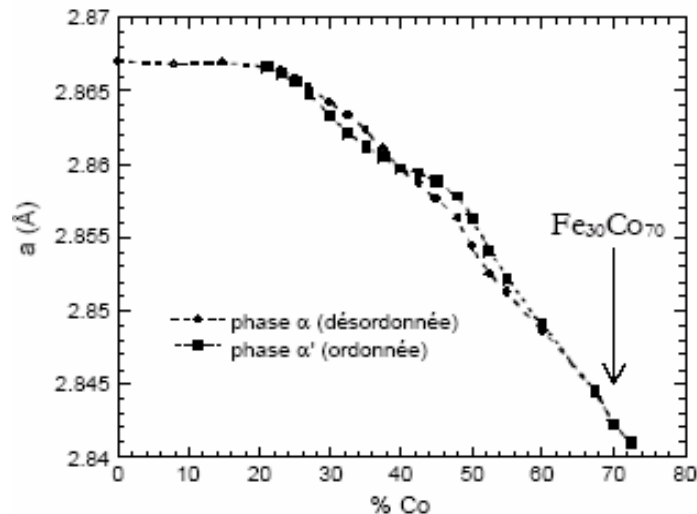


Figure.I.16 : Variation du paramètre de maille de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ en fonction de la quantité de cobalt

N. Poudyal et al [23] ont broyé un mélange de poudres $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 20, 35, 50, 60$) dans un broyeur SPEX 8000 M (model 60Hz). L'évolution des thermogrammes DSC des échantillons broyés pendant 20h dévoile la formation de la solution solide comme indiqué dans la figure.I.17. Dans les courbes de DSC, deux pics principaux ont été observés ; Le premier pic est large, endothermique avec un maximum de crête d'environ 717 à 725 °C, Il s'agit de la transformation ordonnée de la structure de type B_2 (phase α') en A_2 (phase α) désordonnée pour les échantillons broyés de $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$. ($x = 35-60$), sauf pour la composition $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$. Le deuxième pic endothermique se situe dans l'intervalle de température de 968 à 992 °C (pour tous les échantillons broyés), il est lié à la transformation de la phase α' (cc, ferromagnétique) en phase γ (cfc, paramagnétique), c'est la température de Curie.

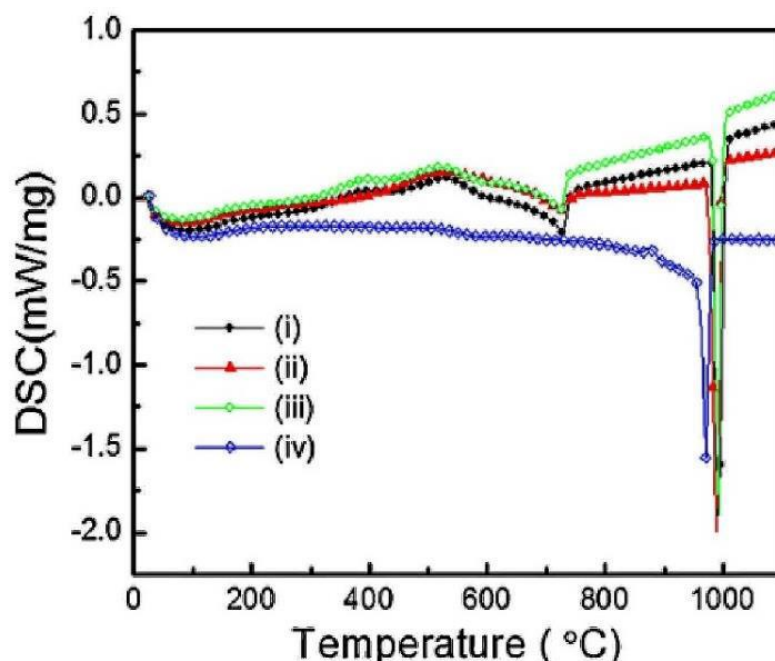


Figure I.17. Courbe DSC des alliages FeCo broyés : (i) Fe₄₀Co₆₀, (ii) Fe₅₀Co₅₀, (iii) Fe₆₅Co₃₅ et (iv) Fe₈₀Co₂₀

I.7.5. Propriétés structurales des alliages FeCoSi élaborés par mécanosynthèse

Les premiers travaux publiés sur le système Fe-Co-Si ont commencé en 1955 par Griest et al. [24], ils ont rapporté l'effet de petites additions de Si et Al dans les alliages FeCo. Dans leurs études par analyse thermique, ils ont montré que le silicium augmente la température de la transition structurale de la phase ordonnée (α') vers la phase désordonnée (α) mais avec réduction d'amplitude du pic correspondant, elle passe de 732°C pour FeCo à 805°C pour un ajout de 2 en poids % de Si. M. Khajepour et S. Sharafi [25] ont élaborés par mécanosynthèse la composition Fe₅₀Co₅₀ jusqu'à 10h de broyage au moyen d'un broyeur planétaire Fritsch (250ml), ensuite, ils ont étudié l'effet de de l'ajout de 6.5 en poids % de Si en fonction de temps de broyage sur les propriétés microstructurales et magnétiques des poudres obtenue (Fe₅₀Co₅₀)-6.5pds% Si. L'analyse par DRX a montré que la solution Fe₅₀Co₅₀-6.5pds% Si) de structure cubique centré est formé après 14h de broyage (10 h pour la formation de la solution solide Fe₅₀Co₅₀ puis 4 h après l'addition de Si). Les résultats de calcul de, $\langle D \rangle$, ont montré que ce dernier décroît rapidement jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 16 nm après 10 h de broyage (figure I.25.a).

Les auteurs ont remarqué que le paramètre de maille diminue rapidement jusqu'à atteindre une valeur minimale de 0.28523nm après 18 h de broyage, et après cela il augmente soudainement (figure I.25.b) [25]. Ils ont expliqué cette diminution par la contraction du réseau, car le rayon atomique de silicium est inférieur à celui du fer et du cobalt, d'autre part, ils ont traduit l'augmentation de paramètre de maille par la diminution de la taille des grains, qui entraîne l'augmentation de la fraction volumique des joints de grains. Par conséquent, la structure moins dense des joints de grains peut entraîner une pression négative sur les interfaces, ce qui peut entraîner une augmentation du paramètre de maille.

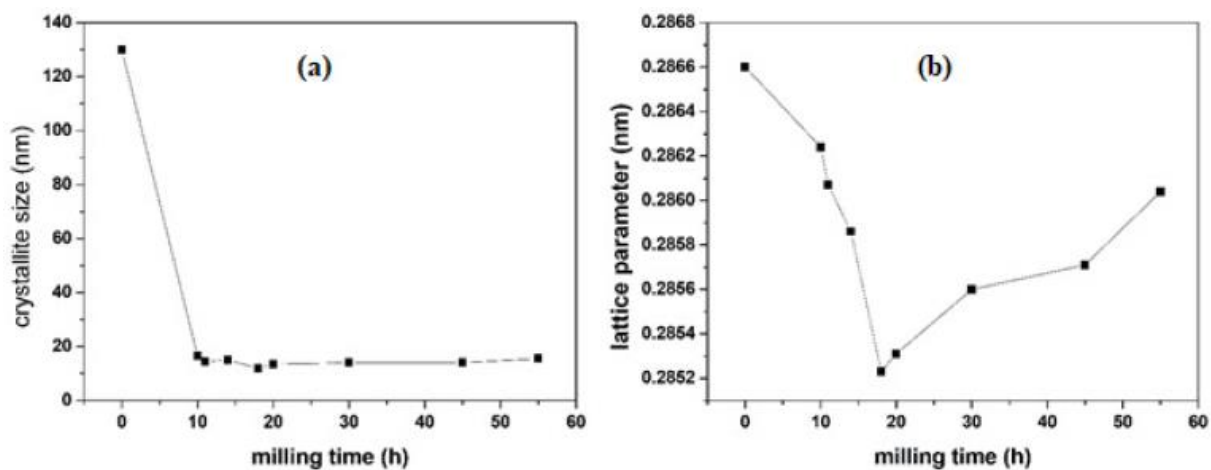


Figure I.25. Evolution de $\langle D \rangle$ et de paramètre de maille en fonction du temps de broyage

Les courbes DSC révèlent la présence de deux pics exothermiques (figure I.26) [25]. Le premier pic est large et de très faible enthalpie, dans une plage de température de 200-350°C, ceci peut être attribuée à la relaxation des contraintes, au défaut, et à la croissance des grains. Le deuxième pic se situe dans l'intervalle de température de 400-600 °C, ce pic est censé être contribué par le chevauchement de la croissance nanocristalline (transition structurelle).

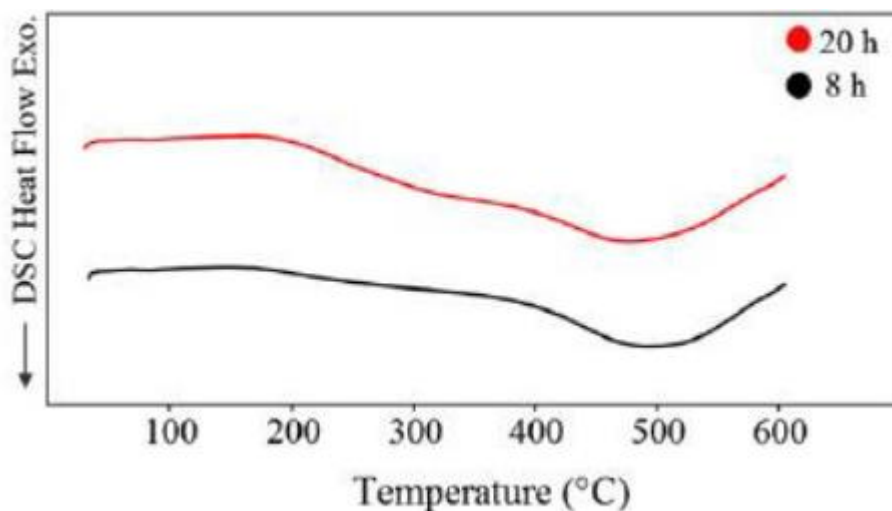


Figure I.26. Courbe DSC des alliages (Fe₅₀Co₅₀)-6.5pds% Si broyés

M. Yousefi, S. Sharafi [26] ont étudié les alliages (Fe₆₅Co₃₅)_{100-x}Si_x ($x = 0, 10$ et 20 at.%) élaborés au moyen d'un broyeur Frisch "Pulverisette 6". Les auteurs ont augmenté la durée de broyage de 1 à 80 h et ils ont fixé la vitesse de rotation à 350 tr.mn^{-1} . D'après l'évolution des spectres de la DRX, les auteurs ont donc conclu que les pics de diffraction des éléments Co (cfc et hcp) et Si (cubique diamant, cd) disparaissent après 40h de broyage pour $x = 10$ at.% et après 80 h pour $x = 20$ at.%. Ceci est dû à la diffusion de Co et Si à l'intérieur du réseau de fer et à la formation d'une solution solide désordonnée Fe (Co, Si). Notons que l'affinement des profils de raies de diffraction X a été procédé par la méthode de Williamson-Hall. A partir de cet affinement, les auteurs ont constaté que la valeur minimale de la taille des cristallites (18 nm) soit la même pour tous les échantillons, mais il se produit à un temps de broyage plus court pour l'échantillon (Fe₆₅Co₃₅)₈₀Si₂₀ et un temps de broyage plus long pour l'échantillon Fe₆₅Co₃₅ (Figure I.27.a).

La microdistorsion dans tous les alliages atteint sa valeur maximale entre 30 et 40 h et ensuite diminue très lentement (figure I.27.b). Les auteurs ont déduit le paramètre de maille par la même méthode de calcul utilisé par M. Khajepour et S. Sharafi, ils ont obtenu une valeur minimale égale à 0.28607 nm pour l'échantillon (Fe₆₅Co₃₅)₈₀Si₂₀.

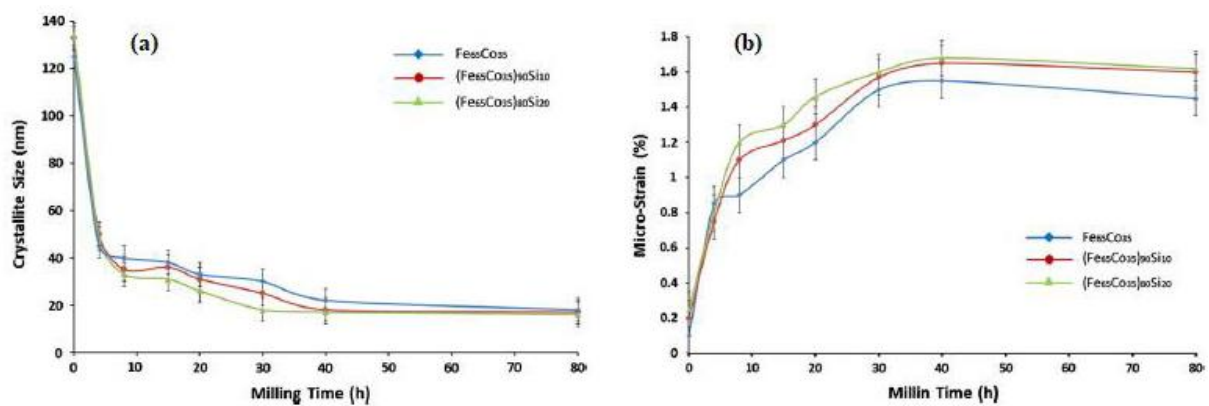


Figure I.27. Evolution de $\langle D \rangle$, et de $\langle \epsilon \rangle$ pour différents temps de broyage et de composition

Références bibliographiques

- [1] M. Depuis, série Augo, « nanomatériaux », Paris (2001).
- [2] H. Gleiter, Nanostructured Materials : Basic Concepts and Microstructure, Acta mater. 48 (2000) 1-29.
- [3] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids : nanocrystallization, structure and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-22.
- [4] N. Boukherroub, thèse doctorat, université de Boumerdes (2016).
- [5] Cao Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London : Imperial College Press, (2004).
- [6] P. Baviera, S. Harel, H. Garem, M. Grosbras, Laboratoire métallurgie physique– UMR66305, (1999).
- [7] D. Carlac'h, Y. Hemery, « Etude prospective sur les nanomatériaux », France (2004).
- [8] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Mechanically alloyed nanocomposites, Prog. Mat. Sci. 58 (2013) 383–502
- [9] J. S. Benjamin, “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metall.Trans.1 (1970) 2943-2951.
- [10] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey et J. O. Scarbrough, Preparation of “amorphous” Ni60Nb40 by mechanical alloying, Applied Physics Letters, 43, no. 11 (1983) 1017–1019.
- [11] H. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu & W. Johnson, Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling, Metall. Mater. Trans. A, 21(1990) 2333–2337.
- [12] P. Costa, Nanomatériaux. Structure et élaboration. [M 4 026]. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques (2001)
- [13] D.L. Zhang, Processing of advanced material using high-energy mechanical milling. Progress in Materials Science 49, 537-560 (2004)
- [14] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- [47] C. Suryanarayana, “*Mechanical alloying and milling*”, Marcel Dekker, USA, 2004.
- [15] Z. Sparchez, I. Chicinas, *Proc. World Congress on Powder Metallurgy*, PM 2004, vol. 1, 213-218 (2004).
- [16] A. Guittoum, Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des

nanoparticules FeNi, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif, 2008.

[17] P.Charles, Jr.Poole, Encyclopedic dictionary of condensed matter physics, Elsevier academic press, 1 (2004).

[18] AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), les nanomatériaux, France, (2006).

[19] L. Rokhlin, Cobalt – Iron – Silicon, Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Springer (2008).

[20] C. Kuhrt, L. Schultz, Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe–Co, J.Appl. Phys. 71(1992)1896.

[21] A. Zelenakova, D. Oleksakova, J. Degmova, J. Kovac, P. Kollar, M. Kusy, P. Sovak, Structural and magnetic properties of mechanically alloyed FeCo powders, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007) e519–e522.

[22] T. Nishizawa and K. Ishida, The Co-Fe (Cobalt-Iron) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5-(3) (1984) 250-259.

[23] N. Poudyal, C. Rong, Y. Zhang, D. Wang, M.J. Kramer R.J. Hebertc, J.P. Liua, Self-nanoscaling in FeCo alloys prepared via severe plastic deformation, Journal of Alloys and Compounds 521 (2012) 55– 59.

[24] T. Sourmail, Near equiatomic FeCo alloys : Constitution, mechanical and magnetic properties, Prog. Mater. Sci, 50 (2005) 816.

[25] M. Khajepour, S. Sharafi, Characterization of nanostructured Fe–Co–Si powderalloy, Powder Technol. 232(2012)124–133

[26] M. Yousefi, S. Sharafi, The effect of simultaneous addition of Si and Co on microstructure and magnetic properties of nanostructured iron prepared by mechanical alloying, Mater. Des. 37 (2012) 325–333.

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.

II.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.1.1. 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 « Pulverisette 4 », il est possible de paramétrer les vitesses de rotation des bols (jarres) de broyage et du disque porteur de façon tout à fait individuelle. La variation du rapport de démultiplication permet d'influer à souhait sur les mouvements et les trajectoires des billes de broyage, de façon à provoquer un impact vertical des billes sur la paroi interne du bol (grande énergie de choc), une approche tangentielle des billes (friction importante), ou uniquement un roulement des billes sur la paroi interne du bol (broyeur centrifuge). Ce type de broyeur est un équipement donc qui fonctionne selon le même principe que les autres broyeurs planétaires mais possède des avantages et des caractéristiques meilleures à savoir :

- La vitesse angulaire du plateau Ω et la vitesse angulaire ω de la jarre sont découplées (indépendance entre les deux vitesses);
- Sollicitation de l'échantillon réglable au choix (friction ($\Omega < \omega$)) et/ou choc ($\Omega > \omega$));
- Rapport de démultiplication (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.

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



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

II. 1. 2. 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.

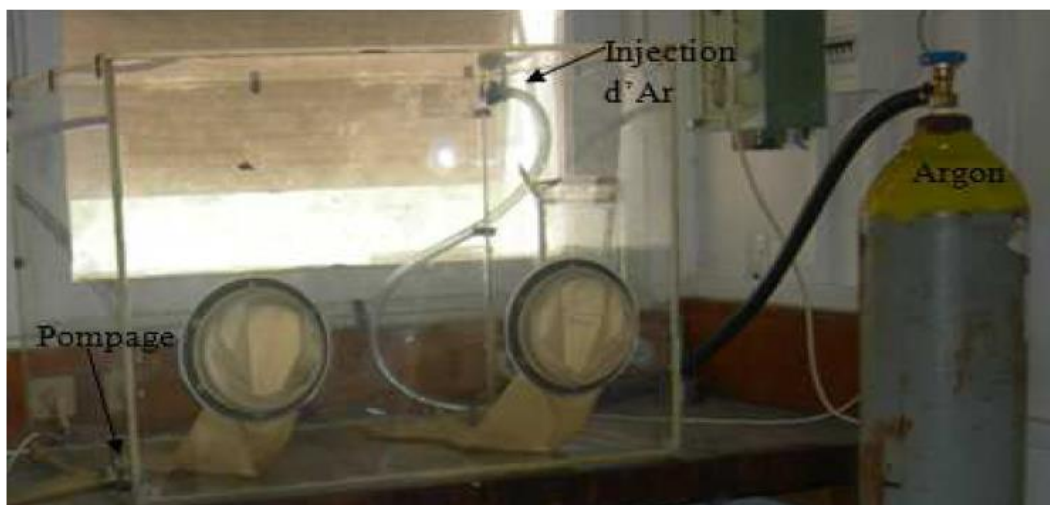


Figure II.2. Boîte à gants

II.1.3. 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 10 min.

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 boîte 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)	72h
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.1.4. Calcul de pourcentage atomique et massique des éléments

a- 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 :

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

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

b- Pourcentage massique (pt.%)

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

$$\left. \begin{array}{l} \text{pt.\% Fe} = x.M_{\text{Fe}} / (x.M_{\text{Fe}} + y.M_{\text{Co}} + z.M_{\text{Si}}) \\ \text{pt.\% Co} = y.M_{\text{Co}} / (x.M_{\text{Fe}} + y.M_{\text{Co}} + z.M_{\text{Si}}) \\ \text{pt.\% Si} = z.M_{\text{Si}} / (x.M_{\text{Fe}} + y.M_{\text{Co}} + z.M_{\text{Si}}) \end{array} \right\} x.M_{\text{Fe}} + y.M_{\text{Co}} + z.M_{\text{Si}} = 100\text{g}$$

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).

échantillon	at.% Fe	at.% Co	at.% Si	pt.% Fe (g) (/10.87g)	pt.% Co (g) (/10.87g)	pt.% Si (g) (/10.87g)
$\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$	70	30	0	7.485	3.385	0
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$	66.5	28.5	5	7.295	3.300	0.275
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{90}\text{Si}_{10}$	63	27	10	7.095	3.209	0.566
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{85}\text{Si}_{15}$	59.5	25.5	15	6.884	3.114	0.872
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$	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.2. Analyse par diffraction des rayons X

II.2.1. 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.2.2. Principe de la technique:

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser des matériaux monocristallins et polycristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. Cette technique consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ : ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde. 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] :

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

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 interréticulaire ;

h, k et l sont les indices de Miller.

En pratique, l'enregistrement à réaliser est alors la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffusion 2θ . Cette courbe (ou diffractogramme) est 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.

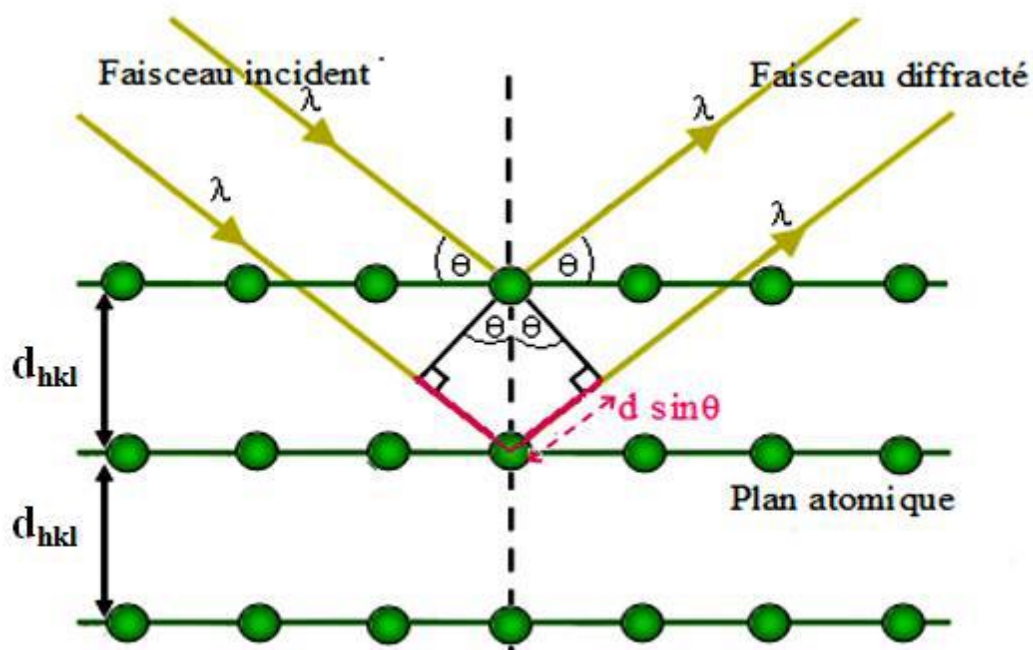


Figure II.4. Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire d_{hkl} .

II.2.3. 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° .

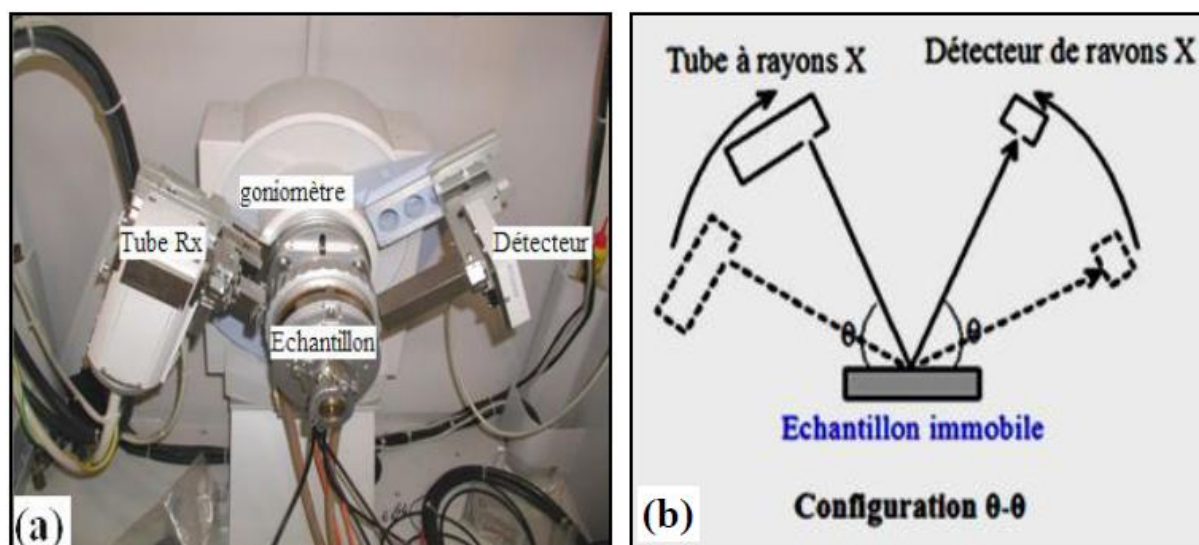


Figure II.5. (a) Diffractomètre du type Philips X'Pert PRO, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano θ - θ .

Références bibliographiques

- [1] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.

Chapitre III

*Etude structurale, microstructurale des
poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$*

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'effet de l'ajout de Si, avec différentes teneurs, sur l'évolution des propriétés structurale, microstructurales des poudres (Fe_{0.7}Co_{0.3})_{100-x}Si_x nanostructurées élaborés par mécanosynthèse à l'aide du vario- broyeur pulverisette 4.

III.1. Affinement des différents diffractogrammes

L'affinement global des diagrammes de DRX a été effectué au moyen du logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [1] basé sur la méthode de Rietveld [2] pour décrire l'élargissement des pics de diffraction.

L'analyse approfondie des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales (paramètres cristallins des matériaux) et microstructurales (tailles des cristallites et taux des microdéformations), qui ont pour effet d'élargir les pics de diffraction.

La caractérisation par diffraction de rayon X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. La connaissance des positions conduit en général à la détermination des distances entre plans réticulaires associés aux réflexions, satisfaisant la relation de Bragg.

En pratique, les profils de diffraction des rayons X sont fonction de deux termes principaux : l'effet de taille, et l'effet de microdéformation.

III.1.1. Effet de taille

Il est dû à la diminution de la taille des cristallites ou des domaines de diffraction cohérente à l'intérieur des particules. De manière générale, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et l'intensité maximale.

L'élargissement inversement proportionnel à la taille des cristallites est donné par la formule de Scherrer [3] :

$$\beta = \frac{0.9. \lambda}{L. \cos \theta}$$

Où β (rad) est l'élargissement du pic de diffraction dû uniquement à la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et L est la taille des cristallites.

L'équation de Scherrer est largement acceptée pour l'évolution des tailles des cristallites à l'échelle nanométrique bien qu'elle ne tienne pas compte de l'élargissement dû aux microdéformations.

III.1.2. Effet de microdéformations

Le champ de microcontraintes est lié à une distribution des forces de compression et/ou d'étirement et des contraintes internes, fréquemment dues aux dislocations (lacunes, fautes

d'empilement), ou aux déformations apparentes causées par les variations de composition (non stœchiométrie), de dilatation ou de contraintes thermiques.

III.1.3. Calcul des paramètres de maille

Pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp...), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics $d_{h,k,l}$ par la relation suivante [4]:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

III.1.4. Principe général de la méthode d'affinement Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X et de neutrons sur poudre. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld [1].

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe.

De nombreux programmes, basés sur la méthode de Rietveld, ont été développés pour le traitement des données des rayons X et des neutrons, tels que : Fullproff, Rietquan, MAUD.

La qualité de l'affinement obtenu est évaluée à partir de la différence mesurée entre le diagramme calculé et les valeurs observées. On utilise souvent les facteurs de profil pondéré (Rwp) et attendu (Rexp) pour rendre compte de la qualité de l'affinement [5].

Pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle utilisé, la qualité de l'affinement est suivie à travers la valeur de la grandeur :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Pour un meilleur affinement, Rwp doit être inférieur à 8 % (pour les systèmes cubiques) et χ^2 ou Goodness Of Fit (GOF) doit tendre vers 1[5].

L'affinement Rietveld par le programme Maud se décompose en deux étapes : la première étape consiste à simuler le standard pour la calibration de l'instrument, la deuxième étape consiste à

prendre en compte les paramètres instrumentaux de la première étape pour affiner les diagrammes de diffraction des échantillons à étudier.

III.1.5. Affinement de diagramme du standard

L'affinement de diagramme de standard est une analyse fondamentale de calibration pour évaluer les performances intrinsèques du diffractomètre (intensité et profil des raies). Dans ce présent travail, l'effet instrumental a été évalué en utilisant un échantillon standard non texturée, de silicium (Si) ayant une forme de grains isotropiques sans micro-contraintes avec des largeurs minimales que l'on puisse obtenir dans la configuration testée du diffractomètre (figure III.1).

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

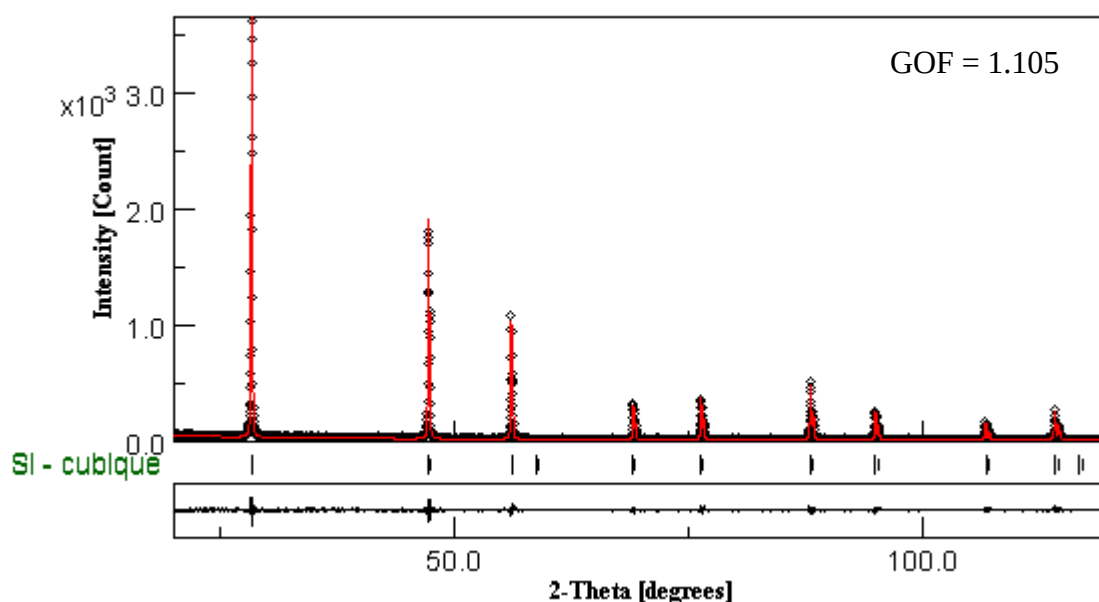


Figure III.1. Diffractogramme de l'échantillon standard (Si) affiné. Les points en noir et la ligne rouge représentent les données expérimentales et l'affinement Rietveld, respectivement. La ligne noire qui se trouve au-dessous des diffractogrammes correspond à la différence entre le spectre expérimental et théorique.

III.1.6. Affinement des diffractogrammes des échantillons de la série $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$

Après plusieurs essais d'affinements, de chaque diagramme de DRX, avec plusieurs phases, nous avons constaté que, pour chaque échantillon, le meilleur ajustement est obtenu en considérant une seule phase uniquement; c'est la phase qui englobe les éléments et la composition nominale.

Dans la figure III. 2 nous avons illustré, à titre d'exemple, l'ajustement de diagrammes de DRX obtenu pour l'échantillon de l'alliage binaire ($x=0$ at.%) et pour l'échantillon avec la teneur la plus élevée en Si ($x=20$ at.%). Nous observons, que la qualité de l'affinement pour tous les échantillons est vérifiée par la valeur du paramètre "GOF" qui est proche de l'unité

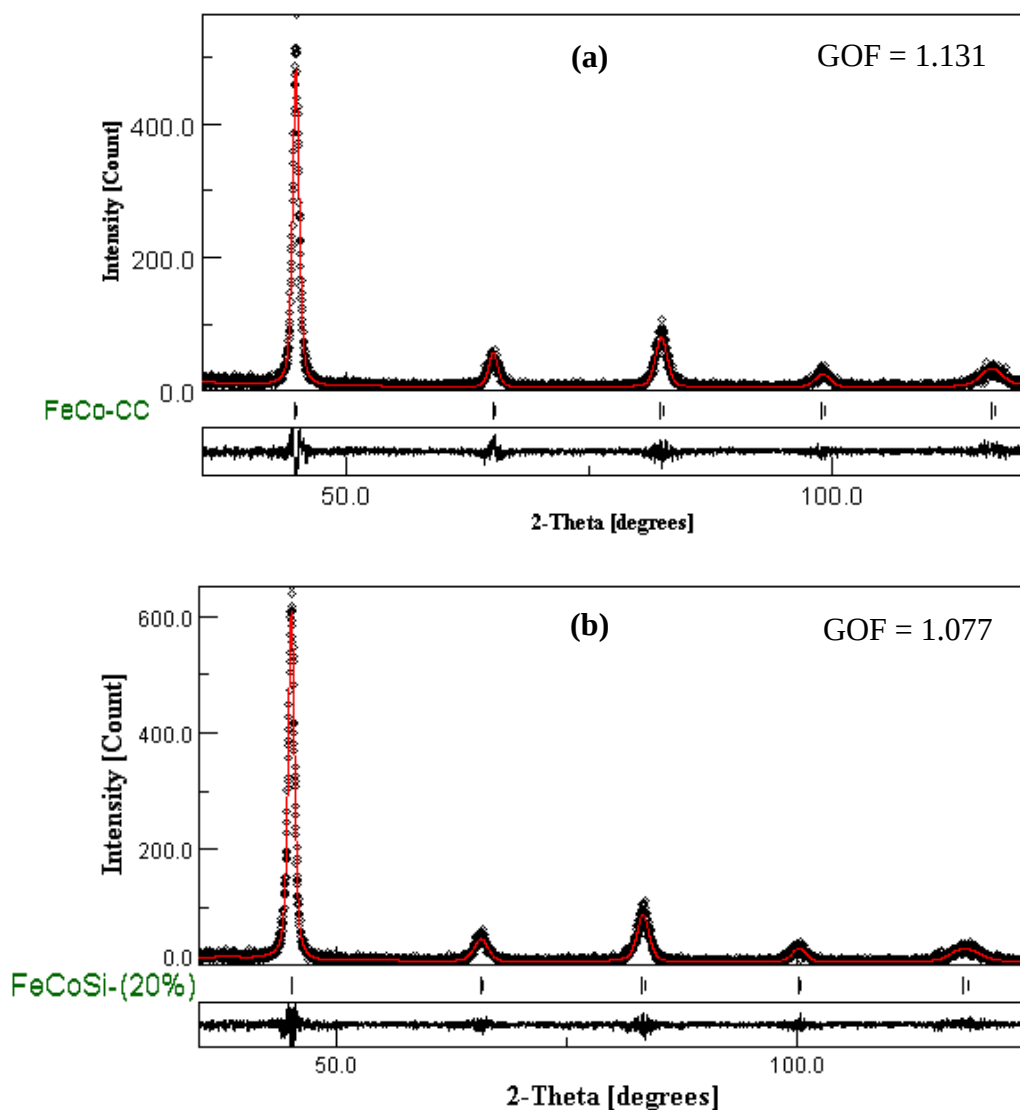


Figure III.2. Spectre de DRX relatif à l'échantillon : (a) avec $x=0$ et (b) avec $x=20$ at.%. Les points en noir et la ligne rouge représentent les données expérimentales et l'affinement Rietveld,

respectivement. La ligne noire qui se trouve au-dessous des diffractogrammes correspond à la différence entre le spectre expérimentale et théorique.

III.2. Evolution de la structure cristalline

En analysant les diffractogrammes présentés dans la figure III.3, 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 (O, Cr). Dans le même temps, nous avons constaté que tous les spectres de diffraction RX présentent les pics (110), (200), (211), (220) et (310) correspondants à la phase $\alpha\text{-Fe}(\text{Co},\text{Si})$ désordonnée de structure cc. Nous avons également constaté que lorsque la teneur en Si augmente, les pics de diffraction sont décalés vers les positions des grands angles. Pour mieux illustrer cette évolution, nous avons également représenté l'évolution des raies correspondant aux pics du plan (110) sur la figure III.4. Ce décalage angulaire traduit une diminution du paramètre de maille lorsque le pourcentage en Si augmente.

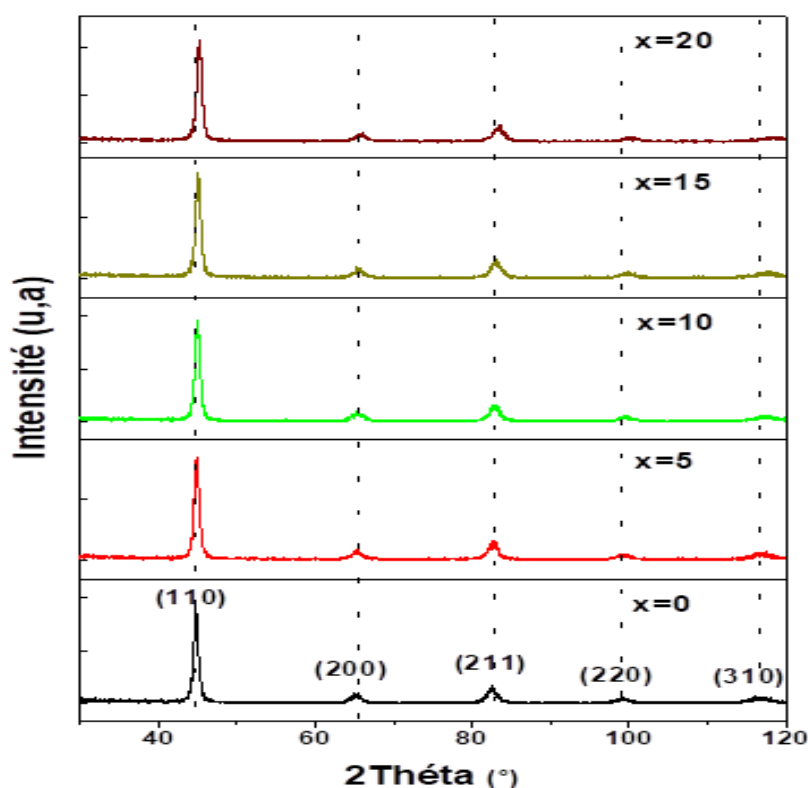


Figure III.3. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ obtenues après 72 h de broyage.

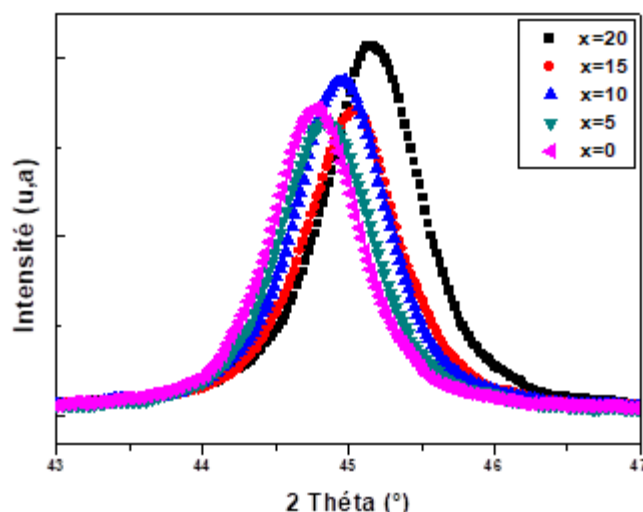


Figure III.4. Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction du pourcentage de Si

III.2.1. Evolution du paramètre de maille

La figure III.5, illustre l'évolution de, paramètre de maille, en fonction de la teneur en Si. Comme on peut le constater sur cette figure, le paramètre de maille, diminue de manière monotone avec l'augmentation de la teneur en Si. En effet, sa valeur diminue de (2.8651 ± 0.0003) nm pour le composé $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ ($x = 0$) jusqu'à (2.84099 ± 0.0003) nm pour $x = 20$.

Cette diminution de paramètre de maille (Å) est clairement traduite par le décalage des pics de diffraction X vers les grands angles (voir fig.III.3) et est due à la contraction du réseau en raison du plus petit rayon atomique de silicium ($R_{\text{Si}} = 0.110$ nm) par rapport à celui de fer ($R_{\text{Fe}} = 0.127$ nm) et du cobalt ($R_{\text{Co}} = 0.125$ nm), et le fait que ces espèces atomiques occupent au hasard les mêmes positions du réseau. Il est intéressant de noter que les valeurs obtenues pour le paramètre de maille sont très analogues à celles reportées par M. Yousefi et al [6], qui ont trouvé que, a , décroît dans le cas des alliages $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{100-x}\text{Si}_x$ (avec $x = 0, 10$ et 20) après un temps de broyage égale à 8, 20, 40, et 80h

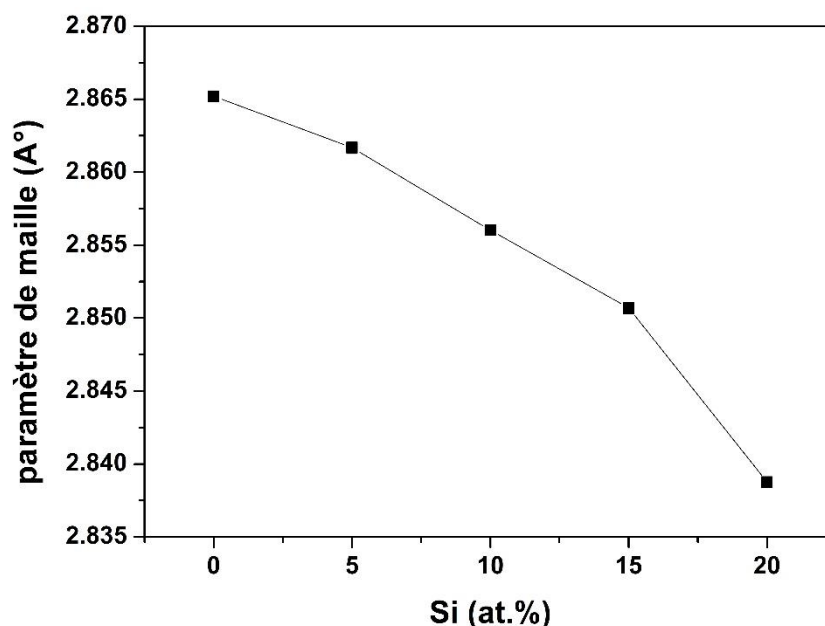


Figure III.5. Evolution du paramètre de maille, $a(\text{\AA})$, en fonction du pourcentage de silicium

III.2.2. Evolution de la taille des grains et du taux de microdistorsions en fonction du pourcentage de Si

L'utilisation de programme Maud dans notre travail nous conduit pour calculer la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$ (nm), et le taux moyen des microdistorsions $\langle \epsilon \rangle$ (%) comme le montre la figure III.6. Nous observons que la taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$, diminue rapidement avec l'augmentation du pourcentage de silicium. En effet, $\langle D \rangle$ diminue de 39 nm pour l'alliage binaire $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ jusqu'à 11 nm pour l'alliage $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$. Cette diminution de $\langle D \rangle$, peut être expliquée par le caractère dur que les alliages Fe-Co-Si acquièrent avec l'augmentation de pourcentage de Si, et par conséquent, le processus de fragmentation des grains est favorisé et donnent lieu à l'affinement des grains lors du processus de mécanosynthèse [7].

D'autre part, la valeur moyenne des microdistorsions $\langle \epsilon \rangle$ augmente de 0.77 % (pour $x = 0$ at.%) à 1.13 % pour $x = 20$ at.%. L'augmentation de $\langle \epsilon \rangle$ résulte probablement par l'augmentation de la fraction volumique occupée par les joints de grains, suite au raffinement des grains. L'énergie totale transférée dans le matériau pendant le processus de broyage est capable d'être exploitée dans le désordre (apparition de défauts tels que les lacunes, dislocations ou fautes d'empilement) et la formation de joints de grains. En effet, les joints de grains qui ont une structure hétérogène intrinsèquement par rapport aux grains nanocristallins, favorisent le stockage de l'énergie libre

dans le système et augmentent ainsi le taux moyen de microdistorsions [8]. M. Yousefi et al [6] ont obtenu la même évolution de $\langle D \rangle$ et $\langle \epsilon \rangle$ en fonction de la teneur en Si, ils ont trouvé qu'après 80h de broyage, la valeur de $\langle \epsilon \rangle$ augmente de 1.45% pour l'alliage $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ à 1.65% pour l'alliage $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}\text{Si}_{20}$.

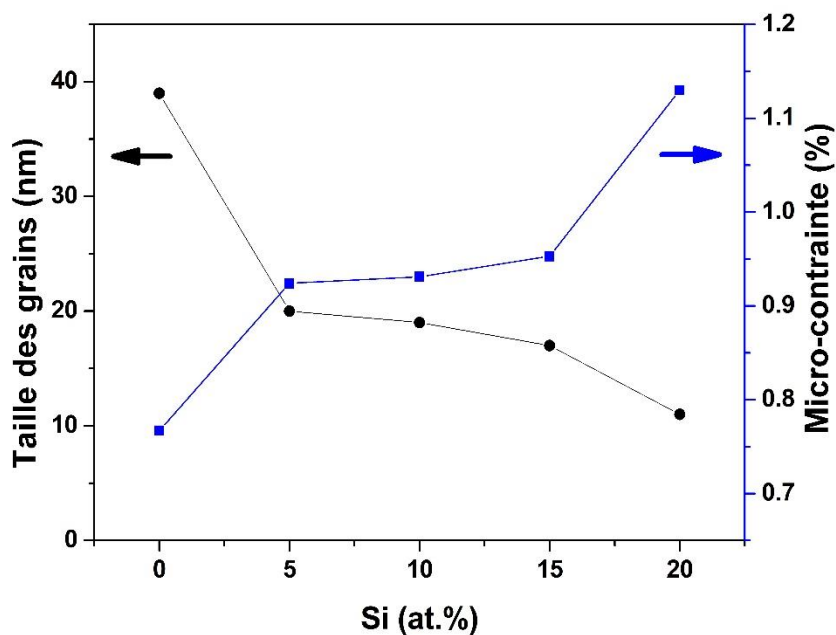


Figure III.6. Evolution de $\langle D \rangle$, et de $\langle \epsilon \rangle$ en fonction du pourcentage de silicium

Références bibliographiques

- [1] L. Lutterotti, MAUD CPD Newsletter (IUCr) 24, 2000
- [2] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65
- [3] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 2 (1918) 96.
- [4] C. Kittel, Physique de l'état Solide, 7 ème édition, Dunod, Paris, 1998.
- [5] L. Lutterotti, Introduction to diffraction and the Rietveld method, Department of Materials Engineering and Industrial Technologies, University of Trento – Italy, (2013) 1-56
- [6] M. Yousefi, S. Sharafi, A. Mehrolhosseiny, Correlation between structural parameters and magnetic properties of ball milled nano-crystalline Fe–Co–Si powders, Advanced Powder Technology 25 (2014) 752–760.
- [7] N. Boukherroub, Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse, these de doctorat, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, 2015.
- [8] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1–184.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire de master, nous avons étudié l'effet de l'ajout de silicium sur les propriétés structurales, microstructurales des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ et 20 at.%) élaborées par mécanosynthèse

L'élaboration des poudres nanostructurées $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ ont été réalisée avec succès, à l'aide du vario-broyeur planétaire P4, pour un temps de broyage égale à 72 h.

Le processus de formation des alliages a été suivi par la technique expérimentale de la DRX, en vue d'étudier l'évolution des propriétés structurales, microstructurales, sous l'effet de l'addition de silicium.

L'ajustement des spectres de diffraction X (DRX) a montré que, pour les différentes compositions considérées, une solution solide Fe (Co, Si) désordonnée de structure cubique centrée (c.c) est formée. Nous avons reporté, qu'avec l'augmentation de la concentration en Si, le paramètre de maille ainsi que la taille moyenne des grains diminuent respectivement. L'étude de la structure des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ a permis de conclure que le silicium joue le rôle d'inhibiteur de coalescence et contribue au raffinement de la taille des particules.