



**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
USTHB- ALGER
ALGERIE**

FACULTE DE PHYSIQUE

THESE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Par : Rabah HAMZAOUI

Spécialité : Matériaux et Composants

Sujet :

***Etude de Corrélation entre la Microstructure et les Propriétés
Physiques des Alliages Fe-Co obtenus par Mécanosynthèse***

Soutenue publiquement le : 01/07/ 2001 à 14h

Devant le Jury composé de :

Pr	BENDAOUD	Mohamed	Professeur (USTHB)	Président
Dr	AZZAZ	Mohamed	Maître de conférences (USTHB)	Directeur de thèse
Dr	FENINECHE	Nour-Eddine	Maître de conférences (UTBM)	Co- Directeur de thèse
Pr	LEBAILI	Soltane	Professeur (USTHB)	Examineur
Dr	BELDJOUDI	Nadir	Maître de conférences (USTHB)	Examineur
Dr	BRADAI	Djamel	Maître de conférences (USTHB)	Examineur

Dédicaces

A mes parents

A mes frères

A mes sœurs

A toute ma famille

A mes amis

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire des sciences et Génie des matériaux de la faculté des sciences de l'ingénieur département génie mécanique à l'université des sciences et technologies de Bab Azzouar sous la direction de Monsieur Azzaz Mohamed maître de conférence à l'USTHB, je tiens à le remercier tout particulièrement pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné à l'égard de mon travail et les précieux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Nour-Eddine Fenineche mon co-promoteur de thèse maître de conférence à l'UTBM France ; nos discussions, son attention constante à mon travail, son soutien, ses critiques constructives et sa manière originale de diriger les travaux de cette thèse m'ont été d'une aide précieuse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Bendaoud Mohamed professeur à l'USTHB qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse et je suis très honoré de la participation au jury de Monsieur Lebaili Soltane professeur à l'USTHB comme examinateur.

De très profonds remerciements sont réservés à Monsieur Beldjoudi maître de conférence à l'USTHB qui a accepté de faire partie du jury comme examinateur et je remercie également très vivement Monsieur Bradai Djamel maître de conférence à l'USTHB pour l'intérêt porté à ce travail et qui m'a fait l'honneur de participer au jury comme examinateur.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du centre de soudage et contrôle (CSC, laboratoire du magnétisme) en particulier Madame Multi Bahia attaché de recherche au CSC qui m'ont permis de faire l'étude de la caractérisation magnétique.

J'ai pu durant ces trois années exercer, parallèlement à ce travail de recherche, des fonctions d'enseignements au sein de la faculté de médecine de Dergana. Je tiens à remercier le responsable de la pédagogie et tous les enseignants du module de la biophysique, j'ai pu ainsi acquérir une expérience pédagogique indispensable et essentielle pour ma formation.

Mes remerciements vont enfin à tous mes amis du club des jeunes physiciens qui m'ont aidé et à tous mes collègues de laboratoire pour leur encouragements et leurs soutiens.

SOMMAIRE

Listes des figures :	1
Résumé de thèse :	4
Introduction générale :	6

Chapitre I Généralités

INTRODUCTION :	7
PARTIE I Le Magnétisme	
I-Aimantation des matériaux :	7
I-1- Action d'un champ magnétique sur un solide :	7
I-1-1- Matériaux Diamagnétiques :	7
I-1-2- Matériaux Paramagnétiques :	8
I-1-3- Matériaux Ferromagnétiques et Ferrimagnétiques :	8
I-2- Origines du Magnétisme dans les matériaux magnétiques :	8
II- Domaines Magnétiques :	9
II-1- Origines des domaines :	9
II-1-1 Energie d'échange :	10
II-1-2- Energie d'anisotropie magnétocristalline (E_k) :	10
II-1-3- Energie d'anisotropie magnétoélastique :	11
II-1-4- Energie magnétostatique :	11
II-2- Région de transition entre domaines :	12
II-3- Domaines de fermeture :	13
III- Processus d'aimantation :	15
III-1- Courbe de première aimantation :	15
III-2- Les caractéristiques d'un matériau ferromagnétique :	16
III-2-1- Hystérésis :	16
III-2-2- Rémanence–Champ coercitif :	16
III-2-3- Champ démagnétisant :	17
IV- Classification des matériaux magnétiques :	17
IV-1- Matériaux magnétiques doux :	17
IV-2- Matériaux magnétiques durs :	18
IV-3- Matériaux pour la mémorisation de l'information :	18

V- Facteur influençant la mobilité des parois de Bloch :.....	19
V-1- Tensions internes :.....	20
V-2- Dislocations :.....	20
V-3- Joints de grains :.....	20
V-4-Influence de la taille de grains fins sur la coercitivité :.....	21

PARTIE II LA MECANOSYNTHESE ET LES NAOMATERIAUX

I-Les Nanomatériaux :.....	23
I-1- Introduction :	23
I-2- Définitions :.....	24
I-3- Classification des nanomatériaux :.....	24
II- La Mécanosynthèse :.....	25
II-1- Introduction :.....	25
II-2- Processus de la mécanosynthèse :.....	25
II-3- Types de mécanosynthèse :.....	26
II-3-1- La mécanosynthèse de première génération (ODS) :.....	26
II-3-2- La mécanosynthèse directe (mécanique) :	27
II-3-3- La mécanosynthèse indirecte :.....	27
II-3-4- La mécano chimie :.....	28
II-4- Principes de la mécanosynthèse :.....	28
II-5- Domaine d'application de la mécanosynthèse :.....	28
II-6- Les différents broyeurs :.....	29
II-6-1- Broyeur de type « Attriteur » :.....	29
II-6-2- Broyeurs vibratoires :.....	30
II-6-3- Broyeur Horizontal :.....	31
II-6-4- Broyeur Planétaire :.....	32
II-7- Effet des paramètres de broyage sur la microstructure et les propriétés magnétiques des alliages Fe-Co :.....	33

Chapitre II Techniques expérimentales

Introduction :.....	35
I- Techniques d'élaborations :.....	35
I-1- Le broyeur planétaire :.....	35
I-2- Machine de compaction :.....	36
II- Techniques de caractérisations :.....	36

II-1- Caractérisation magnétique :.....	36
II-2- Caractérisations mécaniques :.....	39
II-2-1- Les essais de dureté :.....	39
II-2-2- Caractérisation micrographique :.....	40

Chapitre III résultats expérimentaux

Introduction :.....	42
PARTIE I LES PROPRIETES MAGNETIQUES	
I- Introduction :.....	42
II- Résultats et discussions :.....	43
II-1- Introduction :.....	43
II-2-Effet de la teneur en cobalt sur les propriétés magnétiques des alliages Fe-Co :	43
II-2-1- Influence de la teneur en cobalt pour 8 heures de broyage à la température de compaction de $T=20^{\circ}\text{C}$:.....	43
II-2-2- Influence de la teneur en cobalt pour 16 heures de broyage à la température de compaction $T=20^{\circ}\text{C}$:.....	45
II-2-3- Influence de la teneur en cobalt pour 24 heures de broyage à la température de compaction $T=20^{\circ}\text{C}$:.....	47
II-3-Effet de la température de compaction sur les propriétés magnétiques de l'alliage Fe-Co pour un temps de 24 heures :.....	48
II-4- Effet du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage Fe-Co pour différentes compositions de l'alliage :.....	50
II-5- Corrélation entre le champ coercitif H_c et la rectangularité du cycle B_r/B_s :.....	51
II-6- Etude comparative entre les propriétés magnétiques et les propriétés mécaniques :.....	53
II-6-1- Evolution de la microdureté H_v avec le champs coercitif H_c et la rectangularité du cycle B_r/B_s pour 8heures de broyage et $T=20^{\circ}\text{C}$ de compaction :.....	54
II-6-2- Evolution de la microdureté H_v avec le champ coercitif H_c pour 24 heures de broyage et 400°C de compaction :.....	55

PARTIE II LES PROPRIETES MECANIQUES

I-Introduction :	58
II- Résultats expérimentaux :	58
II-1- La microdureté :	58
II-1-1- Evolution de la microdureté avec la teneur en cobalt pour 8 Heures de broyage. :	58
II-1-2- Effet de la teneur en cobalt sur la microdureté pour 16 Heures du broyage :	60
II-1-3- Evolution de la microdureté avec le pourcentage en cobalt pour 24 Heures de broyage :	60
II-2- Aspect Morphologique :	62
II-3- Conclusion :	64
Conclusion générale :	65
Bibliographie :	67
Les sites Internet :	69
Annexes :	71

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure 1.1 : (a) Structure idéale de domaine de Weiss ; (b) Structure des domaines magnétiques à la surface d'une plaque monocristalline de Nickel .

Figure 1.2 : (a) Rotation de l'aimantation à l'intérieure d'une paroi de Bloch à 180° d'épaisseur δ ; (b) Structure de la paroi de Bloch séparant deux domaines. Dans le fer, l'épaisseur de la zone de transition correspond à environ 300 mailles .

Figure 1.3 : Origine des domaines

Figure 1.4 : Structure magnétique d'un monocristal cubique

Figure 1.5 : Courbe de première aimantation

Figure 1.6 : Cycle d'Hystérésis

Figure 1.7 : (a) Enregistrement longitudinal ; (b) Enregistrement perpendiculaire

Figure 1.8 : (a) Dislocation vis avec le vecteur de Burgers parallèle à l'aimantation ; (b) Dislocation coin avec le vecteur de Burgers parallèle au plan de la paroi de Bloch ; (c) Dislocation coin avec le vecteur de Burgers perpendiculaire au plan de la paroi.

Figure 1.9 : (a), (b), (c), (d), (e) : Structure magnétique possibles, situées au voisinage d'un joint de grain. Pour une densité de pôles magnétiques croissante.

Figure 1.10 : Fanning et influence de la taille des particules sur la coercitivité intrinsèque.

Figure 1.11 : Les étapes de l'évolution de la mixture des poudres A (blanc) et B (hachuré) durant la mécanosynthèse

Figure 1.12 : Broyeur type Attriteur.

Figure 1.13 : Broyeur Vibratoire

Figure 1.14 : Broyeur vibratoire industriel

Figure 1.15 : Broyeur Horizontal

Figure 1.16 : (a) Broyeur planétaire ; (b) Mouvement d'un broyeur planétaire

Figure 1.17 : Evolution de la microstructure D et le champ coercitif H_c avec la vitesse angulaire du plateau Ω de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$

Figure 1.18 : Evolution de la rectangularité M_r/M_s avec la vitesse du plateau Ω de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$

Figure1.19: Evolution de la microstructure D et le champ coercitif H_c avec la vitesse angulaire des jarres ω de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$

Figure1.20: Evolution de la microstructure D et le champ coercitif H_c avec la vitesse angulaire des jarres ω de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$

Chapitre II

Figure 2.1: (a) ; (b) :Vue en coupe du broyeur planétaire

Figure2.2 : Schéma représentatif du dispositif expérimental utilisé pour les mesures magnétiques.

Figure 2.3 : Schémas représentatif de la base carré de pénétrateur Vickers

Figure 2.4 : Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation micrographique

Figure 2.5 : Microscope électronique à balayage à effet de champ (feg xl30s)

Chapitre III

Figure 3.1 : Evolution de champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s avec la teneur en Cobalt

Figure3.2 : Corrélation entre le coefficient de magnétostriction à saturation et l'aimantation à saturation pour différents matériaux magnétiquement doux

Figure3.3 : Evolution du champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s avec la teneur en Cobalt

Figure 3.4 : Diagramme de la phase cubique pour l'alliage $Fe_{90}-Co_{10}$

Figure 3.5 : Champ coercitif H_c en fonction de la taille des grains D pour divers alliages métalliques présentant un magnétisme doux.

Figure 3.6 : Evolution du champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s avec la teneur en cobalt

Figure 3.7 : Evolution de la phase cubique I cubique /(I cubique + I hexagonale) en fonction du temps de broyage.

Figure 3.8 : Evolution du H_c avec la composition de l'alliage pour différentes températures de compaction $400^\circ C$ et $20^\circ C$

Figure 3.9 : Evolution du champ coercitif H_c avec le temps de broyage pour différentes compositions de l'alliage.

Figure 3.10: Evolution de la microstructure D et le champ coercitif H_c avec le temps de broyage et de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$

Figure 3.11: Evolution de la rectangularité du cycle Br/Bs avec le champ coercitif H_c pour 8 heures de broyage et $20^\circ C$ de compaction.

Figure 3.12: Evolution de la rectangularité du cycle Br/Bs avec le champ coercitif H_c pour 16 heures de broyage et une température de $20^\circ C$ de compaction

Figure 3.13: Evolution de la rectangularité du cycle Br/Bs avec le champ coercitif H_c pour un temps de 24 heures de broyage et une température de $20^\circ C$ de compaction

Figure 3.14: Evolution de la microdureté H_v avec le champs coercitif H_c et la rectangularité du cycle Br/Bs pour 8 heures de broyage et une température de $20^\circ C$ de compaction

Figure 3.15: Evolution de la microdureté H_v avec le champ coercitif H_c pou 24 heures de broyage et une température de $400^\circ C$ de compaction

Figure 3.16: Evolution du la microdureté avec La composition du cobalt

Figure 3.17: Microstructure de surface de l'alliage Fe-Co (microscopie optique) pour ($G \times 2000$) $T=20^\circ C$, $t=8h$

Figure 3.18: (a);(b);(c);(d): Microstructure de surface de l'alliage Fe-Co (microscopie optique): $T=20^\circ C$, $t=16h$

Figure 3.19: Evolution de la microdureté avec la composition de l'alliage Fe-Co

Figure 3.20: (a); (b): Microstructure de surface de l'alliage Fe-Co (microscopie optique): $t=24h$

Figure 3.21: (a) ;(b) ;(c) :Aspect Morphologique fait par le microscope électronique à balayage à effet de champ pour la température de compactions $T=20C$ et le temps du broyage $t=24heures$

SYMBOLES UTILISES

θ	:Angle entre les vecteurs
M_r	:Aimantation rémanente
M_s	:Aimantation à saturation
K_n	:Constante d'anisotropie
λ	:Coefficient de magnétostriction
H	:Camp magnétique appliqué
H_C	:Champ coercitif
S_m	:Charges magnétiques
H_d	:Champ magnétique démagnétisant
H_{Cb}	:Champ coercitif d'induction
H_{Cm}	:Champ coercitif d'aimantation ou coercitivité intrinsèque
σ	:Contrainte mécanique
i	:Courant
H_v	:Dureté de Vickers
E_i	:Energie interne
E_k	:Energie d'anisotropie magnétocristalline
E_m	:Energie magnétostatique
E_l	:Energie magnétostriction
E_{ech}	:Energie d'échange
E_m	:Energie magnétostatique
w_{ech}	:Energie d'échange
ΔH	:Enthalpie
N_m	:Facteur démagnétisant
B_r	:Induction rémanente
B	:Induction magnétique
B_s	:Induction à saturation
J_{ij}	:Intégrale d'échange
μ_L	:Moment magnétique orbital

μ_s	:Moment magnétique de spin
S	:Nombre quantique de spin
I	:Polarisation du matériau au point considéré
μ_0	:Perméabilité
μ_i	:Perméabilité initiale
r	:Rayon
χ_i	:Susceptibilité initiale
Ω	:Vitesses angulaires du plateau
ω	:Vitesses angulaires de la jarre

RESUME

La mécanosynthèse est l'une des possibilités de préparer des matériaux nanostructurés avec des propriétés mécaniques et magnétiques le plus souvent exceptionnelles.

En effet, lorsque la taille des cristallites diminue et devient nanométrique les propriétés physiques ou chimiques des matériaux se trouvent complètement modifiées.

En se basant sur les travaux qui ont permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de broyage (vitesse du plateau, vitesse des jarres et le temps de broyage), dans le cas d'un broyeur planétaire sur les propriétés magnétiques et mécaniques des alliages Fe-Co, nous avons voulu compléter ces travaux en essayant de voir l'influence de la composition chimique de l'alliage Fe-Co sur les propriétés magnétiques et mécaniques : différentes compositions et aussi différents temps de broyage ont ainsi été envisagés.

Après le broyage, la poudre est compactée sous forme de pastilles de 5 mm et de 1 g à froid (20°C) et à chaud (400°C).

Une étude expérimentale a été envisagée pour la caractérisation magnétique et mécanique. Dans le cas des propriétés magnétiques nous nous sommes intéressés à l'évolution du champ coercitif et à la rectangularité du cycle avec la teneur en cobalt.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques nous avons opté pour l'étude de l'effet de la teneur en cobalt sur la microdureté de l'alliage Fe-Co et à son aspect morphologique en utilisant la microscopie électronique à balayage à effet de champ (FEG XL30S).

Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi:

- ◆ Les alliages Fe-Co nanocristallins se comportent dans l'ensemble comme des matériaux magnétiquement doux.
- ◆ Les faibles valeurs du champ coercitif H_c et de la rectangularité Br/B_s laissent penser à des matériaux magnétiques monodomaines.
- ◆ La compaction des alliages Fe-Co nanostructurés contribue à faire croître la microdureté.
- ◆ Le temps de broyage de huit heures semble être optimal au bon comportement à la compaction.
- ◆ La compaction à chaud permet de minimiser la porosité et d'augmenter la microdureté.

Mots clés : *nanomatériaux , broyage, nanostructure, champ coercitif, rectangularité, magnétisme, Fe-Co alloys, mécanosynthèse.*

INTRODUCTION GENERALE

L'élaboration des matériaux nanostructurés est devenue une partie importante dans la recherche sur les matériaux ces dernières années.

En effet, lorsque la taille des cristallites devient nanométrique, les propriétés magnétiques, physico-chimiques et mécaniques des matériaux se trouvent modifiées.

De nombreuses méthodes d'élaboration des ces matériaux se sont développées et parmi celles-ci la mécanosynthèse permet d'envisager une production à l'échelle industrielle en raison de son faible coût de mise en œuvre et la facilité avec laquelle on peut élaborer de grandes quantités de matériaux.

Les matériaux ferromagnétiques nanocristallins représentent un nouveau domaine né dans la physique moderne ces dernières années. Ce domaine comporte tous les matériaux magnétiques cristallins présentant des grains dont les dimensions se situent dans la gamme de quelque nm à 100nm environ (de l'ordre de la taille des domaines magnétiques, voire parfois plus petits). Cette petite taille des grains entraîne des propriétés physiques nouvelles qui peuvent avoir de nombreuses applications.

Les alliages Fe-Co nanostructurés se comportent en générale comme des matériaux magnétiquement doux contrairement à leur comportement microcristallin, ce qui a donné à ces matériaux la possibilité de remplacer les matériaux amorphes dans plusieurs applications (blindage magnétique, têtes d'enregistrement et de lecture, disjoncteurs différentiels, amplificateurs magnétiques....).

Le comportement des alliages Fe-Co nanostructurés comme des matériaux amorphes dans le cas des propriétés magnétiques et comme des matériaux microcristallins pour les propriétés mécaniques donne à ces alliages un avantage non négligeable par rapport aux autres matériaux classiques.

Notre travail consiste à étudier l'influence de la teneur en cobalt des alliages Fe-Co obtenus par mécanosynthèse sur les propriétés magnétiques et mécaniques et cela pour différents temps de broyage et différentes températures de compaction.

Après un premier chapitre consacré à une étude bibliographique comportant deux grandes parties : une première partie illustrant quelques rappels sur le magnétisme et les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques et, une seconde partie définissant les nanomatériaux et la technique de mécanosynthèse.

Un second chapitre illustrant les méthodes expérimentales utilisées, il comporte deux parties : la première partie est consacrée aux techniques d'élaborations qui englobent la définition du broyeur planétaire (le broyeur que nous avons utilisé) et la machine de compaction . La deuxième partie traite les techniques de caractérisations des échantillons dans le cas des propriétés magnétiques et mécaniques.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux, il comporte deux grands volets : un volet illustre la corrélation entre la composition chimique et les propriétés magnétiques des alliages Fe-Co . Le second volet traite les propriétés mécaniques et structurales de ces alliages (micrographie, dureté).

Enfin, une conclusion générale sur la fabrication et l'emploi des nanomatériaux dans le domaine magnétique ainsi que, les perspectives de développements de ces matériaux avancés.

INTRODUCTION

Ce premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique ; il comporte deux grandes parties : dans la première partie nous avons présenté quelques rappels sur le magnétisme et les propriétés magnétiques des corps ferromagnétiques, qui nous intéressent plus spécialement. Dans une seconde partie nous avons défini les nanomatériaux, la technique de mécanosynthèse et ses différents broyeurs.

PARTIE I

LE MAGNETISME

I- AIMANTATION DES MATERIAUX

I-1- ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR UN SOLIDE

Lorsqu'on place une substance (solides ou liquides) quelle que soit sa nature et sa structure dans un champ magnétique, on constate une variation de ce champ en tout point de l'espace d'une quantité minime avec presque la totalité des substances. Cependant, il existe un très petit nombre de substances exceptionnelles dites magnétiques, pour lesquelles l'effet du champ magnétique est énorme : le champ magnétique au voisinage de l'échantillon peut être multiplié par un facteur cent ou mille (Guinier,1987).

Selon leurs comportements, ces matériaux peuvent être classés en différentes catégories :

I-1-1- Matériaux diamagnétiques :

En présence d'un champ magnétique les matériaux diamagnétiques voient les moments magnétiques de leurs atomes légèrement modifiés et ils s'aimantent très faiblement en sens inverse du champ. Leur susceptibilité magnétique relative $\chi_r = (B-H)/H$ est négative et vaut de 10^{-6} à 10^{-4} (Kittel,1972). C'est le groupe de matériaux le plus important : matériaux organiques, métalloïdes ou cuivre, silicium (Fenineche,1990).

I-1-2- Matériaux paramagnétiques :

Placés dans un champ magnétique, les matériaux paramagnétiques s'aimantent faiblement dans le sens du champ, leur susceptibilité relative est positive et vaut de 10^{-5} à 10^{-3} (Kittel, 1972). Cette catégorie comporte un grand nombre de matériaux et un grand nombre de sels.

I-1-3- Matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques :

Les matériaux ferri et ferromagnétiques sont en nombre limité Fe, Co, Ni, Sm et leurs alliages ainsi que différents oxydes. Ces matériaux possèdent un moment magnétique spontané même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Ce moment magnétique spontané suggère que les spins électroniques et les moments magnétiques soient arrangés de façon régulière (Kittel, 1972).

I-1-4- Matériaux antiferromagnétiques :

Dans un matériau antiferromagnétique les spins sont ordonnés en arrangement antiparallèle de moment résultant nul aux températures inférieures à la température de Néel. Le matériau antiferromagnétique est un cas particulier de matériaux ferrimagnétiques (Kittel, 1972).

I-2- ORIGINES DU MAGNETISME DANS LES MATERIAUX MAGNETIQUES :

Le caractère magnétique vient des atomes qui possèdent une couche électronique incomplète (couche 3d des métaux de transition (MT) et couche 4f des métaux de terre rare (TR)). Ces moments magnétiques sont la superposition de différentes contributions (Abdellaoui, 1994) :

- 1) La contribution orbitale de moment magnétique $\vec{\mu}_L$ due à la rotation des électrons autour du noyau.
- 2) La contribution de spin du moment magnétique $\vec{\mu}_S$ due à la rotation d'un électron autour de lui-même (voir annexe I)

II- DOMAINES MAGNETIQUES :

Pour expliquer les propriétés physiques des corps ferromagnétiques, en 1907 Weiss proposa une théorie qui introduisait le concept des domaines magnétiques (Lopez,1986).

Il supposa en effet que le cristal ferromagnétique réel est composé d'un grand nombre de petites régions aimantées spontanément à saturation appelées «domaines magnétiques de Weiss » (figure1.1a). Cette hypothèse théorique fut confirmée par l'expérience et par diverses observations directes des domaines effectuées par microscope optique, électronique ou par rayons X (figure1.1b). Ces observations révèlent des domaines magnétiques dont les dimensions sont de l'ordre de 0.01 à 10 μm selon les matériaux . Chaque domaine magnétique est aimanté à saturation dans une direction de facile aimantation qui diffère de celle des domaines voisins, biens que l'aimantation résultante peut être nulle. Par suite de l'existence d'anisotropie, les deux domaines adjacents sont séparés par une couche de transition appelée paroi de Bloch .

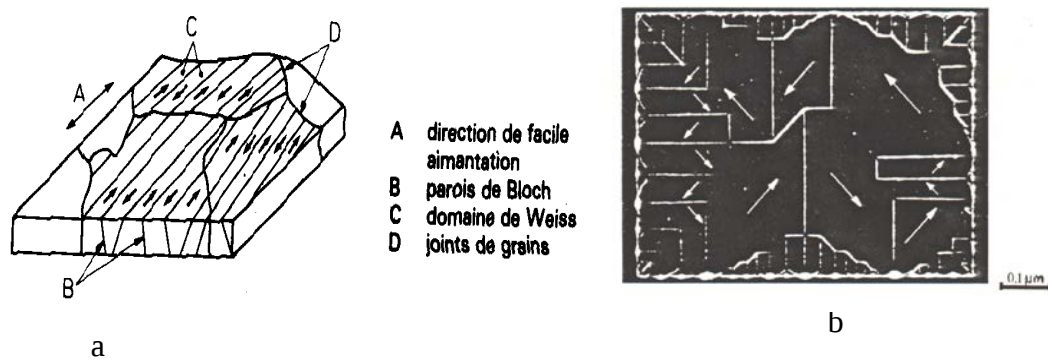


Figure1.1 : (a)Structure idéale de domaine de Weiss (Couderchon,1995).
(b)Structure des domaines magnétiques à la surface d'une plaque monocristalline de Nickel (Kittel,1972).

II-1- ORIGINES DES DOMAINES :

Au niveau d'un échantillon ferromagnétique, le parallélisme de tous les moments magnétiques élémentaires engendrait une énergie magnétostatique très importante liée à la présence de pôles magnétiques situés sur ses faces.

Afin de minimiser son énergie interne E_i (globale), l'échantillon ferromagnétique se subdivise spontanément en petits domaines élémentaires.

Cette énergie E_i peut être représentée sous la forme (Fenineche,1990) :

$$E_i = E_k + E_m + E_l + E_{ech} \quad (I-1)$$

Avec : E_k : énergie d'anisotropie magnétocristalline

E_m : énergie magnétostatique

E_l : énergie magnétostriction

E_{ech} : énergie d'échange

II-1-1- Energie d'échange :

C'est l'énergie résultant de l'interaction de deux moments magnétiques $\vec{\mu}_{S_i}$ et cette énergie dépend de la distance séparant ces moments ainsi que de leurs orientations relatives.

D'après la théorie quantique :

$$E_{ij} = -2J_{ij} S_i S_j \cos(\theta) \quad (I-2)$$

Ou S : représente le nombre quantique de spin ;

θ : représente l'angle entre les vecteurs $\vec{\mu}_{S_i}$;

J_{ij} : représente l'intégrale d'échange qui est reliée aux chevauchements des distributions des charges d'atomes i, j et qui a la dimension d'une énergie, son signe détermine le type de couplage.

Lorsque les spins des deux atomes i et j ont la même valeur on aura :

$$E_e = E_{ij} = -2JS^2 \cos(\theta) \quad (I-3)$$

II-1-2- Energie d'anisotropie magnétocristalline (E_k) :

Dans un matériau cristallin les moments magnétiques sont orientés selon certaines directions cristallographiques appelées direction de facile aimantation pour les quelles E_k est minimale, Pour un cristal hexagonal on a :

$$E_k = k_1 \sin(\theta)^2 + k_2 \sin(\theta)^4 + \dots = \sum_1^\infty k_n [\sin(\theta)]^{2n} \quad (I-4)$$

Avec K_n : la constante d'anisotropie

θ : l'angle entre la direction de facile aimantation et le vecteur aimantation.

En pratique seul les deux premiers termes K_1 et K_2 sont significatifs, pour le cobalt :
 $K_1 = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}^3$ et $K_2 = 10^{-6} \text{ erg/cm}^3$ à température ambiante (Kittel,1972)
 pour un cristal cubique l'expression de l'énergie magnétocristalline s'écrit :

$$E_k = K_1 (\theta_1^2 \theta_2^2 + \theta_2^2 \theta_3^2 + \theta_1^2 \theta_3^2) \dots \dots \quad (I-5)$$

(On ne tient compte que de K_1 car K_2 est négligeable)

où θ_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation spontanée par rapport aux axes cubique

- pour le fer $K_1 = 4,8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ à 20°C
- pour le nickel $K_1 = -4,5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ à 20°C

II-1-3- Energie d'anisotropie magnétoélastique :

Le changement d'aimantation dans un cristal ferromagnétique est accompagné par un changement de dimension, c'est le phénomène de magnétostriction, le coefficient de magnétostriction λ définit l'allongement relatif du matériau lorsqu'on l'aimante depuis l'état désaimanté jusque la saturation dans les directions cristallographiques du cristal (Fenineche,1990). Cette modification s'explique par le fait que la création de l'aimantation spontanée s'accompagne d'une déformation du réseau cristallin qui dépend de la direction de l'aimantation $\vec{M}_s$ (Abdellaoui,1994). La magnétostriction est dite positive lorsque l'échantillon s'allonge dans le sens du champ magnétique appliqué $\vec{H}$ et négative s'il se contracte dans le sens de $\vec{H}$.

II-1-4- Energie magnétostatique :

A la surface libre d'un matériau aimanté placé dans le vide il existe une densité de « masse magnétique » (charges magnétiques) S_m exprimée en wb/m^2 et donnée par :

$$S_m = n \vec{I} \quad (I-6)$$

$\vec{n}$: le vecteur unité normal à la surface dirigé vers l'extérieur

$\vec{I}$: la polarisation du matériau au point considéré.

Ces charges magnétiques produisent un champ magnétique $\vec{H}_d$ dans le matériau, appelé champ démagnétisant dont l'orientation est opposée à celle de $\vec{I}$, d'où la création de l'énergie magnétostatique E_m qui est donnée par :

$$E_m = -(1/2) \int \vec{I} \cdot \vec{H}_d \, dv \quad (I-7)$$

L'intégral portant sur tout le volume.

II-2- REGION DE TRANSITION ENTRE DOMAINES :

On appelle une paroi de Bloch dans un cristal ferromagnétique la couche de transition qui sépare des domaines adjacents aimantés dans des directions différentes.

La variation complète de la direction de spin entre les domaines n'a pas lieu en un seul bond discontinu au niveau d'un plan atomique, elle se produit au contraire de façon progressive sur un grand nombre de plans atomiques (figure.1.2a). L'énergie d'échange est plus faible quand la variation se répartie sur grand nombre de spin. En effet l'énergie d'échange entre deux spins i et j formant entre eux un angle θ d'après la mécanique quantique :

$$w_{ech} = -2J_{ij} S_i S_j \cos(\theta) = -2JS^2 \cos(\theta) \quad (I-8)$$

pour des angles θ faibles nous remplaçons $\cos(\theta)$ par $(1-\theta^2/2)$

On aura (Kittel,1972) :

$$w_{ech} = j s^2 \theta^2 \quad (I-9)$$

Si une variation totale de π (cas de paroi à 180°) (figure1.2b) a lieu en N étapes égales (N plans atomiques), l'angle entre deux spins voisins est (π/N) et l'énergie d'échange par paire d'atomes voisins est :

$$w_{ech} = j s^2 (\pi/N)^2 \quad (I-10)$$

Pour une ligne de (N+1) atomes, l'énergie totale d'échange sera (Fenineche,1990) :

$$W_{ech} = N w_{ech} = (\pi^2 j s^2 / N) \quad (I-11)$$

L'énergie d'échange est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la paroi.

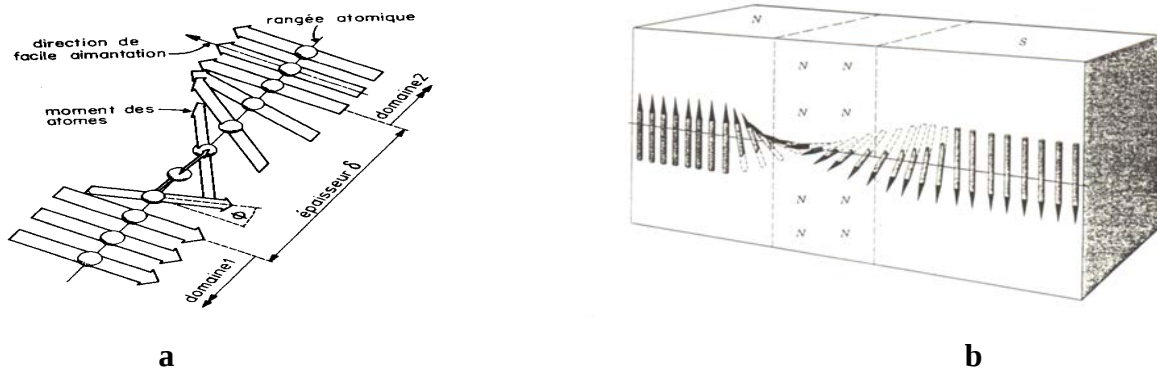


Figure 1.2 : (a) Rotation de l'aimantation à l'intérieure d'une paroi de Bloch à 180° d'épaisseur δ (Dégauque¹,1995).
(b) Structure de la paroi de Bloch séparant deux domaines.
Dans le fer, l'épaisseur de la zone de transition correspond à environ 300 mailles (Kittel,1972).

II-3- DOMAINES DE FERMETURE :

La décomposition des matériaux magnétiques en domaines aimantés se fait dans le but de diminuer l'énergie interne (globale), et c'est pour cette raison que l'arrangement des domaines aimantés est tel que l'énergie magnétostatique qui est d'un ordre de grandeur plus grand que les autres formes d'énergie qui peuvent intervenir soit minimisée.

Néel et Lifshitz (Dégauque,1985) proposent un système de domaines dont le rôle est de fermer le flux magnétique à l'intérieur de la matière. De tels domaines ont été appelés par Néel domaines de fermetures. Nous pouvons comprendre les domaines de fermeture en considérant les structures sur la figure1.3 , chacune de ces structures représente la coupe d'un monocristal ferromagnétique.

En (a) nous avons un seul domaine (monodomaine) qui avait une haute valeur d'énergie magnétique.

En (b) l'énergie magnétique peut être réduite de moitié (domaines aimantés en sens opposés).

En (c) avec N domaines magnétiques, les faibles étendues du champ dans l'espace réduisent l'énergie magnétique à $1/N$ de sa valeur en (a).

Pour les arrangements (d) et (e) l'énergie magnétique est nulle, les limites entre les domaines au voisinages des extrémités du cristal forment des angles égaux.

Donc les domaines sont constitués de telle sorte que les lignes de flux au lieu de déboucher à l'extérieur se referment à l'intérieur de la matière supprimant ainsi le champ extérieur, d'où l'appellation de «domaines de fermetures». Dans le cas idéal d'un monocristal ferromagnétique taillé avec ses direction de facile aimantation parallèle à sa surface on obtient des structures simples (figure 1.4) constituées de domaines principaux séparés par des parois de Bloch à 180° et de domaines secondaires ou de fermeture qui mettent en jeu généralement des parois à 90° plus complexes (Couderchon, 1995).

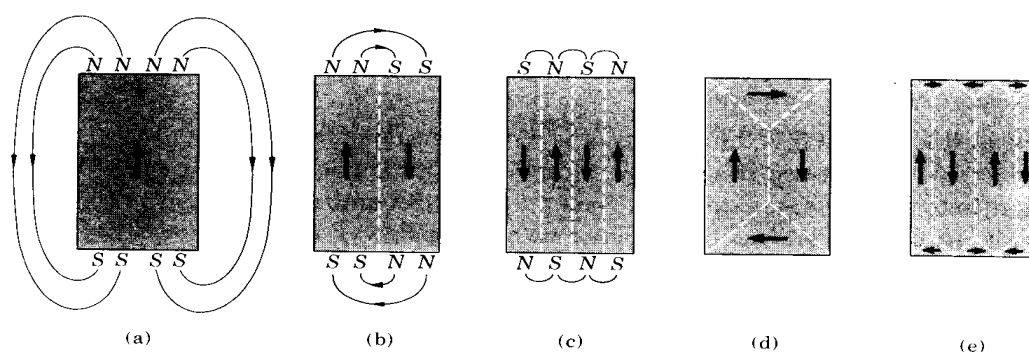


Figure 1.3 : Origine des domaines (Kittel, 1972)

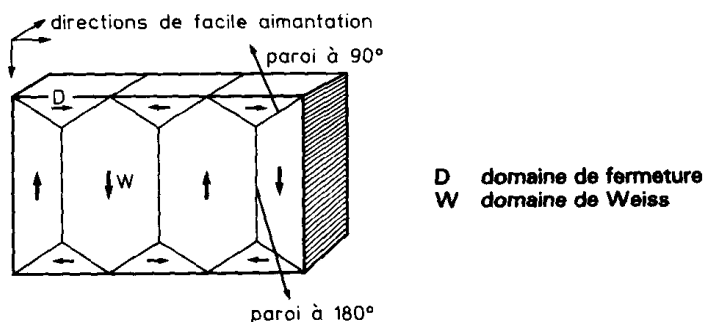


Figure 1.4 : Structure magnétique d'un monocristal cubique (Couderchon, 1995)

III- PROCESSUS D'AIMANTATION

III-1- COURBE DE PREMIERE AIMANTATION :

Dans les matériaux magnétiques, les processus d'aimantations sont liés à la structure en domaines magnétiques, et aux déplacements des parois de Bloch.

Considérons, un matériau magnétique soumis à l'action d'un champ magnétique $\vec{H}$ croissant de zéro à des valeurs correspondantes à la saturation magnétique et pour un état de référence correspondant à une aimantation nulle. La variation de l'aimantation (induction) en fonction du champ magnétique à la forme indiquée par la figure 1.5 et on distingue trois régions (Abdellaoui, 1994) :

- La région 1 : Avec l'aimantation globale $\vec{M}$ (induction $\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$) la première région correspond aux déplacements réversibles des parois de Bloch caractérisés par le champ magnétique appliqué $\vec{H}$ très faible, la susceptibilité initiale $\chi_i = (d\mu_0/dH)_{H \rightarrow 0}$ (ou la perméabilité initiale $\mu_i = (dB/dH)_{H \rightarrow 0}$) et l'amplitude des déplacements est de l'ordre de l'épaisseur de la paroi.
- La région 2 : Correspond à la partie de plus grande pente où les parois opèrent des déplacements irréversibles et caractérisés par la perméabilité qui passe à valeur maximale $\mu_{\max} = (B/H)_{\max}$ et de grande amplitudes par des sauts discontinus nommés sauts de Barkhausen.
- La région 3 : Pour laquelle l'aimantation tend vers une valeur à saturation proche de l'aimantation spontanée $\vec{M}_s$, les déplacements des parois sont en grande partie terminés et le matériau tend à devenir monodomaine, les moments magnétiques sont orientés alors selon la direction de facile aimantation qui est la plus proche de celle du champ magnétique appliqué $\vec{H}$ puis dans la direction de ce champ.

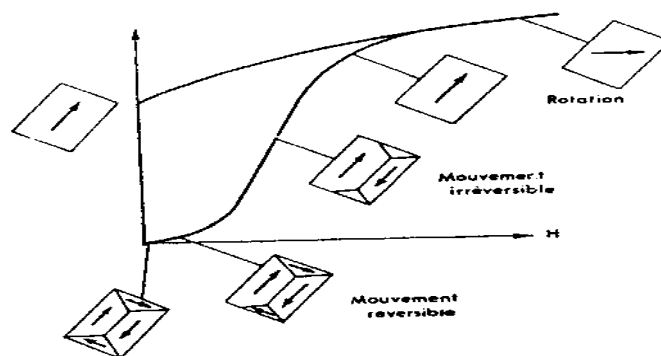


Figure.1.5 : Courbe de première aimantation (Kittel, 1972)

III-2- LES CARACTERISTIQUES D'UN MATERIAU FERROMAGNETIQUE :

Les paramètres caractérisant un matériau ferromagnétique sont : le champ coercitif, aimantation rémanente, champ démagnétisant et pertes par hystérésis magnétique.

III-2-1- Hystérésis :

Après avoir décrit la courbe de première aimantation jusqu'à la saturation (figure1.5), si on fait décroître lentement le champ magnétique $\vec{H}$, la courbe obtenue est différente de la précédente, c'est le phénomène de d'hystérésis caractéristique des substances ferromagnétiques.

III-2-2- Rémanence–Champ coercitif

La diminution du champ appliqué $\vec{H}$ depuis les valeurs correspondants à l'aimantation spontanée jusqu'à une valeur nulle de $\vec{H}$ ($H=0$) induit des rotations vers les directions les plus faciles de celle de $\vec{H}$ puis des germinations de domaines magnétiques mais les parois de Bloch ne retrouvent pas leurs positions initiales, alors ils subsistent à l'intérieur du matériau une aimantation appelée aimantation rémanente $\vec{M}_r$ qui est le Souvenir de l'état initial (induction rémanente $\vec{B}_r$). Lorsqu'on fait croître $\vec{H}$ dans le sens opposé, un déplacement progressif des parois du type irréversible fait décroître l'aimantation et annule successivement (Dégauque,1992) :

- L'induction B_r pour le champ $H_{Cb}=H_C$ dit champ coercitif d'induction.
- L'aimantation M_r pour la valeur H_{Cm} dit champ coercitif d'aimantation ou coercitivité intrinsèque.

On a toujours $H_{Cm} > H_C$, ces deux valeurs pouvant être généralement confondues sauf dans le cas particulier de certains aimants permanents. Donc, L'hystérésis est due aux déplacements irréversibles des parois et le diagramme (M, H) décrit une courbe fermée symétrique que l'on appelle : cycle d'Hystérésis (figure1.6).

L'aire du cycle correspond à l'énergie magnétique dissipée dans le matériau sous forme de chaleur, ces pertes augmentent avec la fréquence du champ magnétique appliqué (apparition des courants de Foucault qui contribuent à l'augmentation de ces pertes).

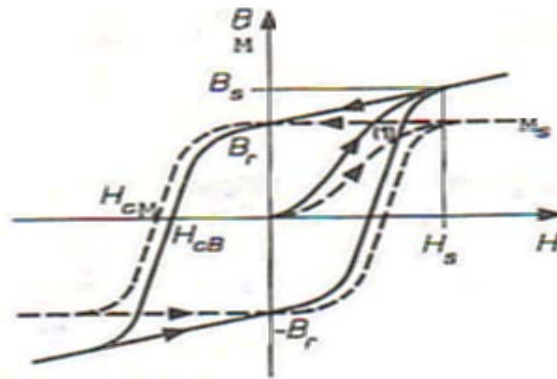


Figure.1.6 : Cycle d'Hystérésis (Dégauque,1985)

III-2-3- Champ démagnétisant

Dans un matériau ferromagnétique soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur H_0 se produit un champ magnétique qui s'oppose au champ appliqué qui s'écrit (Fenineche,1990):

$$\vec{H}_d = \vec{H}_0 - N_m \vec{M} \quad (I-12)$$

Où N_m est le facteur démagnétisant.

$\vec{H}_d$ fait augmenter l'inclinaison du cycle d'hystérésis et qui pivote autour de deux points coercitifs (H_C).

IV- CLASSIFICATION DES MATERIAUX MAGNETIQUES :

Les matériaux magnétiques se classent en trois groupes :

IV-1- MATERIAUX MAGNETIQUES DOUX :

Les matériaux magnétiquement doux (facile à aimanter et facile à désaimanter) sont caractérisés par une forte aimantation à saturation, une perméabilité élevée (Couderchon,1995), un champ coercitif faible et inférieure à 100 Am^{-1} , et une résistivité électrique élevée (pour diminuer le courant de Foucault). Les matériaux les plus doux présentent une bonne pureté et peu de défauts de manière à permettre des déplacements aisés des parois de domaines magnétiques. Les performances optimales sont obtenues lorsque les constantes d'anisotropies magnétocristallines et magnétostrictives sont à la fois proche de

zéro comme c'est le cas pour l'alliage Fe-5,4%Al ($B_S=1\text{T}$, $\rho=60\mu\Omega\text{cm}$, $H_C=2\text{Am}^{-1}$), les alliages Fe(75à80%)-Ni ($B_S=0.8\text{T}$, $\rho=60\mu\Omega\text{cm}$, $H_C<1\text{Am}^{-1}$, $\mu_r(\text{max } 50\text{Hz})>10^5$) et certains alliages amorphes à base de Cobalt ($B_S=0.6\text{T}$, $\rho=130\mu\Omega\text{cm}$, $H_C=0.4\text{Am}^{-1}$, $\mu_r=10^6$). En pratique tous ces matériaux magnétiques peuvent avoir des applications variées (blindage, disjoncteurs différentiels, transformateurs d'impulsion et HF, filtres, amplificateurs magnétiques et de lectures) (Dégauque,1992).

IV-2- MATERIAUX MAGNETIQUES DURS :

Les matériaux magnétiquement durs (difficile à aimanter et à désaimanter) sont caractérisés par une aimantation rémanente notable, une coercitivité élevée, une forte énergie d'anisotropie magnétocristalline et de magnétostriction (Fenineche,1990), et une température de Curie de l'ordre de la température ambiante (Dégauque,1992). Ces matériaux magnétiques sont utilisés pour la fabrication d'aimants permanents et se repartissent en trois familles : Les céramiques en ferrites durs, les métalliques alnico et les intermétalliques à base de terres rares (Dégauque¹,1995). Exemples (Tableau I-1) :

Les matériaux	$H_c(\text{KAm}^{-1})$
Fe-Cr-Co	> 16
Sm-Co ₅	20.10^3
Poudre Fe et Fe-Co	78.10^5

Tableau I-1 : quelques matériaux magnétiques durs((Dégauque²,1995)

IV-3- MATERIAUX POUR LA MEMORISATION DE L'INFORMATION :

Une mémoire magnétique est constituée d'une couche magnétique déposée sur un substrat (bandes, disques, tambours....). La création des domaines de mémorisation (0 et 1 binaires) dans la couche magnétique s'effectue sans contact, uniquement par le survol de la couche par une tête d'écriture qui envoie un champ magnétique au rythme rapide des impulsions qu'elle reçoit. La lecture s'effectue de la même manière, sans aucun contact avec une tête de lecture qui est sensible aux champs magnétiques de fuite qui sortent de la couche magnétique (Dégauque,1992). Ainsi, les matériaux pour la mémorisation doivent présenter une aimantation rémanente suffisante ($M_r \rightarrow M_s$), une inversion rapide de l'aimantation et une

coercitivité suffisamment élevée pour résister aux effacements dus aux effets des champs démagnétisants mais limitée pour permettre de futurs enregistrements.

Plusieurs types de couches magnétiques peuvent répondre aux critères de la mémorisation de l'information, on peut distinguer (Abdellaoui,1994) :

- 1) Les couches particulières : constituées de particules monodomaines ($0,3$ à $0,1 \mu\text{m}$) uniforme en taille, morphologie et dopage. Ce sont les particules classiques $\gamma\text{Fe}_2\text{-O}_3$ - Cr-O_2 à anisotropie de forme (acicularité $c/a = 6$ à 10 ; $H_C = 22,5$ à 200 KAm^{-1}).
- 2) Les couches minces uniformes : pour enregistrement longitudinal et perpendiculaire (figure 1.7). Un bit élémentaire revient à créer un domaine magnétique d'aimantation inverse à celle du reste de la couche avoisinante.
- 3) Les couches pour mémoires à bulle et à ligne de Bloch verticales : sous forme de film épitaxiés (épaisseur : 2 à $3 \mu\text{m}$) de grenats de terres rares ferrimagnétiques tel que $(\text{YsmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ déposés sur un substrat de grenats non magnétiques.
- 4) Les couches magnéto-optiques : dont l'analyse par effet Kerr (réflexion) ou Faraday (transmission) permet de détecter la présence ou l'absence d'un domaine à aimantation inverse (voir annexe 1).

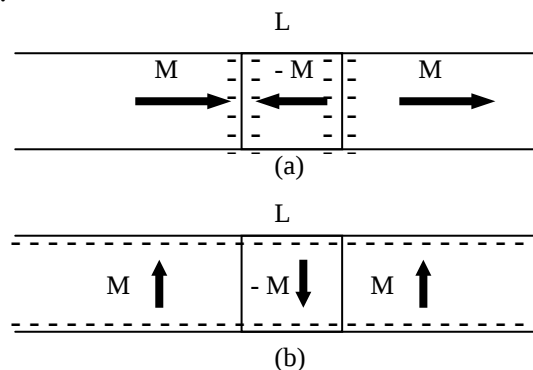


Figure 1.7 : (a) Enregistrement longitudinal
(b) Enregistrement perpendiculaire
(Abdellaoui, 1994)

V- FACTEUR INFLUENÇANT LA MOBILITE DES PAROIS DE BLOCH :

Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur les parois des domaines effectuent un léger déplacement par rapport à leur positions initiales (mouvement réversible) et par la suite des déplacements de fortes amplitudes jusqu'à la rencontre d'obstacles majeurs (déplacement irréversible). Cependant, ils existent des obstacles au mouvement des parois. Parmi ces obstacles on peut citer (Fenineche, 1990) :

V-1- TENSIONS INTERNES :

La cause principale du blocage des parois par les tensions internes pour des matériaux ayant une forte anisotropie est la magnétostriction. En effet, si on considère un cristal comme le cobalt, présentant une anisotropie uniaxiale assez forte pour qu'elle impose à elle seule la direction de l'aimantation, on observe que ce cristal est soumis à des tensions internes variables d'un point à un autre, qui produiront un effet d'orientation supplémentaire analogue à une anisotropie. Cette dernière viendra moduler l'anisotropie magnétocristalline.

V-2- DISLOCATIONS :

Les champs des contraintes des dislocations interagissent aussi avec les parois de Bloch au moyen d'un couplage magnétostrictif. Viecena (Fenineche,1990) a été le premier à considérer l'interaction d'une dislocation isolée. Dans le cas d'une dislocation rectiligne, parallèle au plan d'une paroi à 180° (figure 1.8), l'énergie d'interaction dépend du type de dislocation et de l'orientation de son vecteur de Burgers mais elle est toujours très faible.

Dans le cas des dislocations isolées ou de groupe de dislocations, l'interaction est plus forte lorsque les dislocations forment une structure hétérogène composée d'amas et /ou de murs de dislocations (Astie,1981).

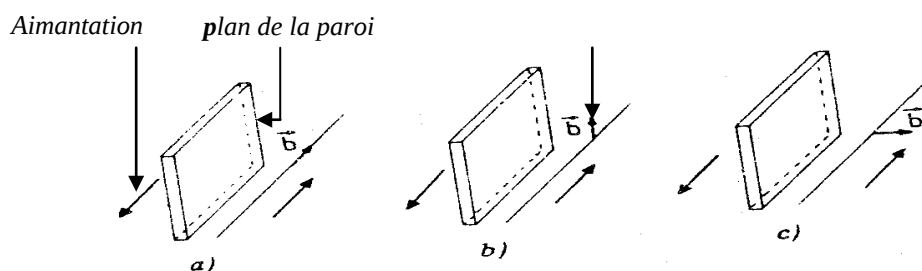


Figure 1.8 : a) Dislocation vis avec le vecteur de Burgers parallèle à l'aimantation.
b) Dislocation coin avec le vecteur de Burgers parallèle au plan de la paroi de Bloch.
c) Dislocation coin avec le vecteur de Burgers perpendiculaire au plan de la paroi.
(Degauque,1985)

V-3- JOINTS DE GRAINS :

Les joints de grains peuvent gêner le déplacement des parois selon deux mécanismes (Dégauque,1985) : un effet extrinsèque dû à la ségrégation préférentielle d'impuretés et d'inclusions dans les joints, et un effet intrinsèque lié à la désorientation entre grains

adjacents. Ce dernier mécanisme prédomine dans le cas de joint de grain relativement propre, la différence d'orientation cristallographique entre deux grains adjacents conduit à une discontinuité de la composante normale de l'aimantation à travers le joint et à la formation de pôles magnétiques à l'intérieur du joint. Ces pôles induisent des champs démagnétisants et une augmentation de nucléation de petits domaines avec une aimantation inverse située aux joints de grains (figure1.9)

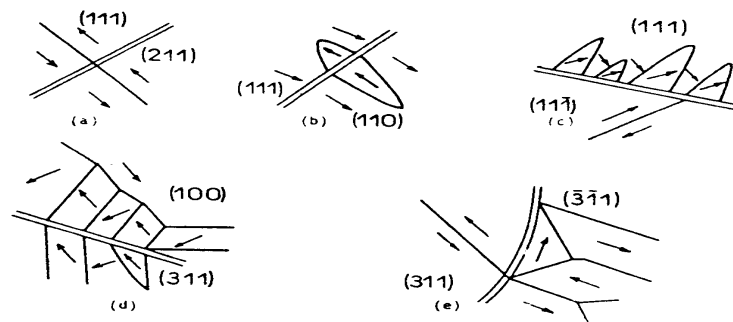


Figure.1.9 : Structure magnétique possibles, situées au voisinage d'un joint de grain. Pour une densité de pôles magnétiques croissante : (a) pas d'interaction ; (b) paire de domaines inverse à 180° ; (c) simples domaines délimités par des parois à 90° ; (d) structure en échelons formée de parois à 180° et 90° ; (e) domaines de fermeture (Fenineche ,1990).

V-4- INFLUENCE DE LA TAILLE DE GRAINS FINS SUR LA COERCITIVITE :

Si on diminue la taille d'une particule ferromagnétique sphérique et bi-domaine (figure1.10), on passe obligatoirement par un diamètre critique d_c au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch (proportionnelle à d^2) devient supérieure à l'énergie dipolaire (Dégauque¹,1995). La paroi ne peut plus se former : la particule est monodomaine. Le diamètre critique d_c vaut environ 4 nm, 30 nm et 280 nm respectivement pour une particule isolée de fer , cobalt, nickel et ferrite de baryum (Dégauque,1992). Dans un matériau formé d'un assemblage de grains monodomaines, on réduit ainsi fortement la possibilité de nucléation et de translation des parois, le matériau ne pouvant plus être aimanté ou désaimanté que par rotation des moments magnétiques. Tous les mécanismes qui peuvent stabiliser la direction des moments magnétiques des grains monodomaines deviennent ainsi

source de coercitivité (Dégauque¹, 1995). Citons en particulier les anisotropies suivantes (Abdellaoui, 1994) :

- **Anisotropie magnétoélastique** : elle est due à l'application d'une contrainte σ alors $H_{CM} = 3\lambda\sigma/2M_S$ est de l'ordre de 800 Am^{-1} (10 Oe). Son influence est donc secondaire dans la plupart des matériaux à aimants permanents
- **Anisotropie de forme et Anisotropie de surface** : ce qui peut être mis à profit pour obtenir des matériaux présentant des coercitivités élevées de l'ordre de 54 à 250 KO.

Dans les particules polydomaines correspond une coercitivité assez faible- très faible ($< 80 \text{ Am}^{-1}$) dans le cas des magnétiques doux, une grande part de la perte de l'aimantation et de son inversion se faisant par déplacement de paroi. Enfin si on diminue la taille des particules au-dessous de 10 nm environ, les forces d'échanges ne sont plus suffisantes face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément. Les particules qui ne présentent plus de coercitivité sont dites superparamagnétiques.

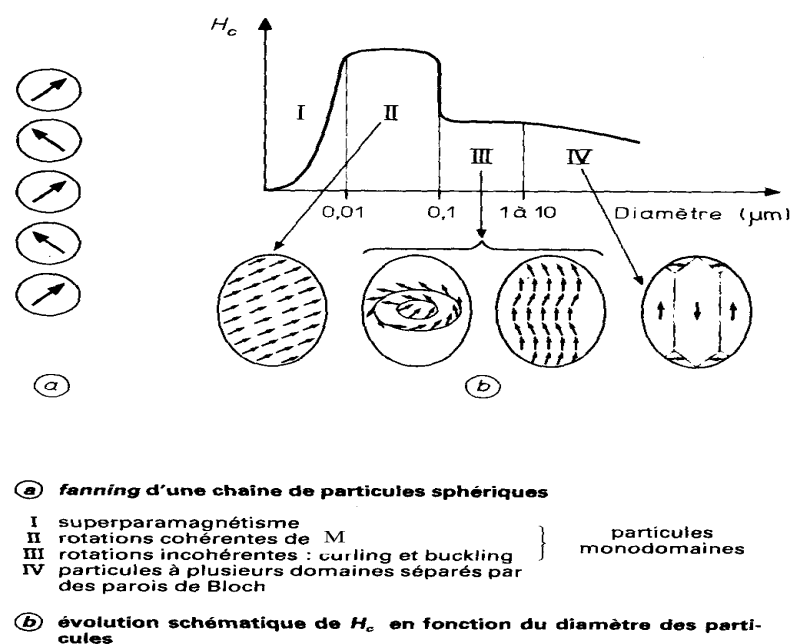


Figure.1-10 : Fanning et influence de la taille des particules sur la coercitivité intrinsèque (Dégauque¹, 1995).

sdffsfsff

PARTIE II

La mécanosynthèse Les nanomatériaux

I- LES NANOMATERIAUX

I-1- INTRODUCTION :

“ Il y a plein de place en bas de l'échelle ! Considérons la possibilité de faire un objet très petit, à l'image des cellules, aussi petit et aussi fonctionnel, que nous puissions commander, et qui exerce une fonction à cette échelle ! ...Qu'est-ce que cela voudrait dire ? La chimie reviendrait alors à placer les atomes un par un exactement à la position voulue ! ... Mais, actuellement, nous devons toujours accepter les arrangements atomiques que la nature nous impose. Je ne doute pas que, lorsque nous aurons quelque contrôle sur l'arrangement des objets à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède une gamme possible de propriétés énormément plus étendue, et qu'avec nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses ”.

Ces propos n'ont pas été tenus lors d'une conférence de l'année passée, ni même de la dernière décennie : ils ont été prononcés par Richard Feynman (pris nobel de physique) lors de son fameux cours “ There is plenty of room at the bottom ” présenté au California Institute of Technology en 1959 !! Aujourd'hui, nous vivons exactement l'instant que Richard Feynman décrivait il y a quarante ans, avant même que le mot “ nanotechnologie n'existe ”.

Mais qu'est-ce que c'est exactement la “ Nanotechnologie ” ; ce terme fait référence au monde tel qu'il existe à l'échelle du nanomètre (la molécule d'eau) à quelques centaines de nanomètres (ADN) ; c'est le contexte spatial pour les molécules et leurs interactions. C'est donc un monde où les interactions sont “ pures ”, peu ou pas moyennées, où les dimensions des objets sont de l'ordre de grandeur des longueurs de cohérence ou de corrélation, des libres parcours moyens, d'une longueur caractéristique d'un phénomène physique. Si un conducteur a des dimensions (1 à 2nm) de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Fermi (0,5nm), l'électron va “ sentir ” le bord de l'échantillon et donc avoir des propriétés particulières. De la même façon, si les dimensions d'un grain de matière approchent celles d'un cœur de dislocation, la mobilité de cette dernière sera très fortement affectée (Thorel, 2000).

I-2- DEFINITIONS :

Les nanocristaux sont des polycristaux dont la taille des grains est au maximum de 100nm. Du fait de cette extrême petite dimension, une large proportion des atomes (égale ou supérieure à celle dans les grains) se trouve localisée dans les joints de grains (Carrico,1994).

En effet, plus 50% du volume de ces derniers est formé par les joints de grains (Baviera,1999). Ces nanomatériaux ont des applications diverses (voir l'annexe II) dont beaucoup de domaines impossibles à accomplir par des matériaux élaborés par les méthodes conventionnelles. L'extrême petite dimension des grains confère aux nanocristaux d'exceptionnelles propriétés, souvent supérieures à leurs homologues en grains conventionnels (gros grains).

Parmi les principales modifications de l'état structural et des propriétés par rapport aux grains conventionnels on peut citer :

- Un accroissement de la microdureté
- Une augmentation du pouvoir de diffusion du matériau
- Une augmentation de la ductilité
- Une réduction du module élastique
- Une très grande résistance à la chaleur (augmentation de la chaleur spécifique et baisse de la conductivité thermique)
- Une meilleure tenue à la corrosion.

I-3- CLASSIFICATION DES NANOMATERIAUX

Les matériaux nanocristallins peuvent présenter une ou plusieurs phases, et peuvent contenir des phases cristallines, des phases quasicristallines ou encore des phases amorphes (Ididov, 1997), dont la taille est de l'ordre du nanomètre dans au moins une direction, on peut distinguer (Carrico,1994) :

1. **Les cristallites** (3 dimensions) : dont la structure est celles des nanocristaux dans trois directions.
2. **Les filamenteuses** (2 Dimensions) : c'est un matériau à nanostructure dans deux des trois directions.
3. **Les lamellaires** (1 Dimensions) : Ce type de cristal possède une structure nanocristalline par couche et donc suivant une seule direction.

II- LA MECANOSYNTHESE

II-1- INTRODUCTION :

La mécanosynthèse est l'une des multiples techniques permettant d'obtenir des matériaux sous forme des poudres monophasées ou polyphasées de taille nanométriques sous l'effet d'une succession de chocs mécanique sur les particules à l'intérieur d'un conteneur (Abdellaoui,1994). Cette technique, découverte au début des années 70 par J.S.Benjamin(1970) a permis grâce à des chocs successifs créés à l'intérieur des broyeurs du type « attriteur » ou horizontal d'obtenir des poudres constituées des matériaux composites métalliques souhaités. Dans les années 80 ce développement a franchi une nouvelle étape suite aux travaux de Yermakov et al (1981) et Koch et al (1983) qui ont montré la potentialité de la mécanosynthèse dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide.

Depuis, la mécanosynthèse a connu un grand essor dans le domaine de formation des solutions solides sursaturées, des phases hautes températures, des intermétalliques et élaboration des phases hors équilibre (Hunang,1995).

II-2- PROCESSUS DE LA MECANOSYNTHESE

La mécanosynthèse est un broyage mécanique entre deux éléments ou plus (généralement immiscibles) plus une réaction chimique qui peut se produire au cours du broyage. Ou encore une réaction entre solide et gaz afin de former une autre phase (broyage réactif); exemple fer broyé sous azote ou ammoniac (Zouggar,2000).

Dans le processus de la mixture de deux éléments (poudres) A et B par mécanosynthèse les particules sont emprisonnées soit entre les billes ou entre la bille et la paroi de la jarre, elles sont soumises aux différentes déformations plastiques qui font augmenter leurs forces mécaniques accompagnées par une élévation de la température (Gaffet,1999). Durant la collision, les particules sont soumises à une forte contrainte(200 MPa pour le broyeur vibratoire spex) pour un temps de l'ordre de la microseconde (Gaffet,1999, Schwarz,1998). La période entre deux emprisonnements des particules est de l'ordre de 10 à 100 seconde (Courtney,1995 et 1996). Les particules sont aplaties, fracturées puis vont se souder (collage - décollage), le collages – décollages sont les événements de base dans l'élaboration des alliages nanostructurés par mécanosynthèse. L'évolution de la mixture des poudres passe par 5 étapes (figure1.11), la coalescence et la fragmentation réalisé par la mécanosynthèse mène finalement à un alliage nanostructuré homogène (Gaffet,1999).

Dans le cas des matériaux fragiles l'activation thermique joue un rôle important dans l'élaboration par mécanosynthèse. L'élévation de température ΔT pour les matériaux métalliques au cours de l'élaboration par mécanosynthèse est au moins de 300K.

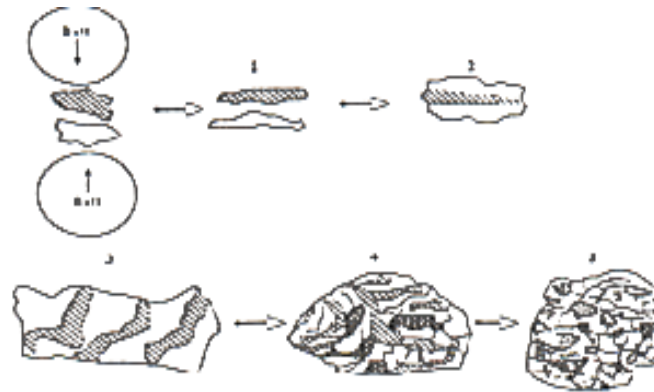


Figure 1.11 : Les étapes de l'évolution de la mixture des poudres A(blanc) et B (hachuré) durant la mécanosynthèse(Gaffet,1999)

II-3- TYPES DE MECANOSYNTHÈSE

Les nombreuses recherches ont permis de mettre au point de nouvelles méthodes de synthèse dérivées de la première technique découverte par J.S.Benjamin(1970), de ce fait on peut distinguer quatre types de mécanosynthèse (Carrico,1994) :

II-3-1-La mécanosynthèse de première génération (ODS).

La mécanosynthèse de première génération ODS (oxyde dispersion strengthening) utilisée pour l'élaboration de nanocomposites à base d'aluminium et de titane renforcés par des dispersoïdes à base d'oxydes réfractaires (Benjamin,1979) ou l'élaboration des nanocomposites à base d'aluminium renforcées par des dispersoïdes.

Cette technique ODS permet de disperser des particules d'oxydes dans un alliage métallique et d'obtenir après frittage des matériaux résistants à haute température. Cette voie de mécanosynthèse apparaît dans les travaux de J.S.Benjamin(1970), elle a été appliquée aussi dans l'élaboration d'alumine plus du carbone($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$) (Benjamin,1980).

II-3-2-La mécanosynthèse directe (mécanique)

La mécanosynthèse directe est un procédé mécanique permettant l'obtention en fin de cycle des poudres constituées du matériau souhaité dont la caractéristique essentielle est l'état nanostructural. Si la mécanosynthèse de première génération se contentait d'introduire au sein de la matrice des oxydes, la mécanosynthèse directe a mis l'accent sur la synthèse au cours du broyage des oxydes souhaités.

II-3-3-La mécanosynthèse indirecte :

La mécanosynthèse directe présente un inconvénient majeur lorsque les matériaux utilisés sont abrasifs (Mo,Ta,W...) ou certains carbures, et aussi le problème de contamination due aux outils du broyage (billes, barreaux, jarres...). Pour surmonter ce problème deux méthodes alternatives (indirectes) ont été utilisées (Gaffet,1999) qui permettent de contourner cette difficulté :

1- MAAP (*Mechanically activated annealing processing*) :

L'élaboration par recuit activé mécaniquement est une technique proposée à la fin de l'année 1990 par Malhouroux-Gaff et al (1993). Elle combine deux étapes :

- Une mécanosynthèse de courte durée.
- Un recuit à basse température.

Parmi les travaux qui ont été effectués par ce procédé on peut citer : élaboration de l'alliage FeSi_2 (Baumann,1996), élaboration de l'alliage MoSi_2 (Malhouroux-Gaffet,1993) , et l'élaboration de l'alliage WSi_2 (Gaffet,1994).

2- MASHS (*Mechanically activated self heat sustaining*) :

L'élaboration par réaction de combustion mécaniquement activée est un procédé découvert récemment et résulte de la combinaison de deux étapes (Gaffet,1999 et 1998) :

- Une activation mécanique de courte durée avec une énergie de choc et une fréquence de choc fixée.
- Une réaction SHS appliquée aux poudres mécaniquement activées.

La réaction SHS proposée par Merzhanov et al. (Bernard,2000) est caractérisée par la propagation d'une onde de chaleur (exothermique) auto entretenue (auto propagation) à grande vitesse permettant la synthèse en une seule étape d'un composé pur. Cette réaction est initiée sur une extrémité d'un compact par une source de chaleur extérieure avant de

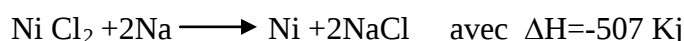
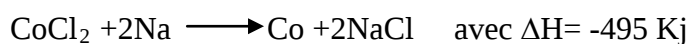
s'autopropager (Charlot,1999). Parmi les travaux qui ont été effectués par ce procédé, on peut citer : l'élaboration de l'alliage NbAl_3 (Gauthier,1999), l'élaboration de l'alliage FeAl (Charlot,1999), et l'élaboration de l'alliage MoSi_2 (Gras,1999).

II-3-4-La mécanochimie

La mécanochimie est un broyage mécanique utilisé pour initier une réaction d'oxydo-réduction. Elle permet d'atteindre des tailles de cristallites de l'ordre du nanomètre.

Dans le cas des matériaux magnétiques, la mécanochimie est utilisée pour la production des poudres métalliques magnétiques ultrafines de cobalt et de nickel (Ding,1996).

Une taille uniforme de 10 à 20 nm obtenue par la réduction chimique du Cobalt et du chlorure de nickel durant la mécanosynthèse avec le sodium. Les réactions d'oxydo-réductions utilisées sont :



II-4- PRINCIPES DE LA MECANOSYNTHESE :

D'après Abdellaoui (1994) quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par mécanosynthèse :

- Des poudres élémentaires ou pré-alliées constituant le produit à élaborer
- Un moyen de choc: des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée.
- Un type de mouvement permettant des chocs successifs : Chocs aléatoires par les palettes (cas Attriteur) ou mouvement de collage-décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs horizontaux et vibratoires).
- Un container dans lequel se fait la mécanosynthèse (des jarres dans le cas des broyeurs planétaires, des cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux, attriteur).

II-5- DOMAINE D'APPLICATION DE LA MECANOSYNTHESE :

Les applications de la mécanosynthèse dans le domaine des sciences des matériaux sont très vastes. D'après Abdellaoui (1994) on peut classer les applications de la mécanosynthèse suivant deux grands axes (voir annexe III) :

- (1) : Applications structurales qui ont connu un grand essor dans le domaine d'élaboration des matériaux.
- (2) : Applications magnétiques qui sont moins développées et qui consistent à améliorer les matériaux magnétiques en jouant sur les paramètres magnétiques.

II-6- LES DIFFERENTS BROyeurs :

Un broyeur est tout simplement un container dans lequel s'opère la succession de chocs mécaniques sur les particules.

Il existe plusieurs types de broyeurs :

II-6-1- Broyeur de type « Attriteur »

Dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant, la capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie de $3,8.10^{-3}$ à $3,8.10^{-1} \text{ m}^3$, la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 250tr/min (4,2Hz) (Gilmann,1983). La figure 1.12 représente une vue détaillée des différentes parties actives d'un attriteur (Hashimoto,1992).

La zone d'opération est cylindrique avec un diamètre D et une hauteur H, les surfaces latérales sont refroidies avec de l'eau froide circulant dans une enveloppe. Les billes sont activées par des barreaux (ou palettes) cylindriques liées à un arbre vertical central. La fréquence de l'arbre central est f et le diamètre des billes est d Ces différentes caractéristiques sont utilisées pour l'étude du processus de la mécanosynthèse dans un attriteur.

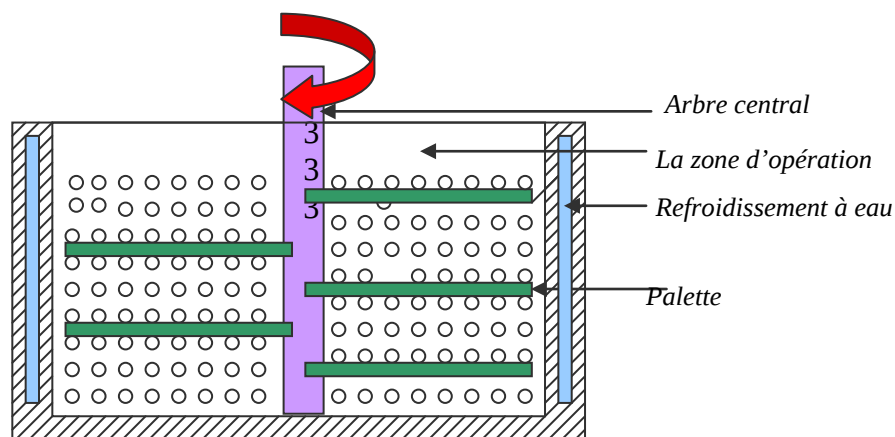


Figure 1.12 Broyeur type Attriteur (Ididov,1997)

II-6-2-Broyeurs vibratoires

Il existe plusieurs types de broyeurs vibratoires :

1- Broyeurs vibratoires à une dimension (1D)

Le broyeur vibratoire 1D (figure1.13a) est constitué d'un cylindre vertical dans lequel sont mise n billes de même diamètre. Le cylindre constituant le corps du broyeur est fabriqué du même matériau que celui des billes. Les billes bougent uniquement dans la direction verticale sans friction ni rotation. Le cylindre vibre d'une façon harmonique dans la direction verticale (Hashimoto,1992).

2- Broyeur vibratoire à deux dimensions(2D)

Le broyeur vibratoire 2D (figure1.13b) est constitué d'une jarre cylindrique de diamètre a remplie avec des billes de même diamètres (Abdellaoui,1994).

3- Broyeur vibratoire à trois dimensions (3D)

Le broyeur vibratoire 3D (figure1.13c) est constitué d'une jarre cylindrique remplie avec des billes. Les billes peuvent bouger dans les trois dimensions. le broyeur vibratoire 3D est largement utilisé aux USA(Gaffet¹,1993).

4- Broyeur vibratoire industriel

Les travaux de Y.Chen et al (Hashimoto,1990) et P.Matteazzi et al (Morice,1992) ont permis respectivement de modifier des modèles existant et de créer un modèle de grande capacité permettant de mieux contrôler les paramètres de mécanosynthèse à savoir la fréquence et l'énergie de choc, c'est le modèle du broyeur vibratoire industriel (figure1.14).

Dans un broyeur vibratoire le mouvement des billes au cours du broyage est analysé par simulation sur ordinateur par H.Hashimoto et al (Hashimoto,1990 et 1992)en utilisant les modèles 1,2et 3.

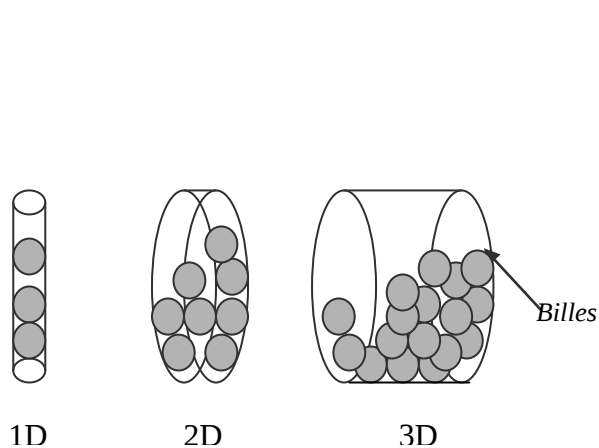


Figure1-13 : Broyeur Vibratoire(Ididov,1997)

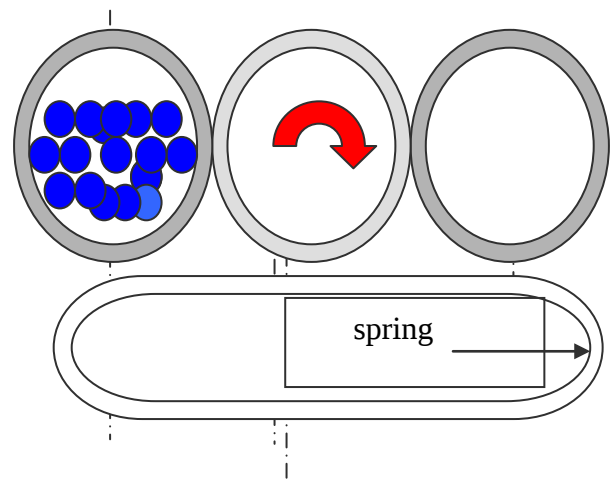


Figure1.14 : Broyeur vibratoire industriel(Ididove,1997)

II-6-4-Broyeur Horizontal

Dans un tel type de broyeur (Figure1.15) les poudres et les billes (parfois on utilise des barreaux à la place des billes) sont mises dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre en général (Morice,1992). Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inférieure à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre de 1 tonne avec un ajout de 10^6 billes –10 tonnes. le diamètre d'un tel appareil est de 2 mètres (Shaffer,1992). Cependant, ce broyeur est bien adapté à la production industrielle, que pour les recherches et développement.

Un broyeur horizontal modifié a été mis en place avec des dimensions de laboratoire, tel que A.Calka et al (Calka,1992) ont utilisé des électroaimants localisés autour de la surface du cylindre pour commander le mouvement des barreaux de la façon voulue.

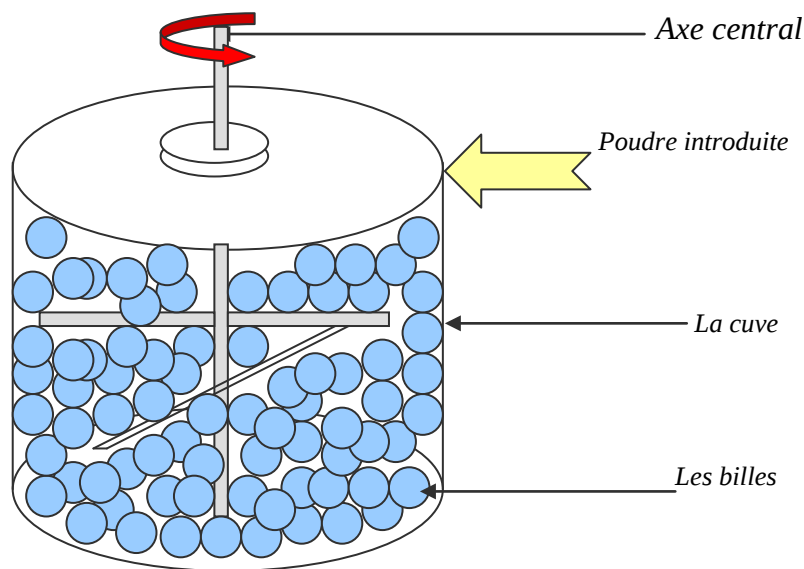


Figure 1.15: Broyeur Horizontal (Ididove,1997)

II-6-5- Broyeur planétaire

Les broyeurs planétaires sont les broyeurs ayant connu au cours des onze dernières années les développements les plus importants. Dans de tels types de broyeurs connus comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on met les billes sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant lui aussi. Les jarres tournent avec une vitesse angulaire ω et ont un rayon r , le plateau tourne avec une vitesse angulaire Ω et a un rayon R . Dans ce type de broyeur la vitesse angulaire du plateau Ω est opposée à celle des satellites ω (figure 1.16). L'échantillon utilisé dans un broyeur planétaire est mis dans les jarres sous forme de poudres puis on rajoute les billes et on ferme les jarres, les poudres utilisés peuvent être molles ou sèches. Les premiers broyeurs commercialisés sont les broyeurs planétaires « pulvérisette Frisch P5 » et « pulvérisette Frisch P7 » (Abdellaoui,1994).

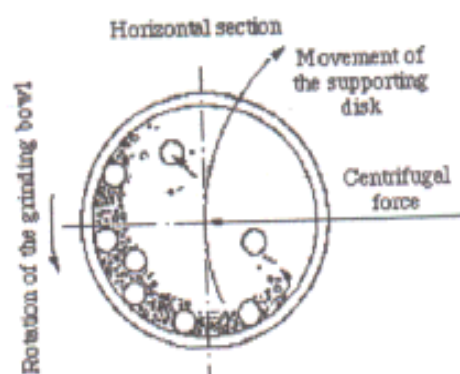
Dans ces deux machines les vitesses de rotation des satellites ω (sur lesquels sont fixés les jarres) et plateau Ω sont mécaniquement couplées. En effet $\omega = -1.25\Omega$ dans le cas du broyeur planétaire « pulvérisette Frisch P5 » (Magini,1992). Les machines diffèrent par les valeurs des diamètres de leur plateau qui valent 24,44cm dans le cas du broyeur planétaire P5 (Burgio,1991) et 15cm dans le cas du broyeur planétaire P7 (Gaffet^{1,2},1991). Le diamètre des jarres est variable, il vaut 4cm d'après (Gaffet^{1,2},1991) et 6,44cm d'après (Burgio,1991, Magini,1992).

Pour pouvoir étudier les paramètres pertinents du broyage ; la fréquence, l'énergie et la puissance du choc, il faut avoir une indépendance entre la vitesse du plateau et la vitesse

des satellites. Partant de ce principe, deux broyeurs planétaires nommés G5 et G7 ayant respectivement les mêmes diamètres du plateau que les broyeurs P5 et P7, ont été construits en 1993 par l'atelier du centre d'études de chimie Métallurgique–CECM-CNRS-Vitry/Seine-sur une idée développée par E. Gaffet (1992). Les vitesses de rotation du plateau et des satellites varient d'une façon indépendante de 0 à 800 tr/min. vu l'importance de broyeur planétaire plusieurs approches de calculs ont été proposées (voir annexe IV).



(a)



(b)

Figure 1.16 : (a) Broyeur planétaire ; (b) Mouvement d'un broyeur planétaire

II-7- EFFET DES PARAMETRES DE BROyage SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES L'ALLIAGES Fe Co

En utilisant un broyeur planétaire type G5, N.fenineche et al (2000) ont fait une étude sur l'influence des paramètres de broyage (la vitesse du plateau Ω , la vitesse de la jarre ω , le temps de broyage t) sur la microstructure et les propriétés magnétiques des alliages FeCo.

D'après les figures (figure1.17,figure1.18), les auteurs ont constaté que lorsque la vitesse du plateau Ω augmente la taille des grains D , le champ coercitif H_c et la réctangularité du cycle M_r/M_s diminuent, cette diminution d'après fenineche et al (2000) est due à un changement de phase qui a eu lors de broyage. Pour la figure1.19, ils ont remarqué que lorsque la vitesse des jarre augmente la microstructure D et le champs coercitif H augmentent, par contre pour la figure1.20, ils ont remarqué que la réctangularité du cycle augmente pour $\Omega=150$ tr/min et diminue pour les autres valeurs.

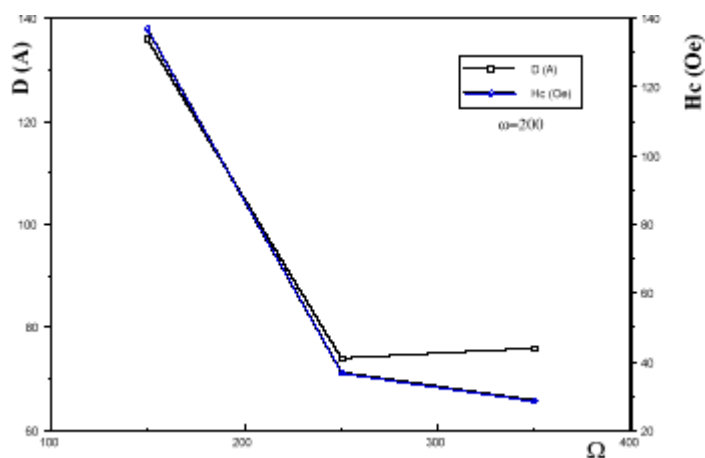


Figure 1.17 : Evolution de la microstructure D et le champ coercitif H_c avec la vitesse angulaire du plateau Ω de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$ d'après (Fenineche,2000)

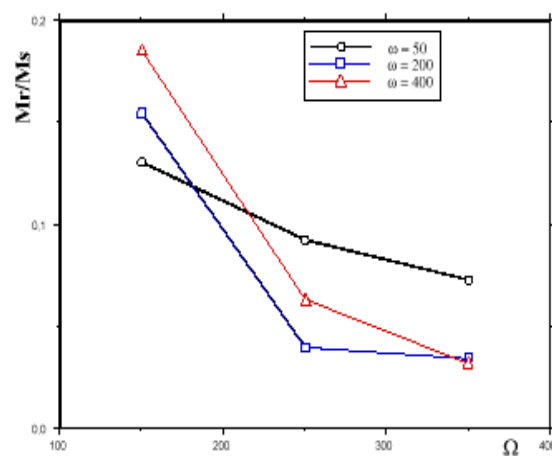


Figure 1.18 : Evolution de la rectangularité Mr/Ms avec la vitesse du plateau Ω de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$ d'après (Fenineche,2000)

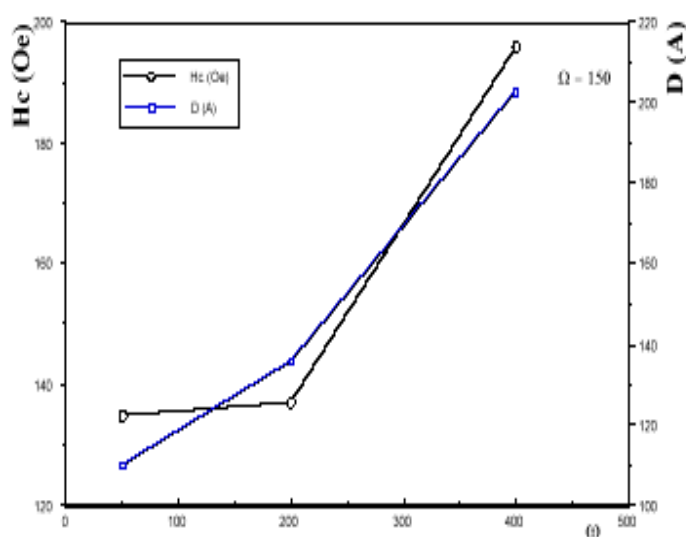


Figure1.19: Evolution de la microstructure D et le champ coercitif H_c avec la vitesse angulaire des jarres ω de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$ d'après (Fenineche,2000)

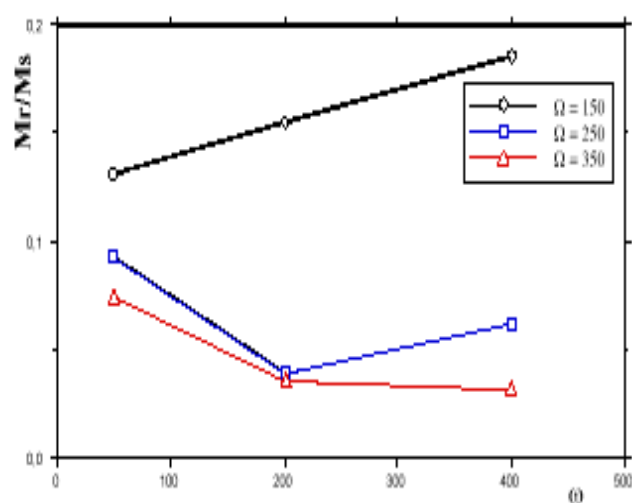


Figure1.20 : Evolution de la microstructure D et le champ coercitif H_c avec la vitesse angulaire des jarres ω de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$ d'après (Fenineche,2000)

INTRODUCTION :

Ce chapitre illustre les méthodes expérimentales utilisées, il comporte deux parties : la première partie est consacrée à les techniques d'élaborations qui englobent les définitions du broyeur planétaire (le broyeur que nous avons utilisé), et la machine de compaction .

La seconde partie traite les techniques de caractérisations de nos échantillons dans le cas des propriétés magnétiques et mécaniques.

I-TECHNIQUES D'ELABORATIONS**I-1-LE BROYEUR PLANETAIRE****I-1-1- Définition :**

Les broyeurs planétaires sont les broyeurs les plus utilisés dans les laboratoires, les éléments qui les composent sont (voir figure 2.1) :

(1) Couvercle, (2) coupe circuit, (3) plateau, (4) porte jarre, (5) roulement, (6) capsule, (7) support-moteur, (8) moteur des portes jarres, (9) courroie, (10) moteur du plateau, (11) socle.

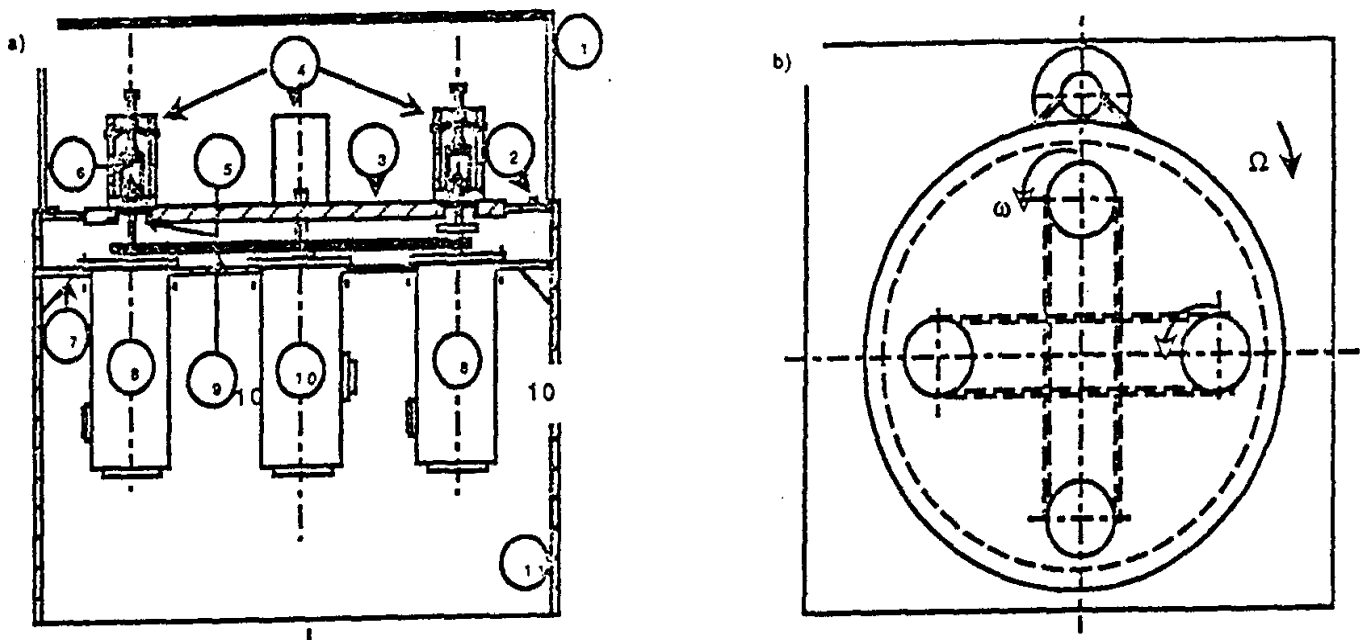


Figure 2.1 : Vue en coupe du broyeur planétaire

a) vue de face b) vue de dessus(yousfi,,1994)

L'élaboration de nos échantillons a été réalisée à l'université de technologie Belfort-Monbéliard France, département génie mécanique.

Dans notre cas nous avons utilisé un broyeur planétaire type P5 avec les paramètres suivants:

- Les vitesses angulaires du plateau et des jarres $\Omega = \omega = 400 \text{ tr/min.}$.
- Les billes utilisées sont en Acier avec un diamètre $D_b=15 \text{ mm}$ (les billes ont le même diamètre).
- Les jarres utilisés sont en Acier (même que les billes) avec une capacité $V=50\text{ml}$.

Le choix de la vitesse angulaire du plateau et de la jarre a été fixé suite aux travaux de N.Fenineche et al (1997). Nous avons choisis les vitesses les plus grandes possibles du plateau et de la jarre de notre machine, et c'est la possibilité non étudiée. Les outils de broyage (jarres, billes) étaient en acier pour minimiser le problème de contamination.

La taille du grain de la poudre du cobalt avant broyage est $D_1=20\text{nm}$. Cette poudre est préparée par un broyage mécanique dont la taille est vérifiée par la diffraction des RX.

La poudre du fer utilisée avant broyage est une poudre industrielle, elle est microcristalline.

I-2- MACHINE DE COMPACTION

Après avoir broyé nos échantillons pour différentes compositions du cobalt (10%, 20%, 30%, 40%) et pour différents temps de broyage (8h, 16h, 24h), nous avons utilisé une machine de compaction pour faire compacter la poudre élaborée sous forme de pastilles de 1gramme et 5mm de diamètre.

La compaction a été faite pour différentes températures de compaction à froid (20°C) et à chaud (400°C). La pression de compaction utilisée est de 2GP et la durée de compaction est de 1heure. Le choix de la pression et la durée de compaction est un choix optimal approuvé par plusieurs travaux effectués.

II- TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

II-1- CARACTERISATION MAGNETIQUE

Pour les mesures magnétiques nous avons mis en place un dispositif qui permet de tracer les cycles d'hystérésis de nos différents échantillons.

Ce dispositif (Figure 2.2) est constitué d'un générateur de tension relié à un amplificateur du courant qui peut nous délivrer un courant de 4 A, puis ce dernier sera relié à un électroaimant exciteur qui fait exciter nos échantillons. Nos échantillons sont mis sur une surface lisse de l'électroaimant. Le signal d'excitation est relié directement à la table traçante vers l'axe des x. De l'autre côté nous avons un Gausmètre qui permet de mesurer l'induction magnétique de nos échantillons par le biais d'une sonde magnétique connectée à lui et déposée sur l'échantillon excité. Le signal acquis par la sonde magnétique sera relié à la table traçante vers l'axe des y, de cette façon nous aurons deux signaux à la fois. La combinaison d'un signal d'excitation venu de l'électroaimant vers l'axe des x de la table traçante et d'un signal d'induction venu du Gausmètre vers l'axe des y permet le tracé d'un cycle appelé cycle d'hystérésis.

Après avoir tracé les différents cycles d'hystérésis pour nos différents échantillons, nous avons déduit les valeurs du champ coercitif H_c et les rectangularités du cycle B_r/B_s .

En ce qui concerne les outils utilisés, nous avons fabriqué notre électroaimant avec de la ferrite et cela pour minimiser les pertes magnétiques car la ferrite est un matériau magnétiquement doux.

Avec du fil de cuivre nous avons bobiné notre électroaimant ; 300 spires pour les premiers essais puis avec 600 spires pour les seconds essais. Le passage du nombre de spires de 300 à 600 tours permet l'augmentation du champ d'excitation H car le champ magnétique H dépend du nombre de spires N et du courant d'excitation I selon la relation :

$$H = \frac{N}{2\pi r} i$$

II-1

Avec N : le nombre de spires ;

i : le courant délivré par le générateur de tension après amplification ;

r : le rayon de l'électroaimant.

Après plusieurs essais nous avons constaté que lorsque on augmente les spires, le courant d'excitation diminue, et que 300 spires pour notre électroaimant est largement suffisant pour exciter nos échantillons.

Pour minimiser les erreurs, plusieurs essais sont réalisés pour chaque échantillon.

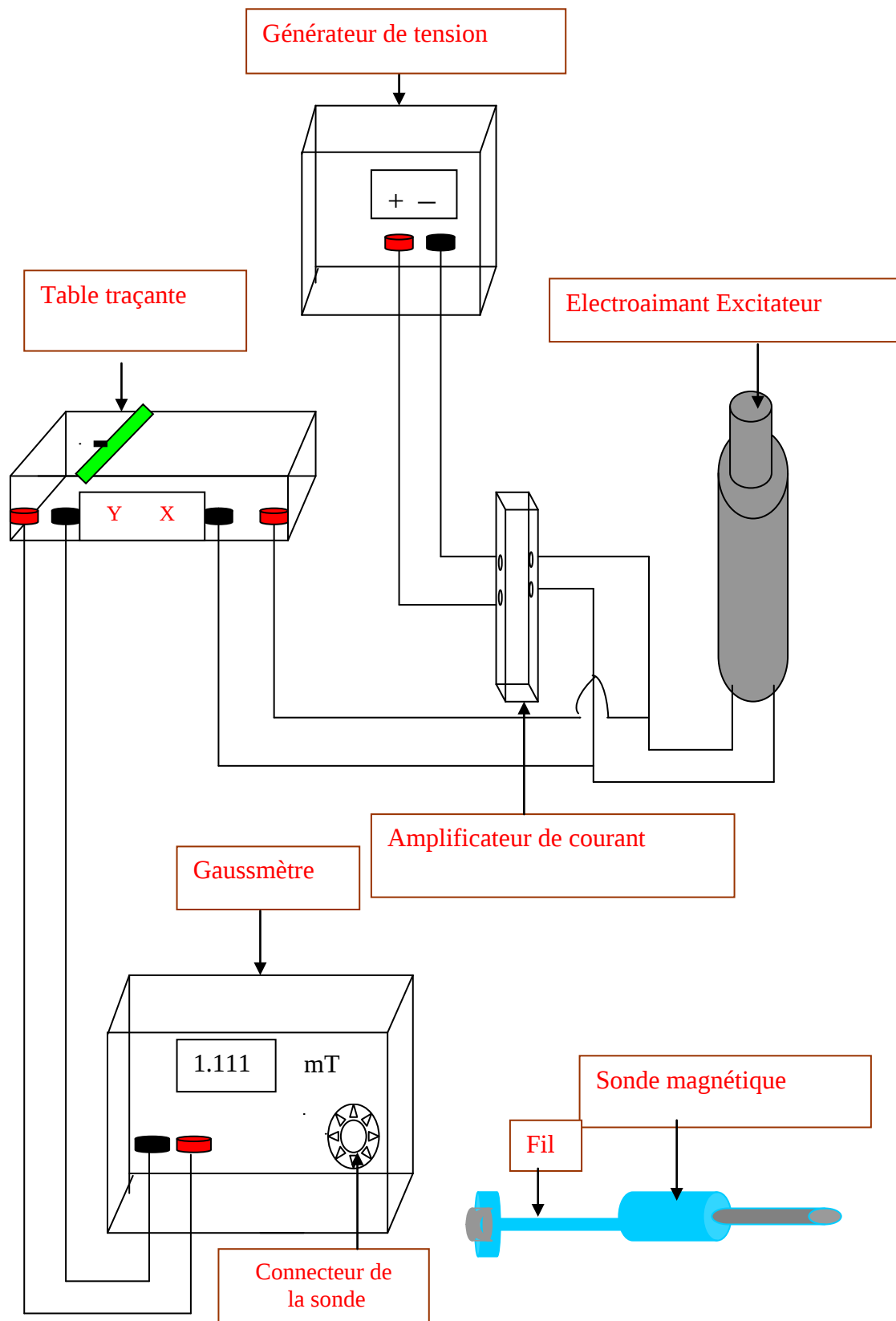


Figure2.2 : Schéma représentatif du dispositif expérimental utilisé pour les mesures magnétiques

II-2- CARACTERISATIONS MECANIQUES

II-2-1- les essais de dureté

L'essai de dureté consiste à exercer par un poinçon appelé pénétrateur (ou impacteur) appliqué sur la surface de l'échantillon, une force constante pendant un temps donné.

Le pénétrateur provoque à la surface du matériau une déformation permanente sous forme d'empreinte. L'observation des dimensions de l'empreinte fournit une mesure de la dureté. Plusieurs types d'essais sont couramment utilisés, qui ne diffèrent que par la forme du pénétrateur utilisé. Parmi les essais de dureté, nous avons utilisé dans notre travail l'essai de Vickers qui utilise un pénétrateur de forme pyramidale en diamant à base carrée dont l'angle au sommet est de 136° . Ce pénétrateur fait dans le matériau une empreinte pyramidale de surface latérale S , dont le carré de base a une diagonale d ou la moyenne des valeurs des deux diagonales d_1 d_2 (figure 2.3).

La dureté Vickers est définie par le rapport suivant :

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{2P \cdot \sin(136^\circ/2)}{d^2} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad \text{II-2}$$

Avec P est la charge utilisée

Dans notre cas nous avons déterminé des mesures de dureté sous très faible charge au microscope métallographique à l'aide d'un microduremètre, la charge utilisée est de 100 gramme.

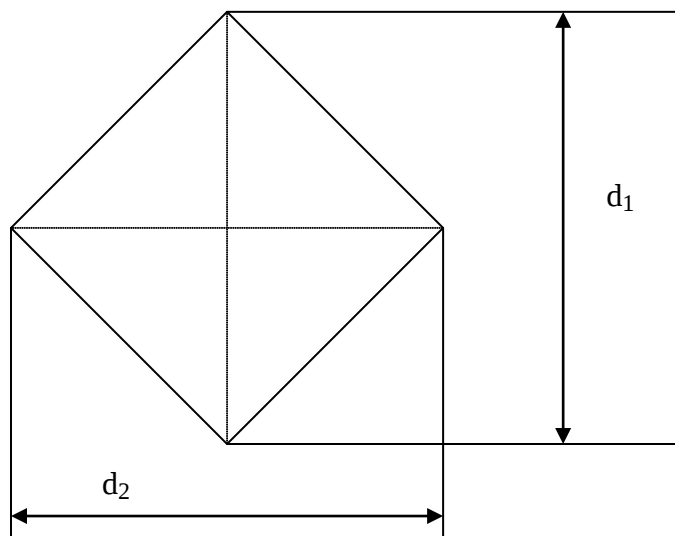


Figure 2.3 : schémas représentatif de la base carrée de pénétrateur Vickers

II-2-2-Caractérisation micrographique

II-2-2-1- Microscope optique

Pour mieux voir l'état de surface de nos échantillons (porosités, rayures ..) nous avons utilisé un microscope optique type NIKON EP PHOTO 300 relié à une camera et à un micro-ordinateur (figure2.4). Le grossissement de ce microscope est variable et peut aller jusqu'à 2000 fois. L'observation des échantillons ne nécessite aucune préparation.



Figure 2.4 : Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation micrographique

II-2-2-2- Microscope électronique à balayage à effet de champ

Les observations ont été réalisées sur un microscope Philips haute résolution (à effet de champs) FEG XL30S (figure 2.5), à l'Ecole des Mines de Nancy, sous une tension comprise entre 3 et 25 KV, en électron secondaire ou rétrodiffusés.

La technique de caractérisation microstructurale a été essentiellement utilisée pour voir l'aspect morphologique de nos échantillons.



Figure 2.5 : Microscope électronique à balayage à effet de champ (feg xl30s)

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié dans deux grandes parties, l'influence de la composition chimique de l'alliage sur ses propriétés physique. La première partie est consacrée à l'effet de la composition sur les propriétés magnétiques, et la seconde parties est consacrée à l'étude de l'effet de la teneur en cobalt sur les propriétés mécaniques.

PARTIE I

Les propriétés magnétiques

I- INTRODUCTION

En se basant sur les travaux effectués par N. Fenineche et al. (2000), qui ont permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de broyage à savoir la vitesse du plateau, la vitesse des jarres et le temps du broyage sur le champ coercitif et la taille des grains des alliages Fe₁₀-Co₉₀. Nous avons voulu compléter ce travail en essayant d'étudier l'influence de la teneur en cobalt de l'alliage Fe-Co sur ses propriétés magnétiques : différentes compositions et aussi différents temps de broyage ont été envisagés. Les paramètres qui ont été pris en considération lors de l'élaboration sont les suivants :

- Variation de la composition du cobalt (10%,20%,30%,40%)
- Variation du temps du broyage (8heures,16heurs,24heurs)
- Les plus grandes valeurs des vitesses angulaires du plateau et des jarres de notre broyeur P5 ont été choisies afin de permettre un broyage de haute énergie $\Omega = \omega = 400\text{tr/min}$.
- Compaction de nos échantillons sous forme de pastille de 1 gramme et 5mm de diamètre.
- La pression de compaction est de 2 GPa avec une durée de 1 heure.

II- RESULTATS ET DISCUSSIONS :

II-1- INTRODUCTION :

Après avoir élaboré nos échantillons nous avons procédé à la caractérisation magnétique en traçant les cycles d'hystérésis de nos différentes pastilles et à partir de ces cycles nous avons calculé les différentes valeurs de champ coercitif et la rectangularité du cycle. L'analyse de ces résultats nous a permis de mettre en évidence les paramètres pertinents et leurs influences directes sur les propriétés mécaniques et magnétiques des alliages.

II-2- EFFET DE LA TENEUR EN COBALT SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES Fe-Co :

II-2-1- Influence de la teneur en cobalt pour 8 heures de broyage à la température de compaction de $T=20^{\circ}\text{C}$:

La figure 3.1 montre l'influence de la composition du cobalt sur l'évolution du champ coercitif H_c et de la rectangularité Br/B_s . On peut constater que le champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s augmentent de manière régulière quand le pourcentage en cobalt augmente. Ceci est tout à fait conforme aux propriétés magnétiques du cobalt et du fer.

En effet, le fer a des valeurs du champ coercitif H_c et de l'aimantation M_s beaucoup plus faibles que celle du cobalt même à l'état microcristallin (Degauque, 1992).

Nous pensons aussi que le temps de broyage de 8 heures n'est pas suffisant pour affiner parfaitement les grains et aboutir à la taille critique du grain, car dans l'ensemble les valeurs de H_c pour 8 heures sont supérieures à celles de 16 heures et 24 heures de broyage.

A priori, il n'y a pas eu de changement de phases pour ce temps de 8 heures de broyage. Les mesures aux RX dont nous attendions les résultats avec impatience pourront nous confirmer cette hypothèse.

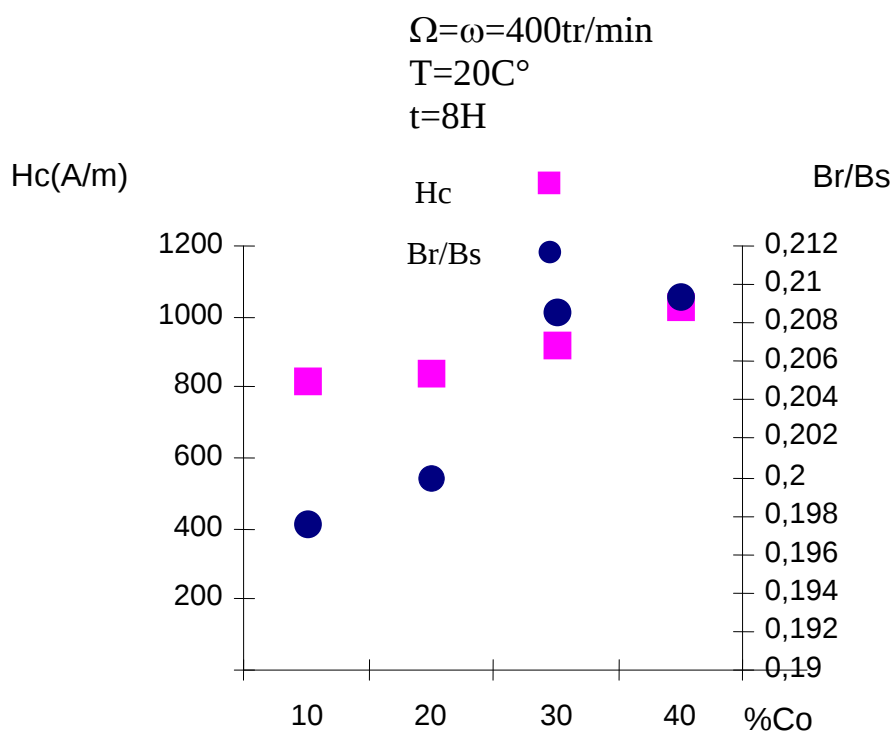


Figure 3.1 : Evolution de champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s avec la teneur en Cobalt.

Les faibles valeurs de la rectangularité Br/B_s du cycle et le champ coercitif H_c laissent penser à des matériaux monodomaines avec une anisotropie magnétocristalline négligeable et une anisotropie magnétoélastique prédominante (Degauque¹, 1995) ainsi qu'un coefficient de magnétostriction λ faible (Figure 3.2) (Suzuki, 1999).

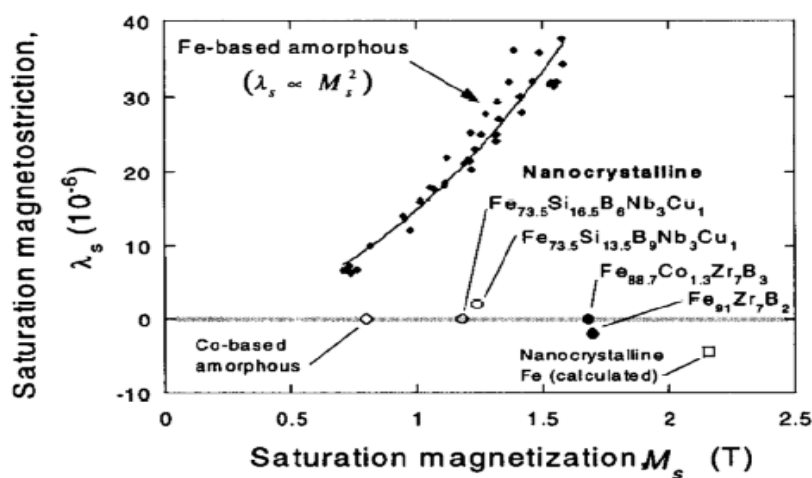


Figure 3.2 : Corrélation entre le coefficient de magnétostriction à saturation et l'aimantation à saturation pour différents matériaux magnétiquement doux (Suzuki, 1999)

II-2-2- Influence de la teneur en cobalt pour 16 heures de broyage à la température de compaction $T=20^{\circ}\text{C}$:

La figure 3.3 montre l'évolution du champ coercitif H_c et de la rectangularité Br/B_s avec la teneur en cobalt pour un temps de 16 heures de broyage. Nous remarquons que lorsque le pourcentage en cobalt augmente, le champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s diminuent. Cette diminution peut être attribuée aussi bien à un changement de phase (car la phase cubique du cobalt ou du fer n'a pas les mêmes propriétés magnétiques que la phase hexagonale) qui est directement affectée par le temps de broyage et par le choix des vitesses angulaires (Figure 3.4), mais aussi probablement à un changement de la taille du grain (diminution de la taille des grains) qui a pour effet de diminuer le champ coercitif (figure 3.5).

Les résultats des RX vont permettre de mettre en évidence la contribution de chacune des parties.

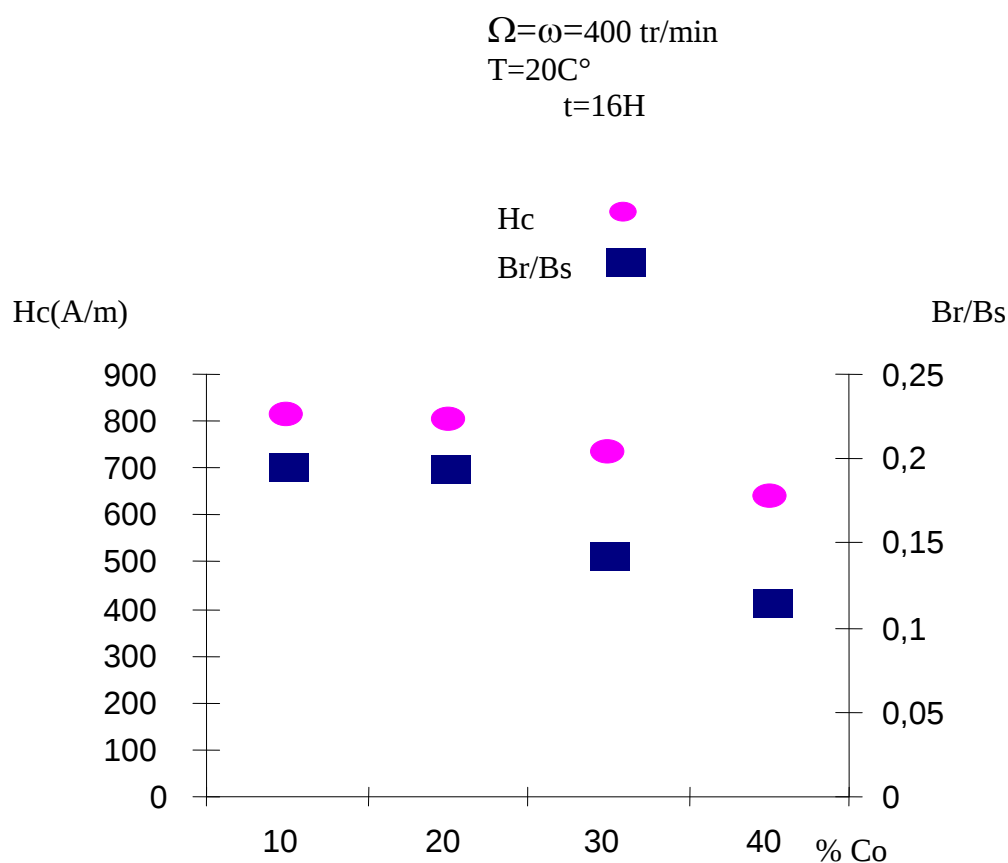


Figure 3.3 : Evolution du champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s avec la teneur en Cobalt

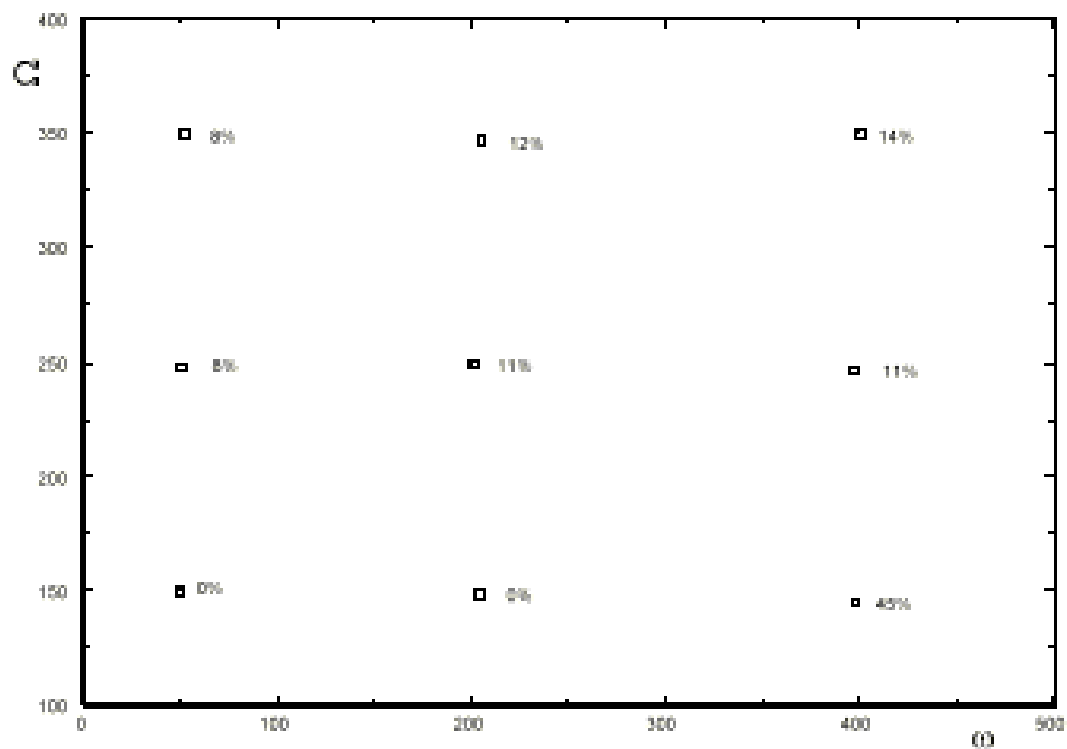


Figure 3.4 : Diagramme de la phase cubique pour l'alliage $Fe_{90}Co_{10}$ (fineneche(2000))

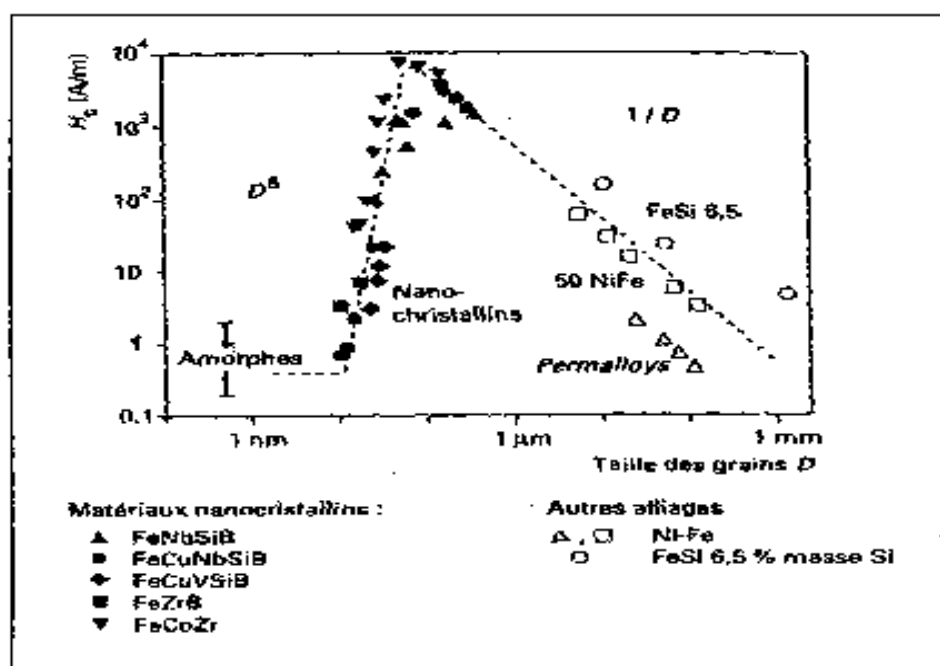


Figure 3.5 : Champ coercitif H_c en fonction de la taille des grains D pour divers alliages métalliques présentant un magnétisme doux.

II-2-3- Influence de la teneur en cobalt pour 24 heures de broyage à la température de compaction $T=20^{\circ}\text{C}$:

La figure 3.6 montre l'évolution du champ coercitif H_c et de la rectangularité Br/B_s avec la teneur en cobalt pour un temps de 24 heures de broyage. Nous remarquons que le comportement est similaire à celui de la figure pour 16 heures de broyage, de manière générale, lorsque le pourcentage en cobalt augmente, le champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s ont tendance à diminuer. Cette diminution est due au temps de broyage qui est suffisamment long dans ce cas pour opérer un changement de phase dans l'alliage (figure 3.7) mais aussi à une diminution de la taille des grains. Ainsi, N.E. Fenineche et al (2000) ont pu constater une disparition quasi-totale de la phase cubique pour des temps de broyages intermédiaires (aux environs de 8 heures). Pour des temps de broyages supérieurs à 12 heures, cette phase cubique va réapparaître progressivement avant de se stabiliser pour des durées de broyages plus longues (en général supérieures à 24 heures).

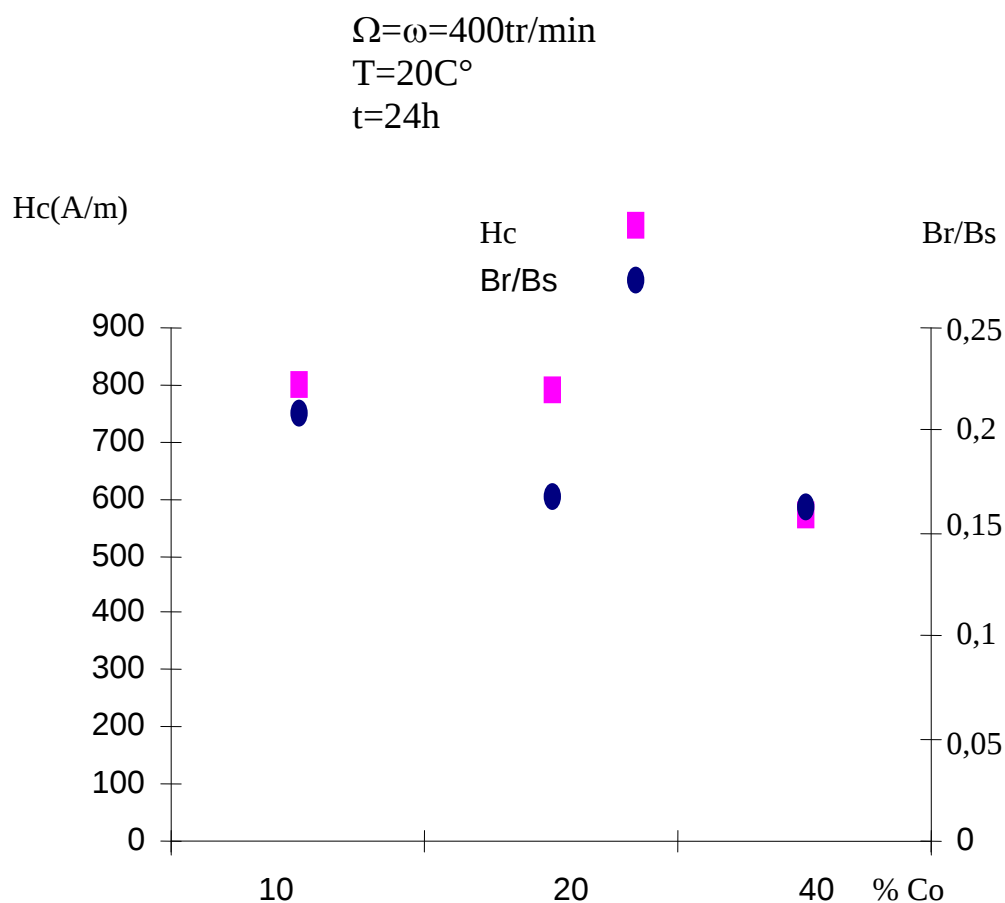


Figure 3.6 : Evolution du champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s avec la teneur en cobalt.

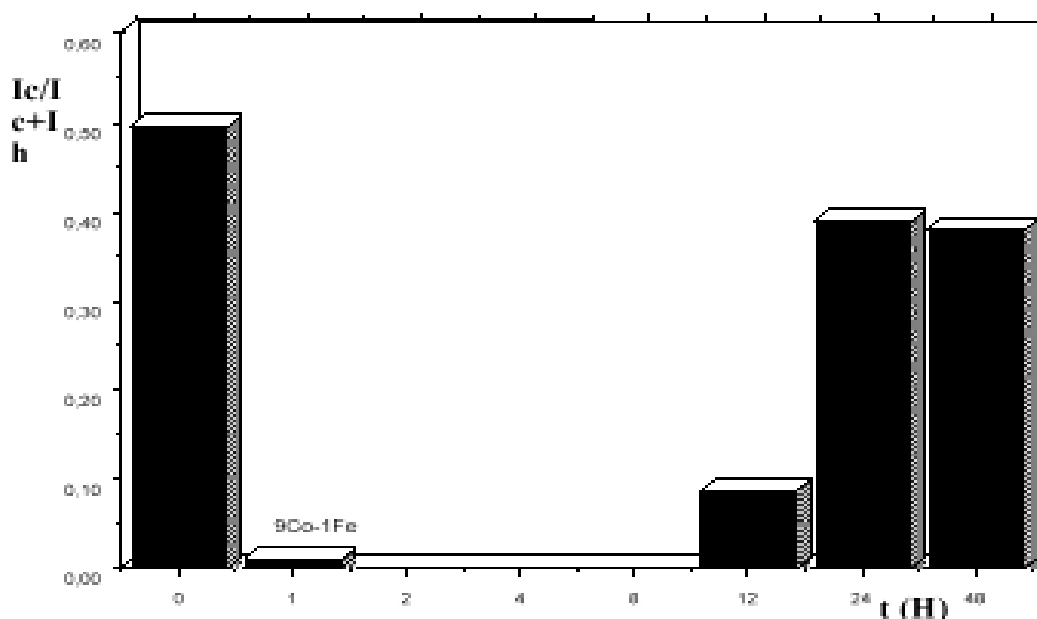


Figure 3.7 : Evolution de la phase cubique I_c cubique / (I_c cubique + I_h hexagonale) en fonction du temps de broyage (fenineche, 2000).

II-3- EFFET DE LA TEMPERATURE DE COMPACTION SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DE L'ALLIAGE Fe-Co POUR UN TEMPS DE 24 HEURES :

Dans le but de mieux cerner l'influence de la température de compaction sur les propriétés magnétiques de nos échantillons, nous avons réalisé des compactations à chaud en maintenant identiques les autres conditions d'élaboration.

Les échantillons ont été compactés d'abord à froid (20°C) et à chaud (400°C) pour un temps de broyage de 24 heures.

La figure 3.8 montre l'évolution du champ coercitif H_c avec la teneur en cobalt pour un temps de 24 heures de broyage et pour différentes températures de compactations 20°C et 400°C. Nous pouvons constater que d'une manière générale, les valeurs des champs coercitifs H_c à 400°C sont légèrement inférieures à ceux obtenus pour une compaction à température ambiante 20°C. Ces résultats sont tout à fait prévisibles.

En effet, lorsque l'on fait chauffer notre pastille lors de la compaction on lui fournit une certaine énergie thermique qui va lui permettre de se relaxer, donc la température de 400°C représente un recuit de détente et de relaxation des contraintes résiduelles générées par le broyage mécanique (chocs successifs des billes contre la poudre). En effet, durant les

différents chocs, les phases métastables formées présentent un état de contraintes très élevé (défauts importants à l'origine des transitions de phases).

Lorsque l'on chauffe la pastille au moment de la compaction, on lui apporte de l'énergie thermique qui va l'aider à revenir à un état d'équilibre stable et à un réarrangement pour minimiser les défauts de structure et la diminution du coefficient de magnétostriction ce qui aura pour effet de diminuer le champ coercitif. Cette diminution peut être estimée à 10% de sa valeur initiale.

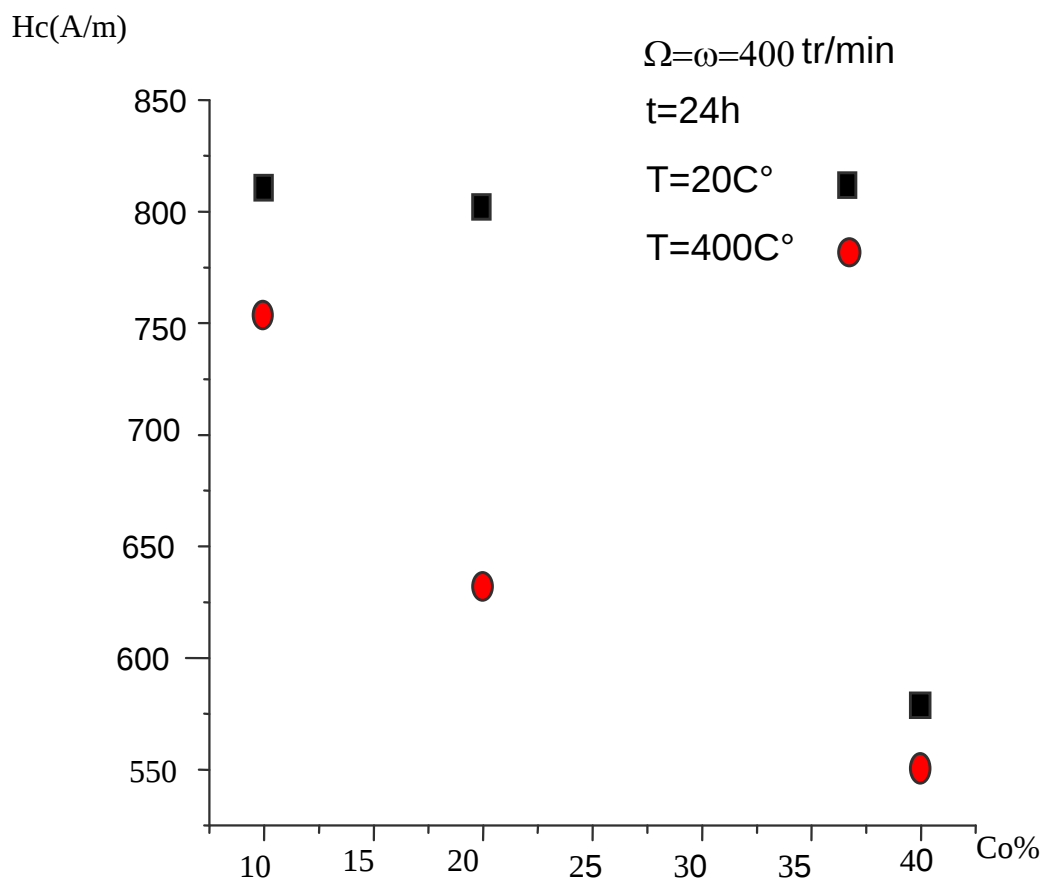


Figure 3.8 : Evolution du H_c avec la composition de l'alliage pour différentes températures de compaction $400^\circ C$ et $20^\circ C$

II-4- EFFET DU TEMPS DE BROyage SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DE L'ALLIAGE Fe-Co POUR DIFFERENTES COMPOSITIONS DE L'ALLIAGE :

La figure 3.9 montre l'influence du temps de broyage sur les propriétés magnétiques de l'alliage Fe-Co pour différentes compositions. Nous remarquons que lorsque le temps de broyage augmente, le champ coercitif diminue.

Ces résultats sont tout à fait prévisibles. En effet lorsque le temps de broyage augmente la taille des grains diminue de manière régulière avec un changement de phase. La diminution de la taille des grains entraîne une diminution du champ coercitif. N.E. Fenineche et al (2000) ont constaté une diminution nette et régulière du champ coercitif et de la taille du grain pour des temps de broyage croissant allant jusqu'à 48 heures (figure 3.10).

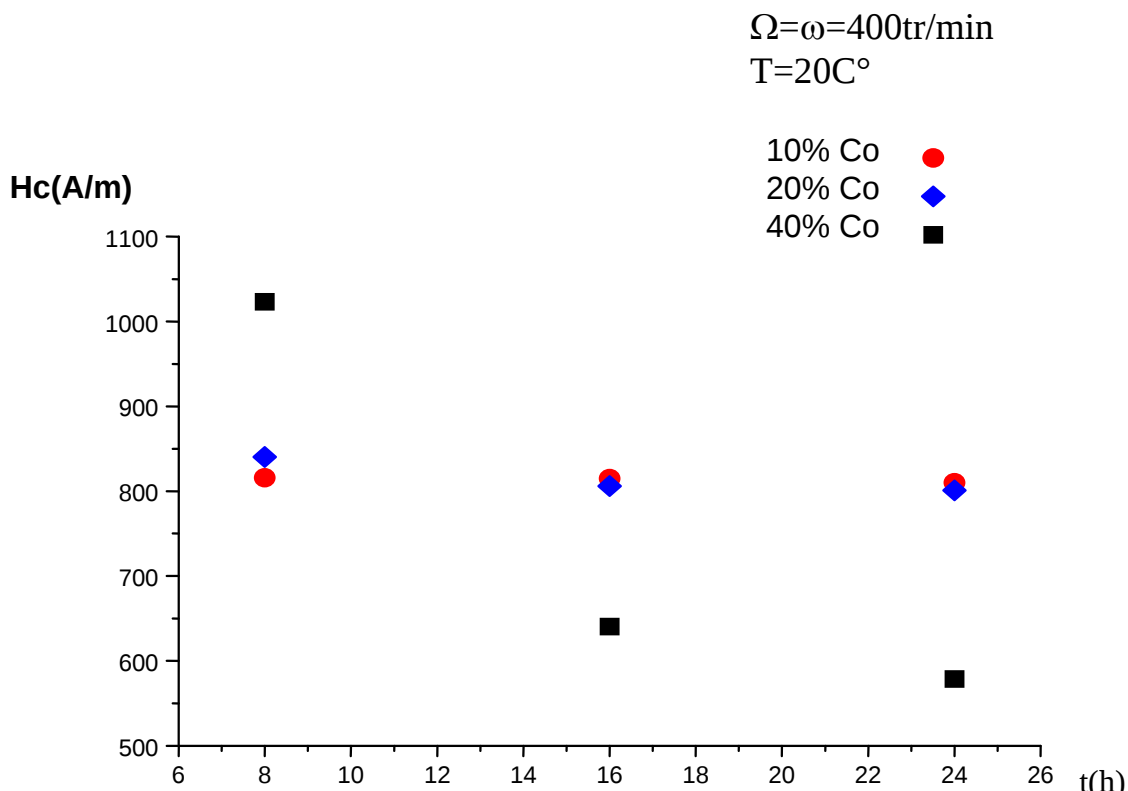


Figure 3.9 : Evolution du champ coercitif H_c avec le temps de broyage pour différentes compositions de l'alliage.

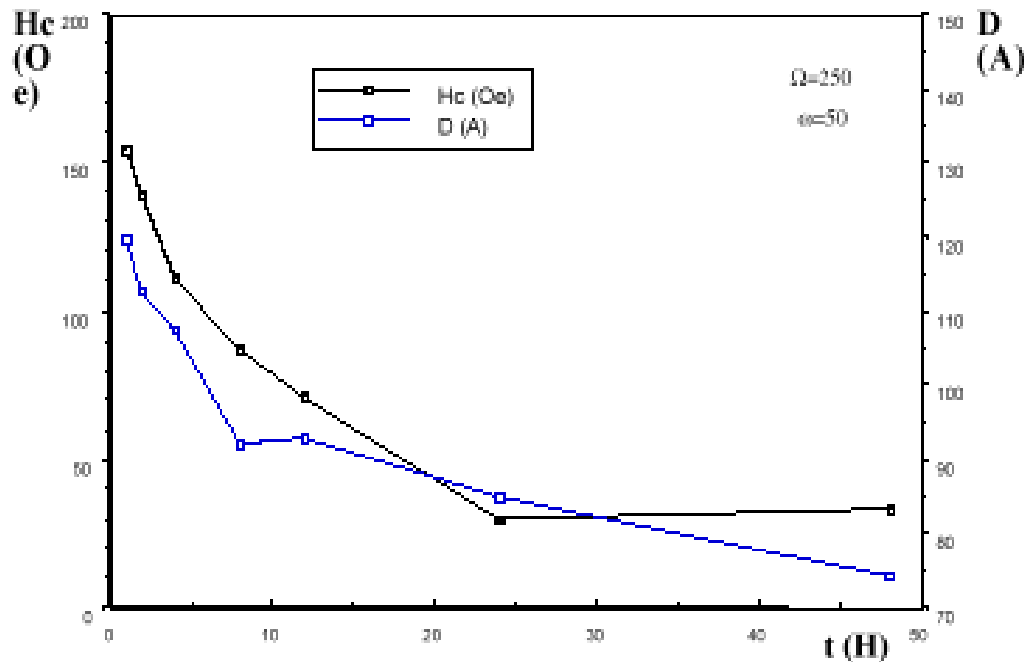


Figure 3.10 : Evolution de la microstructure D et le champ coercitif H_c avec le temps de broyage et de l'alliage $Fe_{10}-Co_{90}$ d'après (Fenineche, 2000)

II-5- CORRELATION ENTRE LE CHAMP COERCITIF H_c ET LA RECTANGULARITE DU CYCLE BR/BS

Pour mieux voir le comportement de nos échantillons, nous avons étudié l'évolution de la rectangularité du cycle Br/Bs avec le champ coercitif H_c pour différents temps du broyage et nous sommes abouti à des résultats suivants.

Les figures (3.11 ,3.12, 3.13) montrent l'évolution de la rectangularité du cycle Br/Bs avec le champ coercitif H_c pour différents temps de broyage (8H,16H,24h), nous avons constaté que lorsque le champ coercitif H_c augmente la rectangularité augmente ce qui donne à ce matériau un comportement d'un matériau magnétiquement doux . Ce type de courbes permet d'avoir des informations complémentaires et précises quant à l'utilisation de ces matériaux dans des domaines industriels de pointe (minimiser les pertes dans les tôles amorphes de transformateurs, enregistrement magnétique de haute densité.....).

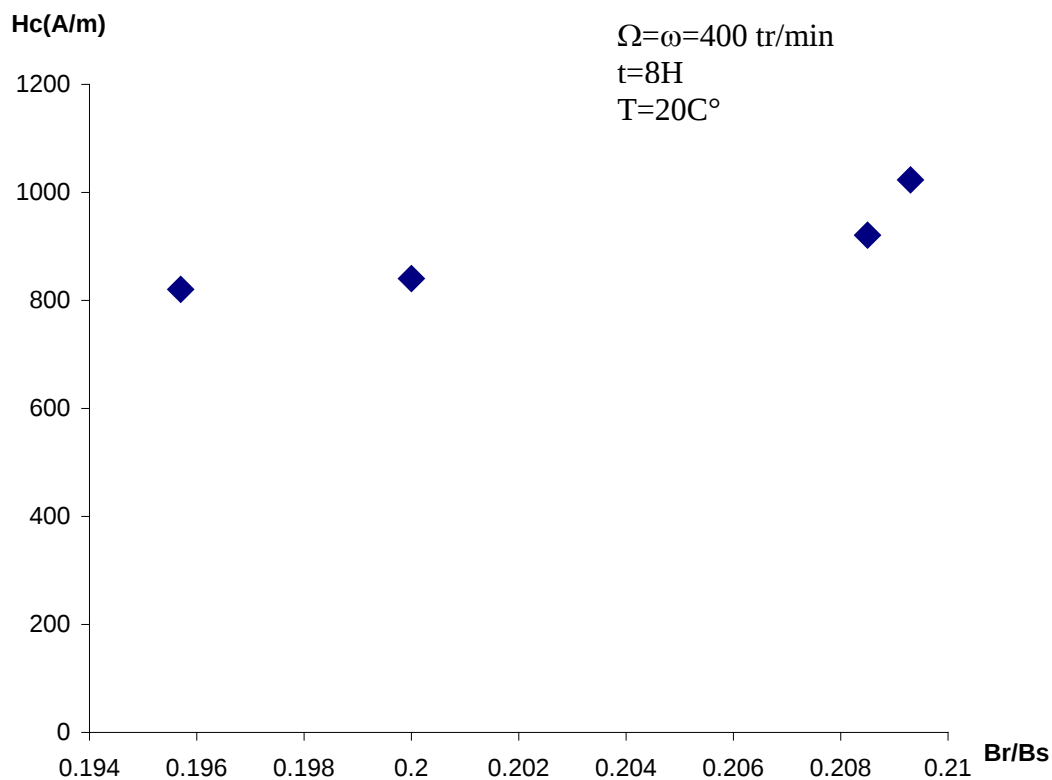


Figure 3.11 : Evolution de la rectangularité du cycle Br/Bs avec le champ coercitif H_c pour 8 heures de broyage et 20°C de compaction

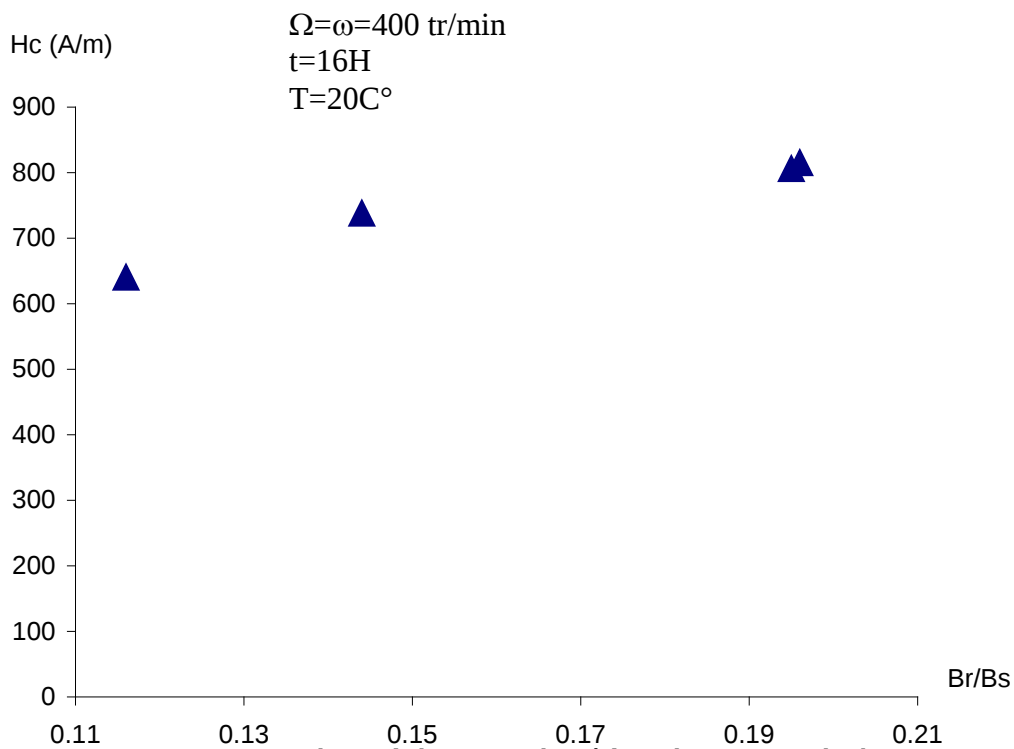


Figure 3.12 : Evolution de la rectangularité du cycle Br/Bs avec le champ coercitif H_c pour 16 heures de broyage et une température de 20°C de compaction

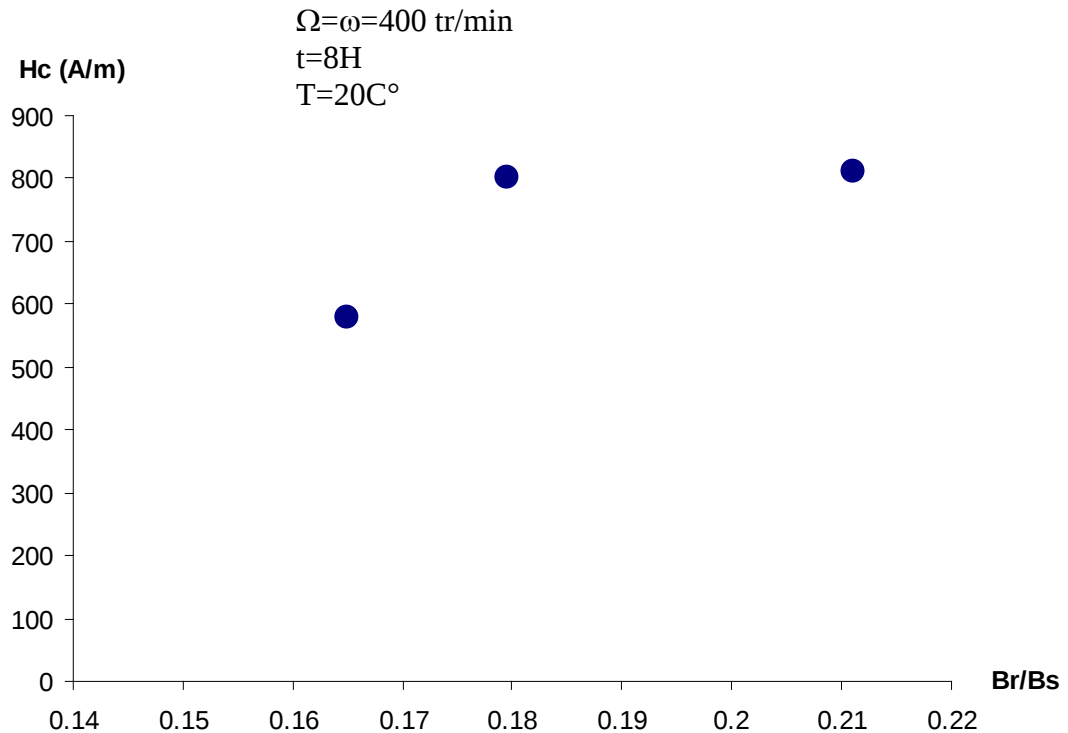


Figure 3.13 : Evolution de la rectangularité du cycle Br/Bs avec le champ coercitif Hc pour un temps de 24 heures de broyage et une température de 20°C de compaction

II-6- ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES PROPRIETES MAGNETIQUES ET LES PROPRIETES MECANIQUES

Pour mieux élucider l'utilité et l'intérêt pratique de nos échantillons, nous avons procédé à une étude comparative entre les propriétés magnétiques et mécaniques.

Dans cette étude comparative, nous avons voulu voir l'évolution de champ coercitif Hc et la rectangularité Br/Bs avec la microdureté Hv de nos échantillons et cela pour différents temps de broyage. En effet, et très généralement le couplage entre les propriétés magnétiques et mécaniques peut être un critère de choix et de sélection d'un matériau donné parmi toute une panoplie de matériaux concurrents.

II-6-1- Evolution de la microdureté Hv avec le champs coercitif Hc et la rectangularité du cycle Br/Bs pour 8heures de broyage et T=20°C de compaction

La figure 3.14 représente l'évolution de la microdureté Hv avec le champ coercitif Hc et la rectangularité du cycle Br/Bs, on constate que lorsque le champ coercitif Hc et la rectangularité du cycle Br/Bs augmentent la microdureté Hv augmente.

Ce genre de comportement donne à ce matériau une caractéristique très importante qui peut être bénéfique dans les applications industrielles.

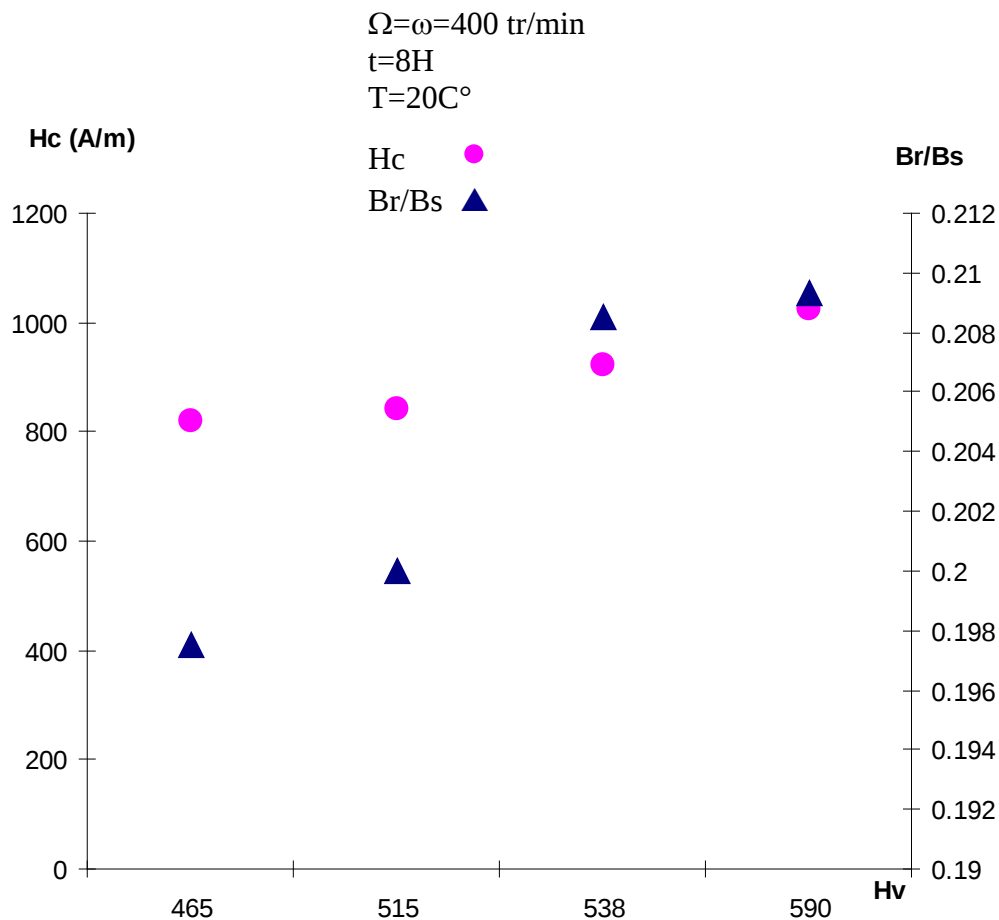


Figure 3.14 : Evolution de la microdureté Hv avec le champs coercitif Hc et la rectangularité du cycle Br/Bs pour 8 heures de broyage et une température de 20°C de compaction

II-6-2- Evolution de la microdureté Hv avec le champ coercitif Hc pour 24 heures de broyage et 400C° de compaction.

La figure 3.5 montre une corrélation entre la microdureté Hv et le champ coercitif. nous constatons que lorsque la microdureté Hv augmente le champ coercitif Hc diminue. Donc le choix industriel de ce type de matériaux doit tenir compte du couple (Hc,Hv) pour établir un critère de performance valable.

Ce genre de matériau présente l'avantage de combiner entre deux comportement différents généralement incompatibles et difficilement vérifiés par un seul matériau de type classique : un comportement comme matériaux amorphes dans cas des propriétés magnétiques car il se comporte comme un matériau magnétiquement doux et d'un autre côté, un comportement mécanique d'un matériau microcristallin car il présente une microdureté Hv qui est élevée (plus élevée que les microcristaux).

Ce type de matériaux nanocristallins a tendance à prendre une place de choix dans les applications industrielles, parmi celles-ci le blindage magnétique. En effet, il permet de remplacer les matériaux amorphes classiques utilisés dans le domaine du blindage magnétique par des matériaux plus performants.

Aujourd'hui beaucoup des grandes compagnies industrielles effectuent des traitements thermiques sur les matériaux amorphes afin de les rendre nanocristallins.

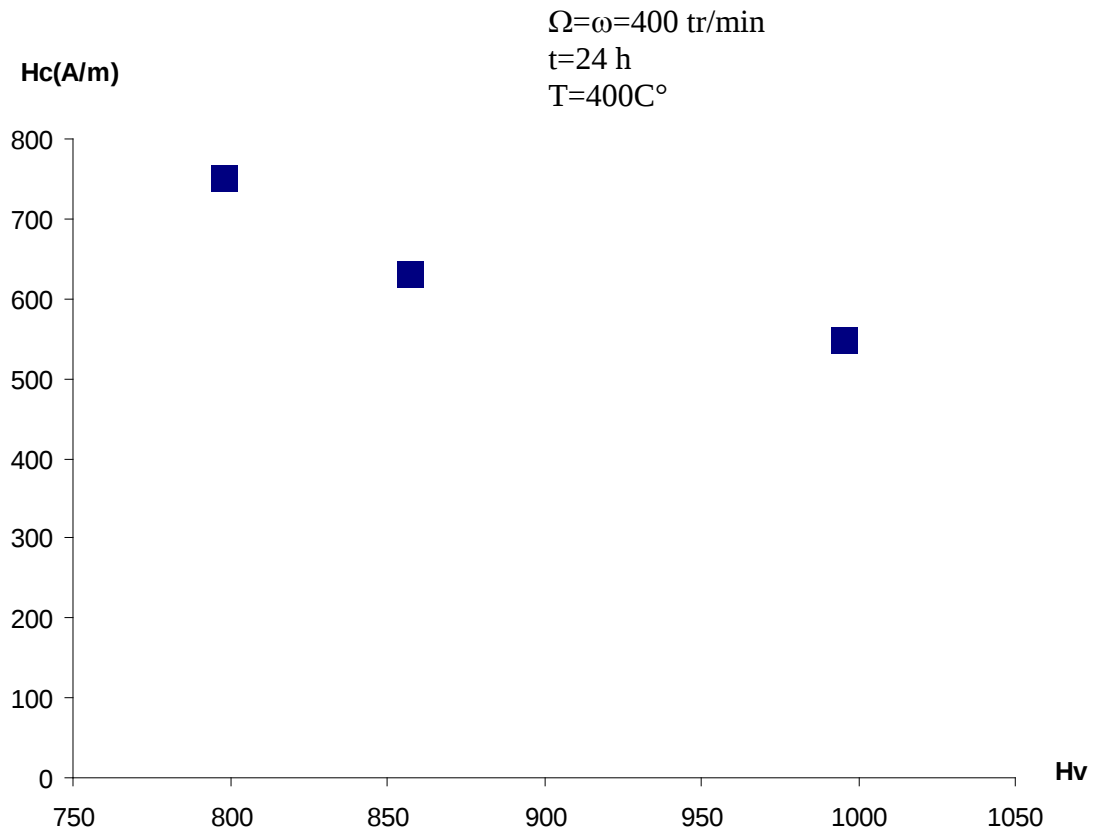


Figure3-15- Evolution de la microdureté Hv avec le champ coercitif Hc pour un temps 24 heures de broyage et une température de 400°C de compaction

III- CONCLUSION

Au vu de ces premiers résultats trouvés, nous pouvons dégager les points suivants :

- ♦ Le temps de broyage de 8 heures n'est pas suffisant pour qu'il y ait un changement de phase pour l'alliage Fe-Co.
- ♦ Les faibles valeurs de la rectangularité Br/Bs du cycle (varient entre 0.1 à 0.21) et le champ coercitif Hc (varient entre 50e à 130e), laissent penser à des matériaux monodomains.

- ♦ Pour 16 heures et 24 heures de broyage les alliages Fe-Co nanocristallins se comportent dans l'ensemble comme des matériaux magnétiquement doux. Ces matériaux peuvent trouver des applications particulières dans les domaines du blindage magnétique et dans les réalisations de transformateurs d'impulsions et de transformateurs de courant (faibles pertes magnétiques).

Partie II

Les propriétés mécaniques

I. INTRODUCTION

Les propriétés mécaniques des métaux et alliages sont d'un intérêt considérable puisqu'elles conditionnent non seulement tous les problèmes de mise en forme des matériaux mais aussi leur comportement en service dans des applications extrêmement diversifiées.

Pour un problème déterminé, le choix d'un matériau dépend de ses propriétés mécaniques telles que la résistance à l'usure et à la corrosion, la dureté ou la ductilité. Pour prévoir le comportement de nos échantillons dans les conditions réelles d'utilisation nous avons mesuré les microduretés ainsi que l'examen des aspects morphologiques.

II RESULTATS EXPERIMENTAUX :

II.1 LA MICRODURETE

II.1.1.Evolution de la microdureté avec la teneur en cobalt pour 8 Heures de broyage.

La figure 3.16 montre l'évolution de la microdureté avec la teneur en cobalt pour un temps de broyage 8 heures et compacté à 20°C (la température ambiante).

Nous remarquons que la microdureté augmente avec la teneur en cobalt et une nette diminution du taux de porosités (voir micrographies figure 3.17).

Aussi nous constatons que les valeurs des microduretés qui varient entre 450 et 590 Hv sont presque le double des valeurs habituelles pour des matériaux microcristallins (Gregory, 1998). Cette augmentation de la microdureté peut être attribuée à une diminution de la taille des grains.

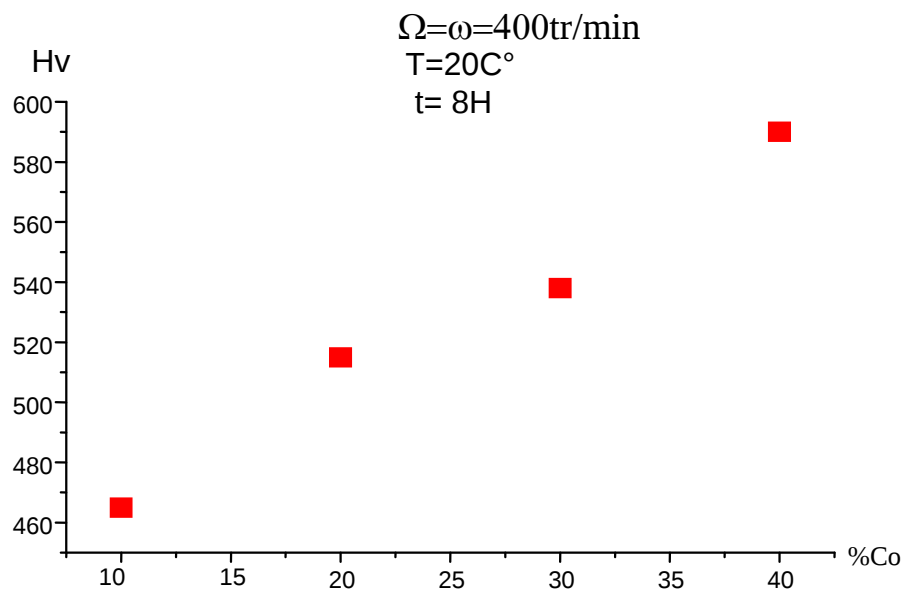
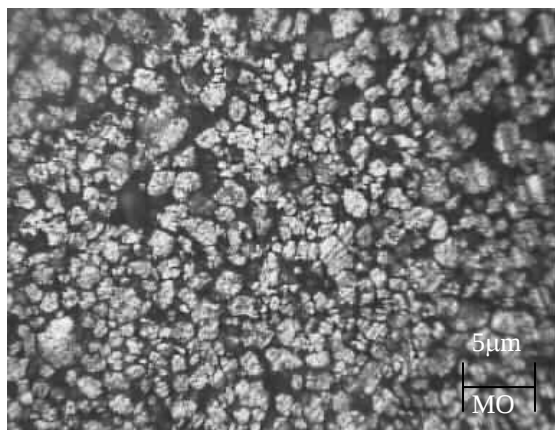
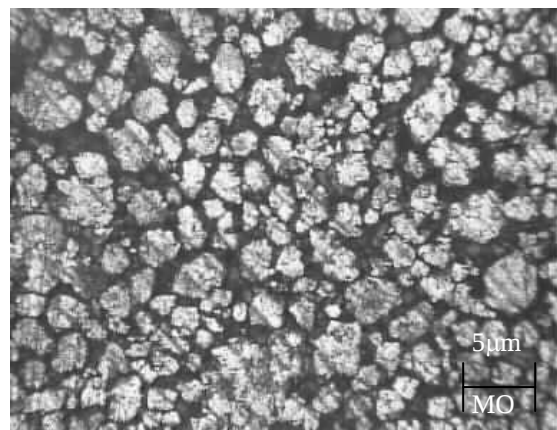


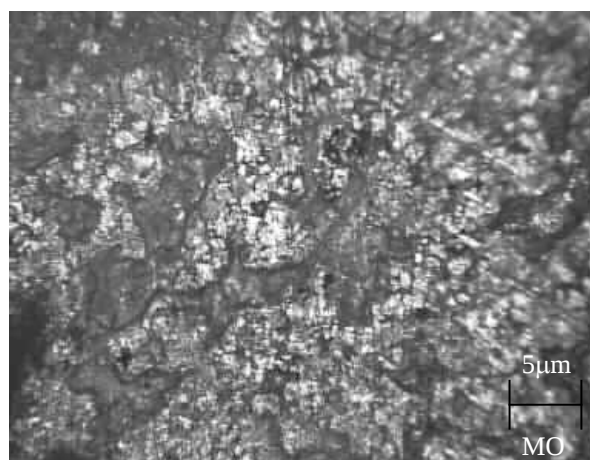
Figure 3.16 : Evolution de la microdureté avec la composition du cobalt



(a)



(b)



(c)

En claire : le grain
 En sombre : la cavitation

Figure 3.17 : Microstructure de surface de l'alliage Fe-Co (microscopie optique) pour :
 $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 8 \text{ h}$ (a) 10% Co, (b) 20% Co, (c) 30% Co.

II.1.2 Effet de la teneur en cobalt sur la microdureté pour 16 Heures du broyage.

Dans le cas de 16 heures de broyage; une température de 20°C de compaction, des essais de microduretés ont été effectués directement sur la surface de nos pastilles obtenues.

Nous avons constaté que les matériaux sont trop poreux, ce qui a rendu impossible l'exploitation des empreintes. Nous avons essayé de rajouter un collant qui est le stéarate de zinc (avec une quantité de 4 à 8%) afin de minimiser les porosités en gardant les mêmes conditions d'élaboration et de compaction, mais les matériaux restent toujours poreux (figure 3.18).

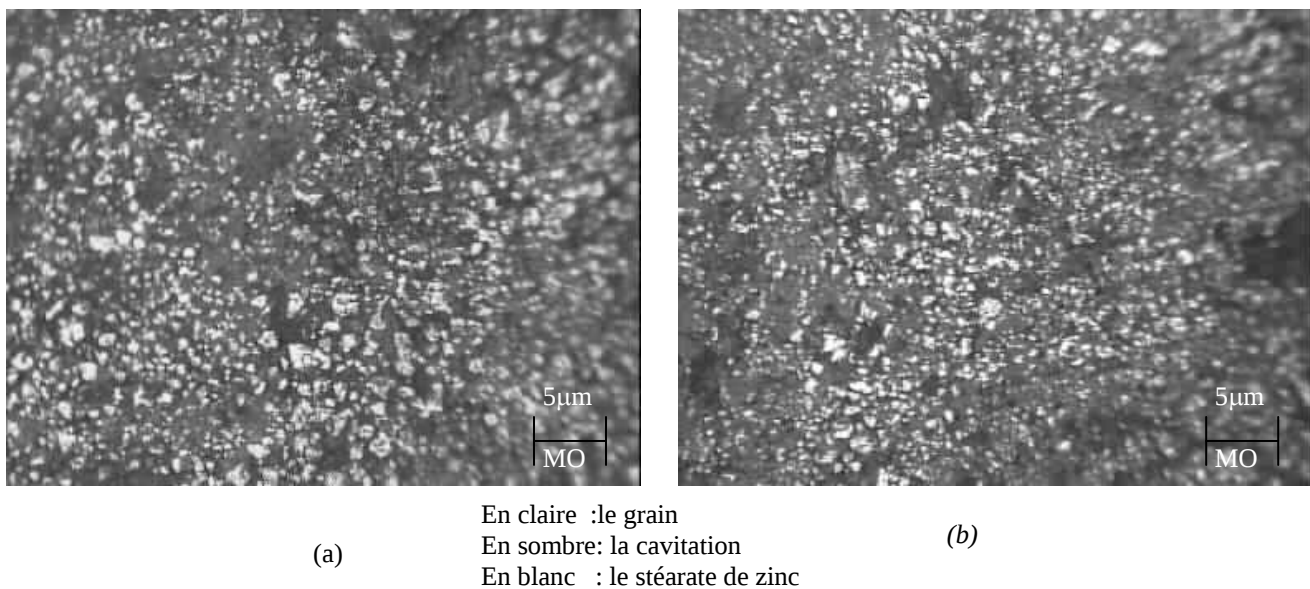


Figure 3.18 : Microstructure de surface de l'alliage Fe-Co (microscopie optique)
Pour: $T=20^{\circ}\text{C}$, $t=16\text{h}$ (a) 30% Co et 4% stéarate de Zinc.
(b) 30% Co et 8% de stéarate de Zinc.

II.1.3 Evolution de la microdureté avec le pourcentage en cobalt pour 24 Heures de broyage.

Dans le cas de 24 heures de broyage et une température de 20°C de compaction, des essais de microdureté ont été effectués directement sur la surface de nos pastilles obtenues.

Nous avons constaté que les matériaux sont très poreux, ce qui a empêché de voir l'empreinte faite par le microduremètre. Nous avons changé la température de compaction à 400°C (compaction à chaud) et nous avons effectué des essais de microdureté.

La figure 3.19 montre l'évolution de la microdureté avec la teneur en cobalt à 400°C.

Nous constatons que la microdureté augmente avec le pourcentage en cobalt et les valeurs de la microdureté sont nettement plus grandes que les valeurs obtenues à 8 heures de

broyage. L'augmentation de la microdureté est dû probablement à la diminution de la taille des grains pour un broyage de 24 heures et à l'homogénéisation de la pastille compactée (due au recuit de détente qui a été fait lors de la compaction).

La figure 3.20 montre la microstructure de surface (prise avec le microscope optique) de l'alliage Fe-Co compacté à froid (20°C) et chaud (400°C). Nous remarquons que la pastille compactée à 400°C est homogène par rapport à celle compactée à froid car elle présente moins de porosités (avec quelques rayures peut être faites lors de compactions) ce qui a donné une microdureté plus élevées.

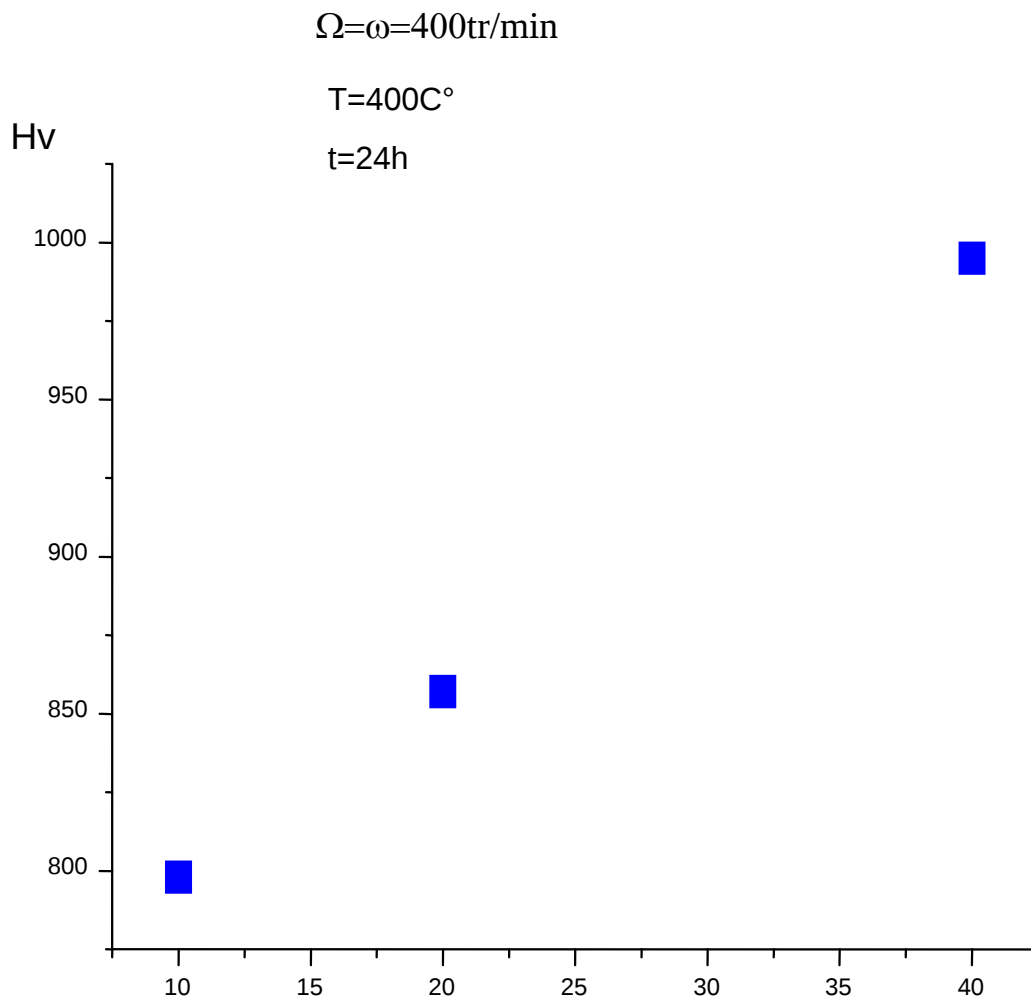


Figure 3.19 : Evolution de la microdureté avec la composition de l'alliage Fe-Co

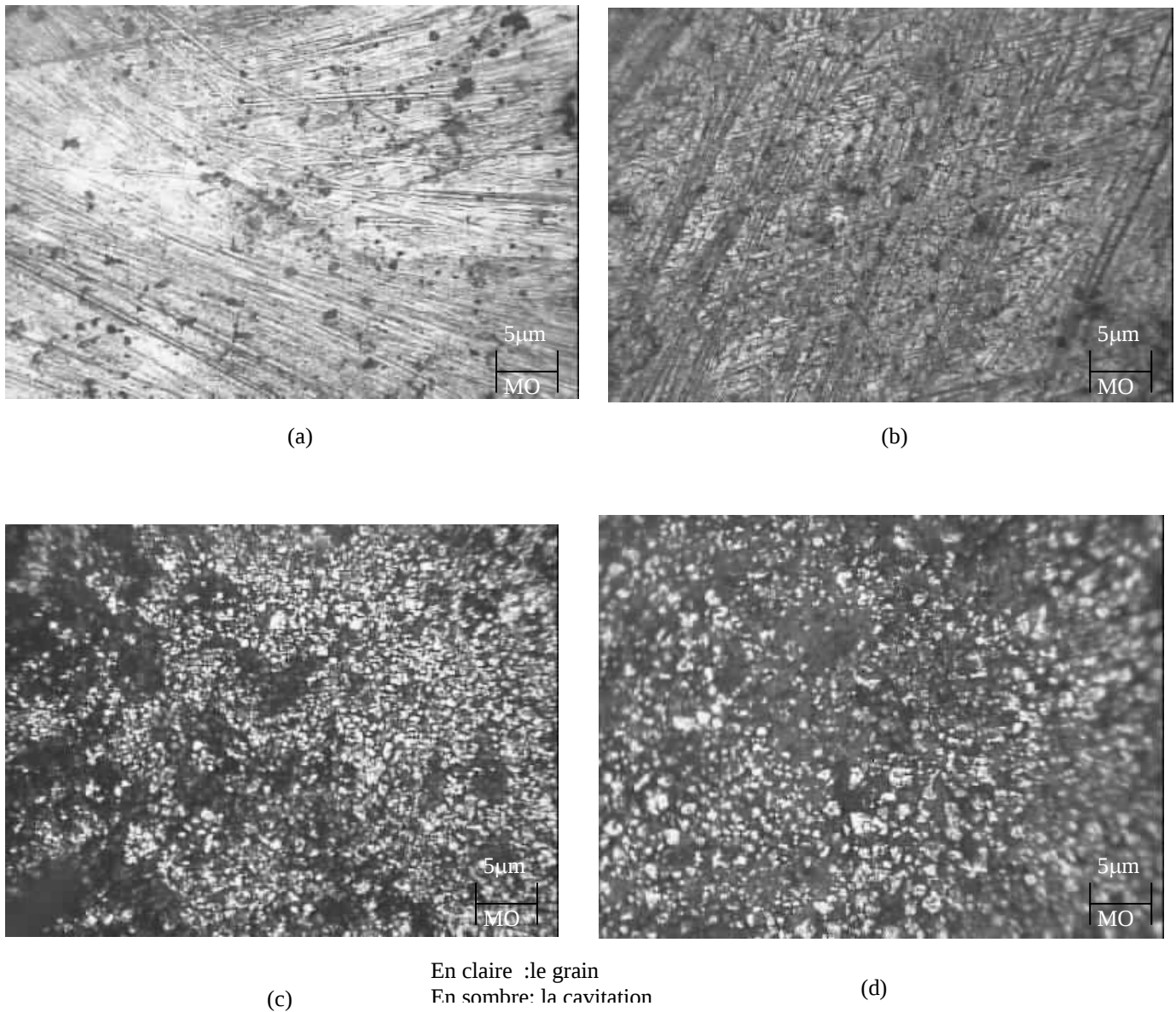


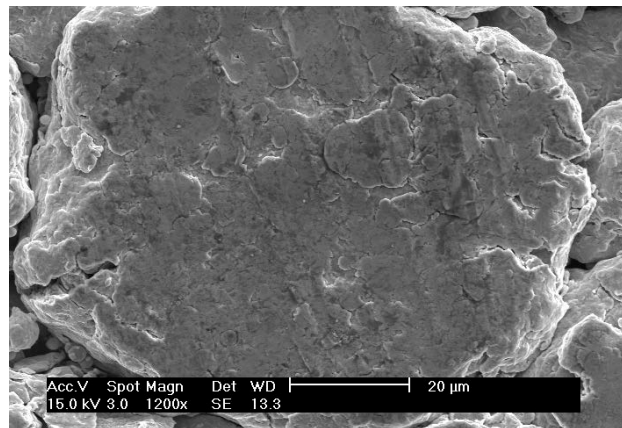
Figure 3.20 : Microstructure de surface de l'alliage Fe-Co (microscopie optique)
pour: $t=24h$ (a) 10% Co, (b) 20% Co et $T=400^{\circ}C$.
(c) 10% Co (d) 20%Co et $T=20^{\circ}C$.

II.2-Aspect Morphologique

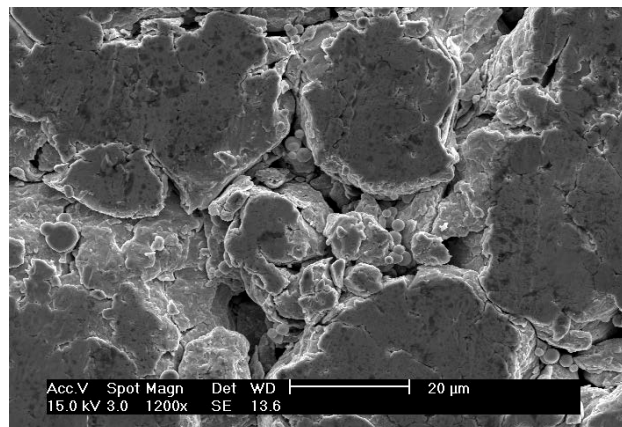
Pour révéler la morphologie de nos échantillons nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage de haute résolution (MEBRH), dans le cas de 24 heures du broyage et une température de $20^{\circ}C$ de compaction.

Nous remarquons d'après les figures 3.21a, 3.21b, 3.21c que les poudres compactées de l'alliage Fe-Co présentent un caractère ductile reflété par leurs formes presque sphériques et l'absence de faciès vifs de rupture.

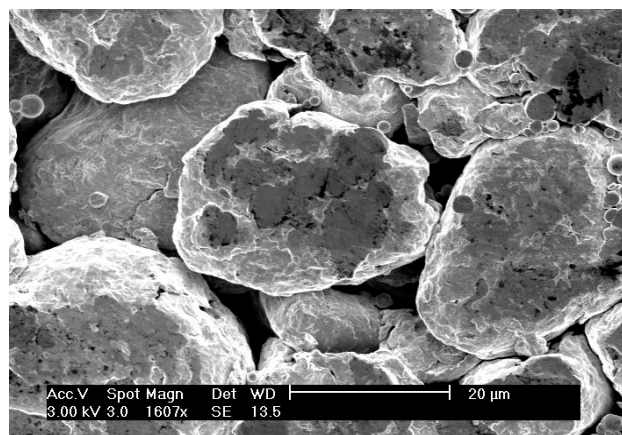
Ce comportement ductile se dégrade au fur et à mesure que la teneur en cobalt augmente car nous constatons que pour un pourcentage de 10% Co (la figure 3.21a) la forme presque sphérique est de l'ordre de 100 μm , et qui diminue pour un pourcentage de 20% Co à 50 μm (figure 3.21b) et 30% Co en arrivant à une taille presque de l'ordre de 35 μm (Figure 3.21c)



(a)



(b)



(c)

Figure 3.21 : Aspect Morphologique fait par le microscope électronique à balayage à effet de champ pour la température de compactations $T=20^{\circ}\text{C}$ et le temps du broyage $t=24$ heures (a) 10%Co, (b) 20% Co, (c) 40%Co

III-CONCLUSIONS

Tenant compte de l'ensemble de nos résultats, nous pouvons conclure les points suivants :

- La compaction des alliages nanostructurés Fe-Co font croître la microdureté ce qui met en évidence des propriétés intéressantes pour son utilisation en industrie.
- Le temps de 8 heures de broyage paraît comme étant un temps optimal pour le bon comportement à la compaction.
- Le temps de 24 heures et une température de 400°C de compaction permettent de minimiser la porosité et d'augmenter la microdureté, ce qui rend ces matériaux très utiles dans le domaine des revêtements.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Face à un besoin de plus en plus important en matériaux de hautes performances auquel la métallurgie classique ne pouvait plus répondre, des recherches ont permis de mettre au point de nouvelles méthodes avec lesquelles on peut les obtenir.

Réduire la taille des grains permet d'améliorer de façon significative les propriétés des matériaux. De nombreuses techniques permettent d'aboutir à ce résultat, parmi celle ci la mécanosynthèse occupe une place de choix.

La mécanosynthèse découverte dans les années 70 est l'une des techniques permettant d'obtenir des matériaux nanostructurés dont la taille de grains est au maximum de 100nm avec des propriétés mécaniques et magnétiques les plus souvent exceptionnelles.

L'élaboration des matériaux magnétiques nanostructurés a pris une grande importance dans les 10 dernières années en raison des applications pratiques dans les technologies modernes. Des efforts récents ont été particulièrement orientés vers la préparation des alliages tels que Fe-Co, Co-Ni, Fe-Ni qui ont des applications très vastes comme dans le cas des supports magnétiques de l'information, des disjoncteurs différentielles, tête d'enregistrements et de lecture

Notre travail est une contribution à l'étude des alliages Fe-Co nanostructurés. Suite aux travaux qui ont permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de la mécanosynthèse (broyage mécanique) sur les propriétés mécaniques et magnétiques des alliages Fe-Co, nous avons essayé de trouver une corrélation entre la composition chimique et les propriétés physiques (magnétiques, mécaniques) de ces alliages dans le cas d'un broyeur planétaire.

- ◆ Les alliages Fe-Co nanocristallins se comportent dans l'ensemble comme des matériaux magnétiquement doux.
- ◆ Les faibles valeurs du champ coercitif H_c et la rectangularité Br/B_s laissent penser à des matériaux monodomains magnétiques.
- ◆ Les alliages Fe-Co nanostructurés compactés ont une microdureté supérieure à celle des microcristallins.
- ◆ Une durée de broyage de 8 heures paraît comme optimale pour le bon comportement à la compaction.

- ♦ La compaction à chaud permet de réduire le taux de porosité et d'augmenter la microdureté.

Au vu des propriétés intéressantes (magnétiques et mécaniques) de nos alliages Fe-Co nanostructurés, nous pensons qu'une utilisation dans le domaine du blindage magnétique sous forme de revêtements réalisés par la technique de projection thermique peut répondre à certains problèmes industriels.

ANNEXE I

Le magnétisme

I- Le moment magnétique atomique :.....	72
II- Effet de la localisation des couches électroniques incomplètes :.....	72
II-1- Métaux de transition (MT) :.....	72
II-1- Métaux de terre rare(TR) :.....	72
III- Direction de l'aimantation spontanée M_s :.....	73
III-1- L'anisotropie magnétocristalline :.....	73
III-2- L'anisotropie magnétoélastique (magnétostriction) :.....	73
III-3- L'anisotropie de forme :.....	73
III-4- L'anisotropie de surface :.....	74
IV Bruit de Barkhausen :.....	75
V Les couches magnétiques :.....	75

Références

Abdellaoui.M, thèse doctorat Paris (1994).

Degauque.J , Journal de physique IV , Colloque C₃ Sup de physique III vol 2 1-13(1992).

I- Le moment magnétique atomique

Dans la matière condensée, le moment magnétique est le résultant de :

- 1) Un ensemble de moments magnétiques de spins couplés entre eux par une interaction d'échange appelé l'énergie d'échange E_e . Lorsque cette énergie E_e est supérieure à l'activation thermique et selon son signe, on observe un ordre ferromagnétique ($E_e > 0$: les moments $\vec{\mu}_s$ sont parallèles entre eux), un ordre antiferromagnétique, ($E_e < 0$: moments $\vec{\mu}_s$ sont antiparallèle et se compensent entre eux) ou ordre ferrimagnétiques ($E_e < 0$: existence de deux types de porteurs différents couplés antiparallèlement et appartenant à deux sous réseaux distincts, subsiste un moment magnétique résultant)
- 2) Un ensemble de moments magnétiques orbitaux couplés au réseau cristallin par l'intermédiaire du champ cristallin E_{cris} induit par les charges ioniques de l'environnement atomique et est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline E_k .
- 3) Une interaction entre ces deux ensembles, le couplage spin-orbite E_{L-S} d'origine relativiste qui tend à aligner les moments magnétiques orbitaux $\vec{\mu}_L$ parallèlement aux moments de spins $\vec{\mu}_s$ afin de donner le moment résultant $\vec{\mu}_M$.

II- Effet de la localisation des couches électroniques incomplètes

II-1- Métaux de transition (MT) :

Dans les métaux de transition (Fe, Ni, Co) la couche 3d est une couche externe, les interactions d'échanges sont directes et très importantes. Il en résulte que l'ordre ferromagnétique subsiste jusqu'à des températures relativement élevées de l'ordre de 1000K (Fe : $T_C = 1043$ K, Co : $T_C = 1388$ K, Ni : $T_C = 627$ K). Les orbitales électroniques sont alors très fortement couplées au réseau cristallin ($E_{\text{cris}} > E_{L-S}$ de un à deux ordres de grandeur) ce qui réduit nettement le moment orbital (Dégauque, 1992).

II-2- Métaux de terre rare (TR) :

Dans les métaux terre rare la couche 4f est interne et partiellement écrantée par les couches 5s et 5p. Il en résulte des interactions d'échanges indirectes transmises par les électrons de conduction. L'ordre ferromagnétique n'apparaît qu'au-dessous de la température ambiante (Gd : $T_C = 293$ K, Tb : $T_C = 220$ K, Dy : $T_C = 85$ K)

III- Direction de l'aimantation spontanée M_s

Par suite de l'interaction d'échange positive, les moments magnétiques élémentaires d'un matériau ferromagnétique tendent spontanément à s'orienter parallèlement les uns aux autres, du moins tant que la température reste inférieure au point de Curie. La direction de l'aimantation spontanée M_s n'est pas quelconque dans un solide cristallin, il existe des forces d'anisotropie qui tendent à orienter cette aimantation suivant certaines directions favorables. On peut citer (Dégauque, 1992) :

III-1- L'anisotropie magnétocristalline

Dans un réseau cristallin, les moments magnétiques sont orientés suivant certaines directions cristallographiques appelées direction de facile aimantation, et pour lesquelles l'énergie d'anisotropie cristalline est minimale.

III-2- L'anisotropie magnétoélastique (magnétostriction) :

Au cours de son aimantation, un monocristal de Fe par exemple, s'allonge dans la direction du champ magnétique, c'est le phénomène de magnétostriction.

III-3- L'anisotropie de forme

Une conséquence importante du couplage dipolaire est l'anisotropie de forme qui tend à orienter l'aimantation préférentielle suivant la plus grande dimension de l'échantillon.

Ainsi dans le cas d'une ellipsoïde allongé (Figure 1) de demi-axe a et grand axe c (tel que les coefficients démagnétisant sont respectivement N_a et N_c), l'axe principal ($\theta = 0$) joue le rôle de direction de facile aimantation. On a la constante de forme: $K_s = (1/2)\mu_0(N_a - N_c)M^2$

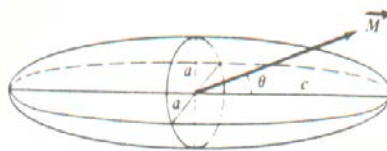


Figure 1 : Influence de l'anisotropie de forme sur la direction de l'aimantation (Dégauque, 1992)

L'anisotropie de forme est mise à profit dans la fabrication de grains fins destinés à l'enregistrement, ainsi que l'aimant permanent dont les particules magnétiques sont allongées et alignées dans la direction dans laquelle on souhaite que l'aimantation soit orientée, de

même pour une couche mince magnétique qui tend à s'aimanter plus facilement dans son plan que perpendiculairement à son plan.

III-3- L'anisotropie de surface.

Elle a été décrite par Néel dans le cas des grains très fins (Dégauque, 1992) à la surface des couches magnétiques, l'environnement d'un atome est beaucoup moins symétrique que dans le matériau massif, cette brisure de symétrie peut privilégier une orientation du moment magnétique perpendiculaire aux couches (constante d'anisotropie de surface K).

Cette compétition est caractérisée par le facteur de qualité Q donnée par :

$Q = (K / 2\pi M_s^2)$. Si l'effet de l'anisotropie de surface est dominant le facteur Q sera supérieur à 1 par contre si l'effet de l'anisotropie de forme est dominant le facteur Q sera inférieur à 1.

Des couches avec $Q > 1$ sont utilisées pour l'enregistrement magnétique haute densité et les mémoires à bulles (Abdellaoui, 1994).

IV Bruit de Barkhausen

La mesure de la force électromotrice induite aux bornes d'une bobine entourant un échantillon ferromagnétique soumis à un champ magnétique qui croit de $-H$ à $+H$ permet de détecter un bruit, le bruit de Barkhausen. Ce bruit qui pour une grande part dus aux mouvements discontinus des parois de domaines, passe par un maximum au voisinage du champ coercitif. Un capteur piézo-électrique mis à la place de la bobine et collé à la surface de l'échantillon permet de capter l'émission d'ondes élastiques, d'origine magnétoélastique appelé émission magnétoacoustique, résultant de la dissipation d'énergie magnétoélastique associée aux réarrangements de la structure en domaine, elle présente deux maximums pour les valeurs de H qui correspondent aux zones de germination et d'annihilation des domaines.

V Les couches magnétiques

- **Les couches particulières :** (monodomaines) : utilisés pour l'enregistrement de haute densité ont été mises au point des particules isotrope à anisotropie multiaxiale renforcées dans une direction par dopage avec des ions à anisotropie magnétocristalline élevée. Telle $\text{Co}.\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($H_C = 32$ à 80 KAm^{-1}) ainsi que des particules avec l'axe facile perpendiculaire au plan du grain (plaquettes hexagonales $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ $H_C = 25,6$ à $157,6 \text{ KAm}^{-1}$) :

- **Les couches minces uniformes** : dans le cas de l'enregistrement longitudinal. Ceci revient à accoler des pôles de même polarité qui donnent lieu à des forces de répulsion, l'énergie magnétique totale augmente avec la densité d'intégration si bien que la taille l des domaines ($qq.\mu m$) ne peut être trop réduite. Au contraire dans le cas de l'enregistrement perpendiculaire les domaines adjacents alternent des polarités +et – conduisant à une configuration d'énergie faible, la taille des domaines ($< 1\mu m$) permet d'obtenir une densité d'intégration (10^7 à 10^8 bits/cm²)
- **Les couches à bulles magnétiques** : dans le cas de couches magnétiques suffisamment minces, caractérisée par un coefficient $Q < 1$ la rotation de l'aimantation à l'intérieure de la paroi s'effectue parallèlement au plan de la couche : la paroi est dite paroi de Néel, par contre lorsque $Q > 1$ les parois de Bloch à 180° séparent des domaines en forme de rubans aimantés antiparallèlement. L'application d'un champ magnétique H perpendiculaire aux faces réduit le volume des domaines d'aimantation opposée ; pour une valeur suffisante de H , ces domaines se contractent sous forme de domaines cylindriques, les « Bulles » magnétiques (Figure.2.c). A l'intérieure de la paroi de Bloch délimitant la bulle, l'aimantation est parallèle au plan de la paroi mais peut changer de sens le long de singularité appelée lignes de Bloch verticales (Figure.2.d) le long desquelles l'aimantation tourne helicoidalement en étant perpendiculaire au plan de la paroi. La dimension des Bulles (Diamètre $< 1\mu m$) permet de réaliser des mémoires de densité de 1M à 10Mbit/cm²)
 Pour l'enregistrement haut densité ont été mises au point des particules isotropes à anisotropie.

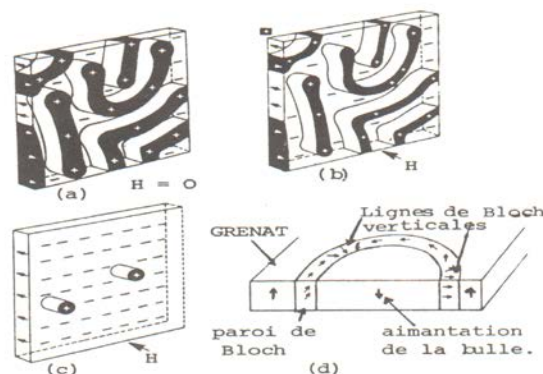


Figure 2 : Domaines magnétiques dans un film avec l'aimantation et le champ appliqué perpendiculaire au plan du film (Dégauque, 1992) :

(a) $H=0$.

(b) H faible.

(c) H suffisant pour créer des bulles magnétiques.

(d) structure d'une bulle.

ANNEXE II

Les Nanomatériaux

I- Applications des nanomatériaux :.....	77
II- Les outils de caractérisation de la nanotechnologie :.....	77
III- l'évolution de la nanotechnologie :.....	78

References

THOREL. Alain.,Rapport sur Nanomaterials towards Engineeiring and Applications
Montreal 20-25 Octobre (2000)

I- Applications des nanomatériaux

“ La nanotechnologie nous donne les outils pour jouer avec la boîte à jouets ultime de la nature ; Tout ce qui existe est construit à partir de ces briques élémentaires. Les possibilités de créer de nouvelles choses apparaissent sans limites ” (Horst Stormer, Prix Nobel de Physique).

“ La nanotechnologie est la façon de réaliser précisément des objets, présentant des propriétés complexes, en contrôlant ingénieusement leur architecture à l'échelle nanométrique et en préservant l'environnement ; c'est la voie du futur ” (Roald Hoffmann, Prix Nobel de Chimie).

“ La nanotechnologie est la frontière finale du bâtisseur ” (Richard Smalley, Prix Nobel de Physique).

“ A l'aube du XXIe siècle, les nanotechnologie vont avoir un impact majeur sur la santé, la richesse et la sécurité du monde entier, d'une façon au moins aussi significative que les antibiotiques, les circuits intégrés ou les polymères ” (NSF committy, janvier 99).

Les applications des nanomatériaux sont extrêmement variées et pénètrent par toutes les fenêtres de ce que sera notre vie de tous les jours ; dans l'informatique, avec les puces « quantiques » de nouvelle génération, dans l'isolation thermique avec les aérogels, dans la télévision à haute définition et les ordinateurs avec les écrans à nanocristaux à base de phosphore, dans les batteries à haute densité, dans les aimants de haute puissance, dans l'élimination des polluants par catalyse, dans les outils de coupe, dans les capteurs à haute sensibilité, dans l'automobile avec le concept de combustion complète, dans l'aérospatiale, les satellites, les implants médicaux à durée de vie améliorée, dans l'armement avec les pénétrateurs à forte énergie cinétique....

II- Les outils de caractérisation de la nanotechnologie

Les nanomatériaux sont des objets dont la caractérisation est à la portée des techniques microscopiques Haute Résolution traditionnelle (Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution, Spectroscopie de Perte d'Energie des Electrons Haute Résolution...) ; l'évolution instrumentale des Microscopes en transmission (canon à émission de champs, diminution de la taille de sonde...) a permis le développement de méthodes d'imagerie très directes, comme le “ Z-contrast ”.

La nanotechnologie possède ses instruments propres, spécifiquement mis au point pour elle-même. Une étape décisive a été franchie en 1981 lorsque des chercheurs d'IBM présentèrent à la communauté scientifique le premier Microscope à Effet Tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope). Moyennant une reconstruction numérique, un STM permet d'obtenir des images fantastiques des arrangements atomiques à la surface de la matière. Ce type de microscopie est complémentaire des techniques dites de " Haute Résolution " en Microscopie en Transmission qui, elles, rendent plutôt compte du volume d'un échantillon mince traversé par un faisceau d'électrons. Le STM est à l'origine du développement d'une famille d'appareils de caractérisation nanoscopique (spectroscopes à effet Tunnel à balayage, microscope à champ proche à balayage, microscope thermique à balayage, microscope à force atomique...) qui permettent d'observer la structure des surfaces, d'identifier atomes et molécules, caractériser les flux thermiques au travers de la nanostructure, examiner les domaines magnétiques...

Mais, pour contrôler l'architecture atomique ou moléculaire, il est nécessaire de déplacer les atomes individuellement comme le rêvait Richard Feynman en 1959, pour édifier des structures autres que celles que la nature nous impose –mais en suivant cependant les lois de la physique, la première manipulation de ce type date de 1990 quand des chercheurs d'IBM imprimèrent le sigle de leur entreprise avec 35 atomes de xénon sur un monocristal de nickel à l'aide d'un micromanipulateur couplé à une microsonde à balayage (SPM : Scanning Probe Microscope). Cette technique de nano-imprimerie a été reprise depuis, et améliorée : des outils plus simples (nano-manipulateurs couplés à un STM) permettent actuellement de déplacer atomes et molécules ; mais ces techniques sont cependant désespérément lentes si l'on souhaite réaliser un objet mésoscopique.

Si l'architecture recherchée est bidimensionnelle, c'est-à-dire si elle consiste en un dépôt d'une couche d'épaisseur nanométrique, la voie utilisée est l'Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy) ; cette technique permet le dépôt sur un substrat de mono-couches atomiques ou moléculaires l'une après l'autre. C'est ainsi que sont obtenus les films minces magnéto-résistants, supraconducteurs, ferroélectriques ou autres multi-couches nanométriques telles que les miroirs à neutrons ou les composés semi-conducteurs AsGa/AlGaAs. D'autres techniques de dépôt mince sont mises en œuvre ; mais elles n'atteignent pas encore le degré de perfection propre à la MBE.

Les nanomatériaux peuvent aussi être obtenus sous une forme tridimensionnelle, par exemple à partir de poudre nanométrique, qui nécessite toute une chimie élaborative délicate

sol-gel, condensation de gaz...-, un broyage poussé plus ou moins réactif, ou par des techniques de déformation dynamique.

Une fois les nanoparticules construites, il est nécessaire de les assembler pour former des édifices supramoléculaires, selon un schéma prédéterminé et conditionné par les caractéristiques mêmes des particules de départ : c'est le domaine d'une famille de techniques développées par des chimistes français tels que Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de Chimie. Ces techniques, véritables mécanos moléculaires, se rassemblent sous le vocable d'Auto-Assemblage Moléculaire (MSA : Molecular Self-Assembly). Elles sont employées pour réaliser des connexions électriques mono-moléculaires, des transistors moléculaires faits de nanotubes de carbone, des portes logiques moléculaires.

III- L'évolution de la nanotechnologie

Les nanotechnologie sont considérées comme le troisième pilier de la triade technologique du XXI^e siècle, avec la Technologie de l'Information et la Biotechnologie.

Après une période de perception équilibrée des nanosciences dans le monde industrialisé, révélée par un budget 97 quasi identique pour les nanotechnologie aux USA (116M\$), au Japon (110M\$) et en Europe (120M\$), l'importance de ce domaine a été stigmatisée en 98 aux USA par la création du IWGN (Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology) regroupant huit agences fédérales sous un « leadership » NSF. L'IWGN a pour but d'évaluer la potentialité de la nanotechnologie et de formuler un plan national de recherche et de développement la concernant.

Cette dynamique a conduit le Congrès à doubler la mise sur les nanosciences les années suivantes (255M\$ en 99 et 270M\$ en 2000), à l'instar de l'Europe et du Japon où des budgets sensiblement du même ordre, quoique légèrement en retrait pour l'Europe, ont été votés (en 2000, 245M\$ pour le Japon et 186M\$ pour l'Europe) (**Rocco, NSF, USA**). Entre 97 et 2000, la croissance de l'investissement sur les « Nanomatériaux » a atteint 133% pour les Etats-Unis, 104% pour le Japon et 46% pour l'Europe. Mais ce mouvement s'amplifie aux USA pour 2001, sous l'impulsion d'une " National Nanotechnology Initiative " (NNI), pour le soutien de laquelle la demande de budgets auprès des agences fédérales est considérable (217M\$ pour la NSF, 110M\$ pour le DoD, 94M\$ pour le DoE, 36M\$ pour le NIH, 20M\$ pour la NASA, 18M\$ pour le NIST, soit un total de presque un demi-milliard de dollars !).

Cette demande de budget a été votée par le Congrès et signée par le Président Clinton, mais a été toutefois ramené à 420M\$ au lieu du demi milliard annoncé, ce qui représente

cependant un accroissement de plus de 60% entre 2000 et 2001! L'élection du Président Bush ne devrait pas modifier ces chiffres.

Malgré le libéralisme viscéral aux USA, on envisage sans sourciller outre-Atlantique une ou deux décades de recherche fondamentale avant que des retombées industrielles et technologiques se dégagent. Le gouvernement fédéral, dont c'est d'ailleurs le rôle, accompagne et impulse ce mouvement. Les industriels ont aussi probablement beaucoup investi dans ce domaine, mais de façon discrète sans que les chiffres soient réellement connus.

Le financement se maintient au niveau de 2000 au Japon où deux ministères vont lancer en 2001 cinq programmes à hauteur de 235M\$ (le MITI pour 135M\$ et le MEST pour 100M\$!); l'esprit de ces initiatives gouvernementales est plutôt d'harmoniser et de coordonner l'action des différents acteurs des nanosciences plutôt que de financer directement de façon importante ce domaine d'activités.

ANNEXE III

La mécanosynthèse

I- APPLICATIONS STRUCTURALES :	82
I-1- Matériaux polyphasés :	82
I-1-1- Nanocomposites Métal-oxydes :	82
I-1-2- Nanocomposites Métal-carbure :	82
I-1-3- Nanocomposites Métal-sulfure :	83
I-1-4- Nanocéramiques :	83
II-2- Matériaux monophasés (Matériaux nanocristallins) :	83
II-2-1- Les intermétalliques :	84
II-2-2- Solutions solides sursaturées :	85
II-2-3- Phase haute température :	85
II-2-4- Amorphisation par mécanosynthèse :	85
III- APPLICATIONS MAGNETIQUES :	87
III-1-Elaboration d'aimants permanents(matériaux magnétiques dur) :	87
III-2-Effet des paramètres de la mécanosynthèse sur les matériaux magnétiques :	87
III-2-1- Les poudres ultrafines :	87
III-2-2- Microstructures et propriétés physiques des alliages magnétiques :	88

I- APPLICATIONS STRUCTURALES :

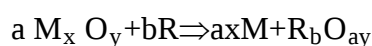
I-1-Matériaux polyphasés :

I-1-1- Nanocomposites Metal-oxydes

La formation de nanocomposites Metal-oxydes par mécanosynthèse a été obtenue suivant deux voies :

Suite à la découverte de la mécanosynthèse par J.S.Benjamin (1970) les nanocomposites métal-oxydes ont été élaborés par introduction de dispersoïdes d'oxydes préformés au sein de la matrice du matériau à l'état du broyage. Cette voie de mécanosynthèse dite «mécanosynthèse de première génération ».

Par contre avec la mécanosynthèse directe, les travaux récents ont mis l'accent sur la mécanosynthèse in-situ (au cours du broyage) des oxydes souhaités suivant une réaction du type (Abdellaoui,1994) :



Un certain nombre de systèmes a pu être ainsi élaboré en particulier

R=Al, C, Ti, B,Cr,Si, et M=Fe,V,Cr,Mn,Co,Ni,Cu,Zn,Nb ,Mo,W et Si.

Ceci est illustré par l'élaboration de matériaux nanocomposites tels que :



L'amélioration des propriétés des poudres nanocomposites élaborées par mécanosynthèse est liée d'une part à l'équiaxialité et aux petites tailles des dispersoïdes, et d'autre part à leur distribution homogène dans le matériau de base.

I-1-2- Nanocomposites metal-carbure:

Sur la même base que les nanocomposites Métal-oxyde, la mécanosynthèse a été appliquée pour de nanocomposites Metal-Carbure. D.G.Morris et al (Morris,1990) ont élaboré des composites Fe-35%at Al avec une distribution fine 1,9% at. de C sous forme de graphite. Les poudres initiales de Fe et Al ont des tailles de grains inférieures à 150µm . Après une courte durée du broyage la structure composite est établie.

I-1-3- Nanocomposites Métal-sulfure :

Sur la même base que pour les nanocomposites Métal-oxydes, Métal-carbures, les nanocomposites métal-sulfures ont été élaborés par mécanosynthèse suivant la réaction :



Tel que $MS = FeS, WS_2, MoS_2, Cu_2S, CoS, PbS, ZnS$, $R = Al, Mn, Fe, Si$.

Ce type d'application a été donné par P. Matteazzi et al. (Matteazzi, 1991) :

**I-1-4- Nanocéramiques :**

K. Tousimi et al. (1999) ont développé une méthode originale du broyage réactif dans des broyeurs-réacteurs, afin d'obtenir des composites Cu-céramiques. Il s'agit du broyage réactif d'un alliage de Cu avec un deuxième élément dont l'oxyde est très stable, sous pression partielle d'oxygène dans de l'argon, permettant d'obtenir les produits Cu/TiO₂ : Cu/ZrO₂, Cu/HfO₂ désirés, suivant la réaction:



Le but de ce broyage est d'oxyder seulement l'élément d'addition sans oxyder le cuivre afin d'obtenir une nano-dispersion de la phase céramique dans une matrice de cuivre.

La clé de cette oxydation sélective est la pression de l'oxygène dans le broyeur.

II-2- Matériaux monophasés (Matériaux nanocristallins) :

Les nanocristaux sont une nouvelle génération d'alliages avancés élaborés par des techniques loin d'équilibre. Parmi ces techniques on a la méthode de compactions par le gaz condensé sous vide proposée par Gleiter et al. (1990), l'électrodéposition (Hughes, 1986), la pulvérisation (Z.G. Li, 1986) et la thermochimie (Candish, 1992). L'une de ces méthodes qui a attiré une grande attention c'est la méthode par mécanosynthèse qui produit les nanocristaux par une décomposition de la structure des gros grains due aux déformations plastiques (Hunang, 1995). Les propriétés géantes des nanocristaux sont liées à leur petite taille de grain (moins de 100nm) et la densité volumique élevée des joints de cristallites et des interfaces (plus de 50% de leur volume est formé par les joints de grains). Les nanocristaux ont des applications

diverses , nous allons essayer de donner dans ce qui suit une liste de quelques nanocristaux ayant servi à des applications particulières, impossible à accomplir par des matériaux élaborés par les méthodes conventionnelles (Abdellaoui,1994) :

II-2-1- Les Intermétalliques :

L'un des apports des nanocristaux est leur forte potentialité dans le domaine du stockage de l'hydrogène. Des calculs récents ont montré que le rapport hydrogène/métal augmente d'une façon considérable avec la diminution de la taille des particules. Ceci est lié au fait que les sites des atomes d'hydrogène sont associés aux joints de grain . M.L.Trudeau et al.(1992) ont élaboré par mécanosynthèse des intermétalliques nanométriques Fe-Ti , cette élaboration est obtenue seulement pour les basses conditions énergétiques. Pour les hautes conditions énergétiques, des phases amorphes et d'autres phases métastables sont formées.

Les composés intermétalliques, avec leur point de fusion élevé et leur nature ordonnée, présentent une bonne résistance mécanique à haute température et constituent ainsi des matériaux intéressants pour des applications à des températures élevées, plus particulièrement dans les domaines de la chimie et de l'aérospatial. L'aluminiure de niobium $NbAl_3$ est l'un des trois composés intermétalliques du système Nb/Al. Grâce à sa faible densité (4,54 g /cm³), à son haut point de fusion (1680°C), à son taux d'aluminium élevé qui devrait lui conférer une bonne résistance à l'oxydation et à sa structure cristalline ordonnée (DO₂₂) conduisant à une bonne résistance au fluage, le $NbAl_3$ apparaît comme un bon matériau pour des applications structurales à haute température.

Le point de fusion élevé du niobium rendant difficile la préparation de ses aluminiures par des techniques de fusion classiques, des travaux de synthèse de $NbAl_3$ par deux procédés alternatifs utilisant un traitement mécanique : les procédés MASHS et ERAM ont été présentés (Gaffet,1998). La technique MASHS conduit à la formation de $NbAl_3$ massif nanométrique tandis que le procédé MAAP produit des poudres micrométriques de $NbAl_3$.

II-2-2- Solutions solides sursaturées :

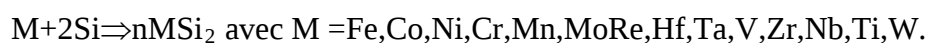
Plusieurs travaux ont montré une large sursaturation chimique induite par mécanosynthèse. Nous citons à titre d'exemple la sursaturation du Cu dans le Fe (cc)

jusqu'à 27% massique, la sursaturation du Mg dans le Al jusqu'à 18,5% at et du Fe dans le Ni jusqu'à 30%at et du Fe dans le Ni jusqu'à 40%at, dans le cas du Si dans le Fe jusqu'à 27,5% at. ou de 37,5%at. (Abdellaoui,1994).

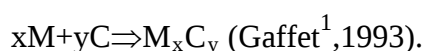
II-2-3-Phases hautes températures

La mécanosynthèse a permis l'obtention de phase haute températures au lieu des phases basses températures stables. Nous citons à titre d'exemples l'élaboration du disiliciure αFeSi_2 haute température (stable au-dessus de 937°C) au lieu de βFeSi_2 basse température d'après (Abdellaoui,1994) et du disiliciure αMoSi_2 haute température (stable au-dessus de 1900°C) au lieu du βMoSi_2 basse température.

Plusieurs exemples de disiliciures ont été élaborés suivant cette réaction :



Les disiliciures élaborés ont des tailles de l'ordre de 9 à 15 nm. Autre que domaine des matériaux métalliques, la mécanosynthèse s'est étendue au domaine d'élaboration des carbures suivant cette réaction :



II-2-4- Amorphisation par mécanosynthèse

Les alliages amorphes sont largement étudiés pour leurs propriétés physiques et métallurgiques liées à l'absence de l'ordre à grande distance . Leur élaboration est obtenue par trempe rapide qui permet de court-circuiter le mouvement des atomes à grande distance et par suite le processus de cristallisation.

Ainsi on comprend que l'élaboration d'alliages amorphes par trempe rapide ou par recuit isotherme de multicouches est sélective du fait quelle est restreinte à des systèmes d'éléments donnés pour les domaines de composition chimiques donnés (Abdellaoui,1994).

A la découverte de la mécanosynthèse comme procédure d'élaboration de phases amorphes, les différentes limitations sont résolues. En effet, en plus des parfaites adaptations au système miscible de chaleurs de mélanges négatives, la mécanosynthèse s'est montrée capable de synthèse d'alliages amorphes homogène à partir des systèmes non miscibles ayant des chaleurs positives et cela à partir de poudres élémentaires .

Nous citons à titre d'exemple, l'amorphisation des non miscibles CuFe, CuTa (non miscible ayant la chaleur de mélange positive) CuW, CuV, SiSn et SiZn (Abdellaoui, 1994).

En plus, la mécanosynthèse a permis d'élaborer des phases amorphes dans les intermétalliques. Nous citons à titre d'exemple TiNi, Ni₆₀Nb₄₀, NiZr. E. Gaffet et al. (Gaffet², 1993) ont permis d'énumérer l'ensemble des systèmes nanocristallins et amorphes élaborés par mécanosynthèse suivant les réactions suivantes :



De même l'élaboration de phase amorphe par les éléments purs a été montré pour plusieurs cas, Si pur (Gaffet, 1990) et de Ge pur (Gaffet², 1993).

Contrairement aux compositions chimiques ponctuelles des phases amorphes obtenues par trempe rapide (eutectique ou proche de l'eutectiques), la mécanosynthèse permet l'élaboration de phases amorphes dans de larges domaines de compositions chimiques.

L'obtention de ces phases amorphes par mécanosynthèse est souvent le résultat d'une interaction entre les billes, les parois des jarres et les poudres élémentaires ou l'interaction entre des barreaux et les poudres élémentaires qui produit des sites interstitiels dans les réseaux métalliques ou ces derniers permettent aux impuretés de pénétrer dans ces sites interstitiels et former des distorsions locales du réseau.

Quand les distorsions locales atteignent une valeur critique, l'ordre à grande distance du réseau sera détruit et on aura l'apparition de la phase amorphe.

II- APPLICATIONS MAGNETIQUES

II-1- Elaboration d'aimants permanents (matériaux magnétiques dur)

Après la découverte en 1983 de la phase Nd₂Fe₁₄B comme étant une phase magnétique dure présentant des propriétés magnétiques importantes, il a fallu attendre jusqu'à l'utilisation de la mécanosynthèse pour se rendre compte que d'autres phases peuvent être adaptées à la constitution d'aimants permanents.

Les travaux portant sur l'élaboration des aimants permanents par la mécanosynthèse (MAAP) ont montré qu'un recuit de courte durée (entre 15mn et 1h

au maximum) à des températures moyennes de 700-900 °C est nécessaire pour porter les faibles valeurs de l'aimantation à saturation et de la coercitivité des alliages bruts de mécanosynthèse à des valeurs bien supérieures à celles correspondants aux alliages élaborés par les techniques conventionnelles y compris la trempe rapide.

Les exemples d'élaboration d'aimants permanents par mécanosynthèse sont nombreux, nous citons à titre d'exemple :

l'élaboration d'aimants permanents micro cristallins à base de :

NdFeB ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$), SmFeV ($\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{70}\text{V}_{15}$) avec $H_c=11,7\text{Koe}$ et ($\text{Sm}_{12}\text{Fe}_{75}\text{V}_{15}$) avec $H_c=30\text{Koe}$, SmFeTi et SmFeC ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_7$) avec $H_c=23,2\text{Koe}$ (Abdellaoui,1994).

II-2- Effet des paramètres de la mécanosynthèse sur les matériaux magnétiques :

II-2-1- Les poudres ultrafines :

Les poudres élaborés par mécanosynthèse (mécanochimie avec une réaction oxydoréduction) ont une taille de l'ordre de 10 à 20nm. Les propriétés magnétiques de ces dernières sont caractérisées par une réduction de la valeur de l'aimantation relative et une croissance considérable du champ coercitif dans le cas des CoNi. (Figure 1). En raison de leurs propriétés ; les poudres ultrafines sont utilisées pour l'enregistrement , ferrofluide, les aimants nanocomposites (Ding,1996).

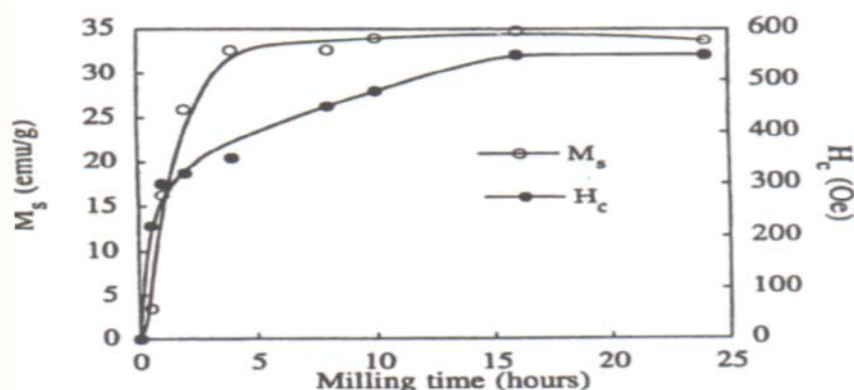


Figure1 :Effet du temps du broyage sur l'aimantation à saturation et le champ coercitif pour la réaction $\text{CoCl}_2 + 2\text{Na}$ avec 50% wt de NaCl (Ding,1996)

II-2-2 Microstructures et propriétés physiques des alliages magnétiques :

R.Elkalkouli (1995) a élaboré à partir de poudres immiscibles des alliages $X_{20}Cu_{80}$ avec $X(Fe, Co)$ par mécanosynthèse. L'évolution de la taille des cristallites lors du broyage se produit en deux stades distincts. Le premier, dont la cinétique est très rapide permet de passer d'une taille initiale de quelques centaines de nm à quelques dizaines de nm ; le second, beaucoup plus lent conduit à la taille finale d'environ 25 nm qui apparaît comme la limite inférieure susceptible d'être obtenue par un procédé mécanique. Cette dimension est reliée aux propriétés intrinsèques des dislocations et en particulier à leur difficulté à se générer (arrêt du fonctionnement des sources) et à se propager d'un grain à l'autre (impossible de créer de nouvelles sources). Les méthodes conventionnelles (DRX, MET) montrent que lors du broyage la structure c.c du Fe (hc du Co) disparaît et qu'un alliage se forme avec évolution du paramètre de maille. Les mesures d'aimantation mettent en évidence la réalité la plus complexe des phénomènes. L'alliage CuFe forme une solution solide mais l'homogénéité n'est pas idéale puisqu'il subsiste de petites entités à base de Fe dont la composition en Cu n'a pu être déterminée. L'alliage CuCo pour des durées raisonnables du broyage (24h/48h) possède un comportement super paramagnétique et la comparaison avec les films permet de remonter à la dimension et la composition des amas magnétiques riches en Cobalt. Le résultat du broyage est sensible à l'environnement dans lequel il est réalisé ; en particulier l'utilisation d'atmosphère neutre (Ar) ou susceptible de réagir (éthanol) peut conduire à la création de composés (ici des carbures et des oxydes) pouvant influencer la cinétique et le résultat final.

ANNEXE IV

Le broyeur planétaire

I-Physique de la mécanosynthèse dans un broyeur planétaire.....	91
I-1- Introduction.....	91
I-2- Approches de calculs	91
I-2-1- Analogie entre le broyeur et les irradiations.....	91
I-2-2- Approche de calcul du point de vue cinétique.....	92
I.2.3Analyse de l'énergie dissipée	94

Références

Burgio.N ,A,Iasonna,M.Magini,Nuovo cimento,13D,p459 (1991)

Martin.G,E.Gaffet,Coll.Phys.,Coll.C4,Suppl.N°14,Tome51,71-77(1990)

Magini.M .Mater.Sci.For.vols88-90,121-128(1992)

I-PHYSIQUE DE LA MECANOSYNTHESE DANS UN BROYEUR PLANETAIRE.

I-1-INTRODUCTION

Différentes approches de calculs ont été développées pour un broyeur planétaire dans le but de corréler le produit final du broyage aux conditions expérimentales de manipulation.

Sur cette base, des tentatives de calculs de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence de choc et de la puissance de choc ont été développées. Les transformations de phases induites par mécanosynthèse sont dues essentiellement à l'énergie élastique de déformation, à l'élévation de la température, à l'énergie cinétique dissipée et à d'autres mécanismes que nous allons essayer d'analyser.

I-2- APPROCHES DE CALCULS

I-2-1-Analogie entre le broyage et les irradiations :

La première approche de calcul de l'énergie transférée au cours du broyage faite par G.Martin et al. (1990) consiste à faire une analogie entre le comportement des matériaux sous broyage et ceux sous irradiations, en appliquant la thermodynamique hors équilibre des matériaux irradiés aux matériaux broyés .

Les auteurs (Martin,1990) supposent sur la base de la thermodynamique hors équilibre des matériaux irradiés que l'énergie transférée à une surface spécifique est proportionnelle à $m\Omega^2$ ou m est la masse de la bille et Ω la vitesse angulaire du plateau, par contre la fréquence est proportionnelle à ω qui est la vitesse angulaire de la jarre.

La puissance injectée mécaniquement dans le matériau est proportionnelle à $mI^2\Omega^2\omega$ ou I^2 est une surface spécifique de l'ordre de R^2 ou rR respectivement dans le régime de roulement ou d'impact, et où R et r sont les rayons respectifs de plateau et de la jarre.

Les puissances spécifiques injectées dans le matériau sous broyage ont été comparées aux puissances injectées dans le matériau sous d'autres types de sollicitations mécaniques ou sous irradiations. Cette comparaison est illustrée par la Figure 1. Les résultats de cette modélisation montrent que l'énergie transférée dans le matériau est de l'ordre de 10^{-6} eV/at.s.

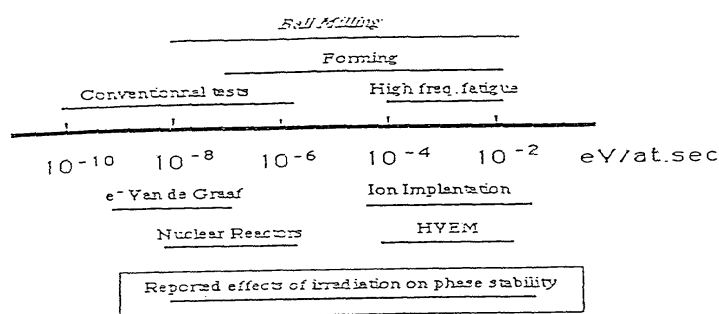


Figure 1 : Puissance spécifique injectées dans des matériaux, sous sollicitations mécaniques ou sous irradiations [Martin(1990)]

I-2-2- Approche de calcul du point de vue cinétique

Dans cette approche les auteurs s'intéressent au mouvement de la bille dans la jarre au cours du broyage. N.Burgio et al.(1991) ont fait une deuxième approche de calcul des broyeurs planétaires type « Frisch pulvérisateur P5 ». Ces auteurs ont proposé une modélisation cinématique illustrée par la figure 2. Dans cette figure 2, $\vec{R}_p$ désigne la distance vectorielle entre le centre du plateau et le centre de la jarre, $\vec{R}_v$ la distance vectorielle entre le centre de la jarre et un point de la surface intérieure de la jarre, α l'angle entre les rayons vectoriels $\vec{R}_v$ et $\vec{R}_p$. Ω et ω les vitesses angulaires absolues respectives du plateau et de la jarre ($\omega = -1,25\Omega$). Les résultats des calculs donnent une vitesse de décollage de la bille :

$$V_b = \left[(\Omega R_p)^2 + \omega^2 \left(R_v - \frac{d_b}{2} \right) \left(1 - 2 \frac{\omega}{\Omega} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

L'énergie cinétique de choc est donnée alors par :

$$E_b = \frac{1}{2} m V_b^2 \quad (2)$$

N.Burgio et al (1991), en s'appuyant sur une résolution graphique, supposent que la bille aura un nouveau collage avec la jarre, lorsque la valeur de l'angle α est de 360° .

Ainsi la vitesse de la bille après collision donnée par la vitesse absolue du point

de la jarre ayant

$$V_s = \left[(\Omega R_p)^2 + \omega^2 \left(R_v - \frac{d_b}{2} \right) \left(1 - 2 \frac{\omega}{\Omega} \right) + 2 \Omega \omega R_p \left(R_v - \frac{d_b}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

les mêmes coordonnées est donnée par :

Ils supposent aussi qu'après un nombre de chocs successifs, la bille doit minimiser son énergie cinétique E_b jusqu'à atteindre son énergie cinétique E_s donnée par sa vitesse après collision. L'énergie cinétique E_s est donnée par:

$$E_s = \frac{1}{2} m V_s^2 \quad (4)$$

et l'énergie dissipée dans le matériau sera donnée par la différence entre les deux énergies avant et après collision comme suit :

$$\Delta E_b = E_b - E_s \quad (5)$$

En pratique, on opère avec un nombre de bille supérieur à 1, l'énergie dissipée doit être modifiée par un coefficient ϕ_b qui tient compte du degré de remplissage des jarres.

Pour une jarre totalement remplie, autrement dit aucun mouvement n'est possible

$\varphi_b = 0$, dans le cas où la jarre contient une seule bille $\varphi_b = 1$.

L'expression de l'énergie dissipée sera alors donnée par :

$$\Delta E_b^* = \Delta E_b \varphi_b \quad (6)$$

et la puissance dissipée par un nombre de billes N_b dans le matériau sera donnée par :

$$P = \Delta E_b \varphi_b N_b f_b \quad (7)$$

Avec $f_b = \frac{K(\Omega - \omega)}{2\pi}$ la fréquence de la bille.

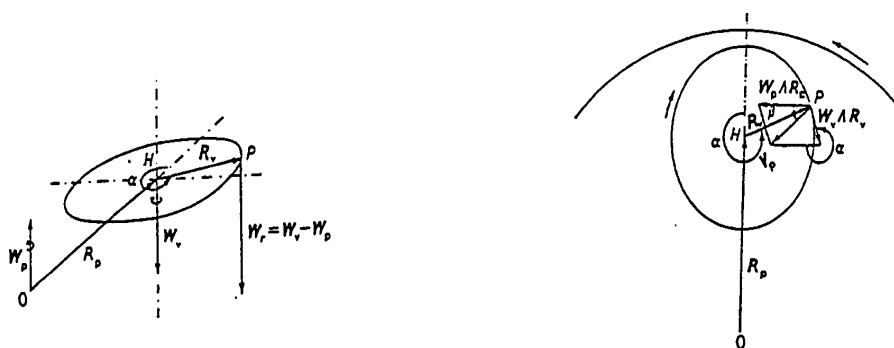


Figure 2 :.Modélisation cinématique d'un broyeur planétaire type « Frisch pulverisette p5 ».

1.2.2.3 Analyse de l'énergie dissipée :

M.Magini (1991) a essayé d'analyser l'énergie dissipée dans le matériau au moment du choc. En d'autres termes, il a essayé de calculer l'énergie cinétique de la bille

avant et après l'instant d'impact. Comme l'énergie potentielle d'une bille est :

$$E_p = mgh \quad (8)$$

où m est la masse de la bille, lâchée d'une hauteur h est égale à son énergie cinétique E_C

Au moment de l'impact, l'auteur a utilisé la hauteur de rebondissement h' pour calculer l'énergie cinétique de la bille E'_C après l'impact donnée par son énergie potentielle :

$$E'_p = mgh' \quad (9)$$

La différence d'énergie cinétique de la bille avant et après l'impact donnée par son énergie dissipée, dans le matériau sous forme de défaut, et dans la bille et la surface sous forme de d'élévation de température par effet joule. Cette différence d'énergie est donnée par :

$$\Delta E = E_C - E'_C = (1 - \eta_b)E_C \quad (10)$$

Avec $\eta_b = \frac{h}{h'}$ caractéristique du taux d'énergie cinétique dissipée ΔE .

La figure 3a montre l'étude de η_b en fonction de l'énergie cinétique de choc pour une bille qui n'a pas servi au broyage. Le rapport η_b tend vers une valeur constante de 0,65 en augmentant l'énergie E_C . Pour voir l'effet des conditions du broyage sur le taux d'énergie dissipée dans le matériau, M.Magini s'est servi des billes qui ont été utilisées pour différentes durées du broyage.

La variation de l'énergie cinétique dissipée ΔE en fonction de l'énergie cinétique de choc E_C est reportée dans la figure 3.b. D'après cette figure, les premiers stades du broyage (la courbe correspondante à 1 heure).

L'énergie dissipée par choc est proche de la barrière limite correspondant à une dissipation totale de l'énergie (le cas où la bille ne rebondit pas et reste collé à la surface plane après le choc). Pour une bille utilisée pour une durée de 30 heures l'énergie cinétique dissipée est proche de l'énergie dissipée par une bille propre qui n'a pas servi au broyage.

M.Magini(1991) suppose que dans les conditions expérimentales, vu que la surface de la jarre est courbée et non plane et vu qu'elle est couverte d'une couche de poudre le rebondissement de la bille sera plus faible que celui présenté dans la figure.4.a et par conséquent on aura une dissipation d'énergie plus importante que

celle montrée à la Figure .4.b, il suppose aussi que la conclusion faite pour les premiers stades du broyage reste toujours une bonne approximation

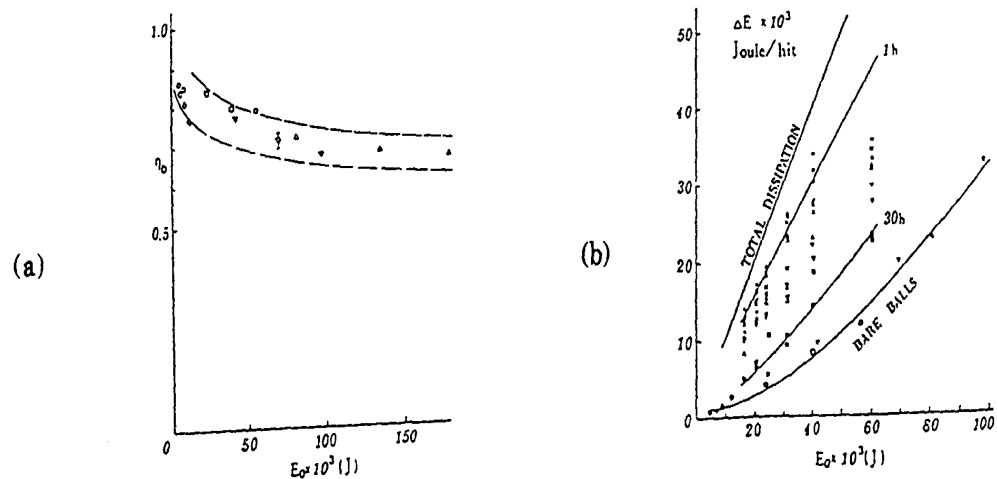


Fig 4 ::a) Variation de la hauteur de rebondissement en fonction de l'énergie cinématique
 b) Variation de l'énergie dissipée en fonction de l'énergie cinétique de choc.

Références

- Abdellaoui.M**, thèse doctorat Paris (1994)
- Benjamin.J.S**,Metall.Trans.1,2943(1970)
- Candish.L.E.Mc**,B.H.KearandB.K.Kim,Nano.Mater1,119(1992)
- Ding.J**, T.Tsuzuki,P.G.McCormrik and R.Street,Appl.Phys,29,2365(1996)
- ElKalkouli.R**, Thèse de doctorat Poitiers France Octobre (1995)
- Gleiter.H**,Prog.Mater.Sci.33,223.(1990)
- Gaffet.E** , etM.Harmalin.Colloque de physique,ColloqueC4,Supplement au N14, Tome51,139-150(1990)
- Gaffet¹.E**,N.Malhouroux.Gaffet,M.Abdellaoui et A.Malchère,Revue de métallurgie, Cit soumis à octobre (1993)
- Gaffet².E**,N.malhouroux etM.Abdellaoui,J.All.Comp.194,339-360(1993)
- Gaffet.E**, F.Charlot, D.Klein, F.Bernard and J.C.Niepce, Mater.Sci.For,379,269-272(1998)
- Hughes.R.O**,S.D.Smith.C.S.Pande,H.R.Johnson and R.W.Anstrong.Scripta Metall.Mater,20,93(1986)
- Hunang.J.Y**,P.H.D Dissertation,P.R.China(1995)
- Li.Z.G** andD.J.Smith,Appl PhyLette55,919(1986)
- Morris.D.G** et Morris, Mater. Sci.Eng,A125,97-106(1990)
- Matteazzi.P** et G.LeCaer,Mater.Sci.Eng,A149,135-142(1991)
- Trudeau.M.L**,R.Schulz,L.Zaluski,S.Hosatte,D.H.Ryan,C.B.Donner,P.tessier,J.O.Strom Olsenet A.VanNeste,Mater.Sci.For.Vols88-90,537-544(1992)
- Tousimi.K** et A.R.Yavari, Abstrat-JRFM,19(1999)