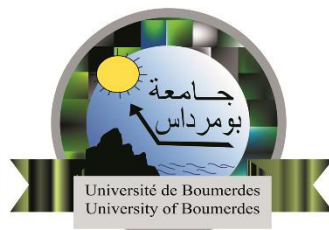


N° Ordre...../Faculté/UMBB/2018

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA- BOUMERDES



Faculté des Sciences

Thèse de Doctorat

Présentée par **HOCINE Mustapha**

Filière : Sciences Physiques

Option : Physique des Matériaux

**Elaboration et étude des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux ternaires FeCoSi élaborés par mécanosynthèse**

Devant le jury :

M. BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	Présidente
M. SAIDI Djaffar	Directeur de Recherche	CRND	Examineur
M. DOKHAN Nahed	MCA	UMBB	Examinatrice
M. GUITTOUM Abderrahim	Directeur de Recherche	CRNA	Directeur de thèse
M. LAGGOUN Ali	Professeur	UMBB	Co- directeur de thèse
M. GORRIA Pedro	Professeur	U. Oviedo Espagne	Co- directeur de thèse

Année universitaire : 2017/2018

# *DÉDICACES*

*Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail de recherche, je dédie ce mémoire :*

*À ma très chère mère Tassadit et à mon très cher père Hocine qui n'ont cessé de me combler par leur amour et leur tendresse.*

*A mon épouse et à tous mes sœurs, mes frères qui m'ont toujours encouragée et soutenu durant mes études.*

*A mes neveux et nièces, Camelia et Abderrezak, Hiba et Amine, Bouchera et Kaouthar*

*A tous les membres de ma famille sans aucune exception.*

*A la mémoire de ma grand-mère tatou*

*Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.*



## Remerciements

Le travail faisant l'objet de ce mémoire, a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de spectroscopie Mössbauer, de la division des techniques nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger et le département de physique de l'université d'Oviedo d'Espagne.

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de cette thèse, Monsieur Guittoum Abderrahim, Directeur de Recherche au centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Laggoun Ali, Professeur à l'Université de Boumerdès, qui a accepté de co-encadrer ce travail ; Par ses compétences scientifiques, ses précieux conseils, il a contribué à la réussite de ce projet.

Encore merci pour mon co-encadreur Monsieur Gorria Pedro, Professeur à l'université d'Oviedo d'Espagne, pour sa collaboration et de m'avoir chaleureusement accueilli lors de mon séjour au sein de leur laboratoire, pour sa disponibilité et ses discussions fructueuses qui m'ont permis de bien mener ce travail.

Je remercie, Madame Benbrahim Nassima, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Saidi Djaffar, Directeur de Recherche au centre de Recherche Nucléaire de Draria, et Madame Dokhan Nahed, Maître de conférences /A à l'Université de Boumerdès, merci à vous d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

J'adresse aussi mes vifs remerciements au Monsieur Joan Josep Suñol, Professeur à l'université de Girona d'Espagne, pour leur accueil au sein de leur laboratoire, et de m'avoir faire les mesures de DSC, MEB et DRX, mais dont malheureusement certains résultats ne figureront pas dans ce manuscrit.

J'exprime aussi ma gratitude au Prof. Jesús A. Blanco, responsable de la division de physique de l'état solide de l'université d'Oviedo, Espagne, où il me faire profiter au maximum de réaliser

les caractérisations (DRX, MEB et VSM) au sein de sa division, Je le remercie sincèrement pour ses compétences et ses savoir-faire, et merci encore pour le délicieux dîner.

Mes remerciements s'adressent également, au responsable de l'unité de mesures magnétiques et de diffraction des rayons X, le docteur David Martínez-Blanco, pour les mesures des cycles d'hystérésis et les expériences de la DRX, je tiens valoriser sa disponibilité, ses compétences scientifiques, qui m'a apporté des connaissances sur L'affinement Rietveld par le programme Maud, sans oublier bien sûr le docteur Victor Vega pour les mesures MEB ! Un grand merci !!

Je me dois également de remercier les responsables du département de génie mécanique de l'université de M'SILA, qui ont pris en charge le financement de mes stages en Espagne, en tant que enseignant au département de génie mécanique.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de bien mener ce travail. Je citerais en particulier le docteur Messaoud Hemmous pour son aide précieuse et sa collaboration tout au long de cette thèse, son aide dans l'élaboration de nos échantillons par mécanosynthèse, ainsi que la caractérisation par la spectrométrie Mössbauer, à Monsieur Badis Rahal, je dis merci pour les mesures effectuées par DRX, à tous les étudiants membre de l'équipe du laboratoire de spectroscopie Mossbauer du CRNA : Nadia, Mohamed, Ahmed, Amina, Amel, merci pour les bons moments passés ensemble. J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Bendjedda Noureddine, c'est grâce à lui, que J'ai eu l'opportunité de travailler avec ce groupe.

Finalement, ma reconnaissance va par-dessus tout à mes chers parents –que Dieu les protègent- mes sœurs, mes frères et mon épouse qui m'ont toujours encouragés et soutenus durant mes études.

**A tous, merci !**

# **Sommaire**

# Sommaire

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

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

I.1. Généralités sur les nanomatériaux.....	4
I.1.1. Définitions et intérêts des nanomatériaux.....	4
I.1.2. Classification des alliages nanocristallins.....	5
I.1.3. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux.....	6
I.1.3.1. Elaboration par voie physique.....	7
I.1.3.2. Elaboration par voie chimique.....	7
I.1.3.3. Elaboration par méthode mécanique.....	8
I.1.4. Domaines d'application des nanomatériaux.....	8
I.2. Notions générales de magnétisme.....	10
I.2.1. Types de matériaux magnétiques.....	11
I.3. Cycle d'hystérésis.....	11
I.3.1. Grandeurs magnétiques.....	11
I.3.2. Les Pertes par hystérésis.....	13
I.3.3. Principaux paramètres d'un cycle d'hystérésis.....	13
I.3.4. Les différentes formes du cycle d'hystérésis.....	15
I.4. Relation entre les nanomatériaux et le magnétisme.....	16
I.4.1. Modèle d'anisotropie aléatoire.....	17
I.5. Etat de l'art sur les alliages nanostructurés Fe-Co-Si.....	19
I.5.1. Les éléments purs : le fer, le cobalt et le silicium.....	19
I.5.2. Le système Fe-Co.....	20
I.5.3. Le système Fe-Si.....	23
I.5.4. Le système Fe-Co-Si.....	24
I.5.5. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Co riches en fer.....	26
I.5.6. Travaux antérieurs sur le système ternaire Fe-Co-Si riche en fer.....	29
Références bibliographiques du chapitre I.....	33

## Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisations

II. 1. Méthode d'élaboration des poudres.....	37
II.1.1. Description du broyeur planétaire P4 .....	37
II.1.2. Description de la boîte à gants.....	38
II.2. Caractérisation des poudres.....	39
II.2.1. Microscopie électronique à balayage.....	39
II.2.1.1. Théorie.....	40
II.2.1.2. Interaction électron-matière .....	40
II.2.1.3. Principe de fonctionnement du MEB.....	41
II.2.2. Diffraction des rayons X.....	42
II.2.2.1. Principe de la diffraction.....	42
II.2.2.2. description de diffractomètre.....	43
II.2.2.3. Les différentes méthodes d'affinement des spectres de diffraction X.....	44
II.2.2.3.1. La méthode de Scherrer.....	46
II.2.2.3.2. La méthode de Williamson-Hall.....	47
II.2.2.3.3. La méthode de Halder-Wagner.....	48
II.2.2.3.4. La méthode de Warren-Averbach.....	48
II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle .....	49
II.2.4. Spectrométrie Mössbauer.....	50
II.2.4.1 Principe.....	50
II.2.4.2 Interaction hyperfines.....	52
II.2.4.2.1 Déplacement isomérique ou effet de taille.....	52
II.2.4.2.2. Séparation quadripolaire ou effet de forme.....	53
II.2.4.2.3. Eclatement magnétique.....	54
II.2.4.3. Dispositif expérimental.....	55
II.2.4.4 Enregistrement des spectres Mössbauer.....	58
II.2.5. Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM) .....	60
II.2.5.1. Intérêt .....	60
II.2.5.2. Fonctionnement du VSM .....	60
II.2.5.3. Calibration de l'appareil .....	62

Références bibliographiques du chapitre II .....	63
--	----

**Chapitre III : Etude microstructurale et magnétique des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  élaborés par mécanosynthèse**

III.1. Conditions d'élaboration de la série $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ .....	64
III. 2. Etude morphologique et analyse par EDX .....	65
III. 3. Etude par diffraction des rayons X .....	68
III.3.1. Evolution de la structure cristalline.....	68
III.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage de silicium .....	70
III.3. 3. Evolution de la taille des grains et des microdistorsions en fonction du pourcentage de silicium.....	71
III. 4. Etude par calorimétrie thermique différentielle (DSC) .....	73
III. 5. Etude des propriétés hyperfines par spectrométrie Mössbauer .....	74
III.6. Courbes d'hystérésis .....	79
III.7. Conclusion.....	82
Références bibliographiques du chapitre III .....	83

**Chapitre IV : Etude microstructurale et magnétique des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  élaborés par mécanosynthèse en fonction du temps de broyage**

IV.1. Etude morphologique et analyse par EDX .....	85
IV.2. Etude par diffraction des rayons X .....	90
IV.2.1. Affinement Rietveld .....	90
IV.2.1.1. Principe d'affinement Rietveld.....	90
IV.2.1.2. Affinement de diagramme du standard.....	92
IV.2.1.3. Affinement des diagrammes des échantillons de la série $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ .....	92
IV.2.2. Evolution de la structure cristalline .....	93
IV.2.3. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.....	97
IV.2.4. Evolution de la taille des grains et des microdistorsions en fonction du temps de broyage .....	97
IV.3. Courbes d'hystérésis.....	99
IV.4. Conclusion.....	103
Références bibliographiques du chapitre IV .....	104

Conclusion générale.....	107
Annexe Publication et communication.....	109

## Liste des figures

Figure I.1. Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau.....	5
Figure I.2. Classification des matériaux nanostructurés.....	5
Figure I.3. Les 2 approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.....	6
Figure. I.4. Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante.....	11
Figure I.5. Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.....	12
Figure I.6. Apparition de courants induits locaux lors du déplacement de parois.....	13
Figure I.7. Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux.....	15
Figure 1.8. Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur (a) et un matériau magnétique doux (b).....	15
Figure I.9. Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins.....	17
Figure I.10. Représentation schématique du modèle d'anisotropie aléatoire.....	18
Figure I.11. Diagramme de phase Fe-Co.....	21
Figure I.12. Variation du paramètre de maille de la phase $\alpha$ et la phase $\alpha'$ du système Fe-Co en fonction de la concentration de cobalt.....	21
Figure I.13. Évolution du Moment magnétique dans les alliages Fe-Co, Fe-Ni, et Fe-Si.....	22
Figure 1.14. Variation du moment magnétique moyen du système Fe-Co et du moment magnétique du fer et du cobalt dans Fe-Co en fonction de la concentration de cobalt.....	22
Figure 1.15. Variation du champ hyperfin au noyau $^{57}\text{Fe}$ dans les alliages Fe-Co en fonction de pourcentage en Co .....	23
Figure I.16. Diagramme de phase Fe-Si .....	24
Figure I.17. Section isotherme du système Fe-Co-Si à $550^\circ\text{C}$ .....	25
Figure I.18. Les structures des phases A2, B2 et DO <sub>3</sub> .....	25
Figure I.19. Spectres de diffraction des rayons X des poudres Fe <sub>100-x</sub> Co <sub>x</sub> obtenues après 60 h de broyage.....	26
Figure I.20. Evolution Ms et paramètre de maille en fonction de x dans les alliages de Fe <sub>100-x</sub> Co <sub>x</sub> en fonction du pourcentage de Co.....	27
Figure I.21. Spectres Mössbauer des alliages Fe <sub>100-x</sub> Co <sub>x</sub> en fonction du pourcentage de Co..	27
Figure I.22. Evolution de l'aimantation à saturation des alliages Fe <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> (x = 1, 0.9, 0.65, 0.5, et 0.25) obtenus après différent temps de broyage.....	28
Figure I.23. Evolution de Hc de l'alliage Fe <sub>70</sub> Co <sub>30</sub> en fonction de temps de broyage.....	28

Figure I.24. Courbe DSC des alliages FeCo broyés : (i) Fe <sub>40</sub> Co <sub>60</sub> , (ii) Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> , (iii) Fe <sub>65</sub> Co <sub>35</sub> et (iv) Fe <sub>80</sub> Co <sub>20</sub> .....	29
Figure I.25. Evolution de <D> et de paramètre de maille en fonction du temps de broyage.....	30
Figure I.26. Courbe DSC des alliages (Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> )-6.5pds% Si broyés.....	31
Figure I.27. Evolution de <D>, et de <ε> pour différents temps de broyage et de composition..	32
Figure I.28. Variation de Hc et Ms pour différents temps de broyage et de composition.....	32
Figure II.1. (a) broyeur planétaire « Pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage et (c) mouvement des billes à l'intérieur des jarres .....	38
Figure II.2. Boîte à gants .....	38
Figure II.3. (a) MEB ZEISS DSM 960A, (b) MEB JEOL JSM-5600.....	39
Figure II.4. Types d'interactions électron-matière, (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) électron Auger, (d) rayon X .....	41
Figure II.5. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....	42
Figure II.6. Faisceau de rayons X diffracté sur une famille de plans cristallins.....	43
Figure II.7. (a) Diffractomètre du type Philips X'Pert Pro, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano θ-θ .....	44
Figure II.8. Comparaison de profils gaussien et lorentzien.....	46
Figure II.9. (a) Principe de mesure par (DSC), (b) DSC type Setsys Evolution.....	50
Figure II.10. Absorption résonante.....	51
Figure II.11. Illustration des conséquences de l'effet de recul et de l'effet Doppler lors de l'émission et l'absorption d'un rayon γ par les noyaux libres .....	52
Figure II.12. Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des interactions hyperfines dans le cas du <sup>57</sup> Fe sur le spectre Mössbauer .....	55
Figure II.13. Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission.....	56
Figure II.14. Schéma de la désintégration de la source <sup>57</sup> Co .....	56
Figure II.15. Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer.....	57
Figure II.16. Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante).....	59
Figure II. 17. Spectre Mössbauer du standard de Fe simulé par le logiciel Recoil.....	59
Figure II.18. Magnétomètre à échantillon vibrant de modèle EV9.....	61
Figure II.19. Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM.....	61
Figure III. 1. Micrographies MEB des poudres (Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> ) <sub>100-x</sub> Si <sub>x</sub> pour différents pourcentages de Si.....	66

Figure III. 2. Spectres EDX des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ pour différents pourcentages de Si.....	67
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.....	69
Figure III.4. Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction du pourcentage de Si .....	69
Figure III.5. Evolution du paramètre de maille, $a(\text{Å})$ , en fonction du pourcentage de silicium .....	70
Figure III.6. Evolution de $\langle D \rangle$ , et de $\langle \epsilon \rangle$ en fonction du pourcentage de silicium .....	72
Figure III.7. Courbe DSC des alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de Si .....	74
Figure III.9. Spectres Mössbauer et distributions du champ hyperfin des alliages $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de Si .....	75
Figure III.10. Cycles d'hystérésis des alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de Si.....	79
Figure III. 11. Evolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction du pourcentage de Si.....	80
Figure III. 12. Evolution de l'aimantation à saturation et le champ hyperfine en fonction du pourcentage de Si.....	81
Figure IV. 1. Micrographies MEB des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ pour différents temps de broyage.....	86
Figure IV. 2. Spectres EDX des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ pour différents pourcentages en Si.....	88
Figure IV. 3. Cartographies de la distribution des éléments Fe, Co et Si pour différents temps de broyage.....	89
Figure IV. 4. (a) spectre de l'échantillon standard (LaB6) affiné, (b) la courbe de résolution du diffractomètre utilisé pour notre étude.....	93
Figure IV.5. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ obtenues avant après les différents temps de broyage. ....	94
Figure IV.6. Spectre de DRX affiné relatif à l'échantillon : (a) avec $t= 6\text{h}$ et (b) avec $t =12\text{h}$ . ....	96
Figure IV.7. Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction de temps de broyage.....	96

Figure IV.8. Evolution du paramètre de maille, $a(\text{Å})$ , en fonction de temps de broyage pour les alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ .....	97
Figure IV.9. Evolution de $\langle D \rangle$ , et de $\langle \varepsilon \rangle$ en fonction du temps de broyage.....	98
Figure IV.10. Cycles d'hystérésis des poudres $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ en fonction de temps de broyage.....	100
Figure IV.11. Fit d'une courbe de première aimantation par la loi d'approche à saturation .....	100
Figure IV.12. Evolution de l'aimantation à saturation, $M_s$ , et de coercivité, $H_c$ en fonction de temps de broyage.....	101

## Liste des tableaux

Tableau I.1. Applications des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.....	9
Tableau I.2. Induction et aimantation à saturation, induction rémanente, et champ coercitif de quelques matériaux.....	14
Tableau I.3. Propriétés physiques du fer, du cobalt et du silicium.....	20
Tableau II.1. Les différents facteurs qui influencent une raie de diffraction.....	45
Tableau III. 1. Paramètres impliqués dans le processus de broyage.....	65
Tableau III.2. Paramètres hyperfins des alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ en fonction du pourcentage de Si.....	76
Tableau III.3. Champ magnétique hyperfin moyen des alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ et les différentes configurations atomiques possible en NN et en NNN de l'atome de $^{57}\text{Fe}$ sondé. .....	78
Tableau III.4. Valeurs de champ coercitif et d'aimantation à saturation tirés à partir des courbes d'hystérésis.....	81
Tableau IV.1. Valeurs obtenues à partir de l'affinement des spectres de DRX.....	99
Tableau IV.2. Valeurs de champ coercitif et d'aimantation à saturation tirés à partir des courbes d'hystérésis.....	103

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Le développement des matériaux nanocristallins, a conduit ces deux dernières décennies à l'élaboration de nouveaux alliages, du fait de la taille réduite des grains et du volume remarquable d'interfaces (jusqu'à 50 %), qui donnent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières, que celles des matériaux massifs de même composition, et ouvrent des champs d'application nouvelles à savoir, l'énergie électrique, l'informatique, les télécommunications, etc [1, 2].

Ces matériaux peuvent ainsi se présenter sous plusieurs formes selon la dimensionnalité de l'objet nanostructuré, tel que : nanoparticules, films minces et multicouches, alliages nanocristallins, poudres nanostructurées, clusters dispersés dans une matrice, etc.

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 [3, 4]. Dans le cas des matériaux magnétiques, le broyage mécanique permet l'élaboration ; de matériaux constitués de très fines particules magnétiques (de l'ordre du nanomètre), à propriétés remarquables (une forte diminution de la coercivité et une forte augmentation de l'aimantation à saturation) [5].

Les alliages ferromagnétiques Fe-Co sont connus depuis longtemps et sont utilisés dans beaucoup d'applications en raison de leurs propriétés remarquables tels que : l'aimantation à saturation élevée associée à une faible perméabilité et une température de Curie élevée [6, 7]. Ces propriétés ont offert des applications potentielles, par exemple, les transformateurs de haute performance, les enregistrements magnétique à ultra-haute densité. En particulier, il a été rapporté que l'alliage Fe-Co à 30 at.% de Co, présente une valeur maximale de l'aimantation à saturation [9]. 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 [10, 11, 12].

Dans ce contexte, nous avons entrepris ce travail de thèse, portant sur l'élaboration des poudres nanostructurées ternaires FeCoSi par broyage mécanique à haute énergie, au moyen du vario-broyeur « pulverisette 4 ». Pour cela nous avons choisi d'étudier, en premier, l'effet de l'ajout du silicium sur les propriétés physiques du composé  $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x= 0, 5, 10, 15, 20\text{at.}\%$ ). En second et pour un pourcentage de Si optimisé, nous avons étudié l'effet du

temps de broyage sur la structure, la microstructure et les propriétés magnétiques du composé  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ .

Cette thèse est structurée en quatre 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'évolution structurale, morphologique, hyperfine et magnétique des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x=0, 5, 10, 15$  et  $20\text{at.}\%$ ) en fonction de la teneur en silicium et pour une durée de broyage de 72 h.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude de l'effet de temps de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  ( $t=0, 6, 12, 24, 36, 48$  et  $60\text{h}$ ). Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

## Références bibliographiques

- [1] D. Vollath, Nanomaterials, An introduction to synthesis, properties and application, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [2] A.I. Gusev, A.A. Rempel, Nanocrystalline materials, Cambridge international science publishing, 2004
- [3] C.C. Koch, Nanostructured Materials, 2<sup>nd</sup> ed., William Andrew, USA, 2007.
- [4] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Prog . Mater. Sci. 46(2001)1–184.
- [5] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2009
- [6] V. Mancier, J.L. Delplancke, J. Delwiche, M.J. Hubin-Franskin, C. Piquer, L. Rebbouh, F. Grandjean, Morphologic, magnetic, and Mossbauer spectral properties of Fe<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> nanoparticles prepared by ultra sound-assisted electrochemistry, J. Magn. Mater. 281 (2004)27–35.
- [7] J.G. Zhu, New heights for hard disk drives, Mater. Today 6 (2003)22–23.
- [8] C. Kuhrt, L. Schultz, Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe–Co and Fe–Ni, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6588.
- [9] H.P.J. Wijn, Magnetic Properties of Metals d-Elements, Alloys. Comp. Springer, Verlag Berlin Heidelberg, (1991)
- [10] A. Sharifati, S. Sharafi, Structure and magnetic properties of mechanically alloyed (Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>)<sub>91</sub>Cu<sub>9</sub> powder, Mater. Des. 36 (2012) 35–40.
- [11] B. Chitsazan, H. Shokrollahi, A. Behvandi, O. Mirzaee, Characterization and magnetic coercivity of nanostructured (Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>)<sub>100-x</sub>V<sub>x=0,2,4</sub> powders containing a small amount of Co<sub>3</sub>V intermetallic obtained by mechanical alloying, Powder Technol. 214 (2011) 105–110.
- [12] J.M. Loureiro, B.F.O. Costa, B. Malaman, G. Le Caër, S. Das, V.S. Amaral, Formation stages of bcc (Fe<sub>44</sub>Co<sub>44</sub>)Sn<sub>12</sub> extended solid solution by mechanical alloying, J. Alloy. Compd. 25 (2014) 211–218.
- [13] M. Yousefi, S. Sharafi, A. Mehroloosseiny, Correlation between structural parameters and magnetic properties of ball milled nanocrystalline Fe–Co–Si powders, Adv. Powder Technol. 25 (2014) 752–760.
- [14] M. Khajepour, S. Sharafi, Characterization of nanostructured Fe–Co–Si powder alloy, Powder Technol. 232 (2012) 124–133.

# Chapitre I

## Généralités et état de l'art sur les alliages Fe-Co-Si

## Chapitre I

### Généralités et état de l'art sur les alliages Fe-Co-Si

Ce chapitre théorique a pour but une brève description, sur les matériaux nanostructurés, leur classification et les méthodes de leur élaboration, puis, leurs nombreuses applications. Ensuite nous nous présentons succinctement quelques concepts de base ; liés aux magnétismes y compris les cycles d'hystérésis et qui sont utilisées pour caractériser un matériau magnétique. Nous décrivons ensuite l'état de l'art sur les alliages Fe-Co-Si afin de présenter les systèmes relatifs d'alliages Fe-Co, Fe-Si, et Fe-Co-Si.

#### **I.1. Généralités sur les nanomatériaux**

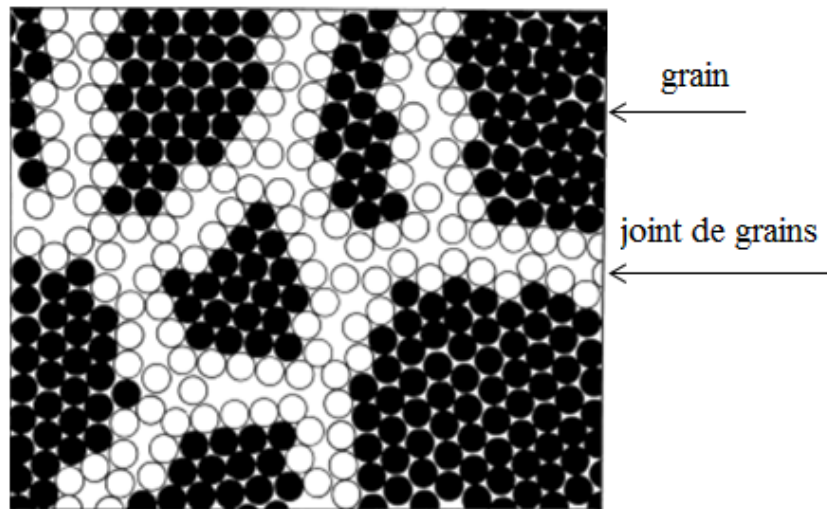
##### **I.1.1. Définitions et intérêts des nanomatériaux**

Lors de la dernière décennie, les nanomatériaux qui ont constitué une nouvelle classe de matériaux, connaissent un grand intérêt scientifique et technologique compte tenu de leurs propriétés physiques particulière ; qui différent de celles des même matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique [1].

Les nanomatériaux sont définis comme ; des matériaux constitués de nano-objets ayant la dimension de cristallites comprise entre 1 et 100 nm [2], qui contient un nombre de proche voisin réduit et une fraction importante des atomes associés à une zone interfaciale, avec une répartition désordonné appelée joint de grains (figure I.1), cette fraction peut leur donner des propriétés bien spécifique, ce qui le distingue par rapport aux alliages massive équivalent [3,4].

Le passage de la matière à des dimensions nanométrique, fait apparaître des propriétés physiques inattendues et non contrôlée. De plus, l'étude des alliages nanocristallins a prouvé qu'il est possible de maîtriser leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques en maîtrisant la taille, la morphologie et la configuration des entités qui les forment [3, 5].

Les nanotechnologies mènent donc à l'élaboration de matériaux ; dont les propriétés fondamentales (mécaniques, chimiques, optiques, biologiques, etc.) peuvent être modifiées. Par exemple, l'or est totalement inactif à l'échelle micrométrique alors qu'il devient un excellent catalyseur de réactions chimiques lorsqu'il prend des dimensions nanométriques.

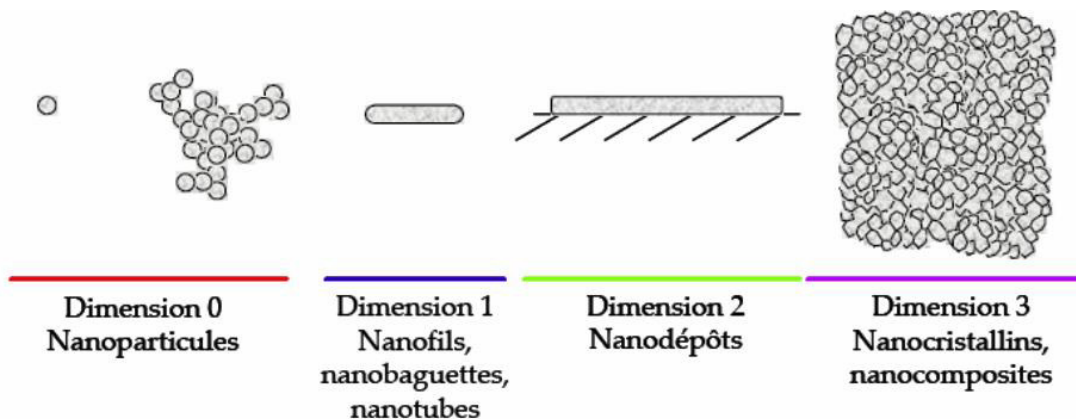


**Figure I.1.** Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau [3]

### I.1.2. Classification des alliages nanocristallins

Les nanomatériaux sont classés en quatre familles selon leurs formes d'application [2, 6] (voir Figure.I.2) :

- Les matériaux de dimension 0 qui sont constitués de cristallites nanométriques réparties de façon aléatoire ou organisés dans une matrice, comme dans les fluides magnétiques ou les cristaux colloïdaux pour l'optique ;
- les matériaux de dimension 1 qui sont conçus sous forme de nanofils ou de nanotubes ;
- les matériaux de dimension 2, fabriqués en forme de couche ultrafine par dépôts d'agrégats ou d'atomes ;
- les matériaux de dimension 3 présentés sous une forme compacte (nanocomposites) comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

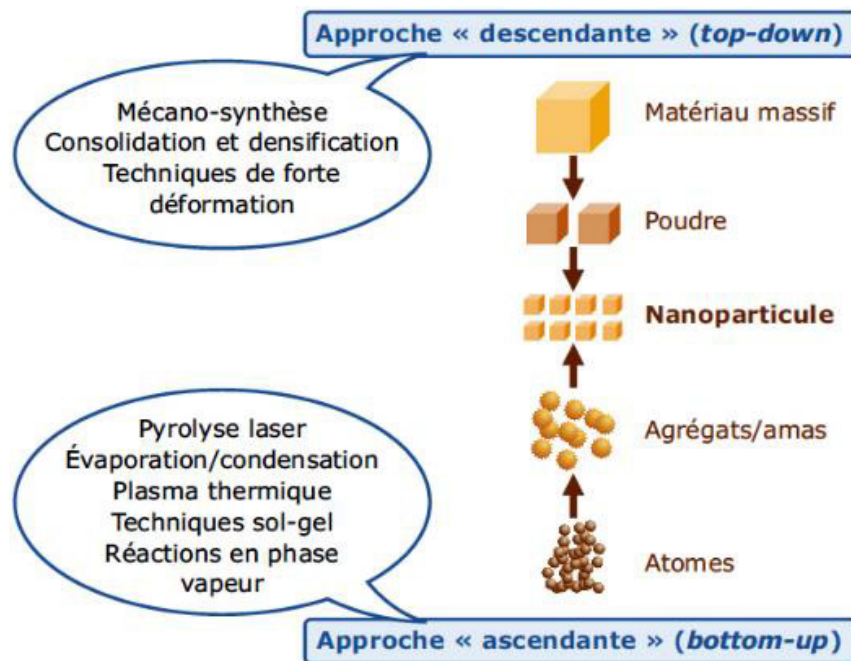


**Figure I.2.** Classification des matériaux nanostructurés [2]

### I.1.3. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

L'utilisation des matériaux nanostructurés sont variées et donc, on a à choisir une méthode appropriée pour leurs synthèses afin de répondre à leurs exigences. Ces matériaux peuvent être élaborés selon deux grandes façons totalement opposées, à savoir, l'approche « *top-down* » (en français : descendant) et l'approche « *Bottom-up* » (ascendant) comme illustré dans la figure I.3 [7, 8].

Dans la première approche dite « *bottom-up* », les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir du bas, c'est-à-dire : atome par atome, molécule par molécule ou cluster par cluster. A l'opposé, l'approche *top-down*, est proprement plus simple et basé sur la diminution de la taille des objets, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique.



**Figure I.3.** Les 2 approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés [7]

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux sont classés en 3 grandes classes [5, 9]:

- \* élaboration par voie physique
- \* élaboration par voie chimique
- \* élaboration par méthode mécanique.

### **I.1.3.1. Elaboration par voie physique**

L'élaboration des nanopoudres (amas), par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source soit par chauffage (fusion en creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse, laser). Dans la plupart des cas, cette vapeur est refroidie par collisions avec un gaz neutre pour devenir donc une phase sursaturante (condensation en gaz inerte) [9]. En revanche, une autre voie physique d'obtention de nanopoudres basé sur l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être procédées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique [10, 11].

### **I.1.3.2. Elaboration par voie chimique**

Parmi les techniques de fabrication par voie chimique, couramment utilisées on trouve :

#### **a- Les réactions en phase vapeur**

Il s'agit d'introduire les matériaux précurseurs vaporisés dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition), où les espèces de précurseurs sont adsorbées à la surface, d'un substrat maintenu à une température adaptée, dans le but de former un film solide sur le substrat [9]. Cette méthode permet d'élaborer certains nanomatériaux tels que les quantum de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.

#### **b- Les réactions en milieu liquide**

La synthèse en milieu liquide est souvent réalisée à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules. Les nanoparticules peuvent encore être obtenues par changement des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, concentration, etc.) [9]. Parmi les réactions en milieu liquide on peut mentionner :

- \* la co-précipitation chimique, méthode pratique pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché,
- \* L'hydrolyse qui permet d'obtenir des poudres métalliques ultra-fines ou sphériques avec une grande pureté chimique, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

### **c- Les techniques sol-gel**

Elles permettent d'obtenir des oxydes et non oxydes (Gel) par polymérisation, à température modérée d'espèces moléculaires en solution (Sol). L'intérêt du procédé sol-gel demeure dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure ; au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production des poudres ultrafines, et de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres [9, 12].

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

#### **I.1.3.3. Elaboration par méthode mécanique**

En complément des méthodes d'élaborations de nanoparticules, à partir de de phases gazeuses de solutions ou, matières liquéfiées, on trouve les procédés par voie mécanique qui permettent de produire des nanoparticules (1 à 30  $\mu\text{m}$ ) ; par fragmentation de molécules solides plus grossières. La caractéristique fondamentale de cette technique est de permettre l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène, au sein de la matrice [9, 12]. Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, contrairement aux autres techniques.

#### **I.1.4. Domaines d'application des nanomatériaux**

Durant ces dernières années, grâce à leurs nouvelles caractéristiques physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été exploitées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques (Nano-biologie, Nano-systèmes..). Les nanomatériaux sont toujours utilisés pour une fonction particulière. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les oxydes magnétiques, les diélectriques, les carbones, les polymères, etc.

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses, et leurs utilisations ouvrent de plusieurs perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux domaines d'activité tels que : la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique. L'application des nanomatériaux magnétiques a ainsi permis de développer de nouvelles gammes, d'utilisation à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques.

secteurs d'activité	exemples d'applications
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion 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...
agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
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...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
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...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...

**Tableau I.1.** Applications des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activités [19]

## I.2. Notions générales de magnétisme

L'origine du moment magnétique atomique provient des atomes, qui possèdent une couche électronique incomplète ; (couche 3d des métaux de transition et couche 4f des métaux de terres rares).

Le moment magnétique élémentaire d'un atome résulte de deux contributions ; ses couches électroniques incomplètes : le moment magnétique de spin ( $\mu_s$ ) qui est une propriété purement quantique des électrons, générés par la rotation de l'électron autour de lui-même ; le moment orbital ( $\mu_l$ ) qui est généré par la rotation des électrons autour du noyau, sur leurs orbites [13, 14].

La théorie quantique du magnétisme a illustré que le moment magnétique de spin et le moment magnétique orbital sont donnés par les relations suivantes [13, 14] :

$$\mu_s = 2 \cdot \sqrt{s(s+1)} \cdot \mu_B \quad (\text{I.1})$$

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \cdot \mu_B \quad (\text{I.2})$$

Où  $s$  et  $l$  représente le nombre quantique de spin et le nombre quantique orbital respectivement et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. L'ordre de grandeur du moment magnétique atomique est le magnéton de Bohr [13, 14], défini par :

$$\mu_B = -e\hbar/m_e \quad (\text{I.3})$$

Où  $e$  : charge de l'électron ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C),  $\hbar = h/2\pi$  : constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js) divisée par  $2\pi$ ,  $m$  : masse de l'électron ( $9,11 \cdot 10^{-31}$  kg).

L'influence des nucléons sur le moment magnétique atomique est négligeable, à cause de faible magnéton nucléaire comparativement à celle du magnéton des électrons.

Chaque matériau a donc un comportement magnétique lié à sa nature, ils sont classés en familles selon leur comportement lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur. C'est le rapport du champ magnétique de réaction au champ magnétique appliqué qui détermine la catégorie du matériau. Ce rapport est appelé susceptibilité magnétique  $\chi$  elle est définie comme suit :

$$M = \chi \cdot H \quad (\text{I.4})$$

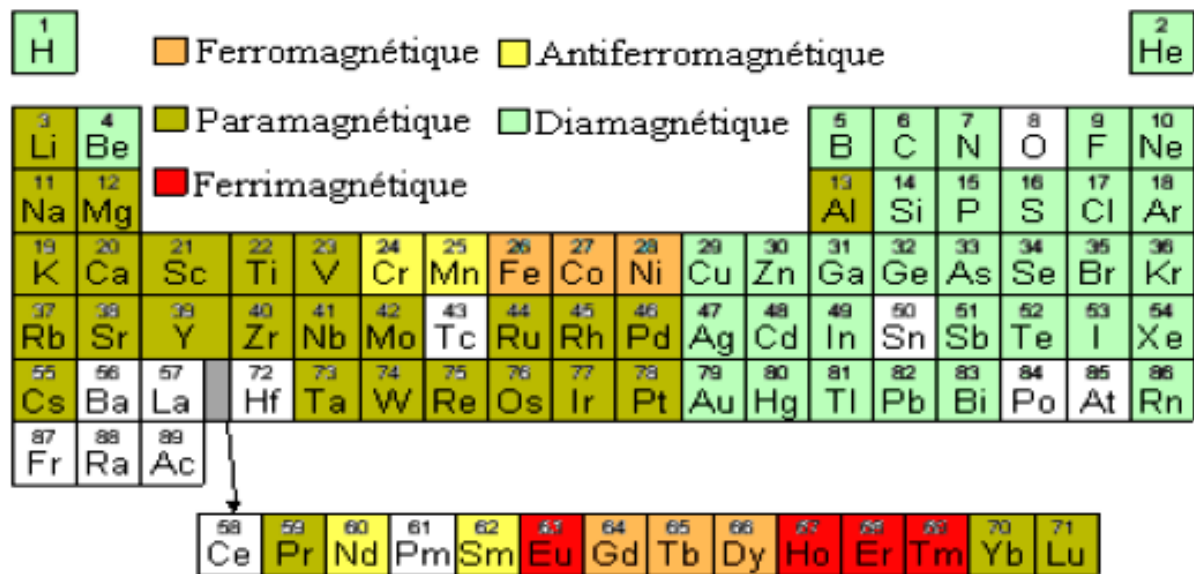
Où  $H$  désigne le champ magnétique effectif, et  $M$  l'aimantation qui est une grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume (unité : A/m)

**I.2.1. Types de matériaux magnétiques**

La meilleure façon de classer les matériaux, du point de vue magnétique est de considérer la valeur du moment magnétique atomique. Parmi ces matériaux on distingue :

- Matériaux diamagnétiques
- Matériaux paramagnétique
- Matériaux ferromagnétique
- Matériaux antiferromagnétiques
- Matériaux ferrimagnétiques

79 parmi les 103 premiers éléments purs sont porteurs d'un moment magnétique à l'état atomique fondamental, ainsi que le montre la figure I.4, qui résume le comportement magnétique des éléments du tableau périodique [19].



**Figure. I.4.** Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante [19]

**1.3. Cycle d'hystérésis**

**I.3.1. Grandeurs magnétiques**

L'état magnétique de la matière est caractérisé par une grandeur vectoriel, appelé aimantation  $M$  donnée par la relation :

$$M = \partial M / \partial v \quad (I.7)$$

Où  $M$  est la somme des moments magnétiques atomiques et  $\partial v$  l'élément de volume considéré.

Dans le vide, les grandeurs vectorielles ; champ d'induction magnétique  $B$  et champ d'excitation magnétique  $H$  avec  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide ; sont liées par la relation :

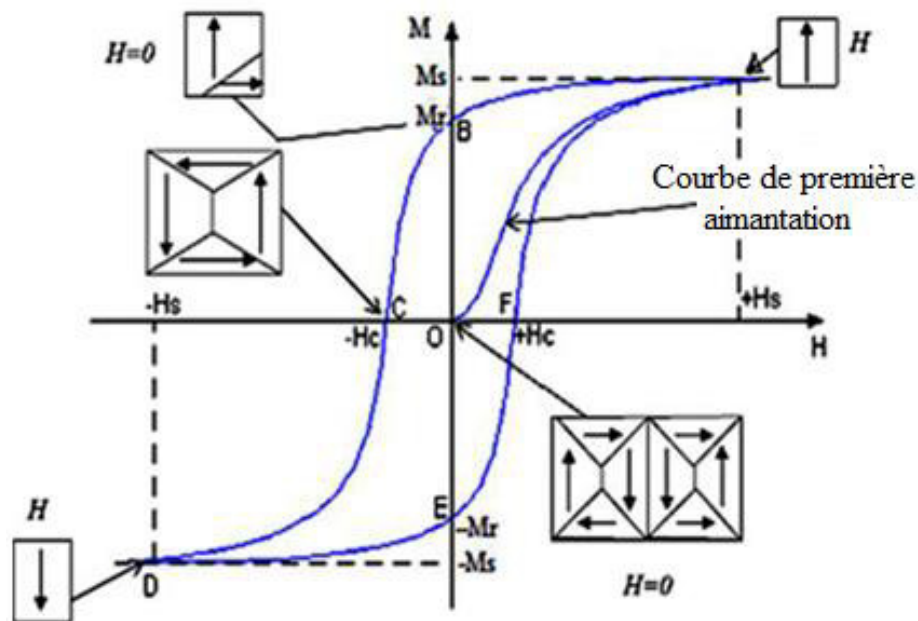
$$B = \mu_0 H \quad (\text{I.8})$$

L'aimantation  $M$  est introduite dans l'équation qui lie les grandeurs  $B$  et  $H$  de la manière suivante :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (\text{I.9})$$

La relation entre la force du champ ( $H$ ) et l'aimantation ( $M$ ) n'est pas linéaire, la courbe d'aimantation initiale ou la courbe de première aimantation augmente rapidement au début ( $H = M = 0$ ), puis devient asymptotique en atteignant le point de saturation magnétique.

Si, par la suite, le champ magnétique est diminué de manière monotone, alors  $M$  suit une courbe différente, d'où le phénomène d'hystérésis (figure I.5) [19]. Lorsque le champ devient nul, l'aimantation est déplacée de l'origine d'une valeur égale à la rémanence. Donc on peut définir les cycles d'hystérésis comme des courbes de réponse des matériaux magnétiques ; expliquant le retard de l'aimantation  $M$  sur le champ appliqué  $H$ . C'est J.A. Ewing (1855-1935) qui a montré ce comportement spécifique dans le cas du Fer et l'a appelé hystérésis [20].



**Figure I.5.** Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique [20]

Lorsqu'on excite un matériau ferromagnétique par un champ magnétique extérieur, l'énergie fournie au matériau vient perturber l'équilibre des parois, c'est dans les parois que les moments changent graduellement de sens. Les parois qui séparent les domaines se

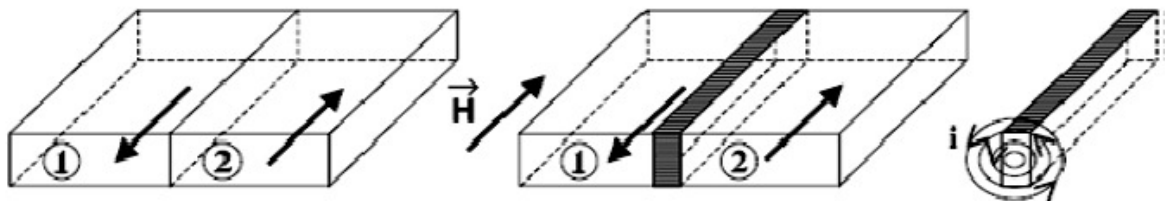
déplacent au dépend des domaines amenés à disparaître, donc la forme du diagramme d'hystérésis dépend de la mobilité des parois de Bloch et du champ ( $H$ ) appliqué.

### I.3.2. Les Pertes par hystérésis

Les pertes par hystérésis dans les alliages magnétiques signifiant le retard des variations de l'aimantation  $M$  par rapport aux variations du champ magnétique appliqué  $H$ , elles correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau au cours d'un cycle d'hystérésis. Les pertes par hystérésis sont donc liées aux propriétés physiques du matériau et à sa géométrie, elles sont proportionnelles à la surface du cycle d'hystérésis.

Le phénomène d'hystérésis peut être expliqué par le mouvement des parois qui possèdent la possibilité de se déplacer et de déformer et qui est fonction de nombreux paramètres telle que la conductivité du matériau, l'intensité et la vitesse de l'excitation, et le nombre d'obstacles (joints de grains, défauts et impuretés) présents dans le matériau.

A basse fréquence les impuretés bloquent le déplacement des parois, tandis qu'à grande fréquence les parois peuvent sauter des impuretés (sauts de Barkhausen) sans être gênées dans leur course mais leur déplacement engendrent donc des pertes ayant pour origine le développement de courants induits microscopiques localisés (figure I.6) qui entraînent des variations de flux locales [21, 22].



**Figure I.6.** Apparition de courants induits locaux lors du déplacement de parois [21]

### I.3.3. Principaux paramètres d'un cycle d'hystérésis

La caractéristique de la courbe d'aimantation d'un matériau ; (représenté sur la figure I.11) permet d'en tirer les principaux paramètres :

- L'aimantation à saturation ( $M_s$ ) : c'est l'aimantation maximale obtenue dans un matériau lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ appliqué et on a alors un seul domaine magnétique.

L'aimantation à saturation peut être estimée en exécutant un fit de la courbe de première aimantation du cycle d'hystérésis dans la région où le champ magnétique est le plus élevé ( $H > 5 \text{ kOe}$ ) par la loi d'approche à saturation [20] :

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H \quad (I.10)$$

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

- L'aimantation rémanente ( $M_r$ ) : c'est l'aimantation qui reste dans le matériau lorsqu'on supprime le champ extérieur, c'est une propriété importante pour les aimants permanents qui correspond à la capacité d'un matériau à retenir son aimantation après avoir été magnétisé.

- Le champ coercitif ( $H_c$ ) : c'est le champ magnétique qu'il faut appliquer dans un matériau pour annuler son aimantation.

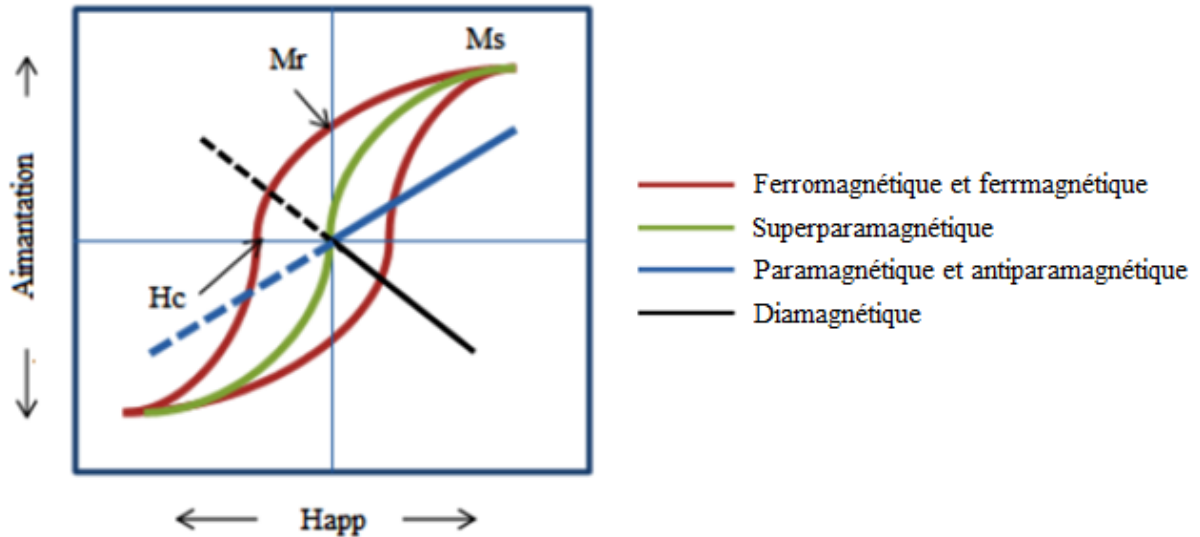
Le tableau ci-dessous présente quelque valeur caractéristique ( $B_s$ ,  $M_s$ ,  $B_r$ ,  $H_c$ ) de certains matériaux [23, 24] :

Matériau	Induction de saturation (T)	Aimantation à saturation (10 <sup>6</sup> A/m)	Induction rémanente (T)	Champ coercitif (A/m)
Fer	2,15	1,71	1,3	79,58
Cobalt	1,78	1,42	0,5	795,8
Nickel	0,6	0,48	0,4	55,7
Fer-silicium	2	1,65	1,24	3,98
Fer-cobalt	2,4	1,83	1,2	0,4

**Tableau I.2.** Induction et aimantation à saturation, induction rémanente, et champ coercitif de quelques matériaux [23, 24]

### I.3.4. Les différentes formes du cycle d'hystérésis

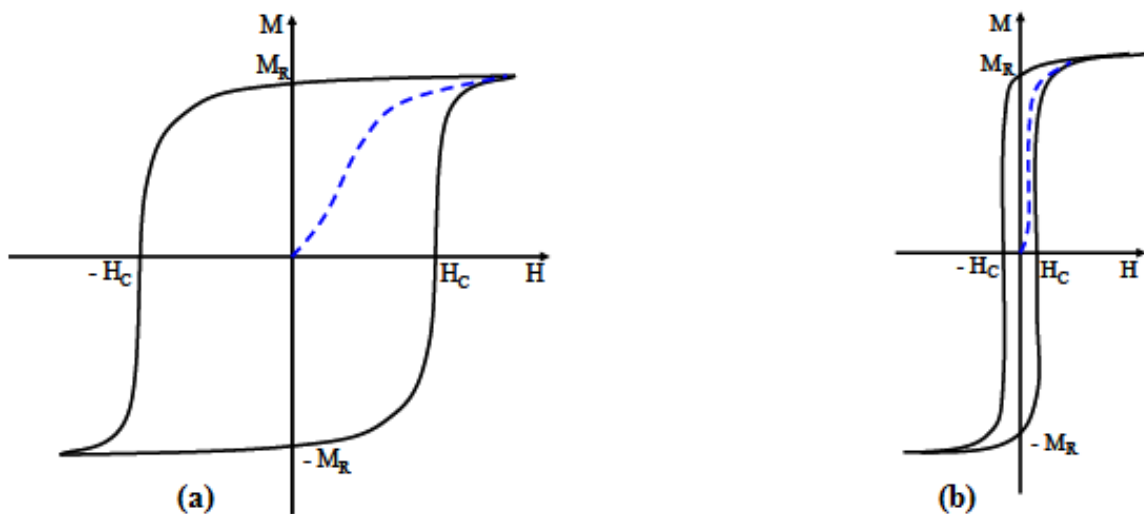
Les cycles d'hystérésis peuvent prendre diverses formes. Ces formes peuvent varier fortement d'un matériau magnétique à l'autre comme illustré dans la (figure I.7) [25].



**Figure I.7.** Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux [25]

Pour les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques, on distingue deux grandes classes de matériaux magnétiques selon la forme du cycle d'hystérésis et la valeur du champ coercitif: matériaux magnétique doux et matériaux magnétiques durs.

Dans la (figure I.8), les cycles d'hystérésis caractéristiques pour les matériaux magnétiques durs (a) et doux (b) sont présentés ; la courbe de première aimantation est indiquée avec une ligne pointillée.



**Figure 1.8.** Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur (a) et un matériau magnétique doux (b) [25]

### a- Matériaux magnétique doux

Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et possèdent une très grande perméabilité, ils s'aimantent et se désaimantent facilement ; le champ coercitif ne dépasse pas  $10^3$  A/m [26]. Pour avoir un bon matériau magnétique doux, les parois de domaine doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué, donc ils doivent avoir une faible quantité d'impuretés et de défauts.

De nombreux matériaux magnétiques doux sont utilisés : citons le fer pur, les alliages Fe-Ni (permalloy), les alliages Fe- Si, les alliages Fe-Al, les alliages Fe-Co... etc [26].

### b- Matériaux magnétique dur

Les matériaux durs présentent des cycles d'hystérésis extrêmement larges, il s'agit des aimants permanents qui ne se désaimantent pas facilement et qui ont une faible perméabilité et une forte valeur de champ coercitif (généralement supérieur à  $10^4$  A/m) [26]. Dans la classe des matériaux magnétiques durs se trouvent : les ferrites dures, les aimants à base de terres rares ( $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) [26].

## I.4. Relation entre les nanomatériaux et le magnétisme

L'étude des propriétés magnétiques des nanomatériaux a pris un essor particulier ces dernières années dans le domaine du nanomagnétisme et l'électronique de spin. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de révéler de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques.

C'est dans les vingt dernières années que la théorie du champ coercitif a été établie. On admet aujourd'hui que les origines du champ coercitif sont multiples ; Dans les années 40, Becker a montré la corrélation entre la taille moyenne des grains,  $\langle D \rangle$ , et le champ coercitif peut être usuellement donné par la relation suivante [27] :

$$H_c = C/D \quad (\text{I.11})$$

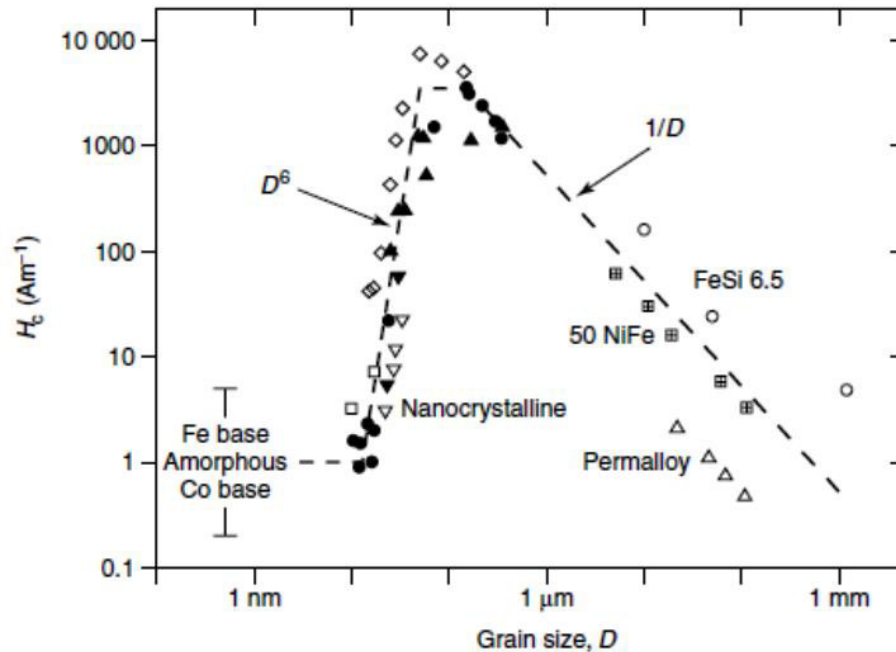
Où : C, représente une constante spécifique du matériau.

En 1973, Hoffman [28] a introduit l'anisotropie magnétique et établi que la réduction de la taille de grain influe sur la diminution de l'anisotropie locale. Mais, ceci est restait pas clair du point de vue quantitative. Dès 1989, Herzer [29] a prédit que lorsque la taille des grains est plus faible que celle de grains monodomaines (ordre d'échelle nanométrique), le champ coercitif diminue avec la taille des grains selon une corrélation en  $D^6$ , Herzer écrit alors :

$$H_c \approx C'D^6 \quad (\text{I.12})$$

Où :  $C'$  est une constante spécifique au matériau

La figure I.9 représente la dépendance entre le champ coercitif et la taille des grains pour un ensemble d'alliages à base de Fe [30] : une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique super paramagnétique peut ainsi être constatée.



**Figure I.9.** Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins [30]

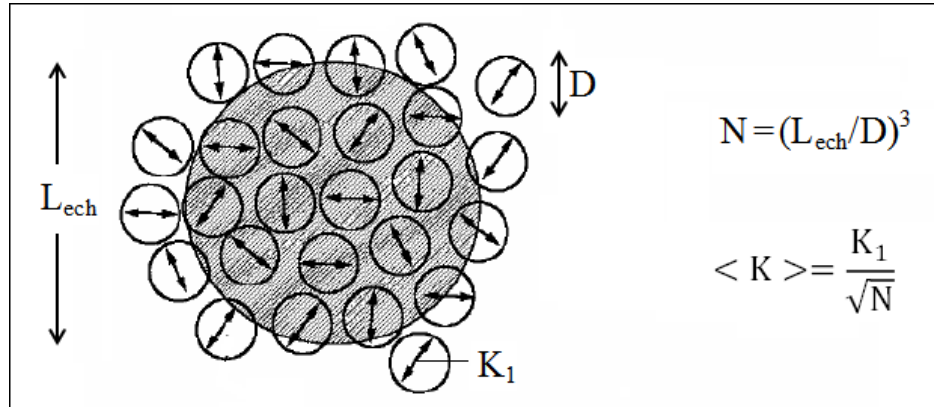
Pour les nanomatériaux, il est bien connu que lorsqu'on réduit la taille d'une particule magnétique en dessous d'une certaine taille critique ( $D_c$ ), où la paroi ne peut plus se former : la particule est monodomaine.

Herzer a rendu compte en même temps qu'il y a une taille critique des grains ( $D_c$ ), pour les alliages à base de fer, dont la coercitivité ne dépend pas de la taille des grains, il a donné une explication à ce phénomène collectif basé sur la théorie de l'anisotropie aléatoire [30].

#### I.4.1. Modèle d'anisotropie aléatoire

Les nanomatériaux présentent simultanément une anisotropie magnétique et un coefficient de magnétostriction faibles, ce qui leur donne des caractéristiques magnétiques extrêmement douces (faible champ coercitif, pertes faibles, perméabilité élevée). L'aimantation locale dans les nanomatériaux est définie par l'anisotropie de chaque grain et par l'interaction magnétique entre les grains voisins.

L'interaction magnétique entre les grains voisins essaie d'aligner l'aimantation de tous les grains dans une même direction. Le fait que les différents grains soient orientés aléatoirement fait que le matériau n'a son aimantation dans une direction que pour quelques grains et que l'anisotropie magnéto-cristalline n'a pas une direction précise. En conséquence, l'anisotropie magnéto-cristalline est moyennée sur plusieurs amas des grains [31]. Une image de la représentation de ce comportement est montrée dans la figure I.10 [30].



**Figure I.10.** Représentation schématique du modèle d'anisotropie aléatoire [30]

Pour la représentation mathématique de ce modèle, un amas de particules,  $N$ , avec une taille  $D$ , est considéré à l'intérieur du volume d'échange ( $V = L_{ech}^3$ ) couplés par interaction d'échange qui possèdent une anisotropie apparente égale à l'anisotropie moyenne [32] :

$$\langle K \rangle \approx \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \left( \frac{D}{L_{ech}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.13)$$

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

$$L_{ech} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (1.14)$$

Où  $A$  est la constante d'échange, qui est un paramètre fondamental dans la théorie de la paroi de domaine représentant une échelle minimale caractéristique sur laquelle l'aimantation peut varier de façon appréciable. Remplaçant  $L_{ech}$  dans (I. 10), nous obtenons pour la constante d'anisotropie moyennée [32] :

$$\langle K \rangle = \frac{D^6 K_1^4}{A^3} \quad (I. 15)$$

Le modèle montre une variation de la constante d'anisotropie moyennée avec la puissance six de la taille des grains, on arrive donc à la relation qui donne  $H_c$  dans le cas des alliages nanocristallins [30] :

$$H_c = \frac{\langle K \rangle}{4\pi M_s} = \frac{K_1^4}{4\pi M_s A^3} D^6 \quad (I. 16)$$

En conséquence, le caractère doux dans le cas des alliages nanocristallins résulte de la réduction de la taille des grains. La dépendance en  $D^6$  de  $H_c$  est bien retrouvée expérimentalement pour les tailles de grains inférieures à la longueur d'échange. Si la taille des grains est supérieure à la longueur d'échange (gros grains), la coercivité est inversement proportionnel à la taille des grains par la relation [33] :

$$H_c = 3 \sqrt{\frac{kT_c k_1}{aM_s}} * \frac{1}{D} \quad (I. 17)$$

## I.5. Etat de l'art sur les alliages nanostructurés Fe-Co-Si

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

### I.5.1. Les éléments purs : le fer, le cobalt et le silicium

Les principales propriétés physiques du fer, du cobalt et du silicium sont rassemblées dans le Tableau 1.3 [34]. Les abréviations cc, cfc, et hc sont utilisées respectivement pour "cubique centrée" "cubique à faces centrées", et "hexagonale compacte".

Les valeurs des moments ferromagnétiques données dans ce tableau sont valables pour les matériaux massifs. Dans certains cas de nanoparticules de fer et de cobalt, le moment ferromagnétique par atome augmente lorsque la taille des particules diminue, il est proche de  $3\mu_B$  pour le fer et  $2\mu_B$  pour le cobalt [35].

Propriétés	Fer	Cobalt	Silicium
Numéro atomique	26	27	14
Configuration électronique	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	55.847	58.933	28.0855
Rayon atomique (nm)	0.127	0.125	0.110
Structure cristalline (groupe d'espace) Paramètres de maille à T = 25°C	cc (Im3m) a = 0.286653nm	hcp (p6 <sub>3</sub> /mmc), a = 0.2507nm, c = 0.40686nm  cfc (Fm3m) a = 0.3548nm	cfc type diamant (Fd3m) a = 0.5431nm
Température de fusion (°C)	1535	1495	1414
Température de Curie (°C)	770	1120	-
Electronégativité	1.64	1.7	1.8
Etat magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique	diamagnétique
Moment magnétique (μ <sub>B</sub> /atome) à 20°C	3	2	0.0

**Tableau I.3.** Propriétés physiques du fer, du cobalt et du silicium [34]

### I.5.2. Le système Fe-Co

La figure I.11 présente le diagramme de phase du système Fe-Co à l'équilibre thermodynamique [20]. On constate le fer  $\gamma$  et le cobalt forment une solution solide complète cfc (phase  $\gamma$ ) à haute température ( $> 1000^\circ\text{C}$ ). Si la température descend en dessous de  $1000^\circ\text{C}$ , la stabilité dépend de la concentration de l'alliage en cobalt et de la température, Si la teneur en cobalt est inférieure aux environs 75% la solution solide se désordonne et devient de type A2 (phase  $\alpha$ ) de structure cc. A température inférieure à  $730^\circ\text{C}$ , cette solution désordonnée (phase  $\alpha$ ) transforme en une solution ordonnée (phase  $\alpha'$ ) de structure cc, type B2 sur une grande plage de concentration. Si la teneur en cobalt est proche de 50% la transformation ordre-désordre rend le métal fragile et ses alliages très difficile à transformer à froid. Si la teneur en cobalt est comprise entre 75% et 90% les deux phases ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) seront présentes.

Les paramètres cristallins des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont très proches, comme le montre la figure I.12 [36]. On remarque qu'ils diminuent lorsque la concentration de cobalt augmente.

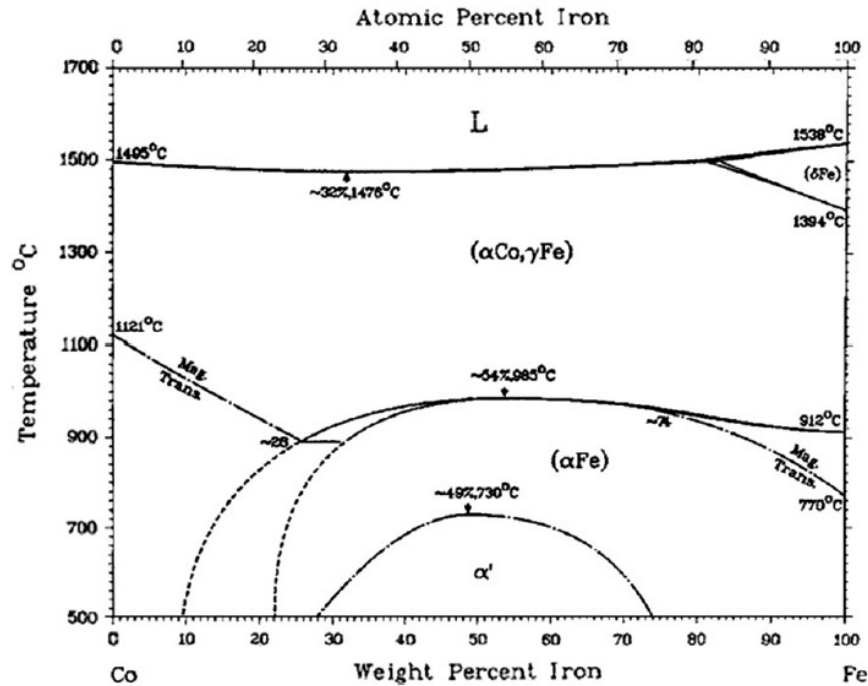


Figure I.11. Diagramme de phase Fe-Co [20]

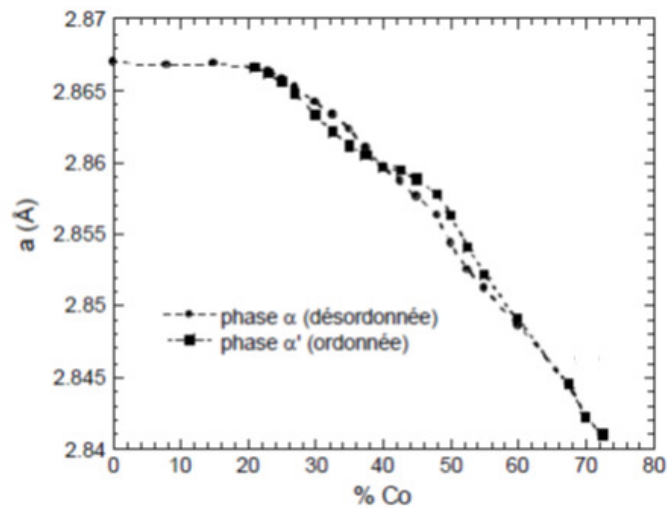


Figure I.12. Variation du paramètre de maille de la phase  $\alpha$  et la phase  $\alpha'$  du système Fe-Co en fonction de la concentration de cobalt [36]

Les alliages fer-cobalt présentent des caractéristiques magnétiques très intéressantes. En effet, ces alliages possèdent un plus forte moment magnétique qui augmente en fonction de la concentration en cobalt jusqu'à atteindre 2.4T pour une teneur en cobalt voisine de 30%. A partir de cette valeur, ce moment magnétique diminue comme le montre la figure I.13 [37].

Il en résulte que pour atteindre moment magnétique de 2T avec un alliage Fe-Si à grain orienté, ou de 2,1 T avec un fer doux, il faudra un champ 30 fois plus fort qu'avec la nuance Fe-Co la plus perméable.

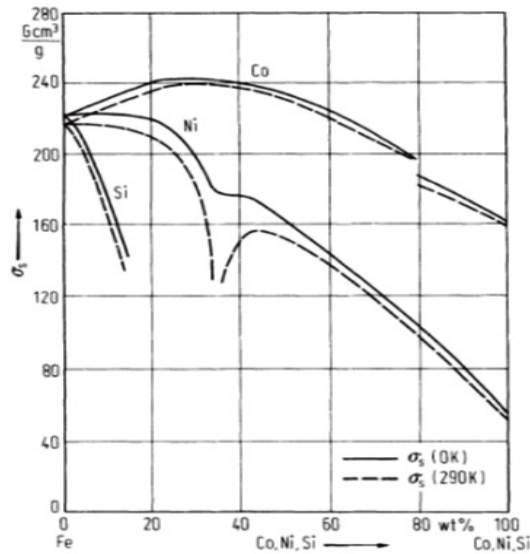


Figure I.13. Évolution du Moment magnétique dans les alliages Fe-Co, Fe-Ni, et Fe-Si [37]

Pour expliquer cette évolution non monotone, les variations du moment magnétique de fer et de cobalt sont considérées. L'évolution des moments magnétiques portés par les atomes de fer et de cobalt en fonction de la composition de l'alliage Fe-Co est illustrée sur la figure I.14 [38].

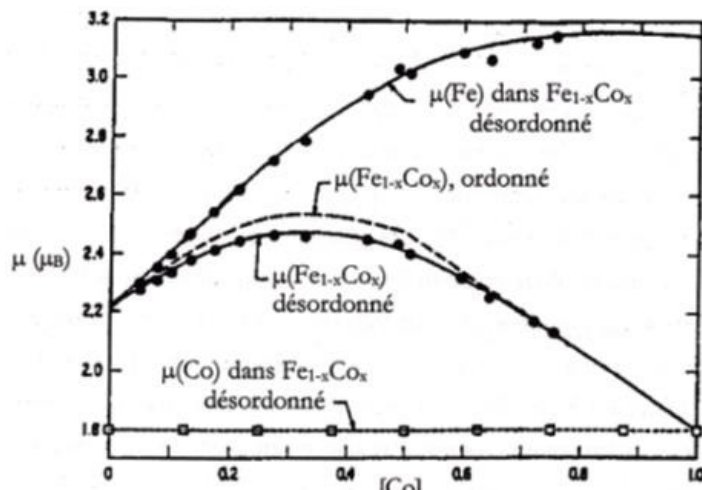


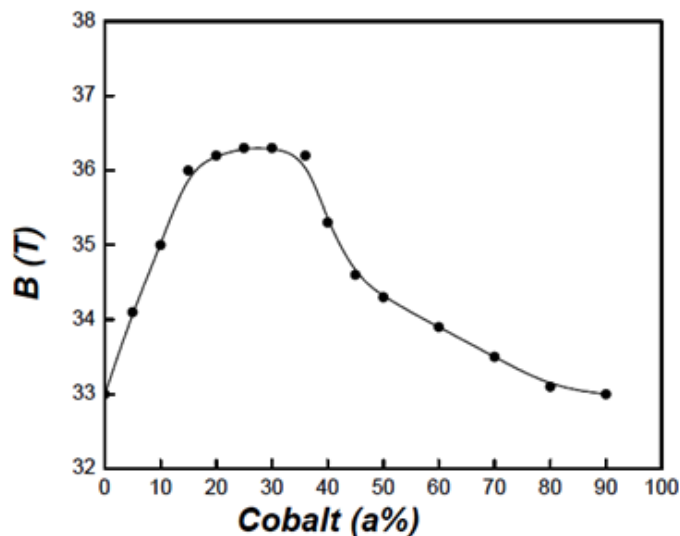
Figure 1.14. Variation du moment magnétique moyen du système Fe-Co et du moment magnétique du fer et du cobalt dans Fe-Co en fonction de la concentration de cobalt [38]

Sachant que le moment magnétique moyen du système Fe-Co,  $\mu(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$ , vaut :

$$\mu(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x) = (1-x) \mu(\text{Fe en présence de cobalt}) + x\mu(\text{Co en présence de fer})$$

Où  $\mu(\text{Fe})$  et  $\mu(\text{Co})$  sont les moments magnétiques du fer et du cobalt respectivement en solution solide. Le moment ferromagnétique du système varie beaucoup avec la concentration. Plus précisément, des expériences de diffusion de neutrons ont montré que celui du cobalt en solution solide reste constant, alors que celui du fer en solution solide augmente avec la concentration de cobalt (c'est-à-dire avec le nombre d'électrons 3d).

La variation du moment magnétique moyen du système Fe-Co est comparable à la variation du champ magnétique hyperfin de l'environnement des atomes de fer mesuré par spectrométrie Mössbauer (figure 1.15) [39].



**Figure 1.15.** Variation du champ hyperfin au noyau  $^{57}\text{Fe}$  dans les alliages Fe-Co en fonction de la teneur en Co [39]

### I.5.3. Le système Fe-Si

Le système Fe-Si a été étudié depuis longtemps en raison de son haute perméabilité magnétique et faible coercivité en tant que matériau magnétique doux, il présente trois phases différentes dans la région riche en Fe du diagramme d'équilibre à température ambiante comme le montre la figure I.16 [41] :

- La phase  $\alpha$  (A2) : c'est une solution solide désordonnée de silicium dans le fer de structure cc (solution solide où tous les sites atomiques sont occupés au hasard par Fe ou Si ; elle pouvant contenir jusqu'à 10.5 at.% de Silicium
- La phase  $\alpha_2$  (B2) : C'est une solution solide ordonnée de type CsCl, elle est présente dans des concentrations étroite entre 10.5 et 12.5 at.% de Silicium. Dans cette structure les atomes Fe occupent les sommets d'une maille unité cc de constante a, alors que les atomes Si occupent les centres.

- La phase  $\alpha_1$  (DO3) : Elle est présente dans les alliages contenant entre 12.5 et 26 at.% de Silicium, elle a une structure complexe, avec une maille contenant 16 atomes dont 12 atomes Fe et 4 atomes Si de paramètre 2a car elle est composée de 8 petites mailles cc.

Les alliages intermétalliques  $\text{Fe}_3\text{Si}$  type DO3 ont des propriétés magnétiques et électriques uniques [40].

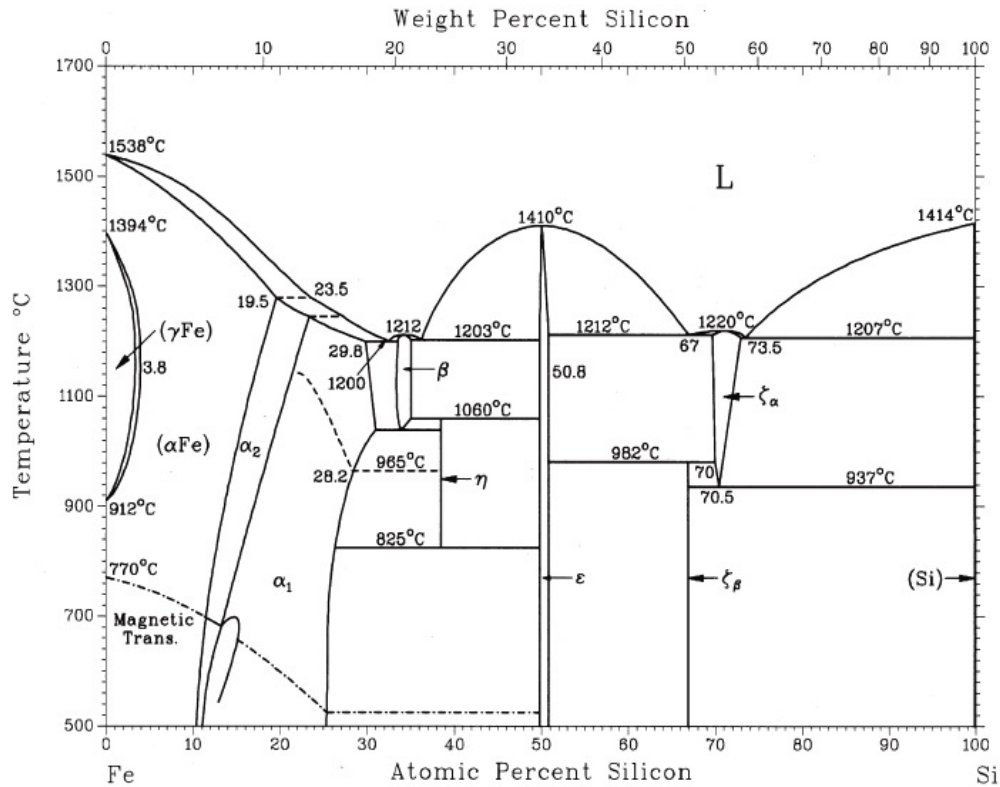


Figure I.16. Diagramme de phase Fe-Si [41]

#### I.5.4. Le système Fe-Co-Si

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 [42]. Selon la section isotherme à 550°C du système Fe-Co-Si sur la figure I.17, trois phases peuvent exister : la solution A2 ( $\alpha$ ) désordonnée, la solution B2 ( $\alpha_2$ ) ordonnée, et la solution ordonnée DO3 ( $\alpha_1$ ) [42, 43, 44]. La structure désordonnée A2 de groupe d'espace  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  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  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  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  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  ( $\text{Fe}_3(\text{Co},\text{Si})$ ), 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 [42].

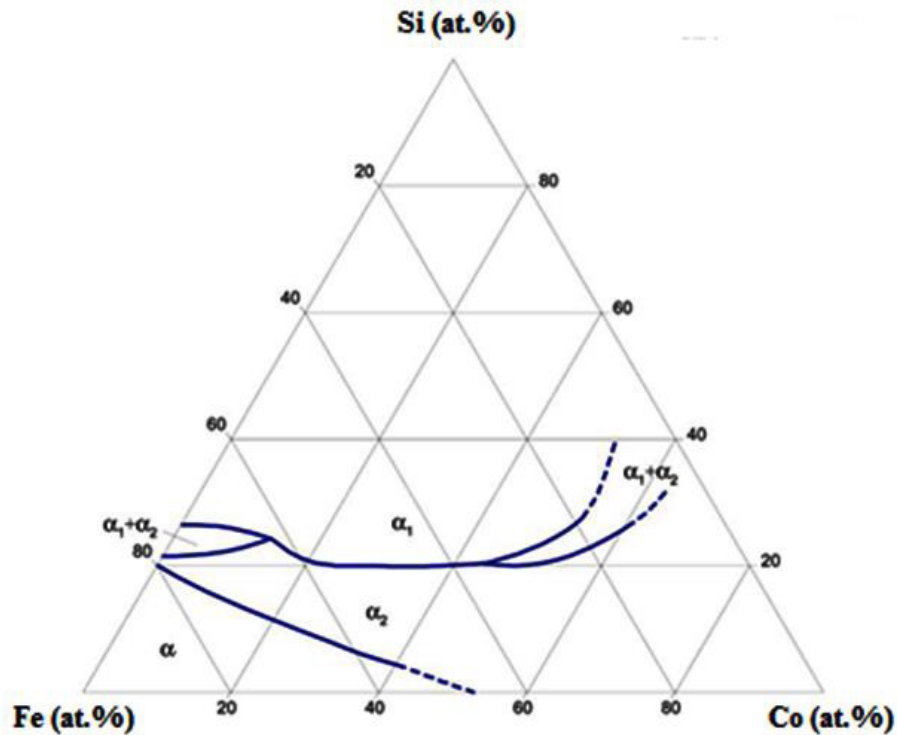


Figure I.17. Section isotherme du système Fe-Co-Si à 550°C [42]

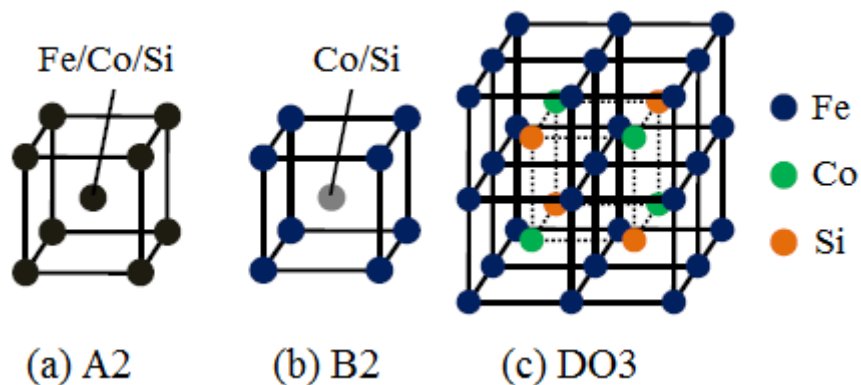
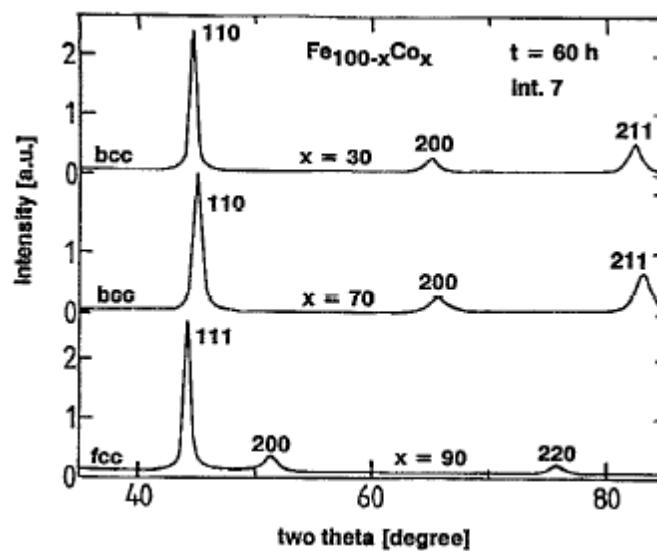


Figure I.18. Les structures des phases A2, B2 et DO3 [43, 44]

### I.5.5. Travaux antérieurs sur le système binaire Fe-Co riches en fer

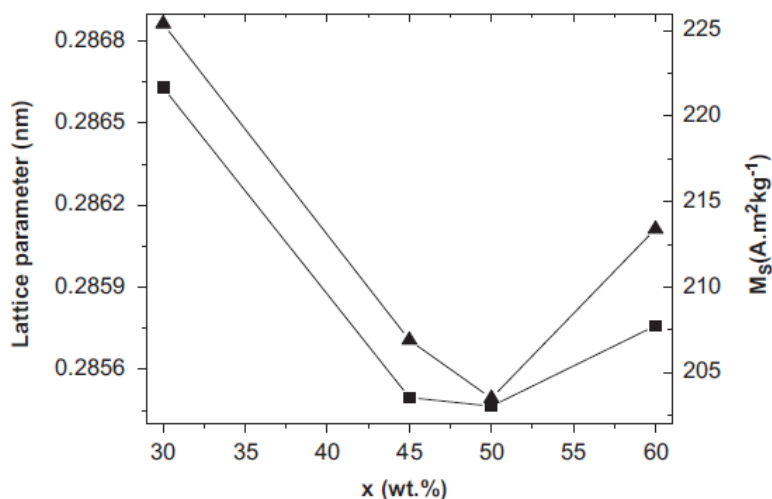
Les propriétés microstructurales et magnétiques des alliages Fe-Co élaborés par mécanosynthèse ont été intensément étudiées par plusieurs chercheurs. Ainsi, d'après la littérature, nous avons constaté que ces propriétés dépendent étroitement de la composition et des conditions d'élaborations (intensité du broyage, durée du broyage,...). A ce propos, nous citerons quelques résultats des travaux de recherches qui ont été obtenus sur les alliages nanostructurés FeCo élaborés par mécanosynthèse.

C. Kuhrt et al [45] 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.19. La valeur maximale de l'aimantation à saturation a été estimée à 2.35T pour la composition  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ .



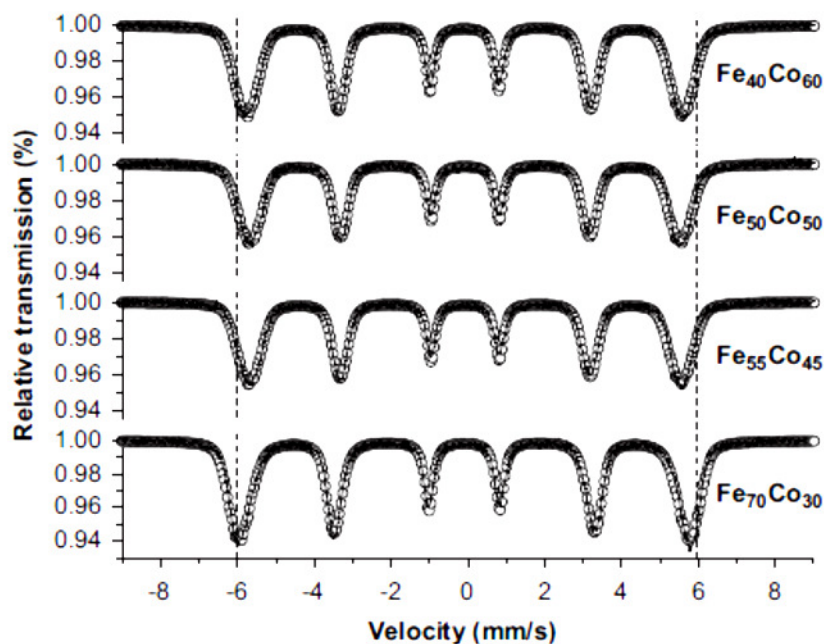
**Figure I.19.** Spectres de diffraction des rayons X des poudres  $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$  obtenues après 60 h de broyage [45]

A. Zeleňáková et al [46] 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 et l'aimantation à saturation diminue 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.20.



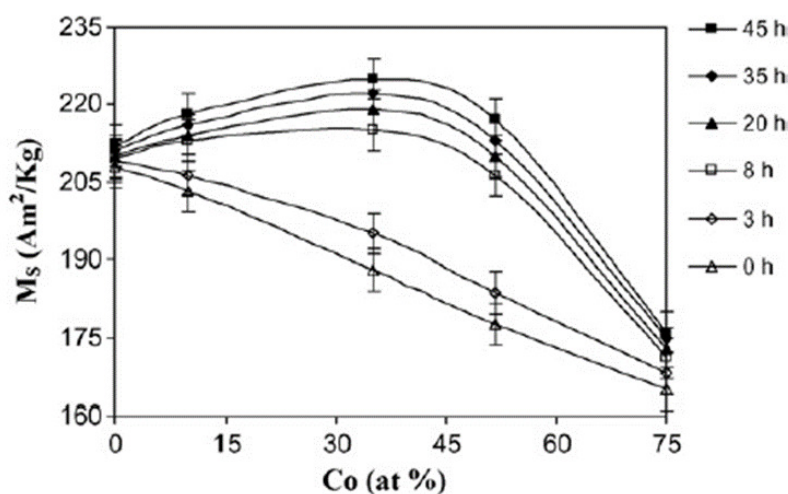
**Figure I.20.** Evolution  $M_s$  et paramètre de maille en fonction de  $x$  dans les alliages de  $Fe_{100-x}Co_x$  en fonction du pourcentage de Co [46]

A partir de l'analyse des spectres Mössbauer à température ambiante (figure I.21), les auteurs ont noté que les spectres présentent un comportement magnétique de six raies élargies. Cet élargissement est attribué à la substitution du Co au Fe. Dans le cas de l'échantillon  $Fe_{70}Co_{30}$ , le spectre Mössbauer présente un champ hyperfin moyen légèrement plus grand (environ 36,16 T).



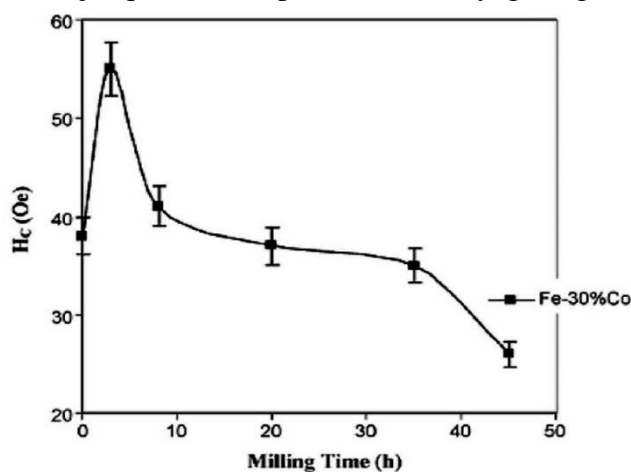
**Figure I.21.** Spectres Mössbauer des alliages  $Fe_{100-x}Co_x$  en fonction du pourcentage de Co [46]

D'autre part, M. Delshad Charmahini et al [47] ont étudié l'évolution de l'aimantation à saturation  $M_s$  en fonction de la composition de Co, et pour différents temps de broyage effectué dans un broyeur planétaire de marque Fritsch. Les auteurs ont remarqué que l'aimantation à saturation croît rapidement lorsqu'on passe de 0 at.% à 35 at.% de Co après 8h de broyage (figure I.22), ces auteurs ont expliqué cette croissance de  $M_s$  par le début de la formation de l'alliage FeCo et de la diminution de l'anisotropie magnéto cristallin, par ailleurs, ils concluent que pour les régions où le pourcentage de Co est supérieur à 35 at.%, l'aimantation à saturation diminue.



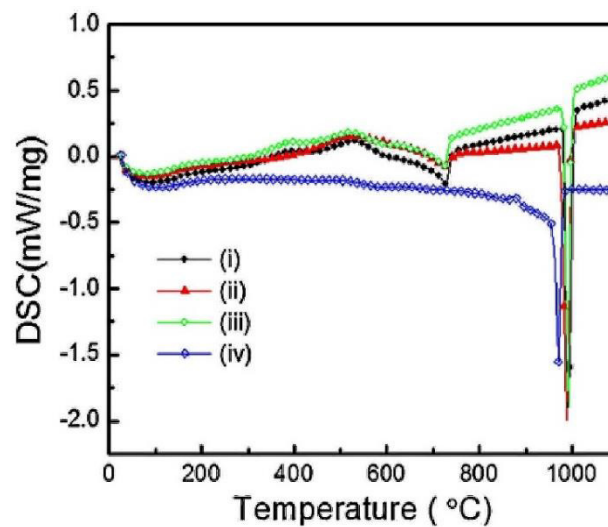
**Figure I.22.** Evolution de l'aimantation à saturation des alliages  $Fe_xCo_{1-x}$  ( $x = 1, 0.9, 0.65, 0.5,$  et  $0.25$ ) obtenus après différent temps de broyage [47]

Dans une autre étude, M. Delshad Charmahini et al [48] ont observé que pour le composé  $Fe_{70}Co_{30}$ , Le champ coercitif augmente de 38 à 55 Oe pendant les premiers heurs de broyage (0 à 3h), ensuite, il diminue jusqu'à 26 Oe après 45h de broyage (figure I.23).



**Figure I.23.** Evolution de  $H_c$  de l'alliage  $Fe_{70}Co_{30}$  en fonction de temps de broyage [48]

N. Poudyal et al [49] 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.24. 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 B2 (phase  $\alpha'$ ) en A2 (phase  $\alpha$ ) 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  $\alpha'$ (cc, ferromagnétique) en phase  $\gamma$  (cfc, paramagnétique), c'est la température de Curie.



**Figure I.24.** Courbe DSC des alliages FeCo broyés : (i)  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ , (ii)  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ , (iii)  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  et (iv)  $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$  [49]

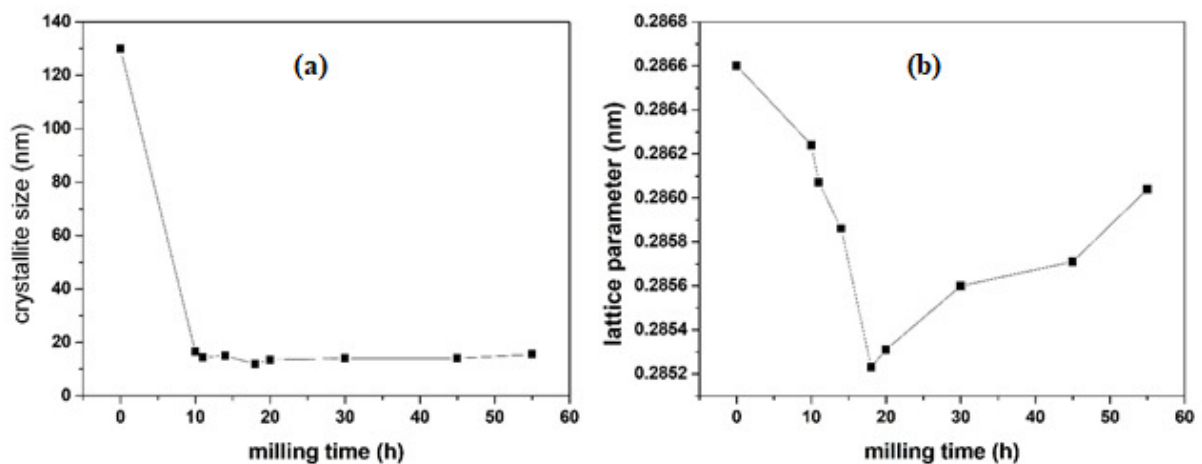
### I.5.6. Travaux antérieurs sur le système ternaire Fe-Co-Si riche en fer

Les premiers travaux publiés sur le système Fe-Co-Si ont commencé en 1955 par Griest et al. [50], 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 ( $\alpha'$ ) vers la phase désordonnée ( $\alpha$ ) 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 [51] ont élaborés par mécanosynthèse la composition  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  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

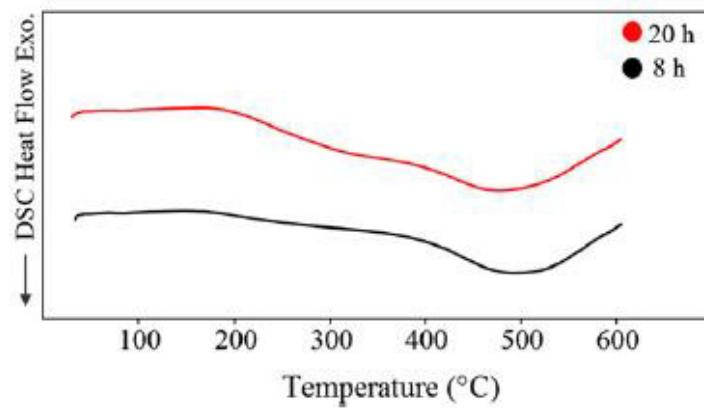
propriétés microstructurales et magnétiques des poudres obtenue ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ )-6.5pds% Si. L'analyse par DRX a montré que la solution  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -6.5pds% Si de structure cubique centré est formé après 14h de broyage (10 h pour la formation de la solution solide  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  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). 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 [51]

Les courbes DSC révèlent la présence de deux pics exothermiques (figure I.26). 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 structurale).

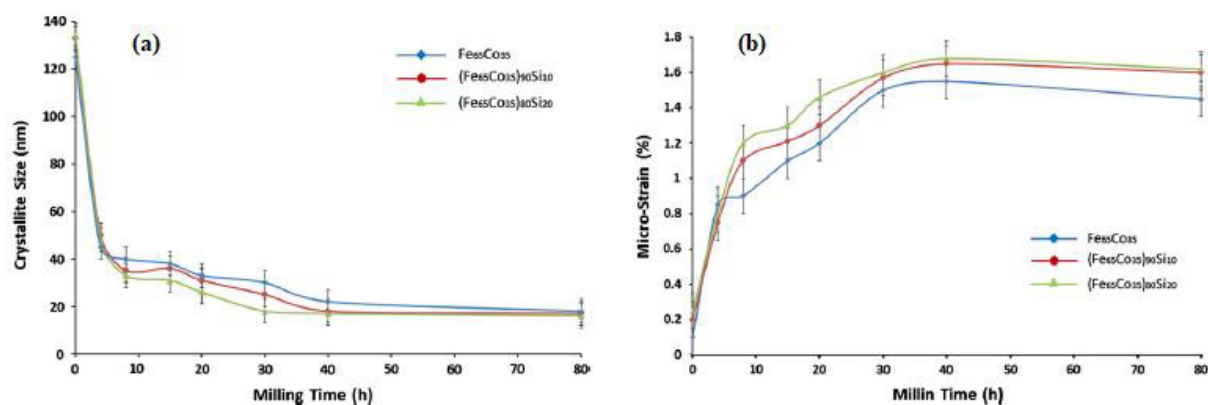


**Figure I.26.** Courbe DSC des alliages  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})\text{-6.5pds\% Si}$  broyés [51]

M. Yousefi, S. Sharafi [52] ont étudié les alliages  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 10$  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  $350 \text{ tr.mn}^{-1}$ . 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).

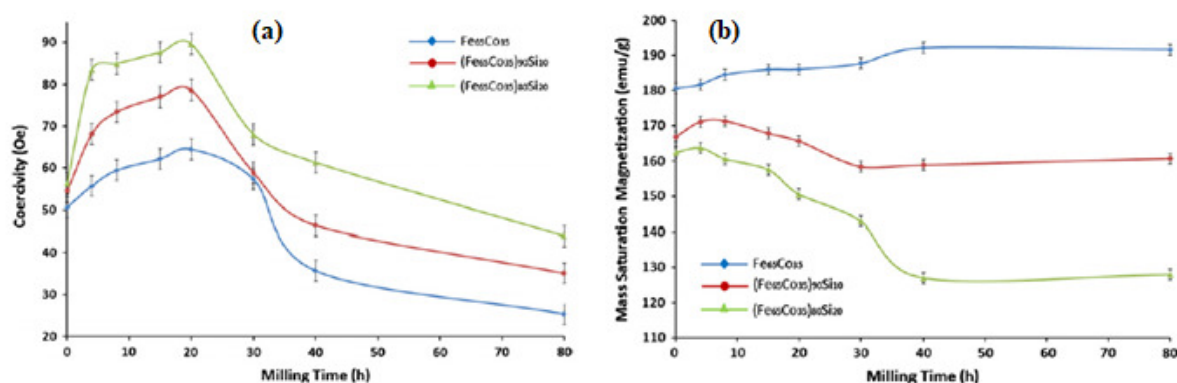
Notons que l'affinement des profils de raies de diffraction X a été procédé par la méthode de Williamson-Hall. A partir de cet affinement, les auteurs ont constaté que la valeur minimale de la taille des cristallites (18 nm) soit la même pour tous les échantillons, mais il se produit à un temps de broyage plus court pour l'échantillon  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{80}\text{Si}_{20}$  et un temps de broyage plus long pour l'échantillon  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  (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  $0.28607 \text{ nm}$  pour l'échantillon  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{80}\text{Si}_{20}$ .



**Figure I.27.** Evolution de  $\langle D \rangle$ , et de  $\langle \epsilon \rangle$  pour différents temps de broyage et de composition [52]

Enfin, en exploitant les cycles d'hystérésis obtenus, les auteurs ont constaté que les valeurs de champ coercitif diminueront rapidement après avoir atteint une valeur maximale, mais dans broyage prolongée, le taux de cette diminution est lent (figure I.28.a). Concernant la variation de l'aimantation à saturation, elle est très sensible aux changements de composition au cours de broyage mécanique (figure I.28.b). En effet, Pour Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>, Ms a augmenté jusqu'à 192 emu/g, puis reste presque constant, par contre, pour l'échantillon (Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>)<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>, Ms diminue jusqu'à 125 emu/g, ceci a été attribué à la substitution des atomes de Fe par ceux de Si.



**Figure I.28.** Variation de Hc et Ms pour différents temps de broyage et de composition [52]

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] H.J. Fecht, Nanophase materials, Synthesis- Properties- Applications, ed G.C. Hadjipanayis and R.W Siegel, Kluwer Academic Publishers, Netherland, (1994), 145.
- [2] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids : nanocrystallization, structure and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-22.
- [3] H. Gleiter, Nanostructured Materials : Basic Concepts and Microstructure, Acta mater. 48 (2000) 1-29.
- [4] J. M. Grenèche, Magnetic Phases in Alloys and Nanostructured Systems, Hyperfine Interactions 144/145(2002) 151–160.
- [5] R.W. Siegel, G.E.Fougere, Mechanical Properties of Nanophase Materials, 6(1) (1995) 205-216.
- [6] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Rev, 64 (1995) 40-41.
- [7] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Prog. Mat.Sci. 51 (2006) 427.
- [8] Cao Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London : Imperial College Press, (2004).
- [9] C.C. Koch, Nanostructured Materials, Processing, Properties and Applications, 2<sup>nd</sup>ed. William Andrew Publishing, Norwich, NY, USA, (2007).
- [10] AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), les nanomatériaux, France, (2006).
- [11] Y. Clavel, Nanomatériaux : un potentiel énorme pour les produits industriels, revue de salon international des microtechniques, France, (2006).
- [12] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Mechanically alloyed nanocomposites, Prog. Mat. Sci. 58 (2013) 383–502.
- [13] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, Physics of magnetism and magnetic materials, ed. Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [14] S. Chikazumi, Physics of ferromagnetism, Editeur, Oxford Science publications, (2005).
- [15] E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme I – Fondements, ed. Presses Universitaires de Grenoble, EDP Sciences, (2000).
- [16] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7<sup>ème</sup> éd, Dunod, paris(1998).
- [17] J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures : notions de base, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, paris1 (2010) M4601.

- [18] D. C. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, Chapman and Hall(1998).
- [19] N. Boukherroub, thèse doctorat, université de Boumerdes (2016).
- [20] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, 2<sup>nd</sup>ed, IEEE Press, (2009).
- [21] G. Bertotti, Hysteresis in magnetism for physicists, materials scientists and engineers Academic Press, (1998).
- [22] J. Degauque, magnétisme et matériaux magnétiques : introduction, j. phys. IV, C3-1, (1992).
- [23] F. Leprince-Ringuet, matériaux ferromagnétiques usuels, Technique de l'ingénieur, paris 1(1994) K718.
- [24] G. Couderchon, Alliages magnétiques doux, Technique de l'ingénieur, paris 1 (1985) M350.
- [25] A.G. Kolhatkar, A.C. Jamison, D. Litvinov, R.C. Willson, and T.R. Lee, Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles, Inter. J. Molec. Sci, 14 (2013) 15977-16009.
- [26] D.R. Askeland, P. Pfulay, W.J. Wright, The science and engineering of materials, 6<sup>th</sup>ed, Cengage learning, (2010).
- [27] M. Kezrane, thèse doctorat, université de Blida, (2013).
- [28] H. Hoffmann, Static wall coercive force in ferromagnetic thin films IEEE, Trans. Magn. 9 (1973) 17-21.
- [29] G. Herzer, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets, IEEE Trans. Magn. 25 (1989) 3327.
- [30] G. Herzer, Soft Magnetic Materials – Nanocrystalline Alloys, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, 4 (2007) 1822-1848.
- [31] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Progress Mater. Sci, 33 (1989) 223-315.
- [32] G. Herzer, Grain size dependence of coercivity and permeability In nanocrystalline ferromagnets, IEEE Transactions on Magnetics, 26(5) (1990) 1397-1381.
- [33] M. Khajepour, S. Sharafi, Structural and magnetic properties of nanostructured Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>)–6.5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling, J. Alloys. Comp. 509 (2011) 7729– 7737.
- [34] P.Charles, Jr.Poole, Encyclopedic dictionary of condensed matter physics, Elsevier academic press, 1 (2004).
- [35] W.A. de Heer, Characterisation of nanophase materials, ed. Z. L. Wang, Wiley-VCH, VerlagGmbH, (2000).

- [36] T. Nishizawa and K. Ishida, The Co-Fe (Cobalt-Iron) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5-(3) (1984) 250-259.
- [37] H.P.J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals d-Elements*, Alloys.Comp. Springer, Verlag Berlin Heidelberg, (1991).
- [38] M. F. Collins and J. B. Forsyth. The magnetic moment distribution in some transition metalalloys. *Phil. Mag*, 8 (1963) 401-410.
- [39] B. Fultz, H. Hamdeh and J. Okamoto. Hyperfine magnetic fields in Fe-Co alloys and their temperature dependences. *Hyper. Intera.* 54 (1990) 799-804.
- [40] K. Won-Yong, H. Shuji, Flow behavior and microstructures of large-grained Fe<sub>3</sub>Si during high temperature deformation, *J. Alloys. Comp.* 347 (2002) 219–227.
- [41] E.H. Kottcamp, *Alloy Phase Diagrams*, ASM Handbook, 3 (1992).
- [42] L. Rokhlin, *Cobalt – Iron – Silicon*, Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Springer (2008).
- [43] V.Raghavan, Co-Fe-Si (Cobalt-Iron-Silicium), *j. phase.Equi*, 15(5) (1994).
- [44] M. Fukaya, T. Miyazaki, T. Kozakai, Phase diagrams calculated for Fe-rich Fe-Si-Co and Fe-Si-Al ordering alloy systems, *J. Mat. Sci.* 26 (20) (1991) 5420–5426.
- [45] C. Kuhrt, L. Schultz, Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe–Co, *J.Appl. Phys.* 71(1992)1896.
- [46] 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.
- [47] M. Delshad Chermahini, M. Zandrahimi, H. Shokrollahi, S. Sharafi, The effect of milling time and composition on microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe–Co alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 477 (2009) 45–50
- [48] M. Delshad Chermahini, M.R. Rahimipour, A.H. Pakseresht, Microstructure and magnetic properties of nanostructured Fe–Co powders prepared by series of milling and annealing treatments, *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 462–466
- [49] 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.
- [50] T. Sourmail, Near equiatomic FeCo alloys : Constitution, mechanical and magnetic properties, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 816.
- [51] M. Khajepour, S. Sharafi, Characterization of nanostructured Fe–Co–Si powderalloy, *PowderTechnol.* 232(2012)124–133

[52] 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**

### **Techniques d'élaboration et de caractérisations**

## Chapitre II

### Techniques d'élaboration et de caractérisations

Ce chapitre regroupe les méthodes et les conditions d'élaboration des deux séries des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  et  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ , ainsi que la description des différentes techniques d'analyse, utilisées pour une meilleure compréhension du comportement microstructurale et magnétique des poudres élaborés.

#### II. 1. Methode d'élaboration des poudres

Les poudres nanostructurées Fe-Co-Si ont été élaborées par mécanosynthèse. Ce procédé est réalisé à l'aide d'un broyeur à haute énergie, Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 » de marque Fritsh installé au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) (figure II. 1) [1].

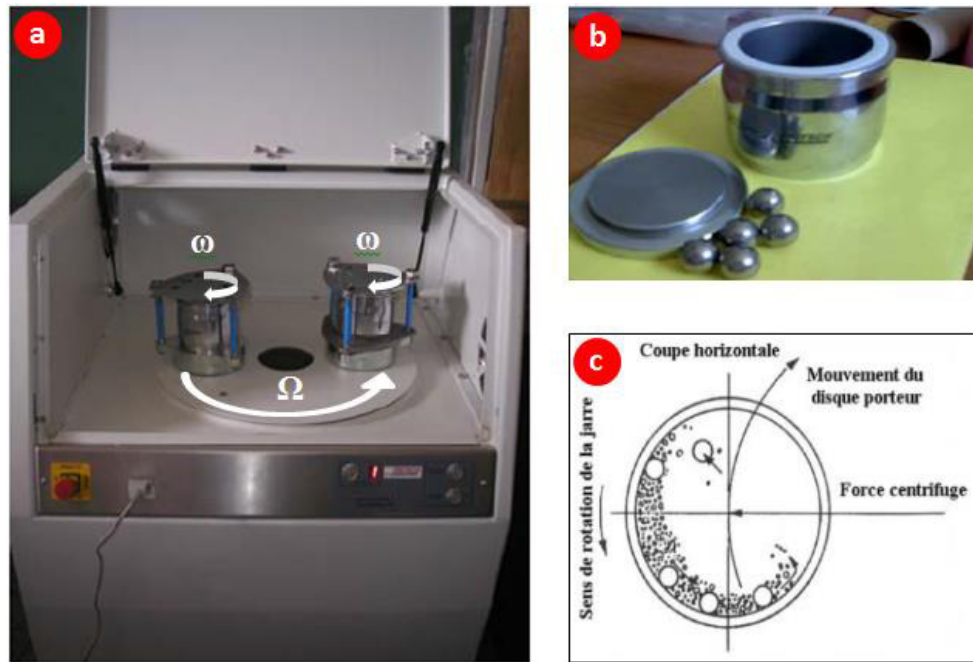
##### II.1.1. Description du broyeur planétaire P4

Le vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 » est un broyeur constitué d'un plateau animé, d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose deux jarres ; tournant autour de leur axe dans les deux sens par rapport à celle du mouvement sans rotation de plateau. Le rapport entre la vitesse des jarres  $\omega$  et la vitesse de plateau  $\Omega$  s'appelle le facteur de multiplicité, si  $\Omega/\omega > 1$  le broyage est en mode choc, et si  $\Omega/\omega < 1$  on dit que le broyage est en mode friction.

Comme les directions de rotation du disque et des jarres sont opposées, Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en créant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres dans toutes les directions et provoquent la fission de la poudre.

Le broyage est réalisé de façon discontinue, il est interrompu toute les 30 minute pendant 15 minute, pour limiter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres, ainsi que Pour éviter les problèmes de colmatage de la poudre sur les parois des jarres, qui empêche la poursuite du broyage.

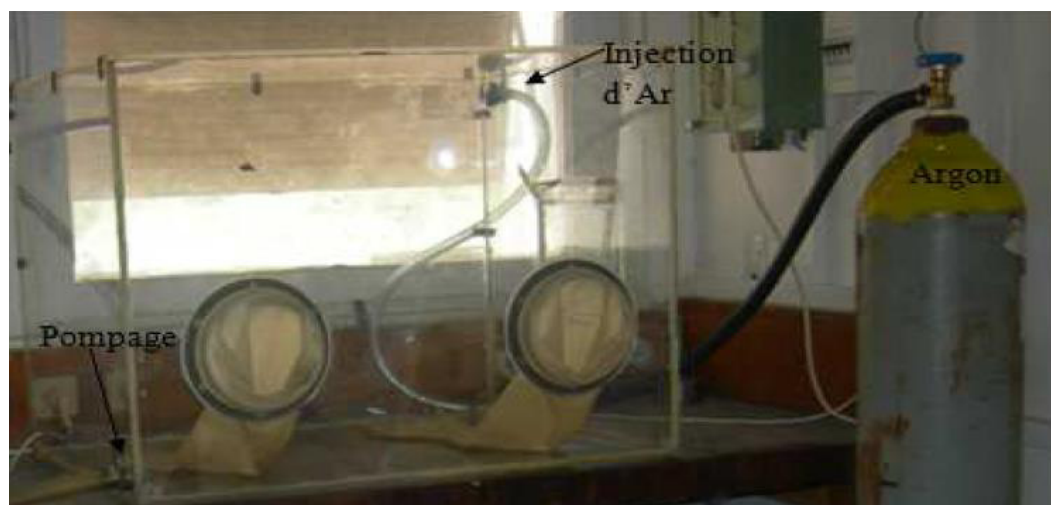
Des études expérimental antérieur ont permis de déceler les paramètres nécessaires ; pour éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres, ainsi que pour obtenir une poudre nanométrique satisfaisante.



**Figure II.1.** (a) broyeur planétaire « Pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage et (c) mouvement des billes à l'intérieur des jarres

### II.1.2. Description de la boîte à gants

Une boîte à gants est une enceinte étanche en plexiglas transparente de forme rectangulaire qui permet des manipulations dans une atmosphère particulière pour éviter la contamination par oxydation de la poudre (Figure II. 2). Elle comprend deux gants en caoutchouc montant jusqu'aux épaules, fixés à une des parois à travers deux orifices circulaires, qui servent à manipuler les jarres, elle est également munie d'une sortie reliée à une pompe pour provoquer un vide de  $10^{-3}$  mbar et une entrée pour injecter l'argon.



**Figure II.2.** Boîte à gants.

## II.2. Caractérisation des poudres

Cinq techniques ont été appliquées pour une meilleure caractérisation entière des échantillons : les observations par microscopie électronique à balayage doté d'une microanalyse chimique EDX; les mesures de calorimétrie différentielle (DSC) pour la première série, les analyses structurales par la DRX ; enfin deux caractérisations magnétiques l'une par la spectrométrie Mössbauer en transmission et l'autre par la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

### II.2.1. Microscopie électronique à balayage

Deux microscopes électroniques à balayage (MEB) ont été utilisés au cours de l'étude :

- Un premier appareil de type **ZEISS DSM 960A** (figure II. 3a), couplé à un analyseur EDX, localisé au niveau de l'université de Girona-Espagne, pour la caractérisation de la série  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$
- Un deuxième appareil de type **JEOL JSM-5600** (figure II.3b) de l'université de Gijon-Espagne, pour la série  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ , il est doté d'un détecteur d'électron secondaire pour l'imagerie de contraste topographique et d'un système Oxford EDX pour l'analyse de composition.



**Figure II.3.** (a) MEB ZEISS DSM 960A, (b) MEB JEOL JSM-5600

### II.2.1.1. Théorie

La microscopie électronique à balayage (MEB, en anglais SEM) comme son nom l'indique ; est une technique basée sur l'analyse de l'interaction entre des électrons incidents et la matière étudiée. En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est caractérisé l'échantillon.

### II.2.1.2. Interaction électron-matière

Lors de l'impact d'un faisceau d'électrons sur une cible massive, cette dernière est la source de plusieurs émissions :

#### a. Les électrons secondaires

Ils sont créés par des chocs inélastiques (avec perte d'énergie) entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon (figure II.4a) [2]. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV et proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Ces électrons fournissent une information sur la topographie de l'échantillon et aux irrégularités de la surface[3].

#### b. Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre les électrons incidents et les noyaux d'atomes de l'échantillon (figure II.4b). Il ressort sans perte d'énergie, c'est un processus d'interaction élastique. Leur énergie est beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires et allant jusqu'à 30 keV.

En outre, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes composant l'échantillon. Les atomes les plus légers (ceux ayant un nombre faible de protons) réémettront moins d'électrons que les atomes plus lourds. Cette caractéristique permettra une analyse qualitative d'un échantillon en électrons rétrodiffusés [3].

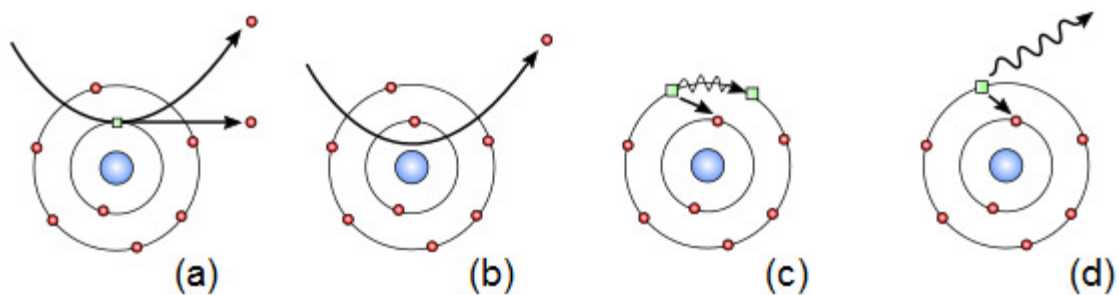
#### c. Les électrons Auger

Les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome (figure II.4c). La désexcitation peut se produire lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. L'énergie des électrons Auger est

utilisée pour faire des analyses chimiques présentes à l'extrême surface de l'échantillon. L'émission de ces électrons n'est pas utilisée dans les microscopes à balayage usuels [2].

#### d. Les rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne proche de noyau, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune (figure II.4d). Ce remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'étude de ces rayons suivant leurs énergies (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) permet d'obtenir des informations quantitatives de la composition chimique de l'échantillon [3].



**Figure II.4.** Types d'interactions électron-matière, (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) électron Auger, (d) rayon X

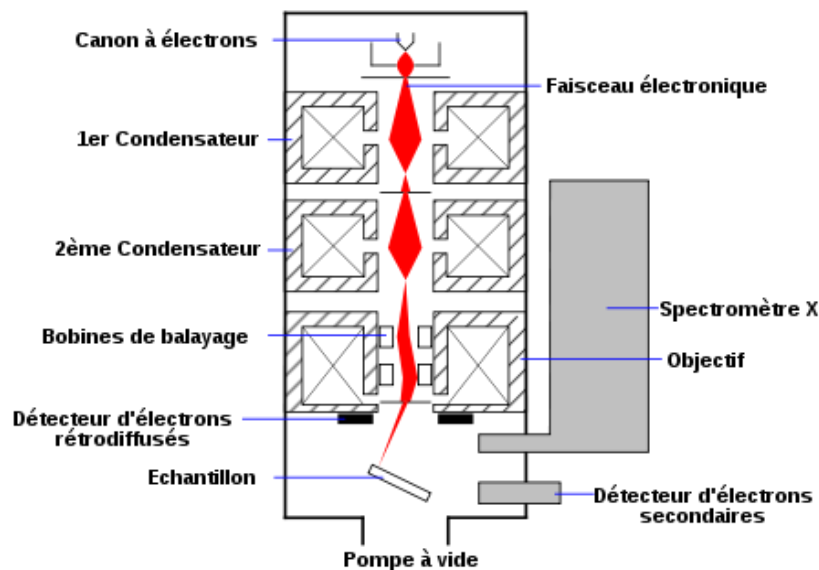
#### II.2.1.3. Principe de fonctionnement du MEB

Le principe de fonctionnement du MEB est présenté sur le schéma de la figure II.5. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons ; pour produire un faisceau d'électrons par effet thermoélectrique, à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Ce faisceau d'électron est réduit par des lentilles électroniques (condensateurs); le premier condensateur permet de focaliser le faisceau sur un diaphragme, tandis que le deuxième condensateur "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon, en un spot très fin ( $< 15$  à  $200 \text{ \AA}$ ).

Le MEB est constitué aussi d'un jeu de bobines de déflexion selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau pour permettre de déplacer le faisceau et de balayer

l'échantillon. L'ensemble de lentilles électroniques et les bobines de balayage forment la colonne électronique.

En outre l'appareil de MEB doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide, car les électrons ne se propagent que dans le vide pour pouvoir d'interaction avec l'échantillon.



**Figure II.5.** Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

## II.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse permettant de déterminer la structure cristalline d'un échantillon. L'importance de cette technique pour l'étude de l'état solide vient du fait que ces radiations électromagnétiques ont des longueurs d'onde de l'ordre de grandeurs des distances interatomiques dans la matière à l'état condensé, c'est-à-dire de l'ordre de l'angström,

### II.2.2.1. Principe de la diffraction

Lorsque les rayons X arrivent sur un échantillon, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers désignés

par les indices de Miller (hkl) avec une distance interréticulaire  $d$ , le matériau présente les caractéristiques de l'état cristallin (Figure II-6).

La diffusion des rayons X va créer alors un phénomène d'interférences constructives ou destructives au sein du rayonnement diffracté. Les interférences sont constructives si les différents rayons diffractés produisent un déphasage multiple de  $2\pi$ , c'est-à-dire les amplitudes des ondes s'additionnent, et dans d'autres (interférences destructives) les amplitudes des ondes s'annulent. Ces interférences d'ondes diffusées constituent le phénomène de diffraction selon la loi de Bragg sous la forme [4]:

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

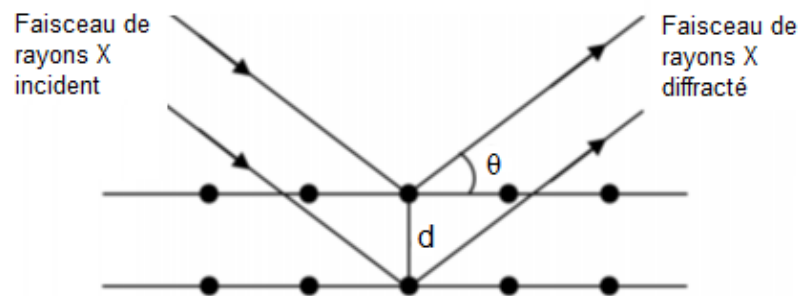
avec :  $\theta$  est la moitié de la déviation,

$n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction»,

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,

$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire

$h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller.



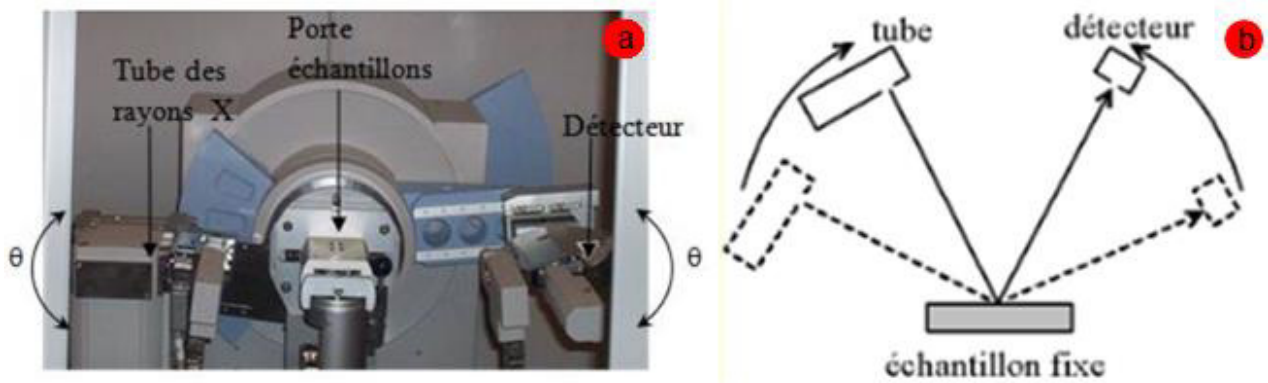
**Figure II.6.** Faisceau de rayons X diffracté sur une famille de plans cristallins

### II.2.2.2. description de diffractomètre

Les analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées au laboratoire du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) pour la série  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  à l'aide d'un diffractomètre Philips X-Pert Pro, Le dispositif expérimental utilisé pour la deuxième série  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  est de même marque que le premier au sein de l'unité de diffraction des rayons X de l'université d'Oviedo-Espagne.

Le type de radiation mise en jeu dans ces deux diffractomètres est de type anticathode en cuivre; et donc il fonctionne avec des raies  $K_{\alpha 1}$  de longueur d'onde  $\lambda_1$  ( $1,54060 \text{ \AA}$ ) et du  $K_{\alpha 2}$  de longueur d'onde  $\lambda_2$  ( $1,54443 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre thêta-thêta (figure II.7.a) ou l'échantillon est fixe et la source et le détecteur se déplacent sur le cercle goniométrique, centré sur l'échantillon (figure II.7.b), avec une vitesse de 30s par pas pour un

pas de balayage  $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ . Les analyses de la DRX ont été réalisées à température ambiante (25°C) pour des valeurs de  $2\theta$  comprise entre 25° et 125°. L'échantillon se présente comme une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plein.



**Figure II.7.** (a) Diffractomètre du type Philips X'Pert Pro, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$

### II.2.2.3. Les différentes méthodes d'affinement des spectres de diffraction X

Avant d'aborder cette étude, nous essayons de présenter succinctement les principales méthodes fréquemment utilisées pour analyser la microstructure à partir du spectre expérimental de la DRX.

Pour chaque spectre de diffraction des RX, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau être issu principalement d'un effet de taille et d'un effet de microdistorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient vu que le cristal a des dimensions finies. Tandis que dans le cas des microdistorsions, c'est la variation des distances interréticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux, nous ajoutons toujours ceux de l'instrument. Donc, la fonction globale,  $h$ , du profil d'une raie de diffraction peut être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon ( $f$ ) et à l'instrument ( $g$ ) [8].

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

A partir de l'équation II.2, la détermination de la valeur réelle de la taille des grains exige la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction, c.-à-d. la déconvolution de la fonction expérimentale  $h$ . Le tableau II.1, illustre les différentes causes qui vont permettre d'élargir les raies de diffractions des rayons X [9,10].

Paramètre d'une raie de DRX	Facteurs explicatifs
Position de raie	<ul style="list-style-type: none"> <li>· aberrations géométriques de l'appareillage</li> <li>· composition chimique moyenne du volume diffractant</li> <li>· contraintes macroscopiques du volume diffractant</li> </ul>
Forme de raie	<ul style="list-style-type: none"> <li>· élargissement instrumental</li> <li>· distribution des compositions chimiques</li> <li>· distribution des déformations élastiques microscopiques</li> <li>· déformation interne aux domaines cohérents/cristallites</li> <li>· tailles des domaines cohérents/cristallites</li> </ul>
Intensité de raie	<ul style="list-style-type: none"> <li>· répartition des phases</li> <li>· distribution des orientations</li> </ul>

**Tableau II.1.** Les différents facteurs qui influencent une raie de diffraction

Afin de quantifier l'élargissement de la raie de diffraction, deux grandeurs sont fréquemment utilisées :

- la largeur à mi-hauteur  $\beta$  ou FWHM (Full Width at Half Maximum)
- la largeur intégrale B définie comme la largeur du rectangle de même hauteur

Les profils de rais sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont illustrées sur la figure II.8 [11].

C'est le cas de la fonction de voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne et qui est appropriées à la description des profils expérimentaux. En générale, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence qui doit parfaitement apporter les caractéristique suivantes :

- être structurellement et chimiquement bien caractérisé,
- être présenter un minimum de défauts cristallins susceptible de créer un élargissement du profil de diffraction.

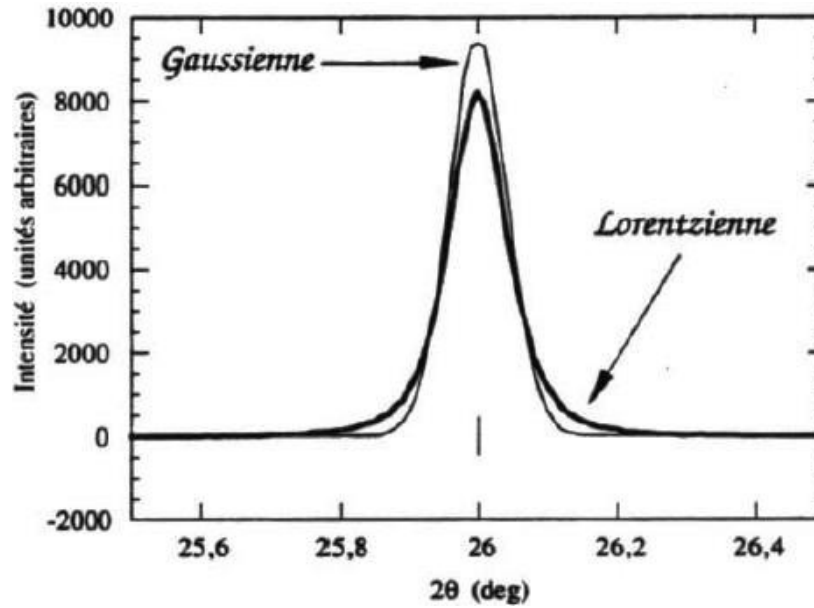


Figure II.8. Comparaison de profils gaussien et lorentzien [11]

Les échantillons de référence les plus employés pour la correction instrumentale sont la poudre  $\text{LaB}_6$  ou le silicium polycristallin massif (Si). Parmi les méthodes d'analyse microstructurales permettant de séparer les contributions de taille et de microdéformation aux profils et à l'élargissement de raies, nous pouvons aviser :

- La méthode de Scherrer,
- La méthode de Williamson Hall,
- La méthode de Warren-Averbach,
- La méthode de Halder-Wagner

### II.2.2.3.1. La méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à appliquer parmi toutes les méthodes. Connaissant la position et la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic, elle permet de calculer sans tenir compte de  $\langle \varepsilon \rangle$ , la valeur de  $\langle D \rangle$  à l'aide de l'équation (III.3) [9] :

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

Où:

$\langle D \rangle$ : valeur moyenne de la taille des grains, en (nm)

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

$\beta$  : largeur intégrale (vraie) du pic.  $(\beta(\text{observée}) - \beta(\text{instrumentale}))^{1/2}$ , avec  $\beta(\text{observée})$  est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et  $\beta(\text{instrumentale})$  représente la contribution de l'instrument à la largeur observée

$\theta$  : angle de diffraction en ( $^{\circ}$ )

K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des grains (généralement proche de l'unité).

### III.2.2.3.2. La méthode de Williamson-Hall

La représentation de Williamson-Hall constitue un outil simple qui permet de séparer les effets liés à la taille des grains et aux microcontraintes [12]. Elle consiste à considérer que toutes les contributions ont un caractère lorentzien, c.-à-d. les largeurs intégrales correspondantes sont linéairement additives, et donc :

$\beta = \beta_D + \beta_{\epsilon}$  soit :

$$\beta_D = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad \text{et} \quad \beta_{\epsilon} = 2 \epsilon \tan \theta \quad (\text{II. 4})$$

Avec  $\beta$  : largeur intégrale (vraie) du pic, (en réalité,  $\beta^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{ins}}^2$ )

$\beta_D$  : élargissement due à la taille des grains

$\beta_{\epsilon}$  élargissement due au microcontraintes

En multipliant l'équation (II.4) par le terme  $\cos \theta / \lambda$ , on retrouve que:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \epsilon \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{II. 5})$$

Maintenant réécrivant l'équation II.5 en unités réciproques, l'équation de Williamson-Hall est obtenue :

$$\beta^* = \frac{1}{\langle D \rangle} + \epsilon d^* \quad (\text{II. 6})$$

Où :  $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$  et  $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des microdistorsion, il faut donc tracer l'évolution de  $\beta^*$  en fonction de  $d^*$  pour tous les pics de diffraction du spectre. L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson-Hall permet d'évaluer d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des

crystallites,  $1/\langle D \rangle$  (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microdistorsions  $\varepsilon(\%)$ .

### III.2.2.3.3. La méthode de Halder-Wagner

L'hypothèse de cette méthode est basée sur la simulation des profils par une fonction de Voigt qui est la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss. Dans cette convolution, la composante Lorentz et la composante Gauss sont respectivement dues à la taille des grains et les microdistorsions de la même façon que la méthode de Williamson-Hall. Et pour séparer la contribution de la taille des grains et les microdistorsions, la formule proposée par Halder et Wagner est donnée par la relation suivante [13] :

$$\frac{\beta^{*2}}{d^{*2}} = \frac{1}{D} \left( \frac{\beta^*}{d^{*2}} \right) + \left( \frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \quad (\text{II.7})$$

Avec :  $\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$  et  $d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$

$\beta^*$  est l'élargissement global dans l'espace réciproque

$d^*$  est la distance inter réticulaire dans l'espace réciproque

$\beta$  est la largeur intégrale (vraie) du pic, elle est égale à  $\beta_{\text{observé}} - \frac{\beta(\text{instrumentale})}{\beta^2(\text{observé})}$

Letraçage de la courbe  $\frac{\beta^{*2}}{d^{*2}}$  en fonction de  $\frac{\beta^*}{d^{*2}}$  aboutit à une droite dont la pente est l'inverse  $\langle D \rangle$  et l'intersection de l'extrapolation de cette droite avec l'axe des ordonnées proportionnelle à  $\langle \varepsilon \rangle$ .

### III.2.2.3.4. La méthode de Warren-Averbach

La méthode de Warren-Averbach est principalement basée sur une analyse de Fourier double de diffraction. Le profil du pic mesuré,  $h(s)$ , est une convolution d'une fonction,  $f(s)$ , exprimant le profil réel du pic et d'une fonction,  $g(s)$ , représentative de l'élargissement instrumental.

$$h(s) = g(s) \otimes f(s) \quad (\text{II.8})$$

Sachant que :  $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

Ceci peut être aussi exprimé par le produit des transformées de Fourier des fonctions  $g(s)$  et  $f(s)$ , donné par :

$$F(h) = F(g) \cdot F(f) \quad (\text{II.9})$$

Dans la méthode de Warren-Averbach, il s'agit en premier lieu d'identifier  $F(g)$  à partir d'une analyse de la largeur des raies d'un échantillon standard (poudre  $\text{LaB}_6$  ou bien  $\text{Si}$ ) et ce, pour extraire  $F(f)$ , après calculer la transformée de Fourier  $F(f)$  pour avoir  $f(s)$ . Le résultat peut être écrit comme des séries de Fourier :

$$F(s) = \sum_{L=-\infty}^{+\infty} (A(L)\cos[2\pi(s - s_0)L] + B(L)\sin[2\pi(s - s_0)L]) \quad (\text{II.10})$$

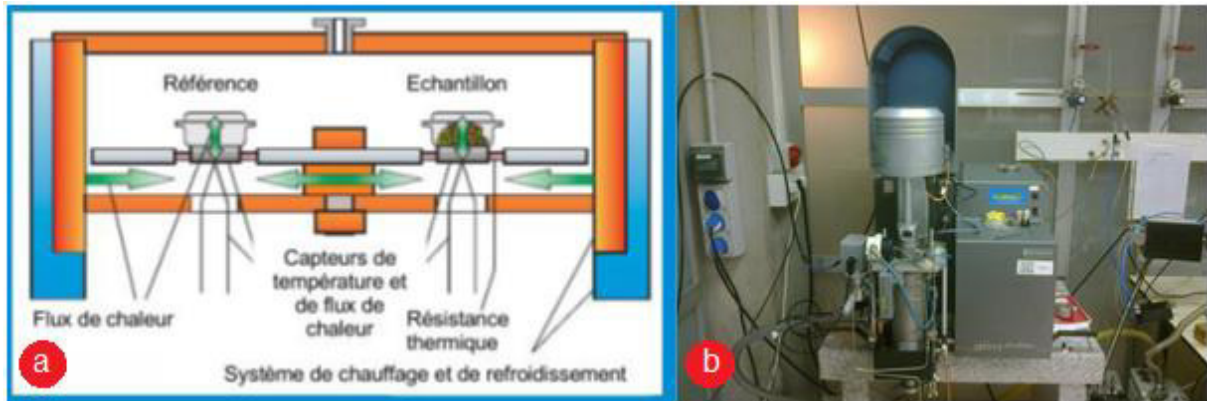
Avec :  $A(L)$  et  $B(L)$  sont les coefficients cosinus et sinus et  $L$  : la longueur d'une colonne d'une unité cellulaire perpendiculaire aux plans de diffraction. La représentation de  $A(L)$  en fonction de  $L$  donne accès à  $\langle D \rangle$  et  $\langle \varepsilon \rangle$  [3].

### II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle

Pour étudier la variation des propriétés des poudres broyées en fonction de la température (uniquement pour la série  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ ), nous avons fait des mesures de calorimétrie différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry en anglais). C'est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée.

A travers cette méthode, la température d'un échantillon est mesurée et comparée avec celle d'une référence qui ne manifeste pas des transformations dans l'intervalle de température sélectionnée (figure II.9.a). La DSC permet de donner -pendant la phase de chauffe d'un matériau- des informations sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur telles que les transitions ordre-désordre magnétiques (température de Curie), cristallographiques (réaction de mise en ordre, changements de phases, recristallisation).

Dans notre étude nous avons utilisé un appareil type Setsys Evolution piloté par le logiciel Set Soft2000 disponible au niveau de l'université de Girona-Espagne (figure II.9.b), qui consiste à mettre dans un creuset en alumine une masse de l'échantillon à analyser (entre 30 et 50mg). Un second creuset vide employé comme référence est placé à côté du premier sur une microbalance, elle-même introduite dans un four sous atmosphère d'argon, l'échantillon est chauffé jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  avec une vitesse de montée de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figure II.9.** (a) Principe de mesure par (DSC), (b) DSC type Setsys Evolution

## II.2.4. Spectrométrie Mössbauer

Pour mieux comprendre le comportement magnétique et structural des poudres, nous avons envisagé une approche Mössbauer pour les poudres broyées. La spectrométrie Mössbauer est une méthode permettant de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement local des noyaux sondés, mais elle est limitée à quelques isotopes de composés solides dont le noyau atomique présente un spin non nul comme l'étain, le nickel, le zinc, et le fer. Elle est donc bien adaptée pour l'étude d'échantillons à base de Fe, comme nos poudre Fe-Co-Si.

### II.2.4.1 Principe

L'effet Mössbauer consiste en l'émission sans recul et l'absorption résonnante des rayons gamma ; Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit quand un photon gamma émis par un noyau émetteur S (atome source) lors de la désexcitation de ce noyau est absorbé par un noyau absorbeur A (atome cible) identique, qui passe alors dans un état excité (figure II.10) [6]. La distribution spectrale des photons émis et absorbés  $N(E_\gamma)$  est une lorentzienne de largeur énergétique  $\Gamma$  appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité [5] :

$$N(E_\gamma) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\Gamma^2}{(E_\gamma - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right] \quad (\text{II.11})$$

avec  $E_0 = E_e - E_f$

$E_0$  énergie de transition

$E_f$  énergie de l'état fondamental

$E_e$  énergie de l'état excité

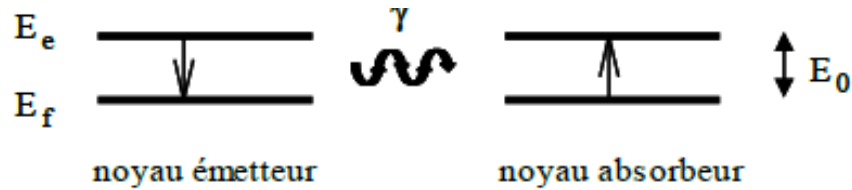


Figure II.10. Absorption résonante

Sachons que l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  est le plus souvent utilisé en effet Mössbauer avec  $E_0 = 14.4\text{keV}$  ce

qui implique donc  $\lambda = \frac{hc}{E_0} = 0.86 \cdot 10^{-10}\text{m}$  (rayonnement  $\gamma$ ) (II.12)

Où  $h$  est la constante de Plank,  $c$  : célérité de la lumière dans le vide.

L'efficacité de cet effet est mesurée par une fraction  $f$  d'atome de Fe sondé, facteur Lamb-Mössbauer ou facteur d'absorption sans recul, qui dépend de la température de Debye du cristal (expliquant la rigidité des liaisons atomique) et de la température de mesure (f augmente lorsque  $T$  diminue). Dans le cas d'un solide isotope, la fraction  $f$  s'écrit [7]:

$$f = e^{-K^2 \langle x^2 \rangle} \quad (\text{II.13})$$

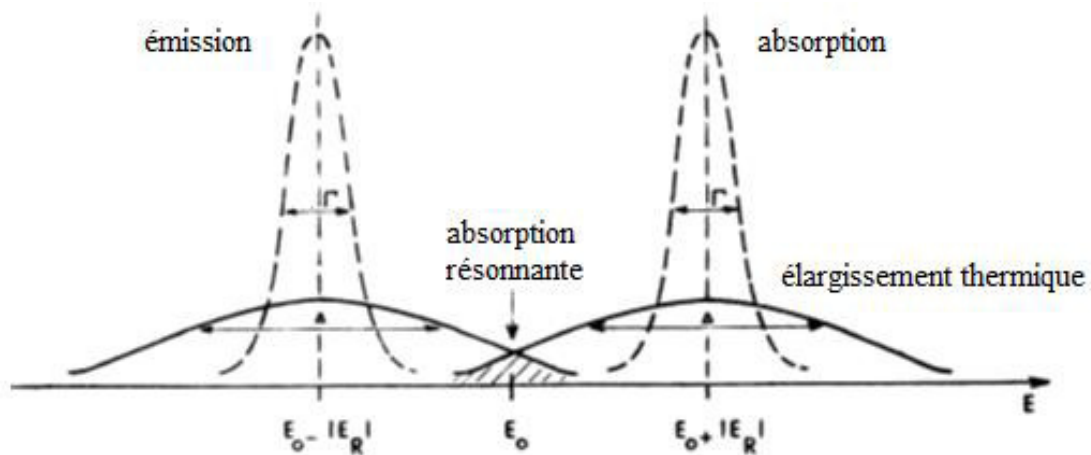
Où  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$  désigne le module du vecteur d'onde du rayonnement  $\gamma$  et  $\langle x^2 \rangle$  la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau par rapport à sa position d'équilibre.

En réalité un phénomène nous empêche d'avoir l'absorption nucléaire résonante : c'est ce que l'on appelle l'énergie de recul. Lors de l'émission d'un photon  $\gamma$  par un atome libre au repos, le noyau recule. L'énergie du photon émis s'avère donc plus petite que l'énergie de la transition nucléaire ; elle doit être corrigée par l'effet Doppler. De ce fait, il faut faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser les différentes résonances, ce que l'on obtient par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à la cible à une vitesse  $v$ ; on a alors :

$$E_e = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (\text{II.14})$$

En général, pour les atomes libres, l'émission et l'absorption de photons s'accompagnent d'un effet de recul, ainsi l'énergie d'un photon émis n'est pas l'énergie de la transition  $E_0$  mais  $E_0 - E_R \pm \frac{\Gamma}{2}$  où  $E_R$  est l'énergie de recule. Pour que ce photon soit par la suite absorbé il faudrait qu'il possède l'énergie  $E_0 + E_R \pm \frac{\Gamma}{2}$ . Comme cette énergie de recul est beaucoup plus élevée. Un recouvrement des raies d'émission et d'absorption peut être, cependant,

obtenue par agitation thermique, mais sa faible étendue rend difficile l'observation de la résonance nucléaire comme le montre la figure II.11[8].



**Figure II.11.** Illustration des conséquences de l'effet de recul et de l'effet Doppler lors de l'émission et l'absorption d'un rayon  $\gamma$  par les noyaux libres

### II.2.4.2 Interaction hyperfines

Lorsqu'un noyau atomique, à l'état fondamental, absorbe un photon et passe vers un état excité il y'a fondamentalement trois types d'interactions hyperfines :

- une interaction monopolaire électrique, responsable du déplacement isomérique.
- une interaction quadripolaire électrique, responsable de séparation quadripolaire.
- une interaction dipolaire magnétique, responsable de l'éclatement magnétique.

#### II.2.4.2.1 déplacement isomérique ou effet de taille

Caractérisée par une seule raie d'absorption, c'est une interaction électrostatique dû à une probabilité non nulle pour que le nuage électronique pénètre à l'intérieur du volume occupé par les charges nucléaires dans le noyau de l'atome supposé sphérique. Cette interaction translate les niveaux nucléaires fondamental et excité de quantités  $\Delta E_f$  et  $\Delta E_e$  (figure II.12.a).

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) \quad (\text{II.15})$$

avec :  $\epsilon_0$  : permittivité électrique du vide,

$Ze$  : charge nucléaire,

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

$\langle r_e^2 \rangle$  et  $\langle r_f^2 \rangle$  : rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et dans l'état fondamental (constants pour un noyau donné).

Si les environnements électroniques des noyaux émetteur S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité [9] :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2) \quad (\text{II.16})$$

$\delta$  est appelé déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur

Le déplacement isomérique ou isomère shift ( I.S ) se mesure sur un spectre Mossbauer par l'écart qui sépare le milieu de la raie de la vitesse zéro. Il s'exprime en  $\text{mms}^{-1}$  et leur valeur nous renseigne sur l'état de valence, l'état d'oxydation d'un atome Mössbauer, l'électronégativité, ...

#### II.2.4.2.2. séparation quadripolaire ou effet de forme

Caractérisée par deux raies, cette interaction causée par un gradient de champ électrique agissant sur le moment quadripolaire du noyau atomique qui provient de l'asymétrie de la distribution des charges électriques entourant le noyau.

Cette interaction est due au gradient de champ électrique agissant sur le moment quadripolaire du noyau atomique. Ce gradient causé par l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome ainsi que l'asymétrie de la distribution des charges électriques entourant le noyau. Elle est caractérisée par la grandeur tensorielle  $[V_{ij}]$  Gradient de Champ Electrique au noyau (GCE) définie par [7, 9]:

$$[V_{ij}] = \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right] \quad (\text{II.17})$$

avec  $V$  : potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges,  
 $x_i, x_j$  : directions x, y ou z.

Cette interaction électrique, a pour conséquence de lever partiellement la dégénéscence des niveaux énergétiques nucléaires. Pour le noyau  $^{57}\text{Fe}$ , l'état fondamental ( $I = 1/2$ ) n'est pas affecté tandis que le premier état excité ( $I = 3/2$ ) est scindé en deux niveaux décalés, par rapport à la position initiale du niveau où l'effet quadripolaire était absent, d'une quantité SQ appelée séparation quadripolaire et donnée par l'expression [9]:

$$SQ = \Delta E_Q \frac{eQV_{zz}}{2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

Avec :  $Q$  : moment quadripolaire électrique  
 $e$  : charge de l'électron

$V_{zz}$  : composante du GCE suivant l'axe principal  $O_z$  du GCE,

$\eta$  : paramètre d'asymétrie du gce

Cette interaction reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer (figure II.12.b) [10]. Elle fournit des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome, et les structures de défauts des solides, la conductivité et la structure locale de l'atome Mössbauer, ... .

### II.2.4.2.3. éclatement magnétique.

Caractérisée par six raies, Cette interaction est causée par l'induction magnétique hyperfine ( $B_{hf}$ ) créée au noyau par son environnement électronique à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique extérieure ( $B_{app}$ ). L'induction totale est appelée induction magnétique effective ( $B_{eff}$ ). Elle n'est généralement obtenue que pour des états magnétiques ordonnés (ferro, ferri ou antiferromagnétisme).

L'interaction du moment magnétique Nucléaire  $\mu$  avec cette induction  $B_{eff}$  est appelée interaction dipolaire magnétique. Pour état de spin  $I > 0$ , elle lève complètement la dégénérescence du niveau nucléaire par effet Zeeman avec des variations d'énergie [7, 9] :

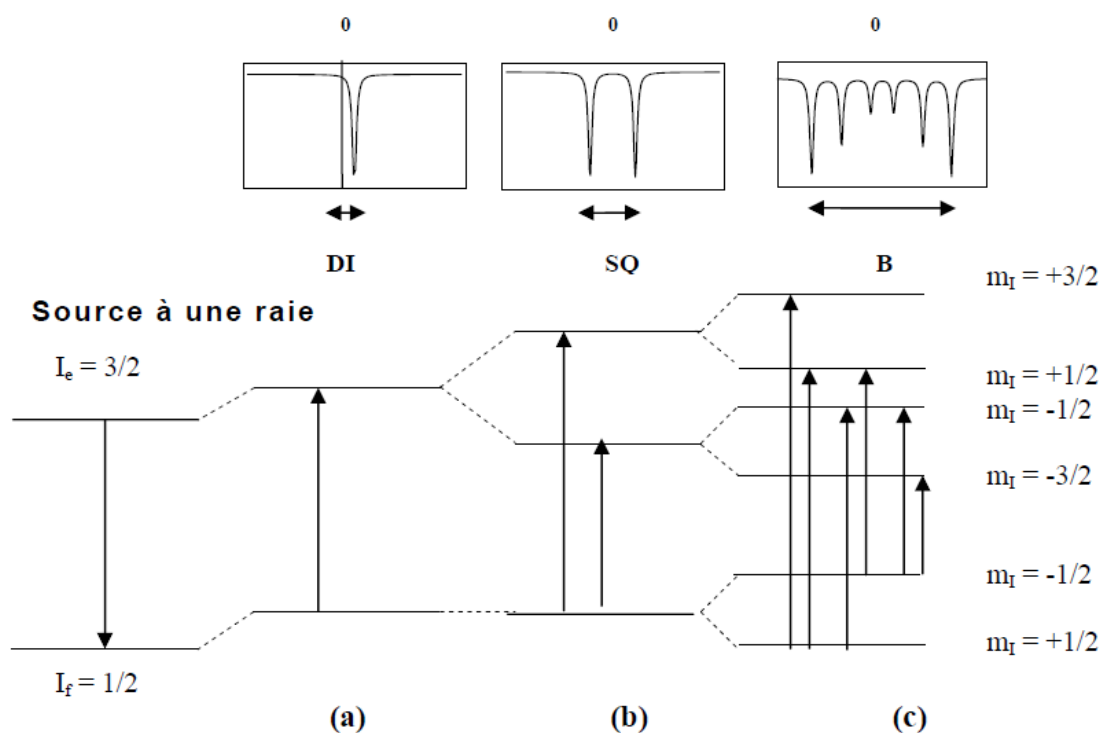
$$E_M = -g_I \mu_N m_I B_{eff} \quad (II.19)$$

Avec :  $g_I$  : facteur Landé nucléaire (qui dépend de I)

$\mu_N$  : magnéton nucléaire

$m_I$  : projection du spin I sur l'axe de quantification

Cette interaction entraîne une levée totale de la dégénérescence de chaque état de spin. Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$  ( $I = 1/2$  et  $I = 3/2$ ), l'état excité se scinde en quatre sous niveaux et l'état fondamental en deux sous niveaux. D'après les règles de sélection, six transitions sont permises et le spectre Mössbauer, ainsi, observé est un sextuplet Zeeman (figure II.12.c) [10].

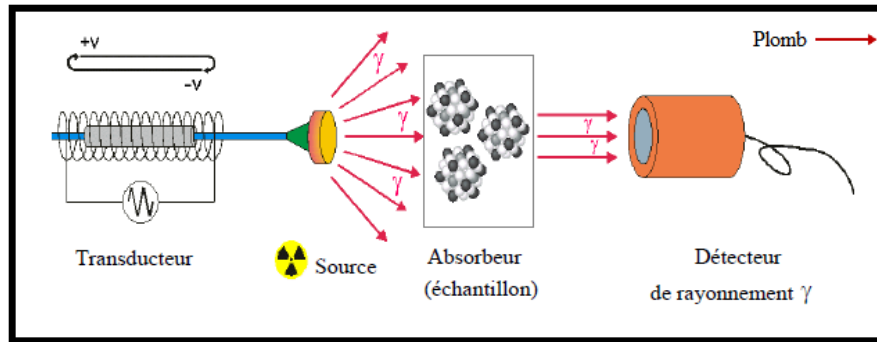


**Figure II.12.** Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des interactions hyperfines dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$  sur le spectre Mössbauer.

### II.2.4.3. Dispositif expérimental

Les spectres Mössbauer ont été réalisés au laboratoire la division des techniques nucléaires, Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. L'enregistrement des spectres Mössbauer présentés dans cette thèse ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Mössbauer de type Wissel fonctionnant en mode transmission. Ce mode consiste à détecter le rayonnement gamma émis par l'échantillon après l'absorption résonnante.

La réalisation d'une expérience de spectrométrie Mössbauer nécessite comme éléments principaux une source de rayonnement, un absorbeur (échantillon), une chaîne de détection (compteur de détection + amplificateur + sélecteur monocanal), une chaîne de mouvement (vibreur). Ces éléments sont synchronisées et pilotées par un ordinateur. L'ensemble vibreur contenant la source, le porte échantillon et le compteur sont placés dans une enceinte en plomb pour éviter toute irradiation (figure II.13) [11].



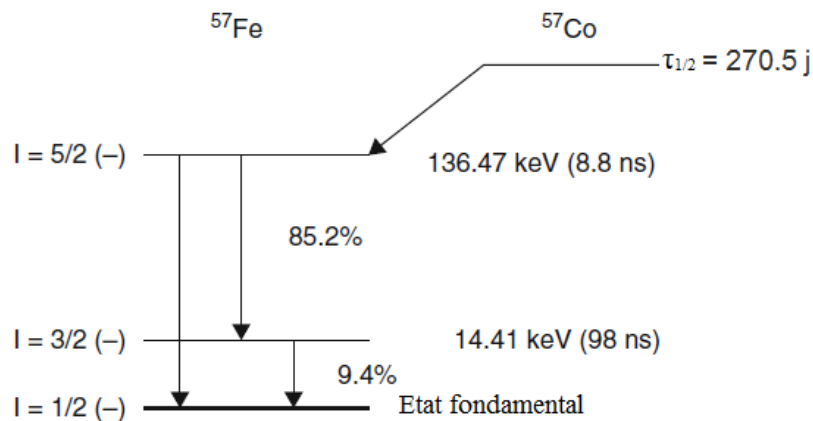
**Figure II.13.** Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission

#### a)- Source de rayonnement

La source utilisée dans notre laboratoire est constituée d'un isotope de  $^{57}\text{Co}$ , noyée dans une matrice métallique de rhodium à symétrie cubique pour délivrer un rayonnement monochromatique et très fine, car le rhodium possède un grand facteur  $f$  (Lamb-Mössbauer). Le  $^{57}\text{Co}$  est le parent radioactif du  $^{57}\text{Fe}$ , qui produit le noyau émetteur dans l'état excité  $I = 5/2$  par capture d'un électron selon la réaction :

$$^{57}_{27}\text{Co} + {}^0_{-1}\text{e} \rightarrow ^{57}_{26}\text{Fe} + \gamma$$

Le rayonnement  $\gamma$  correspond à la transition  $3/2 \rightarrow 1/2$  et possède une énergie de 14.4keV (figure II.14) [7].



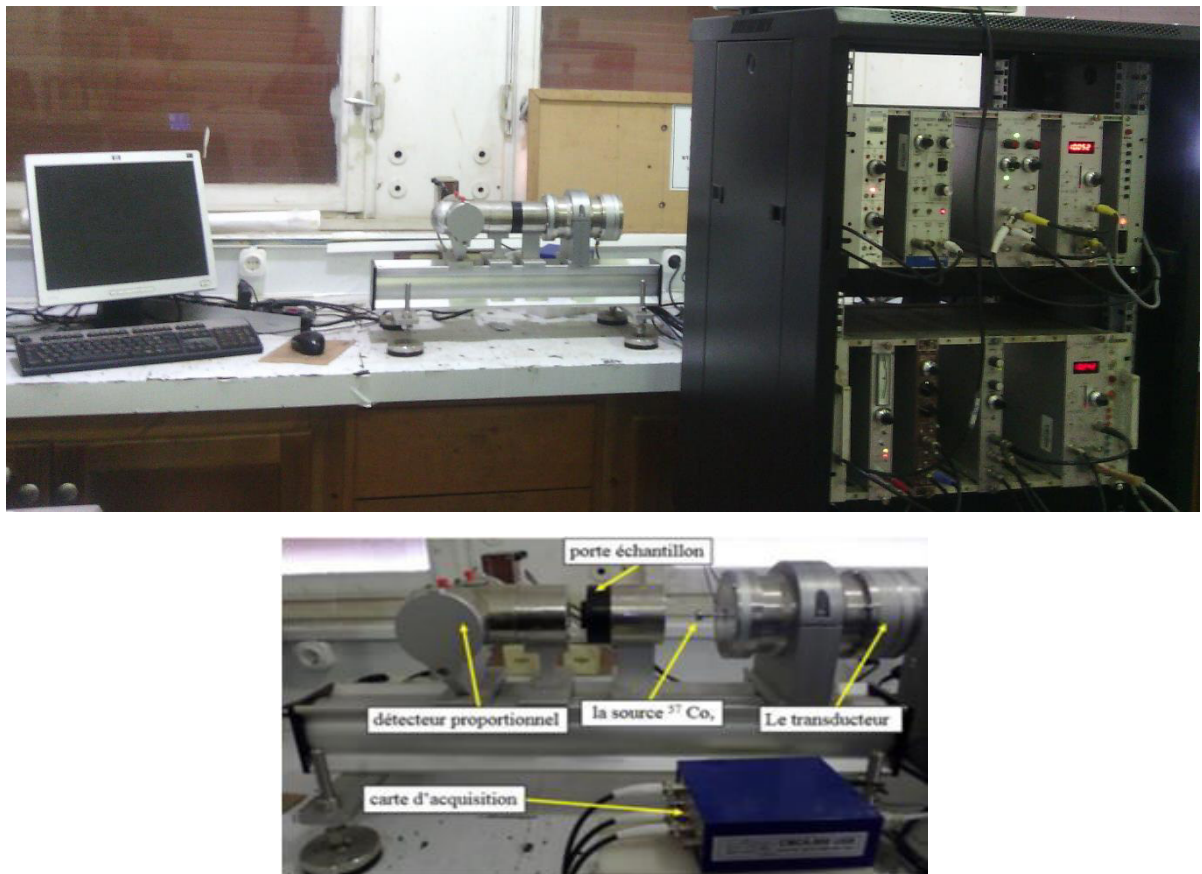
**Figure II.14.** Schéma de la désintégration de la source  $^{57}\text{Co}$

#### b)- Absorbeur : échantillon

Les échantillons se présentent sous forme de poudres très fines afin d'éviter toute orientation cristallographique des grains. L'épaisseur de l'échantillon ne doit pas être ni trop fine (aucune absorption) ni trop épaisse (aucune transmission), Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , l'épaisseur optimale de l'échantillon à étudier est de 25 $\mu\text{m}$ . L'échantillon doit contenir un taux minimum de fer de l'ordre de 5 % pour avoir des temps de comptage raisonnables.

L'échantillon est placé dans une pastille de 32 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur ; Cette pastille est changée à chaque étude pour éviter toute contamination des échantillons.

La pastille est montée sur un porte échantillon de forme cylindrique qui comporte un orifice circulaire de même diamètre que la source. Il est menu dans sa partie inferieur de deux supports réglables qui permettent d'une part de le fixer à une plaque coulissante pour ajuster la distance entre la source et le détecteur et d'autre part de centre en hauteur l'échantillon avec la source et la fenêtre du détecteur (figure II.15).



**Figure II.15.** Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer

### c)- Détecteur proportionnel

Le détecteur proportionnel est un détecteur à gaz constitué d'un cylindre en plomb avec un diamètre d'environ 1.2 cm. Il est rempli de gaz Kr-CO<sub>2</sub> sous pression de 1 atm, qui est polarisé via un préamplificateur de type Ortec 142PC. Le détecteur est placé derrière l'échantillon pour enregistrer un spectre d'absorption aux énergies correspondant à l'énergie de transition nucléaire, il est alimenté par le biais d'un générateur de tension positive place dans un rac d'alimentation.

#### d)- Transducteur

Le transducteur est un générateur d'oscillations mécaniques qui transforme une certaine forme d'onde (entre 5 et 50 Hz) en mouvement mécanique dont le vibreur est leur unité principale. Ce vibreur génère un mouvement (vitesse) triangulaire qui varie d'une façon linéaire et pour une demi période à partir d'une vitesse maximale négative ( $-V_{max}$ ) jusqu'à la même vitesse maximale mais positive ( $+V_{max}$ ). Ensuite, la même vitesse diminue de nouveau de la même pente jusqu'à ( $-V_{max}$ ) pour la deuxième demi période.

#### II.2.4.4 Enregistrement des spectres Mössbauer

L'enregistrement des spectres Mössbauer a été réalisé au moyen d'un spectromètre conventionnel en mode transmission à accélération constante, il fonctionne avec une source de  $^{57}\text{Co}$  dispersé dans une matrice de rhodium. De plus, L'accumulation est faite sur 1024 canaux à vitesse croissante puis décroissante dans le domaine de vitesse  $[-V, +V]$  mm/s, afin d'exploiter l'effet Doppler.

La calibration de la source monochromatique est effectuée à partir du spectre du fer métallique. Un bon spectre de calibration est celui qui vérifie la linéarité du mouvement de la source, pour cela nous avons utilisé un logiciel MOSMOD [12] qui permet de superposer le spectre expérimental sur le théorique pour donner ainsi l'allure du mouvement à accélération constante (mouvement triangulaire de la vitesse) de la source sur toute la gamme d'acquisition (figure II.16).

Pour le standard de fer alpha ( $\alpha\text{-Fe}$ ), la position des raies est théoriquement connue et la différence entre les raies extrêmes qui est de 10.6246 mm/s, correspond à une valeur du champ hyperfin égale à 33 T et un déplacement isomérique égale à zéro.

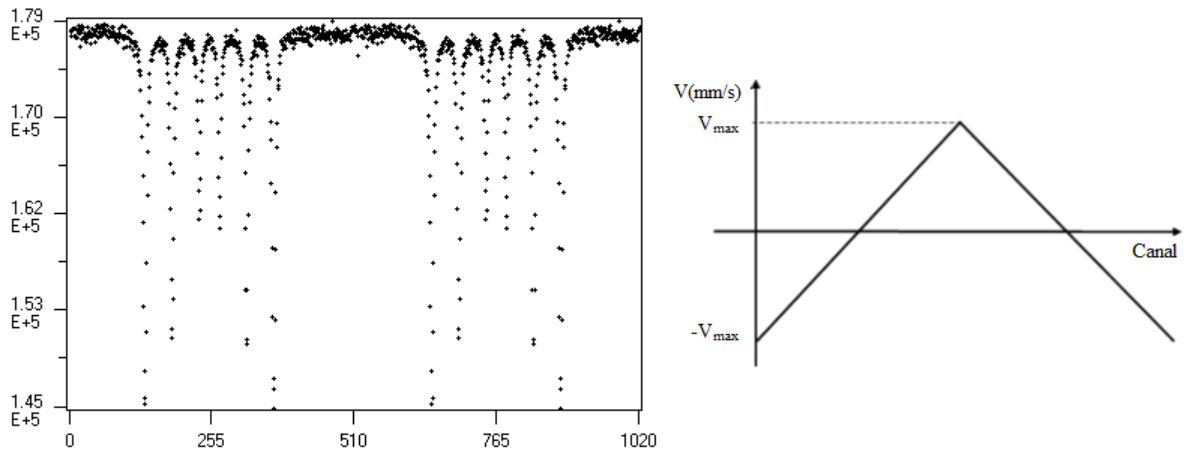
Avant d'être analysé, un spectre Mössbauer doit contenir un seul sextet. Pour cela une opération de plie des deux sextuplets du spectre expérimental est nécessaire (figure II.17). Celle-ci se fait à l'aide d'un logiciel commercialisé dit Recoil [13] qui permet d'ajuster le spectre théorique au spectre expérimental par une méthode de moindres carrés. On obtient ainsi les paramètres hyperfins suivants : le déplacement isomérique CS (mm/s), l'éclatement quadripolaire QS (mm/s), la largeur à mi-hauteur de la raie HWHM (mm/s), le champ magnétique hyperfin  $H_{hyp}$  (T) et la population du site qui donne une valeur de la contribution en pourcent au spectre.

La qualité de l'ajustement a été optimisée grâce à un paramètre de la variance réduite (reliabilité)  $\chi^2$  proche de l'unité exprimé par la relation [14] :

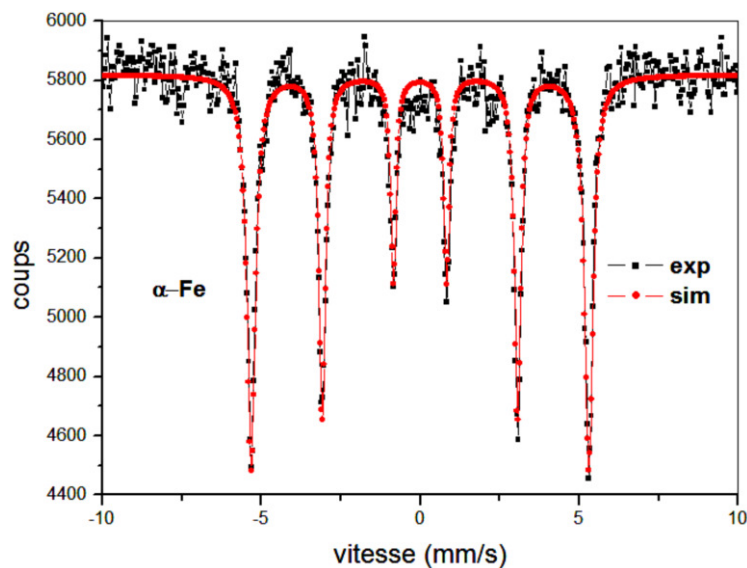
$$\chi^2 = \sum_{i=1,N} [Y_{Th}^2(i) - Y_{exp}^2(i)] * 1/N - n \quad (II.20)$$

Où N est le nombre de canaux du spectre, n le nombre de paramètres ajustables,  $Y_{Th}(i)$  et  $Y_{exp}(i)$  les valeurs du canal i théorique et expérimental.

Pour le standard de fer alpha ( $\alpha$ -Fe), les paramètres hyperfins calculés sont :  $\langle CS \rangle = 0$ ,  $\langle QS \rangle = 0$ ,  $\langle Hhf \rangle = 32.92$  T,  $HWHM = 0.12$  mm.s<sup>-1</sup>.



**Figure II.16.** Spectre expérimental du standard de Fe calibré montrant le mouvement à vitesse triangulaire (accélération constante).



**Figure II. 17.** Spectre Mössbauer du standard de Fe simulé par le logiciel Recoil

## II.2.5. Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)

### II.2.5.1. Intérêt

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par mécanosynthèse, nous avons effectué des mesures magnétiques à température ambiante avec un magnétomètre à échantillon vibrant VSM (Vibrating Sample Magnetometer) de modèle EV9 (figure II.17) à l'unité de mesures magnétiques de l'université d'Oviedo-Espagne. L'objet de ce magnétomètre VSM est de déterminer, en fonction du champ appliqué, les propriétés magnétiques des poudres (cycles d'hystérésis) telle que : l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ).

### II.2.5.2. Fonctionnement du VSM

Un schéma du magnétomètre à échantillon vibrant est présenté à la figure II.18. Ce système possède deux bobines de détection qui se situent de chaque côté de l'échantillon. L'échantillon est collé à l'aide d'un ruban double-face sur une tige de pyrex. La tige est insérée dans la tête de vibration laissant l'échantillon à la hauteur de détection. La position exacte est déterminée lors de la calibration, expliquée ultérieurement, grâce à trois vis micrométriques. Le ruban et la tige possèdent un signal magnétique faible qui peut être soustrait au signal de l'échantillon assez facilement.

Le principe de cet appareil. Plus précisément, on fait vibrer verticalement (axe z) à une fréquence  $f$  un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique  $\mu$  est obtenue à partir du théorème de réciprocité :  $F = (B/I)\mu$   
Où  $B$  est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif  $I$  circulant dans les bobines de détection.

Le dispositif VSM permet d'effectuer des mesures d'aimantation pour des champs appliqués  $B$  pouvant monter jusqu'à 2.2 T. L'ordinateur couplé au magnétomètre permet de tracer la courbe  $M = f(H)$  à température ambiante qui se présente sous forme d'un cycle d'hystérésis, L'aimantation de l'échantillon  $M$ , sera obtenue en divisant ce moment  $\mu$  par la masse de l'échantillon  $m$  ( $M = \mu(\text{emu})/m(\text{g})$ ).



Figure II.18. Magnétomètre à échantillon vibrant de modèle EV9.

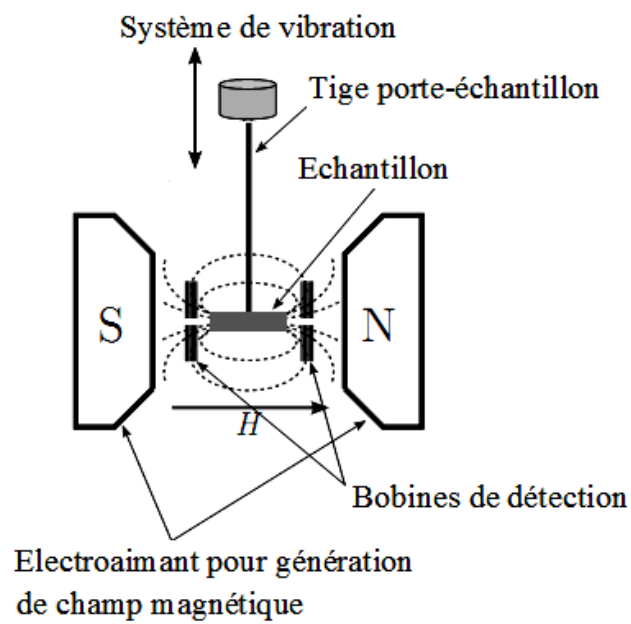


Figure II.19. Schéma simplifié du principe de la mesure par VSM

### II.2.5.3. Calibration de l'appareil

Il est à noter qu'avant toute mesure effectuée sur le VSM, une calibration est nécessaire. Celle-ci s'effectue avec un étalon de calibration, soit un disque de nickel fixé à la tige en pyrex dont le moment magnétique est bien connu (6.1708emu). Il faut d'abord positionner la tige au milieu des bobines de détection. Ceci est réalisé en positionnant la tige à l'aide de trois vis micrométriques de manière à maximiser ou minimiser le moment magnétique mesuré. Une fois la position de l'étalon de calibration ajustée, le moment magnétique mesuré est comparé à celui de l'étalon de calibration de manière à calibrer la conversion entre la force électromotrice recueillie par les bobines de détection et le signal magnétique correspondant.

**Références bibliographiques du chapitre II**

- [1] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184.
- [2] Y. LU, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2012.
- [3] M. P. BASSEZ, les microscopes électroniques, Université de Strasbourg, 2012.
- [4] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 2012.
- [5] J. P. Eymer et J. Teillet, "Spectrométrie Mössbauer", *Technique d'ingénieur*, Paris, 2006.
- [6] C. Dupeyrat, Etude théorique de la spectrométrie Mössbauer, Rapport de stage, Université de Rouen, 2005.
- [7] E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Nagy, K. Nomura, Mössbauer Spectroscopy, *Handbook of Nuclear Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, Springer US (2011), 1381-1422.
- [8] N. Boukherroub, thèse de doctorat, Université de Boumerdes, 2015.
- [9] J. P. Eymer et J. Teillet, *Spectrométrie Mössbauer*, *Technique d'ingénieur*, Paris, 2006.
- [10] F. Z. Bentayeb, thèse de doctorat, université d'Annaba, 2005.
- [11] A. Haddad, Thèse de doctorat, USTHB, 2011.
- [12] D. Rancourt, Mosmod software, Physics Department, University of Ottawa, 1990.
- [13] K. Lagarek and D. Rancourt, Recoil Software, Physics Department, University of Ottawa, 1998.
- [14] S. Sab, Thèse de doctorat, Université de paris, 2003.

## **Chapitre III**

**Etude microstructurale et magnétique des alliages**

**$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  élaborés par mécanosynthèse**

## **Chapitre III**

### **Etude microstructurale et magnétique des alliages $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$ élaborés par mécanosynthèse**

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, hyperfines et magnétiques des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  nanostructurées élaborés par mécanosynthèse à l'aide du vario-broyeur pulverisette 4.

#### **III.1. Conditions d'élaboration de la série $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$**

Plusieurs tests ont été effectués afin d'optimiser les conditions d'élaboration des nanomatériaux  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20$  at.%). Notre souci principal est d'obtenir une formation totale du composé ternaire FeCoSi avec une composition proche de celle du départ (poudres élémentaires). Pour cela et à chaque fois qu'un échantillon est élaboré, on effectue des expériences de diffraction X, de quantification par EDX et de spectroscopie Mössbauer.

Les composés ternaire de la série  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  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; le retrait de la poudre broyer se fait à nouveau dans la boîte à gant, sachant que l'opération de broyage est piloté par le logiciel (P4\_CONTROL); Avec un protocole d'élaboration optimisé, nous avons élaboré cette série de cinq (05) échantillons selon les conditions illustrés dans le tableau III.1.

Vitesse de rotation du disque $\Omega$ (tr/min)	250
Vitesse de rotation des jarres $\omega$ (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)	6, 12, 24, 36, 48, 60, 72
Cycle de broyage	30 min de broyage pour 15 min de pause
Masse de la poudre (g)	10.87

**Tableau III. 1.** Paramètres impliqués dans le processus de broyage

### III. 2. Etude morphologique et analyse par EDX

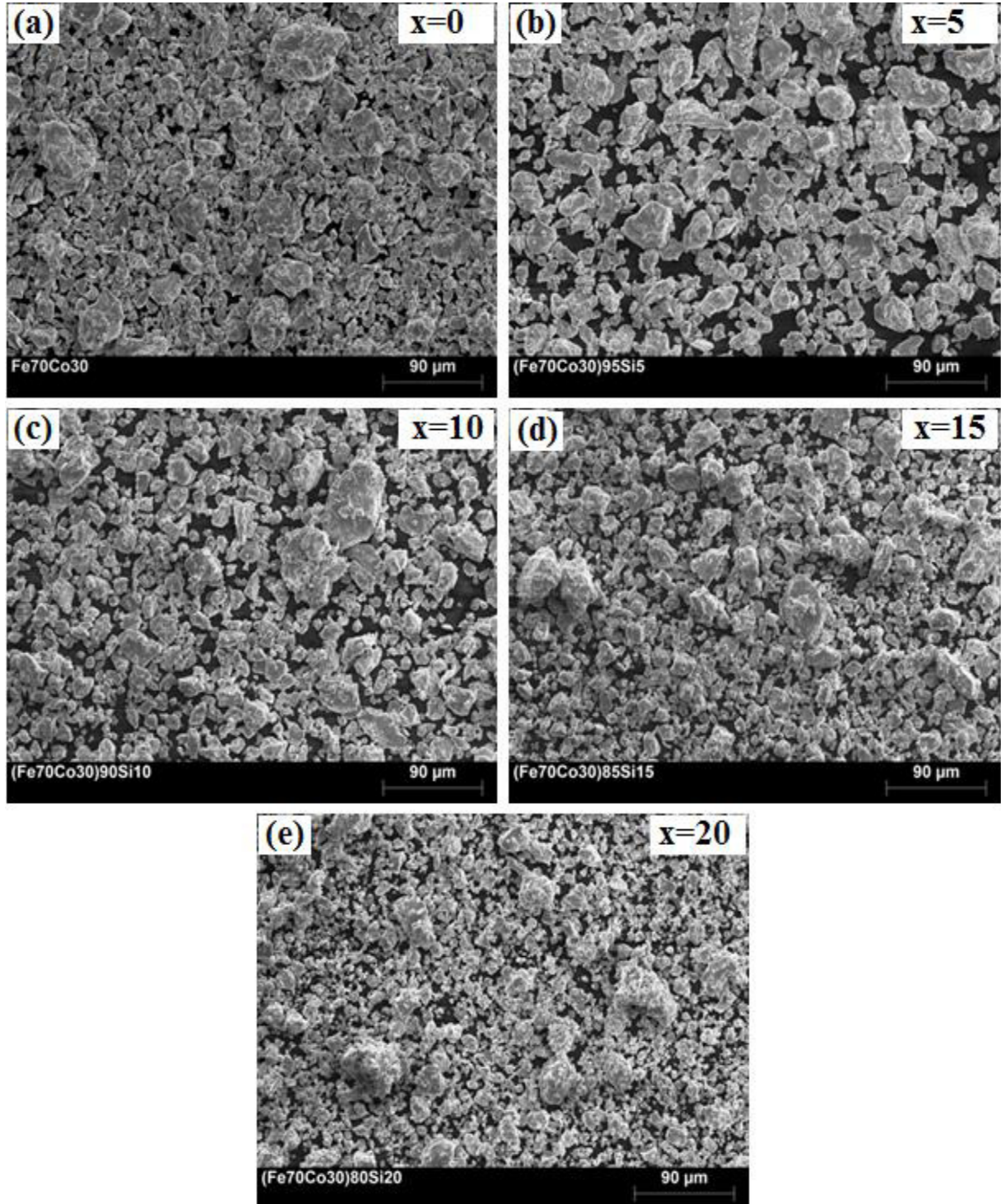
La caractérisation morphologique et de la composition de nos échantillons ont été faites par à l'aide du microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30 FEG ESEM couplé à l'EDX. La figure III.1 montre les images MEB, obtenues en électrons secondaires, des poudres broyées  $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{100-x}Si_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20$  at.%).

A partir de la micrographie de l'alliage binaire  $Fe_{70}Co_{30}$  on peut clairement voir la présence des particules de taille plus larges avec des contours presque arrondis et d'autres de formes allongées présentant une structure plutôt lamellaire de différentes tailles. Cette inhomogénéité de taille est également résulter de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage, est aussi liée à la nature des poudres élémentaires (Fe, Co) qui ont un caractère doux.

Cependant, la morphologie des particules reste la même pour un ajout de silicium jusqu'à 10 at.%, mais au-delà de 15 at.% de Si, Nous avons remarqué que toute les particules des alliages ternaires prennent progressivement une forme arrondie dont la taille diminue avec l'augmentation de pourcentage de Si. Mais, nous avons aussi enregistré l'existence minoritaire de grosses particules (voir figure III. 1. d, 1. e).

Ces résultats indiquent que le silicium à un rôle d'inhibiteur de coalescence et contribue au raffinement des particules, donnant lieu à des morphologies plus homogènes. D'autre part, il est bien connu que la présence du Si contribue à la fragilité des matériaux [1]. En revanche,

l'augmentation du pourcentage de silicium dans la solution solide  $\text{Fe}(\text{Co},\text{Si})$  exhibant une tendance à une fragmentation facile des particules.



**Figure III. 1.** Micrographies MEB des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  pour différents pourcentages de Si.

La quantification par EDX a été effectuée au moyen du logiciel (ZAF) incorporé dans le système de pilotage du MEB. Les spectres EDX obtenus ont montré que la composition chimique de tous les échantillons obtenus après 72h de broyage est très proche de la composition nominale de départ, de plus, nous n'avons pas détecté la présence de contamination au chrome(Cr) en provenance des éléments de broyage (Billes et jarres), ni d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) en provenance de l'environnement de broyage. La figure III. 2 montre les spectres EDX correspondants aux alliages étudiés.

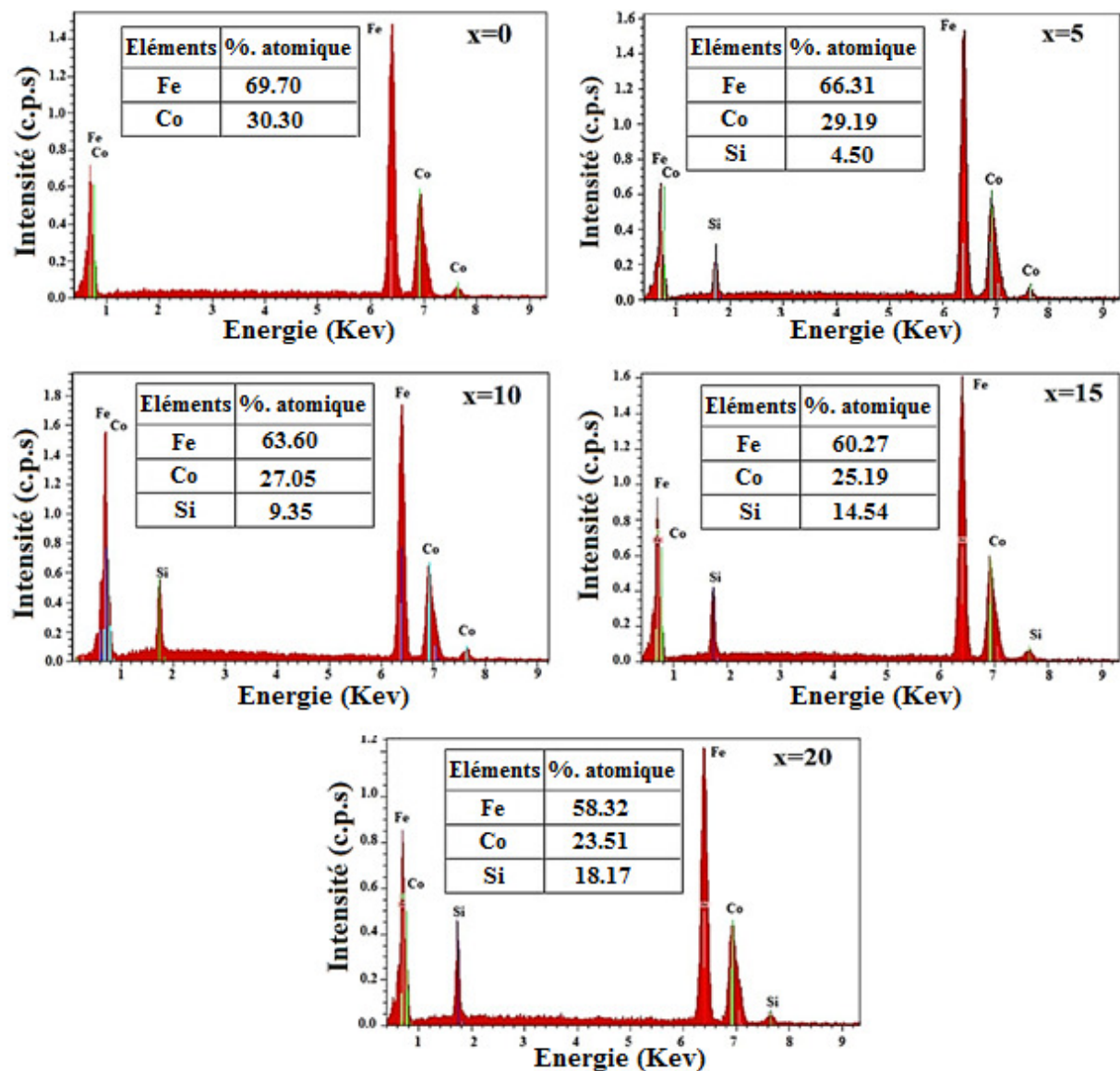


Figure III. 2. Spectres EDX des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  pour différents pourcentages de Si.

### III. 3. Etude par diffraction des rayons X

Dans ce paragraphe, 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 microdistorsions,  $\langle \epsilon \rangle$ , en fonction de pourcentage en silicium.

#### III.3.1. Evolution de la structure cristalline

Pour étudier l'évolution structurale des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  en fonction de pourcentage en silicium ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20 \text{ at.}\%$ ), nous avons utilisé un diffractomètre de type Philips X'Pert (voir chapitre II) fonctionnant en géométrie  $\theta$ - $\theta$  avec une longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ). Le diffractogramme est enregistré dans l'intervalle angulaire  $2\theta = 10$ - $120^\circ$  avec un pas angulaire de  $0.02^\circ$  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.3. L'indexation des pics de diffractions ont été faite à l'aide du logiciel X'Pert HighScore qui contient une base de données correspondante aux cartes JCPDS des différents matériaux existants.

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  $\alpha$ -Fe(Co,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 des distances interatomiques (paramètre de maille) lorsque la teneur en Si augmente.

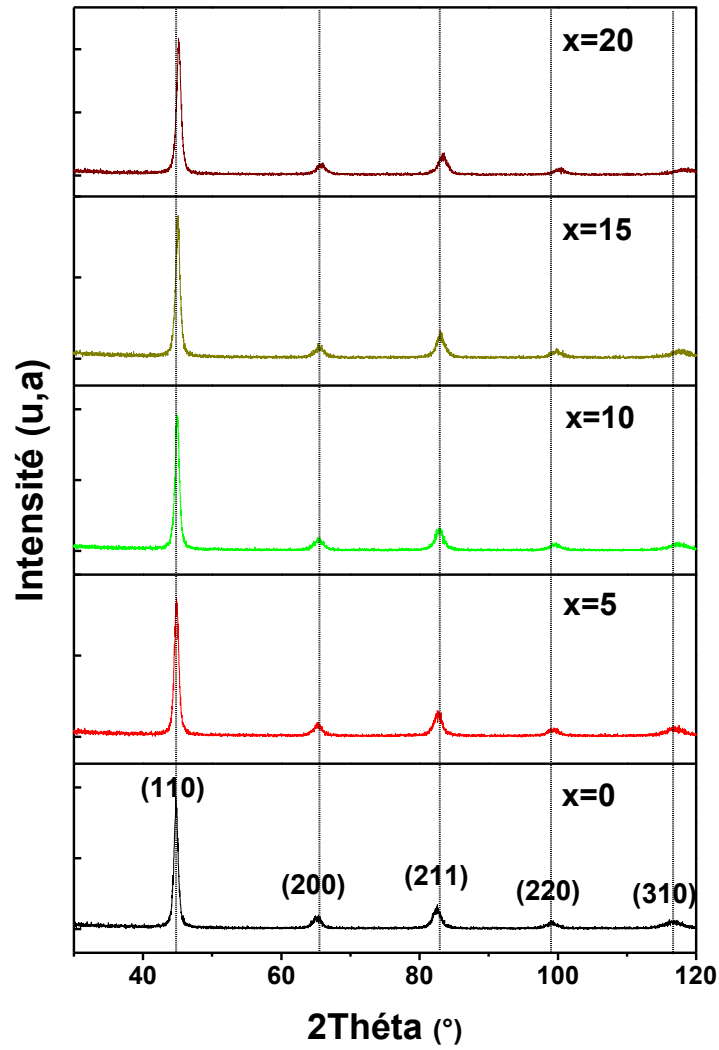


Figure III.3. Spectres de diffraction des rayons X des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  obtenues après 72 h de broyage.

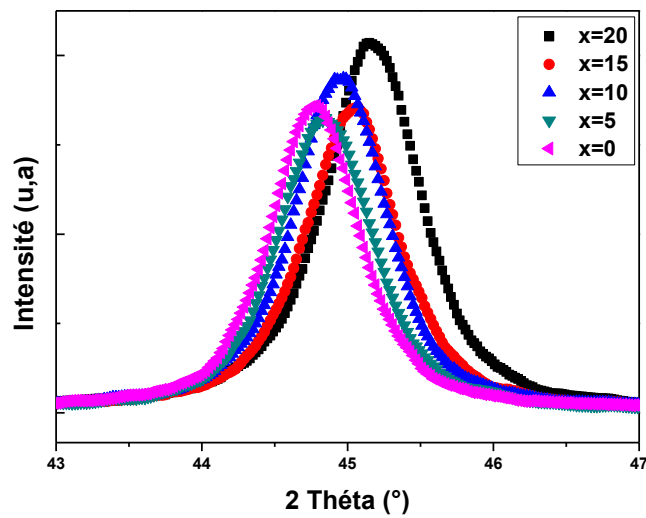


Figure III.4. Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction du pourcentage de Si

### III.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage de silicium

Le calcul de paramètre de maille pour chaque type de structure cristalline exige la connaissance de la position de chaque pic et les indices (h, k, l) des plans diffractant associés. Pour un système cubique, le paramètre de maille est donné par la relation suivante :

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

Dans notre cas nous avons procédé au calcul de paramètre de maille tel qu'il a été décrit par Cullity en 1978 [2], en traçant le paramètre de maille calculé pour chaque angle de Bragg sur l'axe des ordonnées avec la valeur correspondante de  $\cos^2\theta/\sin\theta$  sur l'axe des x et en extrapolant pour obtenir l'intersection sur l'axe des y.

La figure III.5 présente l'évolution du paramètre de maille  $a(\text{\AA})$  en fonction du pourcentage de silicium. Nous avons constaté que la valeur de paramètre de maille pour l'alliage binaire  $Fe_{70}Co_{30}$  ( $2.8651 \pm 0.0003\text{\AA}$ ) est légèrement inférieure à celui de fer pur ( $2.8666 \pm 0.0001\text{\AA}$ ).

Ceci a été observé par de nombreux auteurs comme M. Yousefi et al [3], M. Khajepour et al [4], C. Kuhrt et al [5] et A. Zelenakova et al [6].

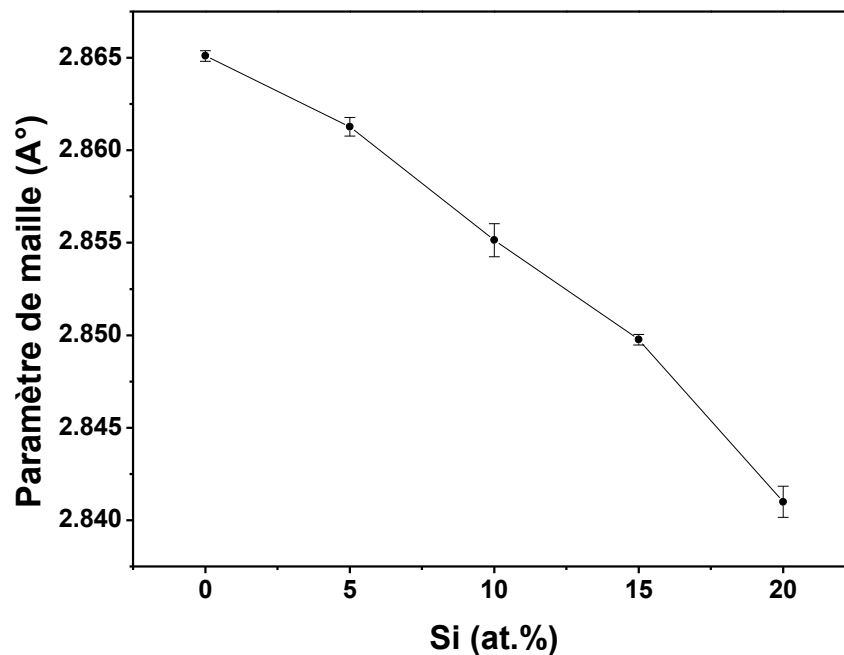


Figure III.5. Evolution du paramètre de maille,  $a(\text{\AA})$ , en fonction du pourcentage de silicium

Nous avons aussi remarqué que le paramètre de maille décroît de façon monotone lorsque le pourcentage en silicium augmente. Sa valeur diminue de 2.8651 Å pour  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  jusqu'à 2.84099 Å pour  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{80}\text{Si}_{20}$ .

Cette diminution de  $a(\text{Å})$  est clairement traduite par le décalage des pics de diffraction X vers les grands angles (voir fig.III.4) et est due à la contraction du réseau en raison du plus petit rayon atomique de silicium ( $R_{\text{Si}} = 0.110 \text{ nm}$ ) par rapport à celui de fer ( $R_{\text{Fe}} = 0.127 \text{ nm}$ ) et du cobalt ( $R_{\text{Co}} = 0.125 \text{ nm}$ ), et le fait que ces espèces atomiques occupent au hasard les mêmes positions du réseau.

Un comportement similaire de  $a(\text{Å})$  en fonction de la teneur en Si a été déjà reporté par M. Yousefi et al [1] en utilisant un broyeur planétaire de type Fritsch P6 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.

### **III.3.3. Evolution de la taille des grains et des microdistorsions en fonction du pourcentage de silicium**

Pour étudier l'évolution de la taille des grains et celle des microdistorsions en fonction du pourcentage en silicium, nous avons exploité les spectres de la DRX obtenus sur l'ensemble des échantillons broyés. L'affinement des profils de raies de diffraction X a été procédé par la méthode de Williamson-Hall. Rappelons que cette méthode consiste à tracer la variation de  $\beta^* = \beta \cos\theta/\lambda$  en fonction de  $d^* = 2\sin\theta/\lambda$  (voir chapitre II)

Avant d'entamer le calcul, nous avons commencé par éliminer la contribution de la raie  $K_{\alpha 2}$  au profil de raie à l'aide du logiciel High Score et aussi la contribution instrumentale ( $\beta_{\text{ins}}$ ) à l'élargissement du pic expérimentale ( $\beta_{\text{exp}}$ ) pour avoir l'élargissement du pic vrai ( $\beta$ ), en utilisons la relation suivante :  $\beta^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{ins}}^2$ . Pour ce qui est de la contribution à l'élargissement du pic de diffraction causé par l'instrument, nous avons effectué une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence à savoir le standard hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) exempt de défauts.

La figure III.7 représente l'évolution de  $\langle D \rangle$ , et de  $\langle \epsilon \rangle$  en fonction du pourcentage de silicium.

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].

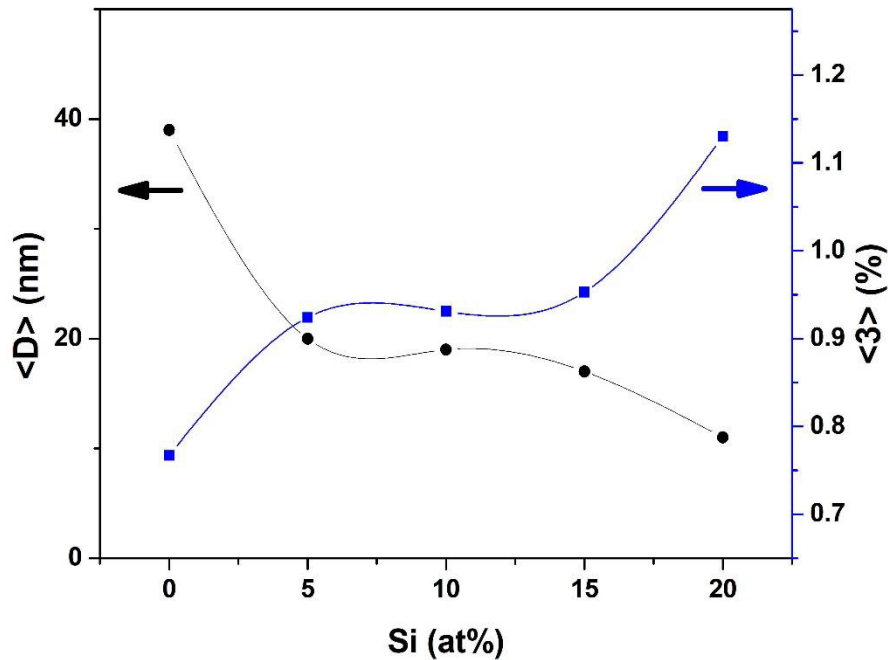


Figure III.6. Evolution de  $\langle D \rangle$ , et de  $\langle \varepsilon \rangle$  en fonction du pourcentage de silicium

D'autre part, la valeur moyenne des microdistorsions  $\langle \varepsilon \rangle$  augmente de 0.77 % (pour  $x = 0$  at.%) à 1.13 % pour  $x = 20$  at.%. L'augmentation de  $\langle \varepsilon \rangle$  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, 9].

M. Yousefi et al [1] ont obtenu la même évolution de  $\langle D \rangle$  et  $\langle \varepsilon \rangle$  en fonction de la teneur en Si, ils ont trouvé qu'après 80h de broyage, la valeur de  $\langle \varepsilon \rangle$  augmente de 1.45% pour l'alliage  $Fe_{65}Co_{35}$  à 1.65% pour l'alliage  $Fe_{65}Co_{35}Si_{20}$ .

### III. 4. Etude par calorimétrie thermique différentielle (DSC)

Les variations structurales des poudres broyées sont suivies par analyse calorimétrique différentielle (DSC) sur un appareil type Setsys Evolution piloté par le logiciel Set Soft 2000, dans le domaine de la température ambiante jusqu'à une température de l'ordre de 1200°C avec une vitesse de montée de 40°C/min et sous une atmosphère d'argon.

Les thermogrammes DSC des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  en fonction de la teneur en silicium ( $x = 0, 5, 10, 15, 20$  at.%) sont illustrés dans la figure III.7.

L'évolution des thermogrammes DSC dévoile la complexité des phénomènes thermodynamiques et magnétiques se produisant lors du chauffage des échantillons broyés et pour lesquels l'amorphisation n'est que partielle ; les courbes DSC révèlent la présence de trois pics : deux pics exothermiques de très faible enthalpie et un pic endothermique.

Le premier pic exothermique est relativement large, qui se caractérise par un dégagement de chaleur dans une plage de température de 200°C jusqu'à 300°C, ceci peut être attribuée à la relaxation des contraintes, au défaut, et à la croissance des grains ; Un tel phénomène thermique est une caractéristique pour les matériaux magnétique doux obtenue par mécanosynthèse [10, 11].

Le deuxième pic exothermique étalé est observé autour de 550 °C pour le binaire  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  lié à la première cristallisation de la phase amorphe. Il s'agit de la transition structurelle de la phase ordonnée (phase  $\alpha'$ ) type B2 de structure cubique centrée vers la phase désordonnée (phase  $\alpha$ ) type A2 de structure cubique centrée. Cette température est en très bon accord avec celle de recristallisation du binaire Fe-Co [10, 12, 13]. Cependant, la température de recristallisation décroît avec l'augmentation de la teneur en silicium, et il est presque imperceptible pour  $x = 20$ , ce qui explique que pour les binaire Fe-Si et Co-Si on n'observe pas de transitions structurelles [12, 13].

De plus, l'alliage binaire présente un pic endothermique étroit et beaucoup plus important observé vers 984°C (la température de Curie) correspondant à la transition de phase structurelle  $\alpha$  (cc, ferromagnétique) en  $\gamma$  (cfc, paramagnétique) [12]. Cette transition de phase se produit également presque à la même température pour l'échantillon  $x = 5$ , cependant, pour une teneur en silicium plus élevée ( $x > 5$ ), ce pic devient moins prononcé et se décale vers les basses températures, il semble que la présence de silicium stabilise la structure cristalline cc à haute température et inhibe la transformation martensitique, ce qui une conséquence de sa propriétés magnétique (diamagnétique). Ce résultat est en accord avec la diminution du champ hyperfin (voir paragraphe III.5).

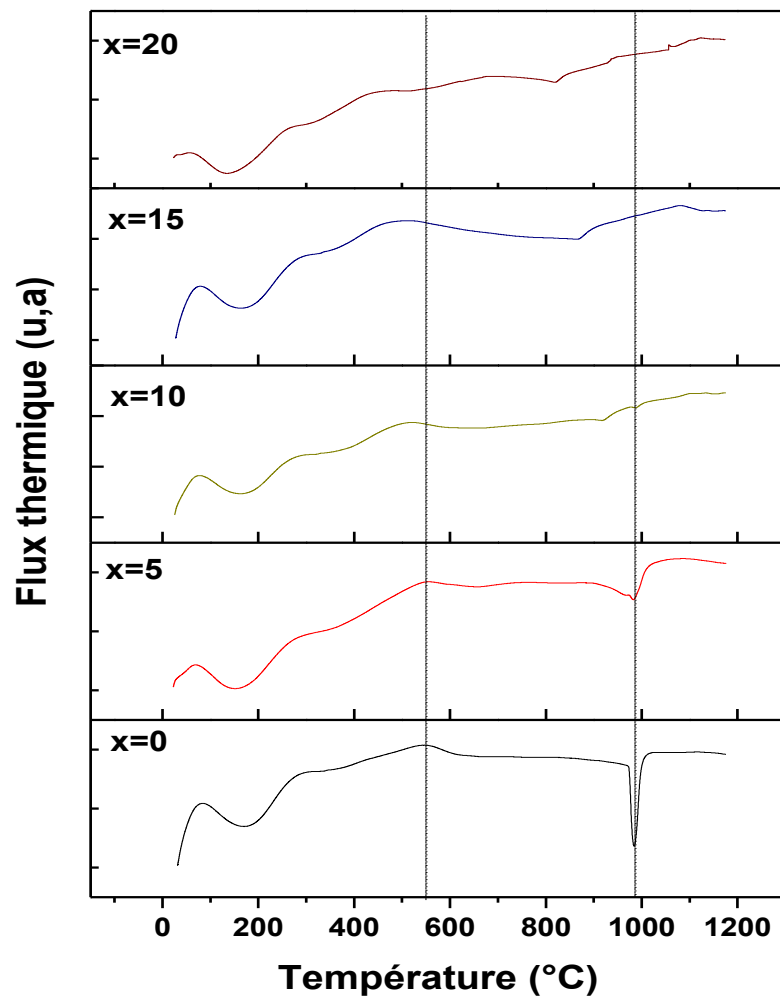
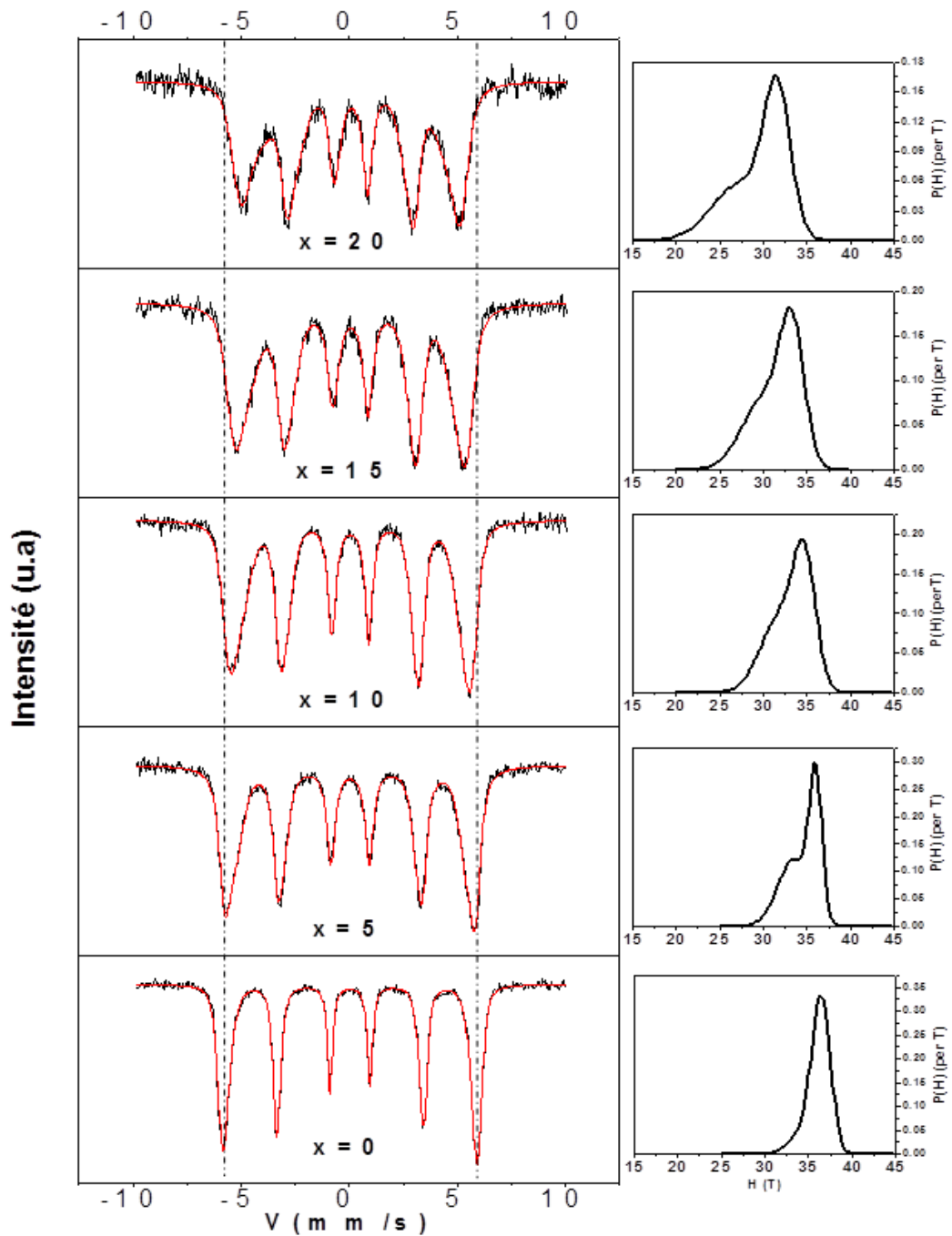


Figure III.7. Courbe DSC des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  en fonction du pourcentage de Si

### III. 5. Etude des propriétés hyperfines par spectrométrie Mössbauer

Nous avons étudié attentivement la structure magnétique hyperfine par spectroscopie Mössbauer (voir chapitre II). Cette dernière nous a permis, par l'intermédiaire des atomes sondés, d'obtenir d'une part des informations sur le processus de formation de ces alliages et d'autre part, sur le changement local des propriétés magnétiques apportés par la substitution du composé  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  par le Si durant le procédé de broyage.

Les spectres Mössbauer à température ambiante ainsi que la distribution du champ hyperfin correspondantes (HFD) à tous les échantillons de la série d'alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20$  at.%) élaborés après 72 h de broyage sont illustrés dans la figure III.8.



**Figure III.9.** Spectres Mössbauer et distributions du champ hyperfin des alliages  $(Fe_{70}Co_{30})_{100-x}Si_x$  en fonction du pourcentage de Si

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

$$\langle H_{hf} \rangle = \sum_i P_i(H_i) H_i$$

Avec  $H_i$  est la valeur du champ magnétique d'ième site et  $P_i(H_i)$  est la probabilité associée au champ magnétique  $H_i$ . Les valeurs des paramètres hyperfins extraites à partir du fit des spectres sont données dans le tableau III.2.

Si (at.%)	Composantes	Contribution (%)	$\langle H_{hf} \rangle$ (T)	$\langle H_{hf} \rangle$ (T)	$\langle CS \rangle$ (mm/s)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	HWHM (mm/s)
0	Comp.1	81.55	36.46	36.11 ± 0.18	0.0397	0.0039	0.1319
	Comp.2	18.45	34.57				
5	Comp.1	45.13	35.98	34.60 ±	0.0517	0.0088	0.2198
	Comp.2	54.87	33.45	0.19			
10	Comp.1	46.64	34.73	33.25 ±	0.0643	0.0088	0.1927
	Comp.2	53.36	31.95	0.22			
15	Comp.1	47.45	29.96	31.70 ±	0.0741	0.0089	0.2623
	Comp.2	52.55	33.27	0.37			
20	Comp.1	47.01	27.43	29.63 ±	0.0989	0.0068	0.2522
	Comp.2	52.99	31.59	0.42			

**Tableau III.2.** Paramètres hyperfins des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  en fonction du pourcentage de Si

A partir des résultats de simulation des spectres Mössbauer, nous avons remarqué que, le spectre de l'alliage binaire  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  présente un sextet qui est attribué à la phase (FeCo) ferromagnétique désordonnés mais avec un élargissement significatif de ses raies d'absorption (HWHM = 0.1319 mm/s) comparativement à celles de spectre du standard  $\alpha\text{-Fe}$  (HWHM = 0.12 mm/s). Cet élargissement est une caractéristique des matériaux ferromagnétique désordonnés et dévoile que l'environnement local de chaque atome de Fe n'est pas le même [14].

Quand on ajoute le silicium, les spectres Mössbauer sont presque similaires, et ils sont aussi attribués à la phase ferromagnétique désordonnée  $\text{Fe}(\text{Co},\text{Si})$  avec des environnements différents, mais leurs raies magnétiques deviennent plus asymétriques et s'élargissent progressivement et leurs intensités diminuent au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente. Cet élargissement des raies magnétiques est dû aux désordres locaux (structuraux

ou chimiques) causés par les déformations plastiques critiques et l'accumulation de certain nombre de défauts (dislocations, lacunes, etc.) suite à la diminution de la taille des cristallites [1, 3, 15]. Ce résultat est en accord avec ceux de la diffraction de rayons X.

La diminution de la valeur de  $\langle H_{hf} \rangle$  montre une tendance similaire à celle de l'aimantation à saturation normalisée (voir section III.6), donc l'origine de ce comportement peut aussi être attribuée au transfert électronique de Si vers la couche 3d des atomes de Fe / Co [16].

De plus, l'évolution du déplacement isomérique moyen avec la composition indique que la densité électronique au voisinage immédiat de noyau de Fe changes pour les alliages à teneur en silicium plus élevée.

Pour bien comprendre ce comportement, Nous avons appliqué le modèle d'environnement local à l'ajustement des spectres, où le moment magnétique d'un élément dépend du nombre de plus proches voisins [17].

Dans les alliages binaires Fe-X, tout atome X qui substitue un atome de fer dans la ième sphère de coordination de Fe provoque la modification du champ magnétique hyperfin au site Fe par la valeur de  $\Delta H_i$ , les changements  $\Delta H_i$  étant additifs.

En pratique, seules les contributions des première et seconde sphères de coordination sont considérées et la valeur  $H(m, n)$  du champ magnétique hyperfin d'un site Fe peut être décrite comme [14].

$$H(m, n) = H(0, 0) + m \Delta H_1 + n \Delta H_2 \quad \text{(III.3)}$$

Où  $H(0,0)$  désigne le champ magnétique hyperfine au noyau Fe qui est entouré seulement par des atomes de Fe dans le premier et le second sphère de coordination,  $m$  est le nombre d'atomes X dans le premier voisin,  $n$  est le nombre d'atomes X dans la seconde voisin et  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  les changements du champ magnétique hyperfine provoqués par X atomes dans les première et seconde sphère de coordination, respectivement.

Pour les alliages Fe-Si, on suppose que le champ hyperfine au site Fe diminue linéairement avec le nombre d'atomes de Si dans les première et seconde sphères voisines [16].

Pour chaque première sphère d'atome de Fe substitué par Si, il y a une réduction de  $\Delta H_1 = 2.25\text{T}$  dans le champ hyperfin par rapport à celui de Fe pur ; de même, pour chacun deuxième sphère résulte une diminution de  $\Delta H_2 = 1.17\text{T}$  [18, 19].

Cependant, on suppose que pour les alliages Fe-Co, un atome de Co augmente le champ hyperfin au site Fe par  $\Delta H_1 = 0,8 \text{ T}$  et par  $\Delta H_2 = 0,6 \text{ T}$ , respectivement dans la première et la seconde sphère de coordination [20].

En utilisant ce modèle, les valeurs moyennes des champs hyperfines ont été attribuées aux configurations atomiques possibles dans les premières (NN) et les deuxièmes (NNN) voisins autour des atomes de Fe. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III.3.

Si (at.%)	<Hhf> (T)	Configurations atomiques (Fe, Co, Si)		Probabilité (%)
		En 1 <sup>er</sup> proches voisins (NN)	En 2 <sup>nd</sup> proches voisins (NNN)	
0	36.11	(6, 2, 0)	(4, 2, 0)	100
		(5, 3, 0)	(5, 1, 0)	80
		(7, 1, 0)	(3, 3, 0)	38
5	34.60	(5, 3, 0)	(5, 0, 1)	100
		(4, 4, 0)	(5, 0, 1)	63
		(3, 5, 0)	(4, 0, 2)	31
10	33.25	(5, 3, 0)	(4, 0, 2)	100
		(4, 4, 0)	(3, 0, 3)	58
		(6, 2, 0)	(5, 0, 1)	57
15	31.70	(5, 3, 0)	(3, 0, 3)	100
		(6, 2, 0)	(3, 0, 3)	75
		(4, 4, 0)	(2, 0, 4)	41
20	29.63	(6, 0, 2)	(3, 3, 0)	100
		(6, 0, 2)	(4, 0, 2)	95
		(6, 2, 0)	(2, 0, 4)	59

**Tableau III.3.** Champ magnétique hyperfin moyen des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  et les différentes configurations atomiques possible en NN et en NNN de l'atome de  $^{57}\text{Fe}$  sondé.

Pour le composé binaire  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  ( $x = 0$  at.%), la valeur obtenue de  $\langle \text{Hhf} \rangle = 36.11\text{T}$  est en bon accord avec celle trouvée par A. Zelenakova et al.  $\langle \text{Hhf} \rangle = 36,16\text{ T}$  [6] en utilisant la même méthode de calcul. Cette valeur de  $\langle \text{Hhf} \rangle$  correspond à la configuration la plus probable de  $(6\text{Fe} + 2\text{Co})\text{ NN} + (4\text{Fe} + 2\text{Co})\text{ NNN}$ .

En ce qui concerne les résultats de configuration, la probabilité calculée pour  $x = 5$  at.% montre que pas plus de deux atomes sont présents dans la deuxième sphère de coordination en raison de faible quantité de Si dans l'échantillon, entraînant une légère diminution des valeurs

de  $\langle \text{Hh}_f \rangle$ . Pour  $x = 10$  at.%, la configuration donne une forte probabilité de présence d'un atome de Si comme premier proche voisin des atomes de Fe, en plus de l'existence non négligeable de plus de deux atomes de Si dans la seconde sphère de coordination.

Pour  $x > 10$ , la probabilité de trouver un ou deux atomes de Si en tant que premier proche voisin augmente aussi bien que cela correspond à plus de trois atomes de Si en tant que seconde proche voisin (voir le tableau III. 3). Le fait que les atomes de Si soient présents dans la première sphère de coordination donne une explication claire pour la forte diminution de  $\langle \text{Hh}_f \rangle$  dans ces solutions solides de  $(\text{FeCo})\text{Si}$ .

Par conséquent, la spectroscopie Mössbauer fournit des informations supplémentaires sur l'existence de différents environnements magnétiques pour les atomes de Fe et corrobore les résultats obtenus pour les mesures magnétiques (voir paragraphe III.6).

### III.6. Courbes d'hystérésis

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques de nos poudres nanostructurées, nous avons réalisé des mesures de cycles d'hystérésis à l'aide d'un VSM décrit au chapitre II. Les cycles d'hystérésis obtenus pour les différents teneurs en Si sont présentés sur la figure III.10.

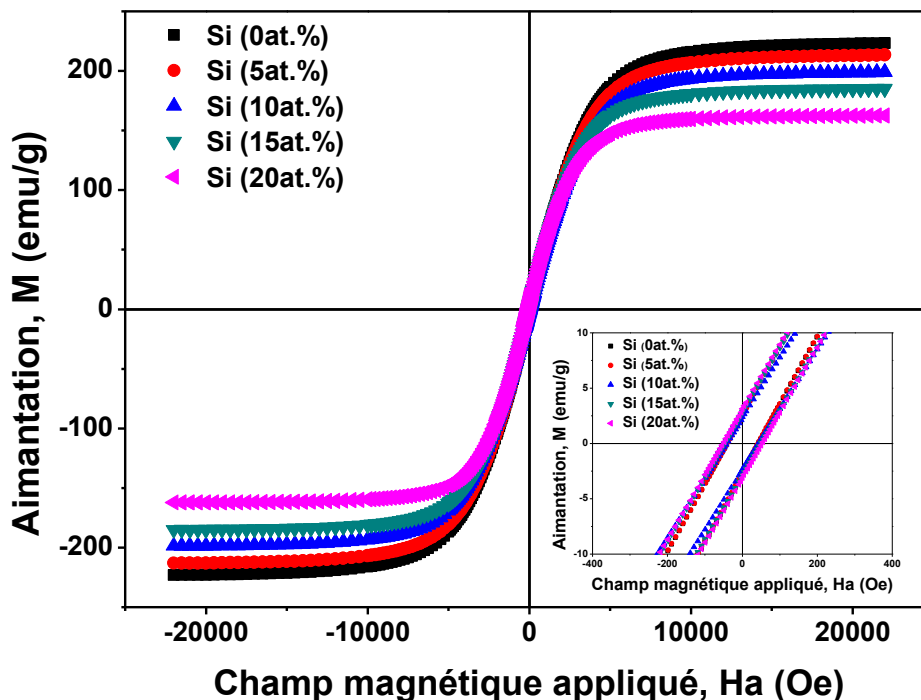


Figure III.10. Cycles d'hystérésis des alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  en fonction du pourcentage de Si

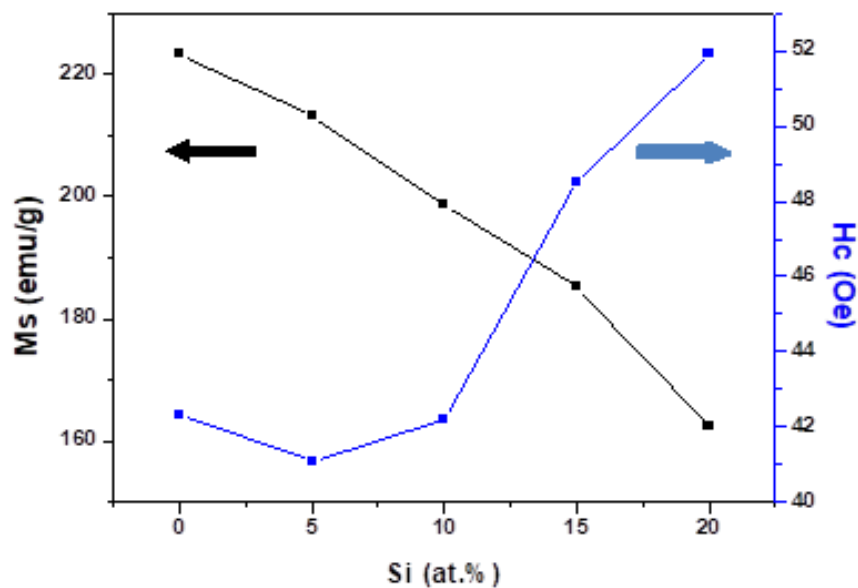
Cette figure montre bien que tous les cycles sont étroits, possèdent de faibles pertes magnétiques, et saturent rapidement avec le champ appliqué. Ceci indique la nature ferromagnétique de tous les échantillons.

Nous avons estimé les valeurs de l'aimantation à saturation,  $M_s$ , à partir de la région de champ magnétique élevé des courbes premières aimantations  $M(H)$  en utilisant un ajustement à une loi d'approche de la saturation [21] :

$$M = M_s (1 - a/H - b/H^2) + \chi H \quad (III.4)$$

Où  $a$  et  $b$  sont des coefficients liés aux défauts (et / ou à la micro-contrainte) et à l'anisotropie cristalline, respectivement, bien que  $\chi$  soit attribué à une susceptibilité de champ indépendante. Dans nos échantillons, le terme  $a/H$  est très petit et peut être négligé [21].

Les valeurs de  $M_s$  et de coercivité,  $H_c$ , sont également incluses dans le tableau III.4. Les figures III.11 illustre l'évolution de  $M_s$  et  $H_c$  en fonction du pourcentage de Si.



**Figure III. 11.** Evolution de l'aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction du pourcentage de Si

Bien que la valeur de l'aimantation à saturation nette chute d'environ 30% entre l'alliage binaire FeCo et l'alliage à 20 at.% en Si. La raison de la diminution de l'aimantation à saturation est attribuée au transfert électronique des atomes de silicium qui remplissent partiellement la bande 3d de Fe et Co, donnant ainsi lieu à des valeurs plus faibles pour le moment magnétique de ces atomes [21].

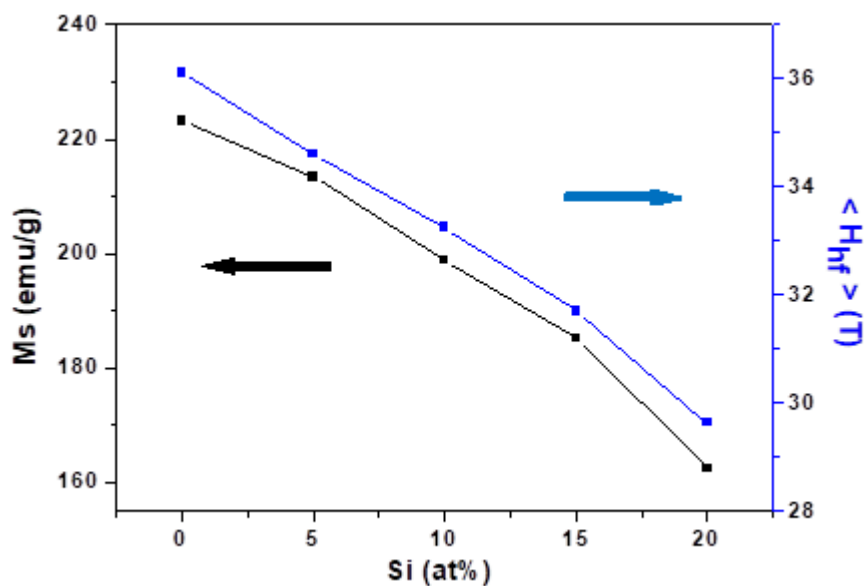
La valeur de coercivité reste presque constante jusqu'à  $x = 10$  at.%, ensuite elle augmente légèrement avec l'augmentation du pourcentage de silicium (voir tableau III.4). Cette augmentation de  $H_c$  peut être due aux défauts cristallins induits par le phénomène de fracture, dont il est noté, qu'il devient plus dominant quand la concentration en Si augmente ; Ceci est observé aussi à travers les valeurs des microdistorsions pour  $x = 15$  et  $20$  at.%.

Les valeurs mesurées pour  $H_c$  (environ 40-50 Oe) sont, en aucune façon, similaires à celles trouvées dans d'autres alliages FeCoSi [1, 22].

Si (at.%)	$M_s$ (emu/g) $\pm 1$	$H_c$ (Oe) $\pm 3$
0	223.20	42.3
5	213.33	41.1
10	198.77	42.2
15	185.16	48.5
20	162.45	51.9

**Tableau III.4.** Valeurs de champ coercitif et d'aimantation à saturation tirés à partir des courbes d'hystérésis

La diminution de la valeur de  $M_s$  montre une tendance similaire à celle de  $\langle H_{hf} \rangle$  (figure III.12), donc l'origine de ce comportement peut aussi être attribuée au transfert électronique de Si vers la couche 3d des atomes de Fe / Co [21].



**Figure III. 12.** Evolution de l'aimantation à saturation et le champ hyperfine en fonction du pourcentage de Si

### **III.7. Conclusion**

Nous avons étudié l'effet de l'addition de silicium sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés magnétiques des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20\%$ ) préparées par mécanosynthèse. Les alliages monophasés ont été obtenus après 72h de temps de broyage.

Nous avons trouvé que les atomes de Si et Co sont dissous dans le réseau de Fe conduisant à la formation d'une solution solide de  $\text{Fe}(\text{Co},\text{Si})$  désordonnée de type cc. L'insertion d'atomes de Si dans le système binaire  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  conduit à une diminution à la fois du paramètre de maille et de la taille moyenne des grains atteignant des valeurs autour de 10 nm pour la poudre  $x = 20$  at.%.

En revanche, la microstructure évolue vers des valeurs plus élevées, supérieures à 1% pour l'alliage ayant une teneur plus élevée en Si. La spectroscopie Mössbauer corrobore la formation de la solution solide de Fe (Co,Si) avec différents environnements locaux pour les atomes de Fe.

Les valeurs moyennes des champs hyperfines et l'aimantation à saturation présentent des dépendances similaires à mesure que la quantité de Si augmente. Les deux grandeurs diminuent comme on pouvait s'y attendre en raison du transfert électronique du silicium qui remplit partiellement les bandes 3d des atomes de Fe et de Co.

Ces résultats expérimentaux pourraient aider à comprendre la corrélation entre la microstructure et le comportement magnétique dans les alliages ternaires riches en Fe obtenus par mécanosynthèse.

### Références bibliographiques du chapitre III

- [1] 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.
- [2] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, second ed. Addison Wesley, London, UK. 1978.
- [3] 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.
- [4] M. Khajepour, S. Sharafi, Characterization of nanostructured Fe–Co–Si powderalloy, *Powder Technol.* 232(2012)124–133.
- [5] C. Kuhrt, L. Schultz, Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe–Co, *J. Appl. Phys.* 71(1992)1896.
- [6] 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.
- [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. Suryanayarana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001)1–184.
- [9] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* 48 (2000)1–29.
- [10] 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.
- [11] B.V. Neamt, T.F. Marinca, I. Chicinas, O. Isnard, F. Popa, Structural and magnetic characteristics of Co-based amorphous powders prepared by wet mechanical alloying, *Advanced Powder Technology* 26 (2014) 323-328.
- [12] T. Sourmail, Near equiatomic FeCo alloys : Constitution, mechanical and magnetic properties, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 816.
- [13] E.H. Kottcamp, *Alloy Phase Diagrams*, ASM Handbook, 3 (1992).

- [14] E. Jartych, Local atomic order in nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mater.* 265 (2003) 176–188.
- [15] M. Khajepour, S. Sharafi, Structural and magnetic properties of nanostructured  $\text{Fe}_{50}(\text{Co}_{50})$ -6.5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling, *J. Alloy. Compd.* 509(2011)7729–7737.
- [16] M. Abdellaoui, C. Djega-Mariadassou, E. Gaffet, Structural study of Fe-Si nanostructured materials, *J. Alloy. Comp.* 256 (1997) 241–248.
- [17] G.K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, D. N. E. Buchanan, Range of the exchange interaction in iron alloys, *Phys. Rev. Lett.* 12(1964)24–27.
- [18] M.B. Stearns, Internal magnetic fields, isomer shifts, and relative abundances of the various Fe sites in FeSi Alloys, *Phys. Rev.* 129 (1963) 1136–1144.
- [19] S.M. Dubiel, W. Zinn, Influence of Si on spin and charge density changes in bcc-Iron, *J. Magn. Magn. Mater.* 28 (1982) 261–276.
- [20] F. Z. Bentayeb, S. Alleg, B. Bouzabata, J. M. Grenèche, Study of alloying mechanisms of ball milled Fe–Cr and Fe–Cr–Co powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 288 (2005)282–296.
- [21] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2009.
- [22] A. Sharifati, S. Sharafi, Structural and magnetic properties of nanostructured  $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{100-x}\text{Cu}_x$ , alloy prepared by high energy ball milling, *Mater. Des.* 41 (2012)8–15.

## **Chapitre IV**

**Etude microstructurale et magnétique des alliages  
(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>95</sub>Si<sub>5</sub> élaborés par mécanosynthèse en  
fonction du temps de broyage**

## Chapitre IV

### **Etude microstructurale et magnétique des alliages (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>95</sub>Si<sub>5</sub> élaborés par mécanosynthèse en fonction du temps de broyage**

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de temps de broyage sur les propriétés structurale, microstructurale et magnétique des poudres (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>95</sub>Si<sub>5</sub> nanostructurées élaborés par mécanosynthèse à l'aide du vario-broyeur pulverisette 4.

#### **IV.1. Etude morphologique et analyse par EDX**

L'évolution morphologique des poudres macroscopiques indique des changements considérables avec l'augmentation des temps de broyage tels qu'ils ressortent des micrographies MEB (figure IV.1). Il est bien connu que les phénomènes répétés de soudage à froid et de fracture assurés par l'action des chocs billes-poudres-billes et billes-poudres-paroi de la jarre pendant le broyage mécanique conduit à un changement observable dans la forme et la taille des particules de la poudre obtenu [1].

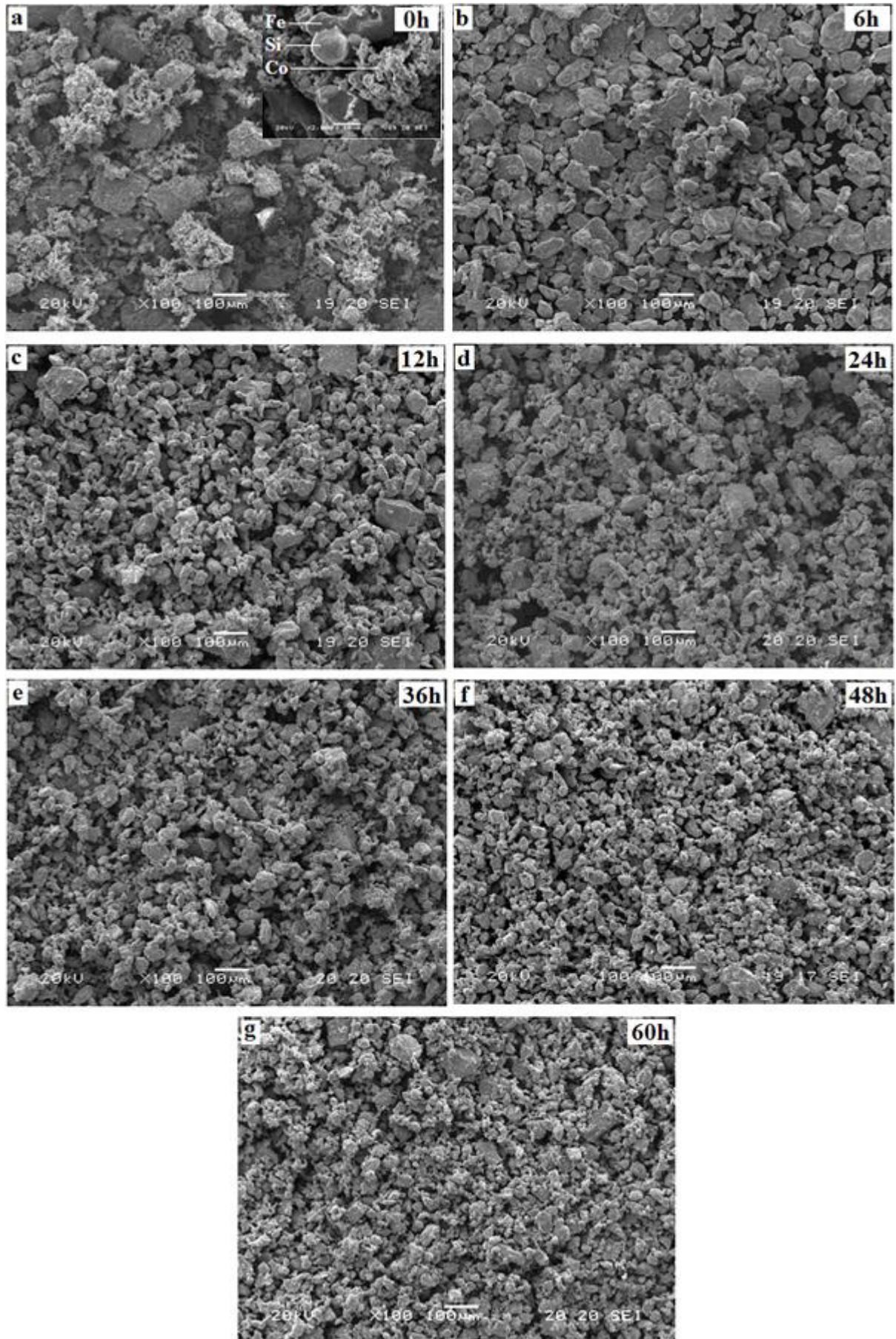
Avant le broyage, les particules de cobalt ont une morphologie allongée, alors que les particules de silicium ont une morphologie de type sphérique, mais les particules de fer ont une morphologie irrégulière (voir Fig. IV.1(a)).

Après 6 h de broyage, les particules de mélange ont été aplaties avec des contours irréguliers en raison de l'introduction des forces de compression dans les particules provoquées par des collisions à haute énergie de billes et de particules. On remarque encore qu'il est difficile de distinguer entre les trois types de particules (Fe, Co et Si) ; ceci signifie le début de formation de la solution solide Fe(Co,Si). Durant ce stade le processus de fracture est plus dominant car la taille des particules est distribuée sur une large gamme, quelques particules reste plus larges que 100 µm, alors que d'autres sont aussi petites que 10 µm.

Après 12h de broyage, la poudre est présentée comme un ensemble d'agglomérats de fines particules arrondie de taille de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Ceci met en clarté la prédominance du phénomène de fracture par rapport au soudage à froid.

En augmentant le temps de broyage jusqu'à 60 h, la microstructure des particules est inchangée dont la majorité, elle est presque arrondie avec une taille réduite, se indiquant un équilibre entre le soudage à froid et la rupture dans la microstructure finale [2].

Il convient de mentionner que la dissolution de Si dans le réseau Fe augmente la dureté et la fragilité des particules de poudre, tandis que celle de Co augmente la formabilité des agglomérats [3, 4].



**Figure IV.1.** Micrographies MEB des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  pour différents temps de broyage

Pour suivre l'évolution de la formation de l'alliage  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ , nous avons effectué la quantification par EDX pour toutes les poudres élaborées, comme illustré par la figure IV.2. La simulation des spectres a été faite au moyen du logiciel (INCA) incorporé dans le système de pilotage du MEB.

La composition chimique des échantillons broyés pendant 6 h et 12 h varie d'un endroit à l'autre, ce qui indique que le mélange est hétérogène.

Cependant, après 24h de broyage, la composition est proche de la poudre de départ, ce qui confirme la formation totale de la solution solide désordonnée.

Par conséquent, la contamination par les jarres et / ou les billes avec d'autres éléments tels que Cr ; si présent, est inférieure à 0,5%, nous notons également qu'aucune contamination par  $\text{O}_2$  n'a été trouvée pour toutes les durées de broyages dans les limites d'erreur de cette méthode.

Pour confirmer les observations EDX, nous avons aussi réalisé une cartographie des éléments Fe, Co et Si à l'aide du système EDX couplé au MEB. La figure IV.3 montre les cartes de distribution de Fe, Co et Si pour les zones sélectionnées des échantillons. Pour les temps de broyage courts (6h, 12h), il est clairement montré que les particules de fer, de cobalt et de silicium sont réparties plus ou moins uniformément.

Avec un temps de broyage de 24 h, il devient difficile de distinguer les particules de Fe, de Co et de Si ; ceci indique que les trois éléments sont complètement alliés et que la solution solide de  $\text{Fe}(\text{Co},\text{Si})$  est formée.

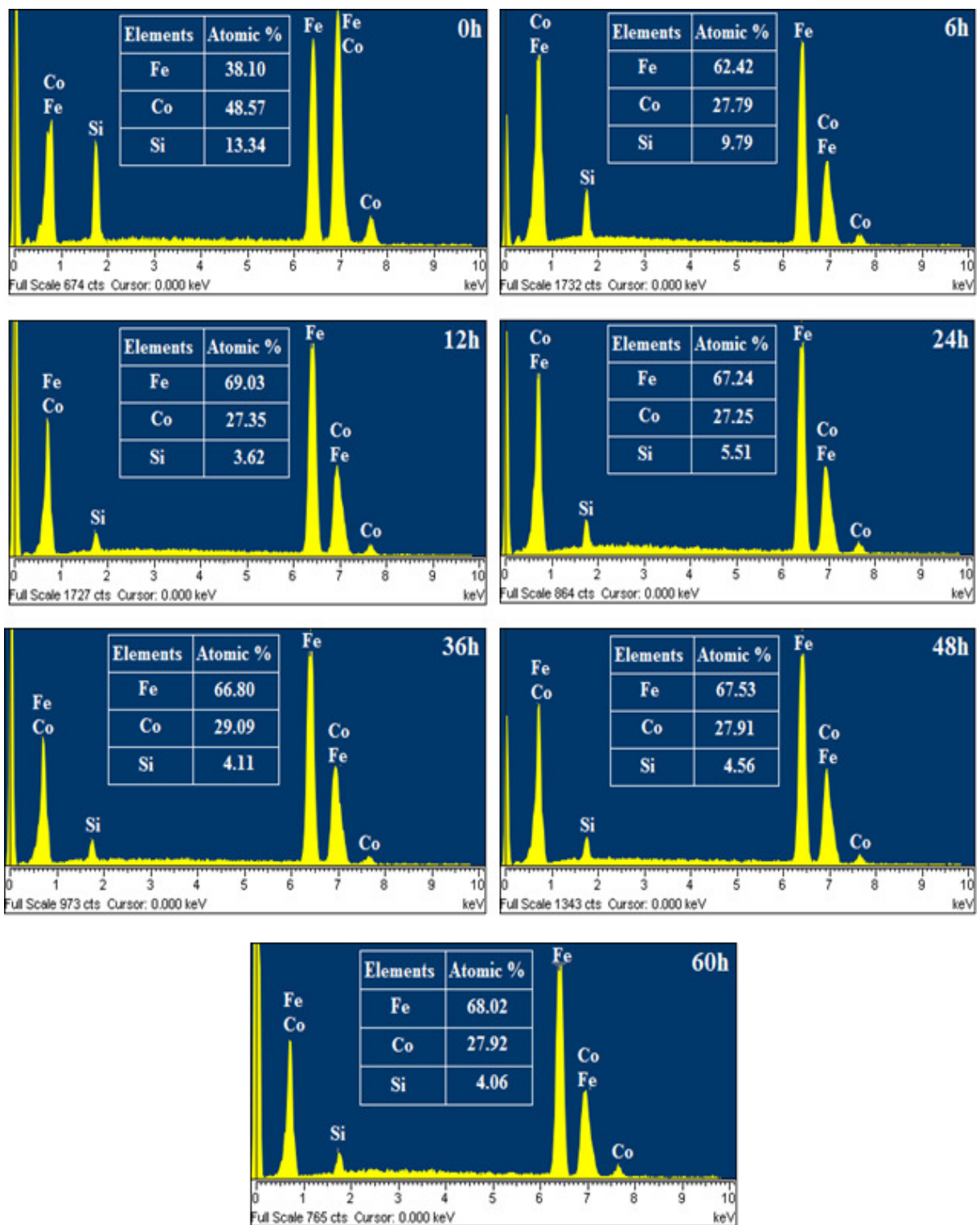
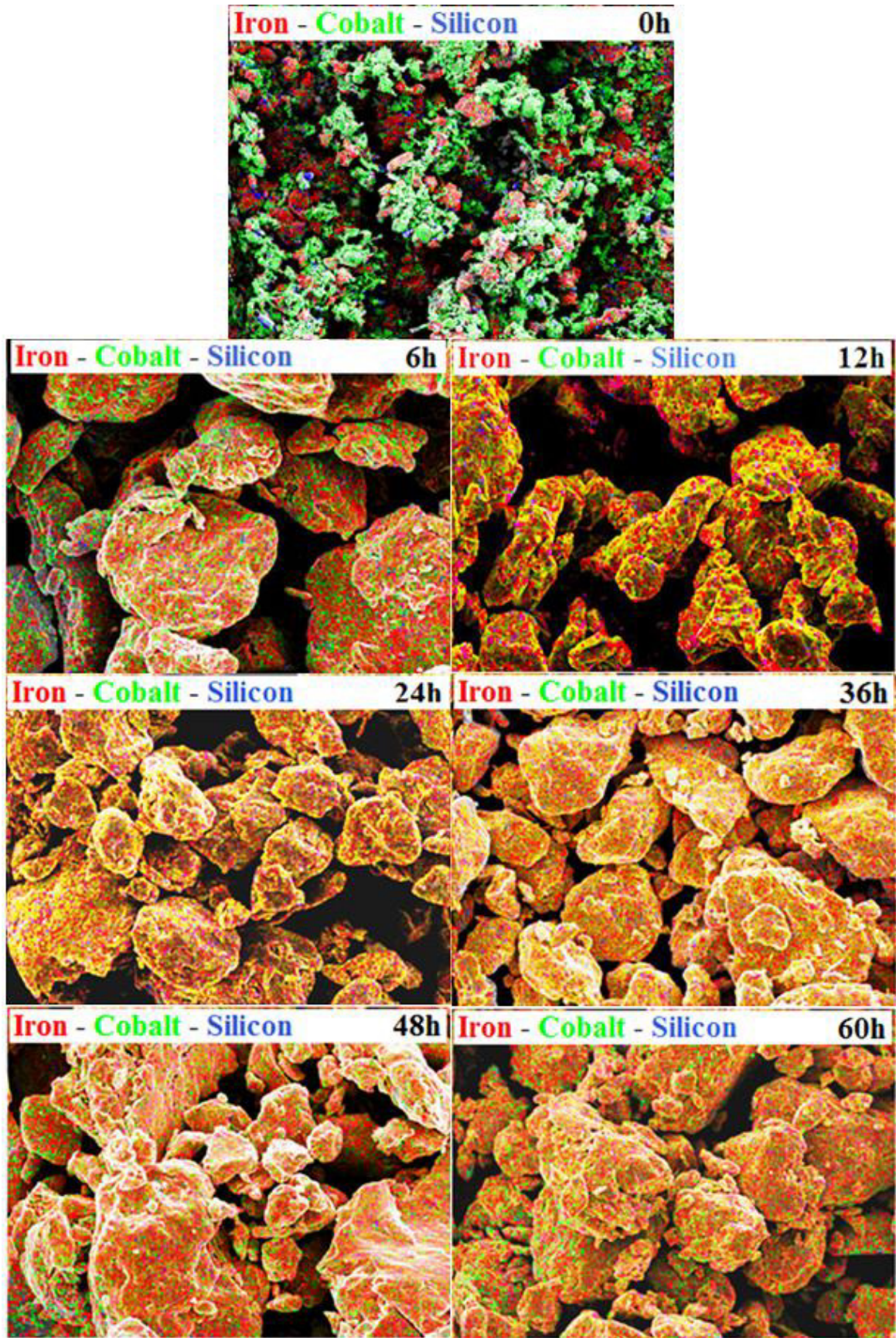


Figure IV.2. Spectres EDX des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  pour différents pourcentages en Si



**Figure IV.3.** Cartographies de la distribution des éléments Fe, Co et Si pour différents temps de broyage

## IV.2. Etude par diffraction des rayons X

Dans ce paragraphe, 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 microdistorsions,  $\langle \epsilon \rangle$ , en fonction de la teneur en silicium. Avant d'aborder ces résultats, nous commençons en premier lieu par la description de la méthode Rietveld utilisée pour l'affinement de ces diagrammes.

### IV.2.1. Affinement Rietveld

La méthode Rietveld fut proposée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld [5], Cette méthode permet d'affiner, un diagramme de diffraction de rayons X ou de neutrons sur poudre à partir d'un modèle de départ. Les programmes basés sur l'affinement de Rietveld les plus utilisés sont, bien évidemment, Fullprof de J. Rodriguez Carvajal (1990) et Maud de Lutterotti et Coll (1999). Le logiciel employé ici pour la simulation est le programme M.A.UD (Material Analysis Using Diffraction) [6].

#### IV.2.1.1. Principe d'affinement Rietveld

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle par technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un diffractogramme simulé plus proche possible du diffractogramme mesuré. Elle nécessite la connaissance des phases en présence et de leur structure (y compris le type structural ou les positions atomiques). L'affinement est réalisé en utilisant l'équation [7] :

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_{\emptyset=1}^{\text{phases}} S_{\emptyset} \sum_{k=1}^{\text{pics}} J_{\emptyset k} \cdot L_{p\emptyset k} \cdot O_{\emptyset k} \cdot A \cdot |F_{\emptyset k}|^2 \cdot \Omega_{i\emptyset k} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

$Y_{ic}$  est la valeur optimale de l'intensité calculée en chaque point  $i$

$Y_{ib}$  intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$  (fonction polynomiale).

$S$  facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affiné.

$J_{\emptyset k}$  facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion (pic).

$L_{p\emptyset k}$  facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation pour les rayons X.

$O_{\emptyset k}$  Facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.

$A$  facteur d'absorption.

$|F_{\emptyset k}|$  facteur de structure

$\Omega_{i\emptyset k}$  fonction de profil des pics.

La méthode Rietveld est basée sur l'instauration d'un modèle physique en prenant en considération des différents facteurs influençant la position, l'intensité et le profil des pics de diffraction pour permettre d'affiner les coefficients de Caglioti U, V, W qui caractérisent la fonction expérimentale du diffractomètre dans une configuration géométrique donnée [8].

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en fonction de l'angle de diffraction, peut donc être représentée par la fonction suivante :

$$FWHM^2 = H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (IV.2)$$

Les profils de raies sont en général modélisés par une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne et Gaussienne afin de mieux décrire les profils expérimentaux. C'est le cas de la fonction de pseudo-Voigt [9] :

$$(2\theta) = (2\theta_0) + (1-\eta)G(2\theta, H) \quad (IV.3)$$

$\eta$  indique la proportion de la composante Lorentzienne et Gaussienne, varie avec l'angle de diffraction  $2\theta$  comme suit  $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ ,

Où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle  $2\theta$ .

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 ( $R_p$ ), de profil pondéré ( $R_{wp}$ ) et attendu ( $R_{exp}$ ) pour rendre compte de la qualité de l'affinement [10].

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ic}|}{\sum_i Y_i} \quad (IV.4)$$

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N-P)}{\sum_i w_i \cdot Y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i \cdot Y_i^2 \cdot (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV.5)$$

Où N est le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et P est le nombre de paramètres affinés.

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 :

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

Pour un meilleur affinement,  $R_{wp}$  doit être inférieur à 8 % (pour les systèmes cubiques) et  $\chi^2$  ou Goodness Of Fit (GOF) doit tendre vers 1[11].

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.

#### IV.2.1.2. 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), pour cela nous avons utilisé une poudre standard, non texturée, de hexaborure de lanthane ou plus simplement le borure de lanthane (LaB6, 660a du SRM) ayant une forme de grains isotropiques sans micro-contraintes avec des largeurs minimales que l'on puisse obtenir dans la configuration testée du diffractomètre [12]. Dans cette étape, certains paramètres doivent être connus d'avance comme la géométrie du diffractomètre, le rayon du goniomètre, le diamètre de la fente incidente, le type de source et la longueur d'onde de rayonnement utilisé, le type de détecteur, etc.

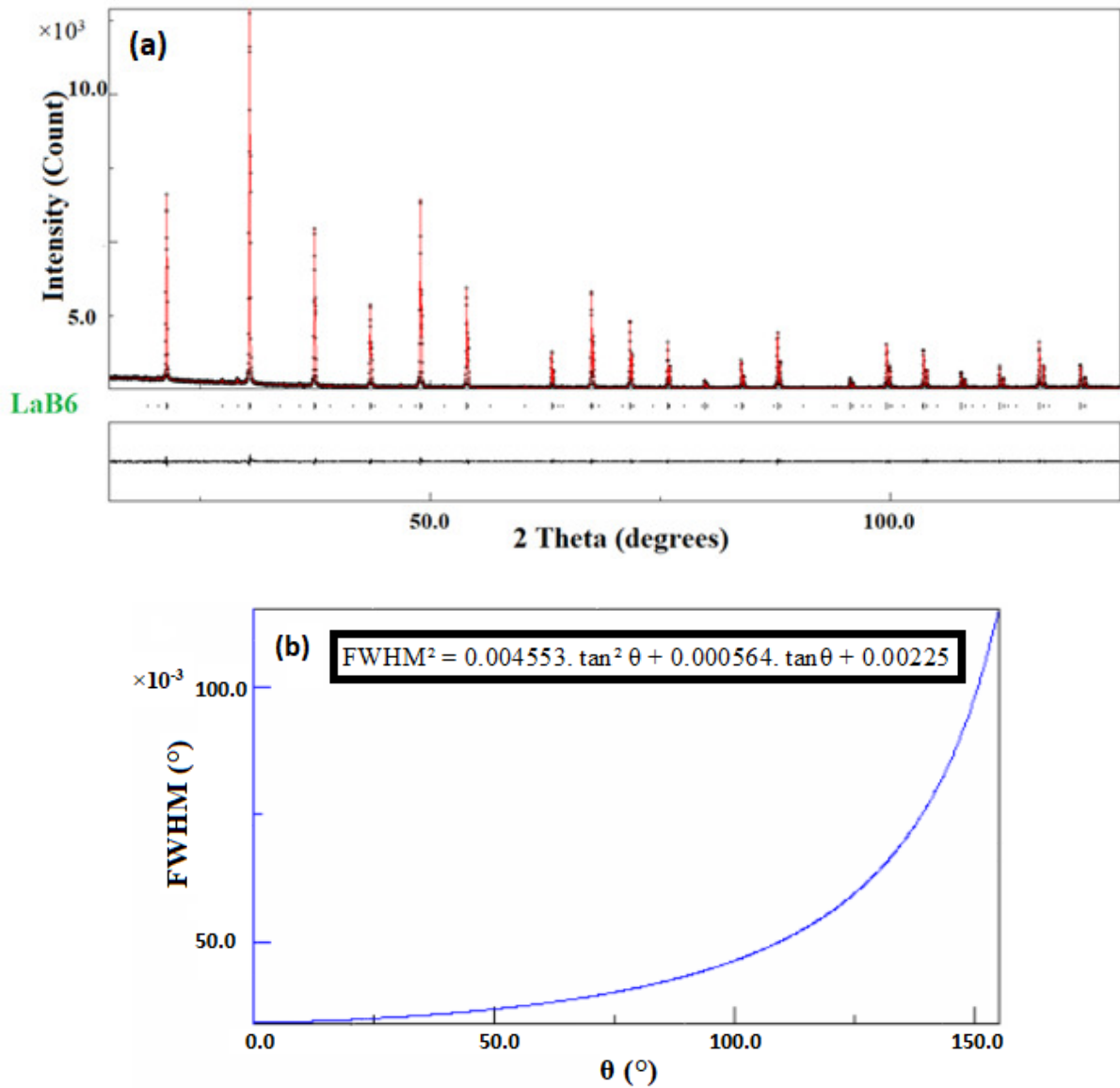
Lors de l'affinement, les paramètres de taille et de microdistorsions doivent être fixés à zéro, indiquant au programme qu'il s'agit d'une caractérisation instrumentale. Une fois la calibration achevée, les paramètres instrumentaux (Assymerty, HWHM, Gaussianity) seront gardés constants afin de les utilisés par la suite pour affiner les diagrammes de diffraction des échantillons à étudier [13].

Le diagramme calculé et observé y compris leur différence, correspondant à la calibration de LaB6 ainsi que la courbe de résolution du diffractomètre utilisé pour notre étude sont montrés sur la figure IV.4.

On note que 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

#### IV.2.1.3. Affinement des diagrammes des échantillons de la série $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$

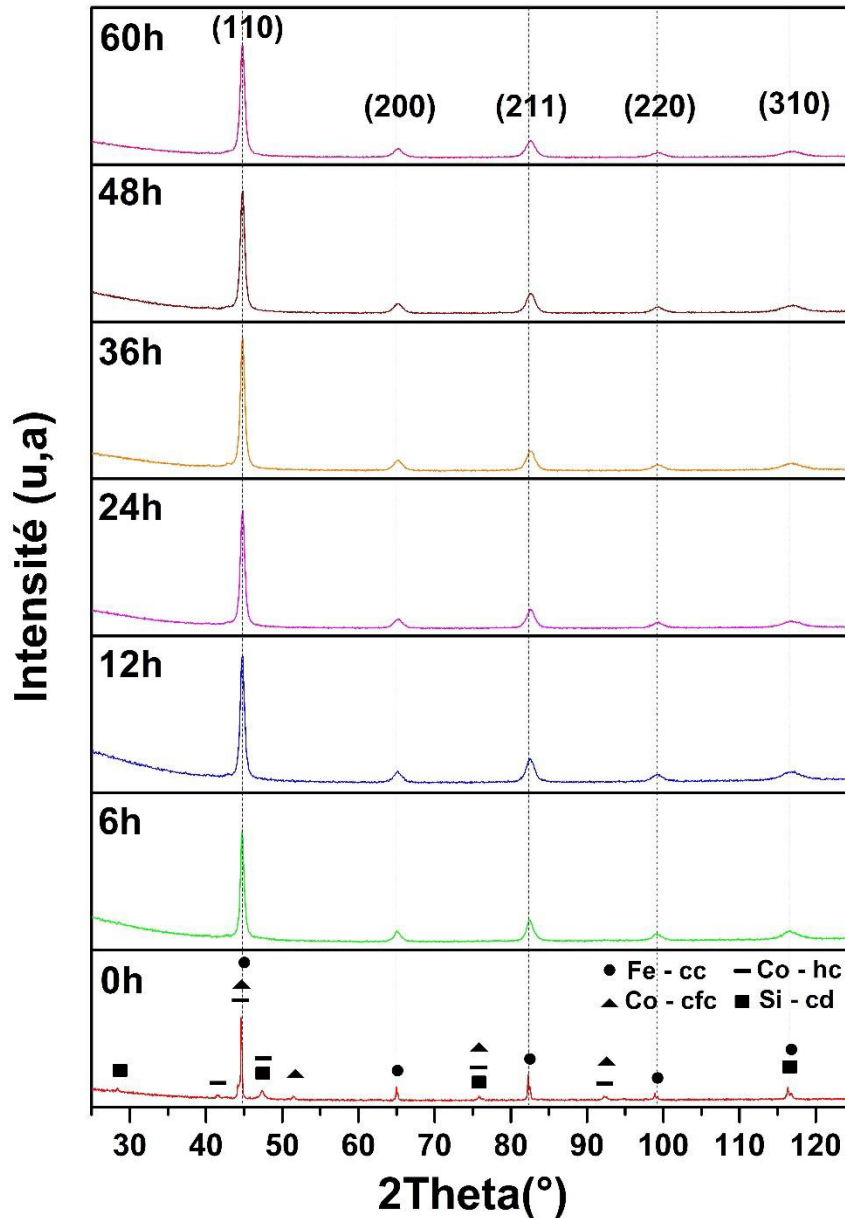
Les diffractogrammes des échantillons  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  en fonction de temps de broyage ont été fittés de la même manière, avec le modèle anisotrope de N. C. Popa [14] en utilisant la même phase de symétrie cubique, de groupe d'espace Im3m et analogues à ceux de la phase  $\alpha(\text{cc})$  du fer, seuls les paramètres caractéristiques de l'échantillon sont ajustés, tel que le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et le taux moyen des microdistorsions. Le bruit de fond est ajusté par un polynôme de degré 2.



**Figure IV.4.** (a) spectre de l'échantillon standard (LaB6) affiné, (b) la courbe de résolution du diffractomètre utilisé pour notre étude.

#### IV.2.2. Evolution de la structure cristalline

Pour suivre l'évolution de la structure cristalline des poudres  $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{95}\text{Si}_5$  en fonction de temps de broyage, nous avons utilisé le diffractomètre Philips X'pert (voir chapitre II). Les diffractogrammes obtenus après différents temps de broyage sont montrés sur la figure IV.5.



**Figure IV.5.** Spectres de diffraction des rayons X des poudres  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  obtenues avant après les différents temps de broyage

Avant le broyage (étiqueté 0h sur la figure IV.5), 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  $a(\text{Fe}) = 2,88667 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{Si}) = 5,4389 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{Co}_{\text{-cfc}}) = 3,5432 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{Co}_{\text{-hc}}) = 2.5061 \text{ \AA}$  et  $c(\text{Co}_{\text{-hc}}) = 4.0777 \text{ \AA}$ .

Pendant les 6 premières heures de broyage, le spectre de la diffraction révèle la disparition des pics relatifs aux éléments Si et Co (marqué 6h sur la figure IV.5). 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.

En plus de cela, le raffinement de Rietveld analysé avec le programme Maud montre toujours l'existence du pic  $\alpha$ -Fe avec la réduction de leur intensité après 6 h de broyage (fig.IV.6) ; tandis que ce pic n'apparaît pas dans le raffinement après 12 h de broyage. Ceci indique soit la phase  $\alpha$ -Fe est inférieure à 1% ou bien elle est complètement transformée en solution solide désordonnée  $Fe(Co,Si)$ .

D'autre part, le pic (110) correspondant à la phase  $\alpha$ -Fe passe de  $44,616^\circ$  à  $44,804^\circ$  après 24h de broyage accompagné d'un élargissement progressif comme le montre clairement le dessin d'agrandissement partiel de la figure IV.7. 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 24h de broyage l'intensité de ce pic reste presque constante, ce qui signifie que la densité de plans diffractant est constante [3].

Il est important de signaler que la formation de la solution solide  $Fe(Co,Si)$  a été observée par M. Yousefi et al dans leurs travaux de recherches sur les alliages  $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Si_{10}$  et  $(Fe_{65}Co_{35})_{80}Si_{20}$  élaboré par mécanosynthèse [15]. Ils ont montré que la solution solide s'est formée à partir d'un temps de broyage de 40h pour l'alliage  $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Si_{10}$  et 80h pour l'alliage  $(Fe_{65}Co_{35})_{80}Si_{20}$ . Par contre les auteurs M. Khajepour et S. Sharafi ont fait une étude sur la dissolution de Si dans la solution solide  $Fe_{50}(Co_{50})$  en fonction du temps de broyage [16]. Ces auteurs ont constaté que la solution solide  $Fe_{50}(Co_{50})$ -6.5pds% Si s'est formé après 14h de broyage.

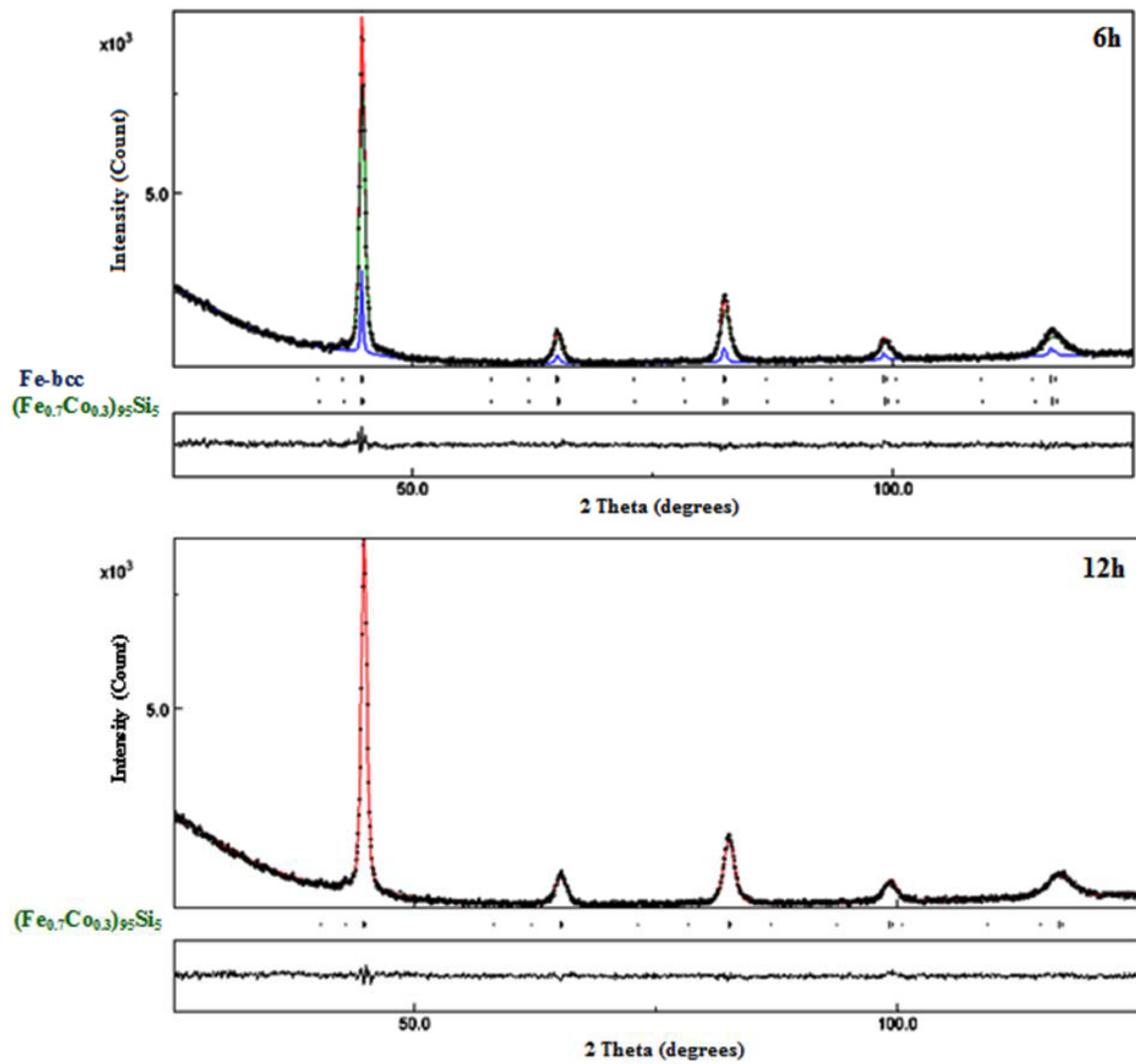


Figure IV.6. Spectre de DRX affiné relatif à l'échantillon : (a) avec  $t = 6\text{h}$  et (b) avec  $t = 12\text{h}$

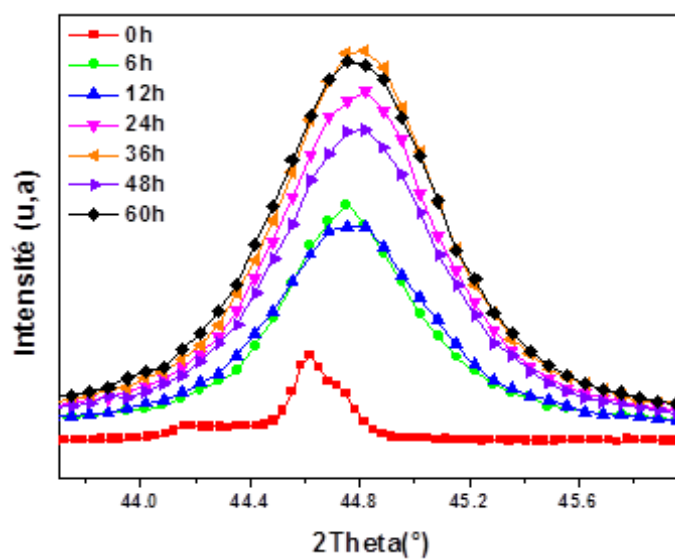


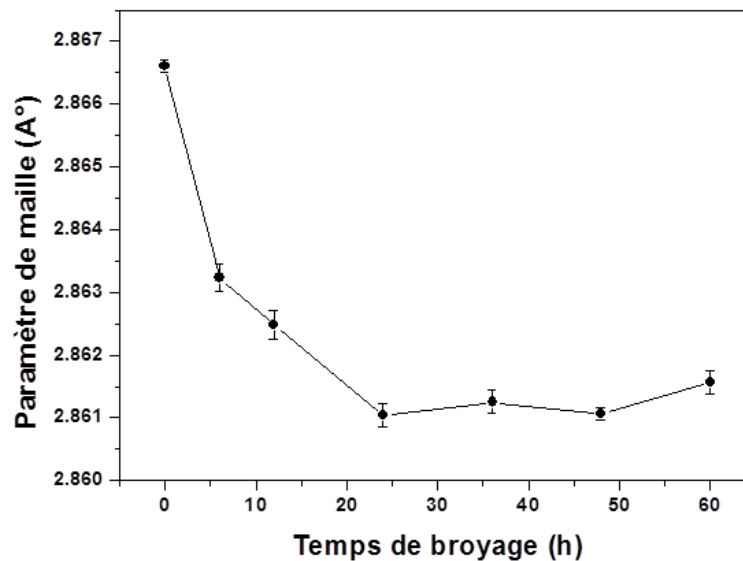
Figure IV.7. Décalage du pic (110), le plus intense, vers les grands angles en fonction de temps de broyage

### IV.2.3. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage

La variation du paramètre de maille pour les alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  pendant le processus de broyage (figure IV.8) 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  $\alpha$ -Fe jusqu'à 2,86105 Å après 24 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 [15, 16].

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 ( $R_{\text{Si}} = 0.110$  nm) et du Co ( $R_{\text{Co}} = 0.125$  nm) sont inférieur à celui du Fe ( $R_{\text{Fe}} = 0.127$  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 24 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.



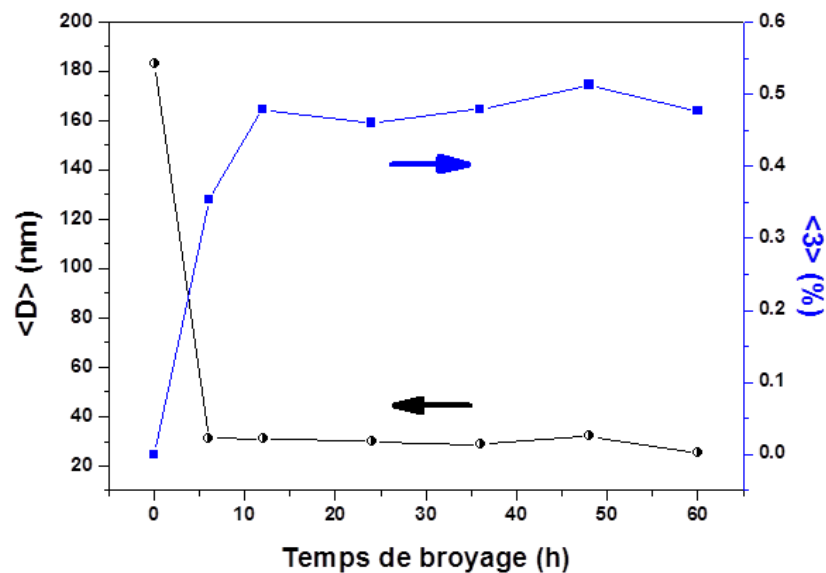
**Figure IV.8.** Evolution du paramètre de maille,  $a(\text{Å})$ , en fonction de temps de broyage pour les alliages  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$

### IV.2.4. Evolution de la taille des grains et des microdistorsions en fonction du temps de broyage

L'utilisation de modèle anisotrope de N. C. Popa dans notre travail nous conduit pour calculer la taille moyenne des cristallites,  $\langle D \rangle$  (nm), et le taux moyen des microdistorsions  $\langle \varepsilon \rangle$  (%) à partir des valeurs obtenue pour chaque plan hkl comme le montre le tableau IV.1.

Nous observons, que La qualité de l'affinement est vérifiée par la valeur du paramètre "GOF" qui doit être la plus proche possible de l'unité ou bien le facteur de profil pondéré (Rwp) est inférieur à 8%. Et on note aussi que la taille moyenne des cristallites varie pour une durée de broyage donnée en fonction de plans (hkl), ce qui confirme la forme anisotropie des cristallites.

La figure IV.9 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 182.8 à 31.32 nm, puis se stabilise à partir de 6 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.



**Figure IV.9.** Evolution de <D>, et de <ε> en fonction du temps de broyage

L'apparition de deux stades dans l'évolution des paramètres microstructuraux <D> et <ε> est caractéristique des matériaux élaborés par broyage mécanique [17, 18, 19].

Le premier stade correspond à un affinement important des cristallites et une augmentation du taux de microdistorsions. 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 [20]. De plus, les microstrains augmentent en raison de l'influence de la déformation externe et de la micro-déformation interne [21].

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 [22].

Temps de broyage (h)	a (Å)	<D> (110) (nm)	<D> (200) (nm)	<D> (211) (nm)	<D> (310) (nm)	<D> (nm)	<ε> (%)	Rwp (%)	GOF
0	2.8666(1)	218.1	161.9	169.02	182.14	182.79	0	6.11	1.19
6	2.8632(2)	37.52	29.6	25.74	32.44	31.32	0.35	3.73	1.22
12	2.8625(2)	39.46	26.66	26.66	31.26	31.01	0.48	3.68	1.19
24	2.8610(2)	37.98	25.32	26.64	29.88	29.96	0.46	3.18	1.14
36	2.8612(2)	35.98	26	22.9	29.6	28.62	0.48	3.22	1.19
48	2.8611(1)	39.54	28.96	26.88	32.78	32.04	0.51	3.26	1.14
60	2.8616(2)	33.14	21.28	21.36	25.54	25.33	0.48	3.26	1.21

Tableau IV.1. Valeurs obtenues à partir de l'affinement des spectres de DRX

### IV.3. Courbes d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis magnétique des poudres brutes et broyées représentées sur la figure IV.10 ont été mesurés à température ambiante et dans la gamme du champ magnétique appliqué de -22 à 22 kOe. Les mesures magnétiques montrent que les cycles sont typiques des matériaux ferromagnétiques doux.

La valeur de magnétisation de saturation, Ms, a été appréciée à partir de la région de champ magnétique le plus élevé (H > 8 kOe) de la courbes de première aimantation du cycle d'hystérésis M (H) en utilisant un ajustement à une loi d'approche-saturation [23].

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H \quad (IV.7)$$

Où : a et b sont des coefficients liés aux défauts (et / ou à la micro-contrainte) et à l'anisotropie cristalline, respectivement, bien que  $\chi$  soit attribué à une susceptibilité de champ indépendante. Dans nos échantillons, le terme  $a / H$  est très petit et peut être négligé [24].

Un exemple d'un affinement d'une courbe de première aimantation est représenté sur la figure IV.11.

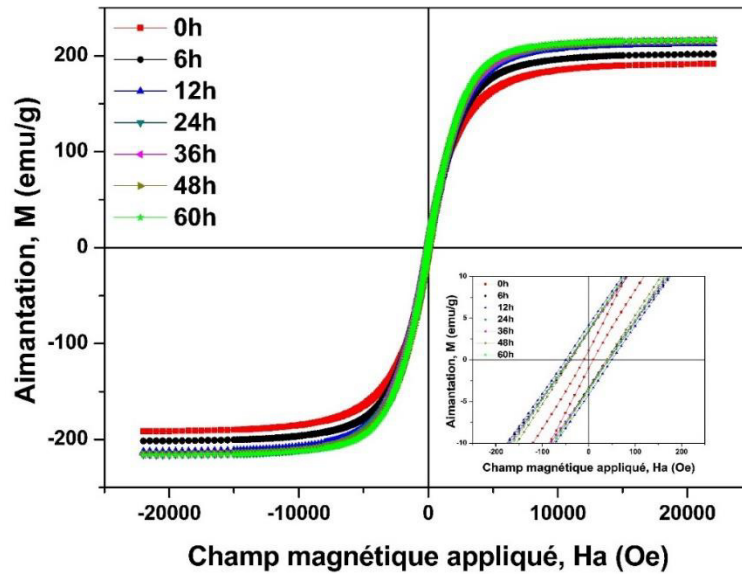


Figure IV.10. Cycles d'hystérésis des poudres  $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{95}Si_5$  en fonction de temps de broyage

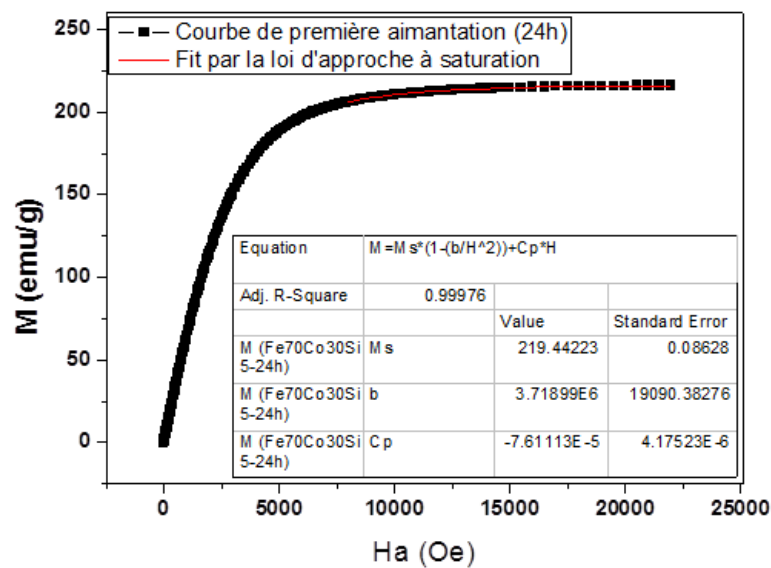
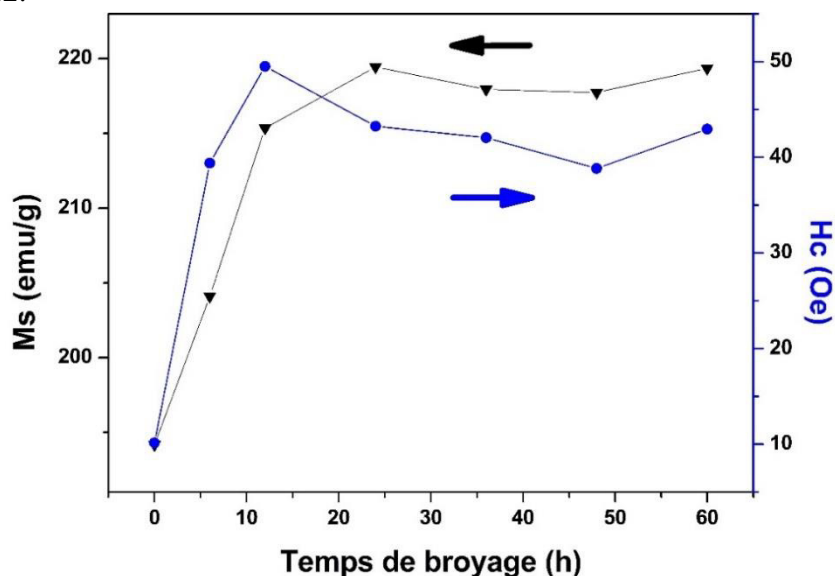


Figure IV.11. Fit d'une courbe de première aimantation par la loi d'approche à saturation

L'évolution de l'aimantation à saturation,  $M_s$ , et de coercivité,  $H_c$  en fonction de temps de broyage est représentée dans la figure IV.12. A partir de cette figure, on voit que  $M_s$ , augmente d'abord rapidement et atteint une valeur maximale de 219,4 emu/g pendant 24 h de broyage puis reste presque constante sur un temps de broyage prolongé, comme illustré dans le tableau IV.2.



**Figure IV.12.** Evolution de l'aimantation à saturation,  $M_s$ , et de coercivité,  $H_c$  en fonction de temps de broyage

Temps de broyage (h)	$M_s$ (emu/g) $\pm 1$	$H_c$ (Oe) $\pm 3$
0	194.16	10.15
6	204.09	39.4
12	215.35	49.5
24	219.42	43.25
36	217.94	42.05
48	217.74	38.85
60	219.35	42.95

**Tableau IV.2.** Valeurs de champ coercitif et d'aimantation à saturation tirés à partir des courbes d'hystérésis

L'augmentation de l'aimantation à saturation peut être attribuée à l'affinement de la microstructure, ce qui conduit à une rotation plus facile des vecteurs magnétique [1, 25].

La coercivité, H<sub>c</sub>, augmente rapidement de 10,15 Oe à 49,5 Oe dans les 12 premières heures de broyage et diminue à 38,85 Oe pour 48h de broyage, puis augmente à nouveau à 42,95 Oe après 60h de broyage.

L'augmentation de la coercivité au début de broyage peut être une conséquence de raffinement de la taille des grains qui augmente la fraction volumique des joints de grains et par conséquent ces joints de grains agissent comme des obstacles au mouvement des domaines de Walls, en effet un champ appliqué de plus est requis pour l'alignement des domaines [16, 26, 27]. D'autre part, il a été rapporté que la longueur d'échange ferromagnétique (L<sub>ex</sub>) pour l'alliage binaire Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> est de 26nm [28] et dans cette étude la taille moyenne des cristallites est supérieure à cette valeur.

L<sub>ex</sub> peut être exprimé comme [29] :

$$L_{ex} = \sqrt{A/k_1} \quad (IV.8)$$

Où : A, représente la constante d'échange et k<sub>1</sub> la constante d'anisotropie locale.

Il convient de noter que lorsque la taille de grains est supérieure à la longueur d'échange ferromagnétique (L<sub>ex</sub>), la dépendance de la coercivité, H<sub>c</sub>, avec la taille des grains et l'aimantation à saturation est donnée par la formule suivante [29] :

$$H_c = 3 \sqrt{\frac{kT_c k_1}{aM_s}} * \frac{1}{D} \quad (IV.9)$$

Où : D est la taille des cristallites, M<sub>s</sub> l'aimantation à saturation, k<sub>1</sub> l'anisotropie magnétoctystalline d'un grain magnétique individuel, T<sub>c</sub> la température de Curie, k la constante de Boltzman et a le paramètre de maille.

Egalement dans cette période, il a été rapporté que les contraintes résiduelles, les défauts et les pores induits pendant le broyage dans les poudres, entraînent aussi l'augmentation de la coercivité [30].

La raison de la diminution de la coercivité dans la période de broyage comprise entre 12 et 48 h est probablement due au changement dans la forme des particules d'une forme aplaties avec des contours irréguliers à une forme sphérique (voir figure IV.1). Ce changement de forme conduit à la réduction de l'anisotropie de forme [30]. Également dans cette période, les atomes de Co et Si diffuse dans la matrice de Fe et cela diminue l'effet gênant le mouvement des domaines de Walls en abaissant la quantité d'inclusions selon l'équation suivante [31, 32] :

$$H_c = 2.4\beta^{2/3} \frac{\delta_w k_1}{\mu_0 M_s d} \quad (\text{IV. 10})$$

Avec :  $\beta$  est le nombre d'inclusions par unité de volume,  $\delta_w$  est l'épaisseur de la paroi du domaine de Walls,  $d$  est le diamètre de l'inclusion et  $\mu_0$  est la perméabilité de vide.

La valeur croissante de la coercivité pendant 48-60 h de broyage pourrait être due aux défauts cristallins accumulés à la suite de temps de broyage prolongés et à la relaxation de la contrainte (0.51 - 0.48%) [27].

#### III.4. Conclusion

Les poudres (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>95</sub>Si<sub>5</sub> nanostructurées ont été préparées par broyage à billes à haute énergie, avec des temps de broyage différents entre 0 et 60 heures. La formation d'une solution solide désordonnée de Fe(Co,Si) est obtenue dans les 12 premières heures de broyage comme l'a montré par la diffraction des rayons X et l'analyse chimique. Cette observation est également confirmée par la cartographie élémentaire EDX. Selon la caractérisation métallographique, il a été estimé une diminution de la taille des grains et une croissance de la contrainte au niveau interne des constituants élémentaires avec l'augmentation du temps de broyage.

La magnétisation de saturation tend à être stable pendant le temps de broyage supérieur à 24 heures mais la mesure maximale de coercivité appartient à la poudre broyée pendant 12 heures est principalement causée par le changement dans la forme des particules qui engendre la réduction de l'anisotropie de forme. La prolongation des temps de broyage conduit à des défauts de réseau accumulés qui vont provoquer une augmentation de la valeur de coercivité.

### Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. *J. Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184
- [2] Y.D. Kim, J.Y. Chung, J. Kim, H. Jeon, Formation of nanocrystalline Fe–Co powders produced by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A* 291 (2000) 17–21
- [3] N. Boukherroub, A. Guittoum, A. Laggoun, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, J.A. Blanco, N. Souami, P. Gorria, A. Bourzami, O. Lenoble, Microstructure and magnetic properties of nanostructured (Fe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> alloy produced by mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mater.* 385(2015)151–159
- [4] K. Akkouche, A. Guittoum, N. Boukherroub, N. Souami, Evolution of structure, microstructure and hyperfine properties of nanocrystalline Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> powders prepared by mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2542–2548
- [5] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65
- [6] L. Lutterotti, MAUD CPD Newsletter (IUCr) 24, 2000
- [7] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.* 22 (1967) 151–152
- [8] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Choice of Collimators for Crystal Spectrometers for Neutron Diffraction, *Nuclear Instruments and Methods*, 3(1958)223-228
- [9] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008
- [10] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, ICMC-CNRS, Université Bordeaux1, 2012
- [11] L. Lutterotti, *Introduction to diffraction and the Rietveld method*, Department of Materials Engineering and Industrial Technologies, University of Trento – Italy, (2013) 1-56
- [12] S. W. Freiman, N. M. Trahey, *Certificate Standard Reference Material® 660a*, National Institute of Standards & Technology, USA, 2000
- [13] L. Lutterotti, MAUD tutorial - Instrumental Broadening Determination, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Università di Trento 38050 Trento, Italy, 2006
- [14] N. C. Popa, The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement, *J. Appl. Cryst.* 31 (1998) 176–180
- [15] M. Yousefi, S. Sharafi, A. Mehroloosseiny, Correlation between structural parameters and magnetic properties of ball milled nano-crystalline Fe–Co–Si powders, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 752–760

- [16] M. Khajepour, S. Sharafi, Structural and magnetic properties of nanostructured Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>)–6.5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7729–7737
- [17] B. Bhoi, V. Srinivas, V. Singh, Evolution of microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>70-x</sub>Cu<sub>x</sub>Co<sub>30</sub> alloy prepared by mechanical alloying, *J. Alloys. Compd.* 496 (2010) 423–428
- [18] 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
- [19] H. Moumeni, S. Alleg, J.M. Greneche, Structural properties of Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> nanostructured powder prepared by mechanical alloying, *J. Alloys. Compd.* 386 (2005) 12–19.
- [20] N. Ammouchi, A. Otmani, Z. Bensebaa, S. Azzaza, M. Bououdina, A. Djekoun, L. Bechiri, J. M. Grénèche, Structural, Microstructural and Magnetic Characterizations of Mechanically Alloyed Fe<sub>65</sub>Si<sub>20</sub>Cr<sub>15</sub> Powders Mixture, *J Supercond Nov Magn* (2015) 28:3651–3661
- [21] S. Alleg, S. Kartout, M. Ibrir, S. Azzaza, N.E. Fenineche, J.J. Suñol Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 550–557
- [22] C. Aguilar, V. Martinez, L. Navea, O. Pavez, M. Santander, Thermodynamic analysis of the change of solid solubility in a binary system processed by mechanical alloying, *Alloys Compd.* 471 (2009) 336–340
- [23] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009
- [24]. A. Bouremana, A. Guittoum, M. Hemmous, B. Rahal, J.J. Sunol, D. Martínez-Blanco, J.A. Blanco, P. Gorria, N. Benreka, Crystal structure, microstructure and magnetic properties of Ni nanoparticles elaborated by hydrothermal route, *J. Magn. Magn. Mater.* 358-359 (2014) 11–15
- [25] N. Bensebaa, N. Loudjani, S. Alleg, L. Dekhil, J.J. Suñol, M. AlSae, M. Bououdina, XRD analysis and magnetic properties of nanocrystalline Ni<sub>20</sub>Co<sub>80</sub> alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 349 (2014) 51–56
- [26] M.P.C. Kalita, A. Perumal, A. Srinivasan, Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>75</sub>Si<sub>25</sub> powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 320, Issue 21, November 2008, Pages 2780-2783

- [27] M. Delshad Chermahini, M.R. Rahimpour, A.H. Pakseresht, Microstructure and magnetic properties of nanostructured Fe–Co powders prepared by series of milling and annealing treatments, *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 462–466
- [28] Q. Zeng, I. Baker, V. McCreary, Z. Yan, Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 318 (2007) 28–38
- [29] T. Sourmail, Near equiatomic FeCo alloys : Constitution, mechanical and magnetic properties, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 816
- [30] A. Hernando, J.M. González, Soft and hard nanostructured magnetic materials, *Hyper. Interac.* 130 (2000) 221–240
- [31] S. Farabi Khaneghahi, S. Sharafi, Magnetic and structural properties of nanostructured  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{100-x}\text{Cr}_x$  ( $x = 0, 10$ ) powders prepared by mechanical alloying process, *Advanced Powder Technology* 25(1) (2014) 211–218
- [32] B. Chitsazan, H. Shokrollahi, A. Behvandi, O. Mirzaee, Characterization and magnetic coercivity of nanostructured  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{100-x}\text{V}_{x=0,2,4}$  powders containing a small amount of Co3V intermetallic obtained by mechanical alloying, *Powder Technology* 214 (2011) 105–110.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Ce travail apporte une contribution scientifique expérimentale à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20$  at.%) et  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  obtenues par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de Fe, Co et Si.

Pour la série  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20$  at.%), 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 morphologie 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. La simulation des spectres Mössbauer corrobore la formation de la solution solide de Fe (Co, Si) et montre l'existence de différents environnements locaux autour des atomes de Fe.

Les analyses calorimétriques différentielles (DSC) ont montré que, pour la plus grande concentration de Si, le pic correspondant à la température de Curie devient moins prononcé et se décale vers les basses températures. Ainsi, il semble que la présence du silicium stabilise la structure cristalline (c.c) à haute température et inhibe la transformation martensitique. L'étude des cycles d'hystérésis a confirmé les résultats de la spectroscopie Mössbauer. En effet, nous avons montré que le champ hyperfin moyen et l'aimantation à saturation diminuent de façon monotone avec l'augmentation du pourcentage de Si. Les deux grandeurs diminuent en raison du transfert électronique du silicium qui remplit partiellement les bandes 3d des atomes de Fe et de Co.

Dans la deuxième partie de ce travail de thèse, nous avons étudié l'effet de la durée de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  élaborées par broyage mécanique pour des temps de broyage allant de 6 à 60h.

A partir des résultats de la DRX, nous avons observé que la formation de la solution solide désordonnée (c.c) Fe(Co, Si) est obtenue dans les 12 premières heures de broyage. L'augmentation de la durée de broyage de 12 h à 60 h n'a pas influencé de manière remarquable la taille moyenne des grains ainsi que le taux moyen des microdistorsions.

L'étude de la morphologie a montré, qu'après 12h de broyage, le phénomène de fracture est plus dominant que le soudage. Ceci apparaît clairement avec l'apparition de particules plus fines que l'état initial. En prolongeant le temps de broyage à 60 h, nous avons observé que l'équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage est déjà atteint. Cette observation est également confirmée par la cartographie élémentaire EDX.

A partir des cycles d'hystérésis, nous avons montré que l'aimantation à saturation,  $M_s$ , augmente rapidement et atteint une valeur maximale pour une durée de broyage allant jusqu'à 24 h, puis  $M_s$  demeure constante pour les temps de broyage prolongés. L'augmentation de  $M_s$  peut être attribuée à l'affinement de la microstructure, ce qui conduit à une rotation plus facile des vecteurs de l'aimantation.

L'augmentation de la coercivité,  $H_c$ , durant les premières heures de broyage, peut être une conséquence du raffinement de la taille des grains qui cause une augmentation de la fraction volumique des joints de grains et qui agissent, à leurs tours, comme des obstacles au mouvement des vecteurs de l'aimantation. Pour les durées de broyage comprises entre 12 et 48h, la diminution de  $H_c$  est probablement due au changement dans la forme des particules d'une forme aplatie avec des contours irréguliers à une forme sphérique. Ce changement de forme conduit à la réduction de l'anisotropie de forme.

Ce travail de thèse ouvre des perspectives de recherche très intéressantes. En effet, dans le futur, nous projetons d'étudier l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales, magnétiques et hyperfines des nanomatériaux FeCoSi. Aussi, l'effet du compactage sur les propriétés physiques des nanomatériaux FeCoSi ferait un sujet très intéressant pour le futur.

## **Annexe**

### **Publication et communication**

## Annexe

### Publication et communication

#### Publication

M. Hocine, A. Guittoum, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, B. Rahal, J.A. Blanco, J.J. Sunol, A. Laggoun, The role of silicon on the microstructure and magnetic behaviour of nanostructured  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 422 (2017) 149–156.

#### Communication Internationale

M. Hocine, A. Guittoum, M. Hemmous, B. Rahal, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, , J.A. Blanco, A. Laggoun, Elaboration and characterization of  $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{100-x}\text{Si}_x$  nanostructured powders, *Physmed euro institut*, 1<sup>er</sup> Colloque Nanophysique et Nano-matériaux, USTHB, Alger 24-28 Mai, 2014

## Abstract

This thesis is devoted to the elaboration of single -phase  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  nanostructured powders ( $x=0, 5, 10, 15$  and  $20$ ) by mechanical alloying in order to investigate the effect of silicon on the microstructure and magnetic properties of these alloys. A disordered  $\text{Fe}(\text{Co},\text{Si})$  solid solution with body centred cubic (bcc) crystal structure is formed after 72h of milling for all the compositions. The addition of Si gives rise to a progressive decrease of the lattice parameter. The Mössbauer spectra reveal the decrease of the mean hyperfine field by adding Si to the composition. Magnetic measurements show the ferromagnetic behavior of the milled powders.

For the nanostructured powders  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ , The formation of the solid solution and the evolution of structural, microstructural and magnetic properties as a function of milling time up to 60 h was followed by the characterization techniques: SEM, XRD and VSM. The Rietveld refinement of the X-ray diffraction spectra shows that after 12 hours of milling, the  $\text{Fe}(\text{Co}, \text{Si})$  solid solution was completely formed. It is characterized by body centred cubic with a lattice parameter  $a = 2.86105\text{\AA}$  at 24 h. The hysteresis loops confirmed the ferromagnetic character of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$  nanostructured powders. The saturation magnetization tends to be stable during the milling time greater than 24 hours. The prolongation of the milling times leads to accumulated structural defects which will cause an increase in the value of coercivity.

## Résumé

Cette thèse est consacrée à l'élaboration des poudres nanostructurées monophasées  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0,5, 10,15$  et  $20$ ) par mécanosynthèse afin d'étudier l'effet du silicium sur les propriétés microstructurale magnétiques de ces alliages. Une solution solide de  $\text{Fe}(\text{Co}, \text{Si})$  désordonnée avec une structure cristalline cubique centrée (cc) est formée après 72h de broyage pour toutes les compositions.

L'addition de Si donne lieu à une diminution progressive du paramètre de maille. Les spectres Mössbauer révèlent la diminution du champ hyperfin moyen en ajoutant du Si à la composition. Les mesures magnétiques montrent le comportement ferromagnétique des poudres broyées. Pour les poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ , l'évolution des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques en fonction du temps de broyage allant jusqu'à 60 h ont été suivie aux moyen des techniques de caractérisation : MEB, DRX et VSM.

L'affinement Rietveld des spectres de diffraction X montre qu'après 12 h de broyage, la solution solide de  $\text{Fe}(\text{Co}, \text{Si})$  était complètement formée. Il est caractérisé par une structure cubique centré avec un paramètre de maille  $a = 2.86105\text{\AA}$  à 24 h de broyage.. Les cycles d'hystérésis ont confirmé le caractère ferromagnétique des poudres nanostructurées  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ . L'aimantation à saturation tend à être stable pendant un temps de broyage supérieur à 24 heures. La prolongation des temps de broyage conduit à des défauts de structure accumulés qui vont provoquer une augmentation de la valeur de coercivité.

## ملخص

هذه الأطروحة مكرسة لإعداد مساحيق النانومترية أحادية الطور  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $20$ ) بواسطة السحق الميكانيكي من أجل التحقيق في تأثير السيليكون على الخصائص المجهرية والمغناطيسية لهذه السبائك.

تم تشكيل محلول صلب مختل  $\text{Fe}(\text{Co}, \text{Si})$

ذو هيكل مكعبي مركزي بعد 72 ساعة من الطحن لجميع التركيبات إضافة السيليكون يؤدي إلى انخفاض تدريجي في أبعاد الشبكة. أطراف موسباور تكشف عن انخفاض مجال متوسط فنانق الدقة عند إضافة السيليكون، والتي يمكن أن تعزى إلى توزيع عشوائي للشوائب في محيط ذرة التحقيق. تظهر القياسات المغناطيسية السلوك المغناطيسي للمساحيق المطحونة. أما بالنسبة للمساحيق النانوية  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{Si}_5$ ، فإن تشكيل محلول صلب وتطور الخصائص الهيكلية والمجهرية والمغناطيسية بدلالة وقت الطحن حتى 60 ساعة، إضافة إلى تقنيات التوصيف: الفحص المجهر الإلكتروني (MEB)، انعراج الأشعة السينية (DRX) والقياس المغناطيسي (VSM). يظهر تحليل (ريتفيلد) للأشعة السينية أنه بعد 12 ساعة من الطحن، تم تشكيل المحلول الصلب كلياً. ذو هيكل مكعبي مركزي بعد شبكته بعد 24 ساعة هو  $a = 2.86105\text{\AA}$  وأكدت القياسات المغناطيسية (VSM) ان المحلول الصلب ذو طابع مغناطيسي. مغنطة التشبع تميل إلى أن تكون مستقرة خلال أكثر من 24 ساعة من وقت الطحن، إطالة أوقات الطحن يؤدي إلى العيوب الهيكلية المتركمة مما سيؤدي إلى زيادة في قيمة الإكراه.