

17/ 2009 . M/G. M

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**HOUARI BOUMEDIENNE**

**FACULTE DE GENIE MECANIQUE**  
**ET DE GENIE DES PROCÉDES**



*Mémoire présenté*  
*Pour l'obtention du diplôme de :*

*Magistère en Génie mécanique*

*Spécialité : Sciences et Génie des matériaux.*

*Par :*

*LEMDANI Ferroudja épouse ABDOU*

*Thème :*

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET PHYSIQUES DES**  
**POUDRES NANOSTRUCTUREES DE FER ELABOREES PAR**  
**MECANOSYNTHESE**

Soutenue Publiquement le 04 novembre 2009 devant le Jury composé de :

Mr: S. LEBAILI (Professeur à L'USTHB).....Président

Mr: M. AZZAZ (Professeur à L'USTHB).....Directeur du Mémoire

Mr: S. ABDI (Maitre de conférences à L'USTHB).....Examinateur

Mr: S. BERGHEUL (Maitre de conférences à L'USD Blida).....Examinateur

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (L.S.G.M) de la Faculté Génie Mécanique et Génie des Procédés de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB).

Je remercie très vivement Monsieur AZZAZ Mohamed, Professeur à USTHB de m'avoir assisté et dirigé au cours de la réalisation de cette étude. Je lui adresse ma profonde reconnaissance de m'avoir fait bénéficier de son expérience, sa disponibilité et ces nombreux conseils qu'il m'a accordé pour mener à bien ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur S. LEBAILI, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury examinateur de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères aux Messieurs S. ABDI Maître de Conférences à USTHB, et S. BERGHEUL Maître de Conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida qui ont accepté de consacrer de leur temps à l'examen de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Kamel TAIBI, Maître de Conférences à USTHB pour son aide pour la caractérisation au MEB, et Monsieur A. TAFAT Chargé de cours à l'USTHB, pour son soutien durant l'élaboration.

J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur A. GUITOUM, Chargé de recherche au COMENA d'Alger pour sa contribution aux caractérisations par spectrométrie Mössbauer.

Je remercie également Messieurs M. ZERGOUG et A. HADDAD chercheurs au centre de soudage de Chéraga, pour leur contribution aux mesures magnétiques.

E tiens à remercier Mademoiselle F. OTHMANE du département d'aéronautique à l'université de Blida pour son assistance dans les analyses d'hyperfréquences.

Mes remerciements vont enfin au personnel du laboratoire des Sciences et Génie des matériaux de la Faculté de Génie Mécanique en particulier Samir et les collègues en Faculté de Physique: Warda, Wahiba et Fayçal pour leurs aides et sympathie.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités</b>	
I.1) Introduction aux nanomatériaux.....	4
I.2) Définition des nanomatériaux.....	5
I.3) description des différentes familles des nanomatériaux.....	5
I.3.1) structure des nanomatériaux.....	5
I.3.2) Classement par familles et applications des nanomatériaux.....	6
I.4) L'économie des nanotechnologies et le positionnement des nanomatériaux : Données mondiales sur les nanomatériaux dans le domaine des nanotechnologies.....	9
I.5) Propriétés des nanomatériaux .....	12.
I.6) Le magnétisme des matériaux.....	22
I.6.1) Origine du magnétisme des matériaux.....	22
I.6.2) Classification des matériaux magnétique.....	22
I.6.3) Bases physiques du ferromagnétisme.....	23
I.6.4) Le ferromagnétisme du Fe, Co et Ni.....	25
I.6.5) Le magnétisme des nanoparticules.....	30
I.7) Les procédés d'élaboration des nanomatériaux.....	33
I.7.1) Elaboration par voie physique.....	35
I.7.2) Elaboration par voie chimique.....	35
I.7.3) Elaboration par voie mécanique.....	37
I.8) La mécanosynthèse.....	38
I.8.1) Perspective historique .....	38
I.8.2) Définition de la micanosynthese.....	40
I.8.3) Mécanisme du broyage d'alliage et de composés.....	40
I.8.4) Différents types de broyeurs.....	42
I.8.5) Paramètres de broyage mécanique.....	44
I.8.6) Modifications structurales induites par le broyage .....	45
I.9) Consolidation et densification.....	47
I.10) Le fer l'élément à broyé.....	50
I.10.1) Structure cristalline et polymorphisme.....	51
I.10.2) le fer et la mécanosynthèse.....	52

I.10.3) les superalliages du fer élaborés par mécano-synthèse.....	54
I.10.4) Applications du fer en nanopoudre .....	54

## Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1) Elaboration des échantillons.....	55
II.1.1) paramètres de broyage utilisés.....	55
II.1.2) broyeur planétaire PM400.....	56
II.1.3) la boîte à gants.....	57
II.1.4) Mise en forme des pastilles par compaction des poudres.....	58
II.2) Technique de caractérisation des échantillons.....	59
II.2.1) Caractérisation par diffraction des rayons X .....	60
II.2.1.1) Principe de la diffraction des poudres.....	62
II.2.1.2) Paramètres d'acquisition des données.....	62
II.2.1.3) Analyse des profils des raies.....	63
II.2.1.4) Calcul de la taille des grains diffractants.....	63
II.2.1.5) Calcul de la déformation.....	64
II.2.2) Microscopie électronique à balayage.....	65
II.2.2.1) Principe.....	65
II.2.2.2) Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon.....	68
II.2.2.3) Fonctionnement du microscope électronique à balayage.....	68
II.2.3) Granulométrie Laser.....	71
II.2.3.1) Définition.....	71
II.2.3.2) Principe des deux théories de diffusion .....	71
II.2.4) Technique de la Spectrométrie Mössbauer .....	73
II.2.4.1) L'effet Mössbauer : absorption-émission sans recule .....	74
II.2.4.2) Principe de la spectro de Mössbauer .....	74
II.2.4.3) Paramètres hyperfins.....	76
II.2.4.4) Aspect expérimental.....	75
II.2.5) mesures magnétiques.....	80
II.2.5.1) Principe de la mesure.....	80
II.2.5.2) Dispositif expérimental.....	80
II.2.6) Caractérisation aux hyperfréquences.....	81
II.2.6.1) Définition et classification des hyperfréquences .....	82

II.2.6.2) Supports de transmission.....	83
II.2.6.3) Système d'analyse .....	85
II.2.6.4) Principe de fonctionnement du coupleur directif.....	85
II.2.6.5) Coefficient de Réflexion .....	86
II.2.7) Contrôle par courants de Foucault.....	89
II.2.7.1) Répartition et principes des courants de Faucault.....	89
II.2.7.2) La profondeur des courants de Foucault.....	90
II.2.7.3) Système de mesure.....	91
II.2.8) Essai de la microdureté Vickers.....	93

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1) Evolution structurale de la poudre Fer durant le broyage.....	95
III.1.1) Diffractogrammes enregistrés .....	95
III.1.2) Calcul du paramètre de maille .....	97
III.1.3) Calcul de la taille des grains diffractants et les microdéformations .....	97
III.2) Évolution de la morphologie et taille des particules.....	98
III.2.1) Les observations au microscope électronique à balayage .....	98
III.2.2) La taille des particules par Granulométrie Laser.....	103
III.2.2.1) Les distributions granulométriques .....	104
III.2.2.2) Diamètres moyens des particules .....	106
III.3) Les propriétés physiques :.....	107
III.3.1) Résultat de la spectrométrie Mössbauer .....	107
III.3.2) Les courants de Foucault .....	109
III.3.3) Les mesures magnétiques .....	113
III.3.4) Résultats des Hyperfréquences .....	115
III.3.5) Microdureté Vickers .....	116
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>119</b>

## Liste des figures

**Figure I.1 :** Deux familles de nanomatériaux et deux communautés scientifiques ont œuvré en parallèle, mais en sens contraire : l'une est partie des atomes pour constituer des grains de plus en plus gros, alors que l'autre est partie de matériaux classiques pour en affiner la microstructure. Les domaines de dimension couverts par ces deux communautés se recouvrent aujourd'hui.

**Figure I.2 :** Représentation d'une nanocapsule.

**Figure I.3:** Molécules de fullerène.

**Figure I.4 :** Fils constitués de nanotubes de carbone multiparois observés au microscope électronique à balayage).

**Figure I.5:** Croissance des marchés des nanotechnologies.

**Figure I.6 :** Economie des nanotechnologies.

**Figure I.7 :** Axe de facile aimantation.

**Figure I.8 :** Coupe schématique illustrant l'augmentation du rapport surface sur volume.

**Figure I.9:** Schéma d'un nanomatériau massif (localisation des joints de grains et des joints triples).

**Figure I.10 :** Mécanismes de déformation à chaud sans modification de la morphologie des grains

**Figure I.11 :** Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu.

**Figure I.12 :** Variation du champ coercitif, en fonction de la taille des grains  $D$ , dans un certain nombre d'alliages magnétiques doux.

**Figure I.13 :** Comportement des matériaux en fonction de la température.

**Figure I.14 :** microstructure magnétique à différentes échelles.

**Figure I.15 :** Variation de l'aimantation en fonction du champ pour un échantillon monocristallin de cobalt [22].

**Figure I.16a) :** Réponse d'un matériau ferromagnétique à un champ magnétique, b) : cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique

**Figure I.17 :** Courbes d'aimantation des matériaux ferromagnétiques doux et durs

**Figure I.18:** Schéma illustrant les deux approches de fabrications des nanomatériaux.

**Figure I.19:** La technique du tube coudé (ECA – Equal Channel Angular Pressing).

**Figure I.20:** Les applications potentielles des produits de la mécanosynthèse.

**Figure I.21 :** Schéma de la dynamique, fragmentation(a) et de ressoudage (b) des poudres lors du broyage.

**Figure I.22:** Mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure Lors de la mécanosynthèse.

**Figure I.23 :** Dispositifs mécaniques permettant de réaliser la mécanosynthèse.

**Figure I.24:** Schéma d'un broyeur planétaire indiquant les différents mouvements générés.

**Figure I.25:** Schéma illustrant Evolution cristalline pendant le broyage des composants intermétallique

**Figure I.26:** Influence de la taille et de la morphologie des particules sur la densité tassée et la densité apparente.

**Figure I.27:** Schéma d'une poudre agglomérée.

**Figure I.28 :** Influence d'une répartition granulométrique bimodale Sur la densité apparente et tassée.

**Figure I.29 :** Schéma d'un dispositif de frittage flash

**Figure I.30 :** Structure du fer  $\alpha$ .

**Figure I.31 :** Cycle d'hystérésis de nanoparticules de fer comprenant 220 atomes en moyenne.

**Figure II.1 :** Photographie du broyeur planétaire. (a) Photographie de la jarre et des billes, (b) broyeur planétaire FRITSCH PM400, (c) présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres.

**Figure II.2 :** Boite à gants.

**Figure II.3 :** Compactage, (a) presse hydraulique, (b) La matrice de forme circulaire, (c) la pompe (création du vide au cours du compactage).

**Figure II.4 :** Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

**Figure II.5:** Famille de plans réticulaires de distance  $d$ , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X.

**Figure II.6:** Condition d'interférence destructive.

**Figure II.7:** Schéma d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).

**Figure II.8:** Poire de diffusion.

**Figure II.9:** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

**Figure II.10:** Représentation schématique de l'énergie de distributions des électrons émis par un échantillon.

**Figure II.11 :** Dispositions des différents détecteurs au sein du MEB

**Figure II.12 :** Forme du spectre de rayons X donné par analyse EDS.

**Figure II.13 :** Schéma simplifié de l'unité optique d'un granulomètre laser.

**Figure II.14 :** Schéma illustrant la théorie de diffusion de Mie.

**Figure II.15 :** Observation du phénomène de diffraction de Fraunhofer.

**Figure II.16 :** Lentille (L) placée entre la source laser et le détecteur.

**Figure II.17 :** Niveaux d'énergie nucléaire du noyau de fer et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes.

**Figure II.18:** Source Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtenue à partir de  $^{57}\text{Co}^*$ .

**Figure II.19 :** Schéma du montage spectromètre Mössbauer.

**Figure II.20:** Spectre Mössbauer de poudres nanostructurées de fer à 77K ajusté avec deux composantes ; (1 : raie fine, 2 : raie large).

**Figure II.21** : Schéma du dispositif expérimental des mesures magnétiques.

**Figure II.22** : Guide d'onde : a) circulaire, b) rectangulaire.

**Figure II.23** : La configuration d'une chaîne de mesure du coefficient de réflexion.

**Figure II.24** : Coupleur directif à puissance réfléchie.

**Figure II.25** : Principe des courants de Foucault.

**Figure II.26** : Courants de Foucault induits dans un matériau.

**Figure II.27**: Schéma du système de contrôle non destructif par courants de Foucault.

**Figure II.28** : Système de contrôle par courants de Foucault.

**Figure III.1** : Diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage.

**Figure III.2** : Evolution du diffractogrammes du pic 110 en fonction du temps de broyage des échantillons 4, 12, et 54 heures de broyages.

**Figure III.3**: Evolution du paramètre de maille du fer en fonction du temps de broyage.

**Figure III.4**: Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage.

**Figure III.5**: Evolution des microdéformations en fonction du temps de broyage.

**Figure III. 6** : Particules de poudres après 8 heures de broyage.

**Figure III. 7** : Particules de poudres après 4 heures de broyage.

**Figure III. 8** : Particules de poudres après 12 heures de broyage.

**Figure III. 9** : Particules de poudres après 24 heures de broyage.

**Figure III.10** : Particules de poudres après 36 heures de broyage.

**Figure III.11** : Analyse EDAX de l'échantillon 36 heures de broyage

**Figure III.12**: Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 4h.

**Figure III.13**: Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 8h.

**Figure III.14**: Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 12h.

**Figure III.15**: Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 24h.

**Figure III.16**: Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 36h.

**Figure III.17**: Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 54h.

**Figure III.18**: variation du diamètre moyen des particules de poudres durant le broyage.

**Figure III.19**: Spectres Mössbauer de poudres nanostructurées de fer à température ambiante.

**Figure III.20**: Le champ hyperfin en fonction du temps de broyage

**Figure III. 21** : Variation de l'impédance en fonction du temps de broyage à 1,3 K

**Figure III.22**: Variation  $d\Delta Z$  en fonction du temps de broyage, à 400Hz, à 700Hz, à 1KHz et à 1,3 KHz.

**Figure III.23** : Variation de la résistivité en fonction du temps de broyage, à 400Hz, à 700Hz, à 1KHz, et à 1,3 KHz.

**Figure III.24** : Variation de l'inductance en fonction du temps de broyage, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

**Figure III.25**: Evolution du champ coercitif  $H_c$  en fonction du temps de broyage.

**Figure III.26** : Evolution de l'induction rémanente  $B_r$  en fonction de la durée de broyage.

**Figure III.27**: Evolution du moment de saturation  $M_s$  en fonction du temps de broyage.

**Figure III.28** : Evolution de la rectangularité  $M_s/B_r$  en fonction du temps de broyage.

**Figure III.29**: Variation du coefficient de réflexion  $\Gamma$  en fonction du temps de broyage et à différentes Fréquences.

**Figure III.30** : Microdureté Vickers en fonction de temps de broyage.

**Figure III.31** : Evolution, en fonction du temps de broyage (exprimé en ks), de la dureté Vickers du fer.

**Figure III.32** : Variation de la microdureté Vickers avec ( $d^{-1/2}$ ) des différents échantillons.

## Liste des tableaux

**Tableau I.1** : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.

**Tableau I.2** : Propriétés physiques du Nickel, du fer et du cobalt.

**Tableau I.3**: Caractéristiques des différents types de broyeurs.

**Tableau I.4** : caractérisations de différentes poudres à base de fer élaborées par mécanosynthèse.

**Tableau I.5** : composition nominale (poids %) des superalliages de fer par mécanosynthèse

**Tableau II.1** : Paramètres de broyage de des poudres.

### INTRODUCTION GENERALE

Dans les études de la science des matériaux, Il existe un domaine de taille, intermédiaire entre celui des atomes (molécules) et celui des matériaux massifs, dans lequel peuvent apparaître des nouvelles propriétés qui pourront par la suite être utilisées dans diverses applications. Ce domaine de taille est le nanomètre, et les nanotechnologies, nanosciences, nanoparticules voir nanomatériaux sont des termes qui délaissent petit à petit le champ exclusivement scientifique pour évaluer dans le monde économique et social. Ainsi, les matériaux nanostructurés avec des grains dont la taille est de l'ordre de 10 nm, ont déclenché rapidement un intérêt croissant lors de la dernière décennie, car ils présentent la possibilité de révolutionner la conception des matériaux traditionnels dans de nombreuses applications par le biais d'un contrôle structural au niveau atomique ; ceci afin de les adapter à des besoins techniques spécifiques.

Les dimensions recherchées dans les matériaux nanostructurés sont en général inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme dimensionnelle que diverse propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets de confinement. Lorsque la grosseur des grains d'un matériau polycristallin et progressivement réduite à partir des dimensions macroscopiques jusqu'à une échelle de quelques nanomètres, il en résulte pour la structure atomique les conséquences suivantes : le nombre d'interfaces augmentent, la fraction d'atomes présents sur les sites d'interfaces devient comparable au nombre d'atomes présents dans un cristal parfait. En plus de la taille des grains, la présence des joints de grains est de toute évidence un facteur important pour expliquer ces différences. Il devient donc nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain.

Les nanomatériaux et les matériaux nanostructurés ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, ... Ces matériaux, variant sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité et la composition.

Ils existent plusieurs techniques de synthèse pour obtenir des matériaux métalliques nanocristallins. Celle des méthodes à un stade : on entend par là les méthodes qui produisent directement des matériaux solides à structure nanocristalline. Les techniques basées sur l'électrodéposition, la recristallisation à partir de l'état amorphe et la déformation plastique importante. La deuxième catégorie est celle des méthodes à deux stades, qui fait intervenir

la synthèse d'une poudre ultrafine, suivie de la compaction de la poudre pour constituer un matériau nanocristallin à forte densité ou la difficulté réside dans l'optimisation du procédé de compaction.

Parallèlement au développement des nanomatériaux, des procédés de synthèse tel que le broyage à haute énergie (ou mécanosynthèse), a connu un véritable essor. Ce procédé permet d'envisager d'importants gains de productivité en raison de son faible coût de mise en œuvre d'une part et d'autre part la facilité avec laquelle on peut élaborer de grandes quantités de matériaux. Cette technique permet à la fois de mettre en alliage des poudres élémentaires mais aussi d'obtenir une nanostructure. Ces avantages privilégient l'emploi de cette technique pour l'élaboration de poudres à partir de particules élémentaires

Ainsi, malgré les progrès enregistrés dans l'étude des matériaux nanostructurés, l'obtention d'un échantillon propre, bien défini, nécessite le contrôle d'un certain nombre de paramètres de broyage, ainsi qu'un bon conditionnement des échantillons destinés aux techniques de caractérisation. Il faut noter que l'utilisation du broyage haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impureté ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains. En général, ces impuretés sont localisées aux joints de grains.

Il est donc nécessaire de mettre en évidence les joints de grains dans l'étude des nanomatériaux. Dans notre cas et par rapport aux moyens disponibles dans ces études, on s'intéresse beaucoup à l'effet de taille que ce soit les grains ou les joints de grains. Pour étudier le processus de la mécanosynthèse plus exactement les effets du broyage haute énergie sur des poudres micrométriques, la poudre de fer pur est un bon candidat : l'accent est mis sur la maîtrise à la fois de la technique d'élaboration et ces paramètres et du procédé de compactage et de la mise en densification des poudres broyées. Aussi, pour illustrer l'influence de la nanostructure sur les propriétés magnétiques, il a été montré que le meilleur exemple est le fer pur. En fait, il est quelque peu étonnant que le fer, le plus ancien matériau ferromagnétique connu, a été considéré comme l'archétype des ferromagnétiques. Ce matériau a montré des propriétés magnétiques nouvelles et singulières sous la forme nanostructurée. Ainsi, l'aimantation à saturation, le champ hyperfin à la spectrométrie Mössbauer, la température de curie et le comportement magnétique doux sont fortement dépendants de l'échelle nanostructurée des grains et des joints de grains.

Nous avons pu ainsi, synthétiser des poudres nanostructurées de fer pur par broyage mécanique au sein de notre laboratoire en utilisant les moyens disponibles à savoir : un

broyeur planétaire, une boîte à gant et une presse de densification des poudres. Cette technique de la mécanosynthèse (broyage mécanique) permet la réalisation d'alliages par un mélange d'éléments chimiques d'une part, et d'autre part, d'élaborer des poudres nanostructurées par broyage de poudres élémentaires.

Nous avons pu étudier les propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées de fer élaborées par broyage planétaire. Les joints de grains ont fait l'objet de plusieurs études, par ailleurs, la nature et l'observation de ces joints de grains restent de nos jours controversées.

Afin de clarifier les résultats quelquefois ambigus, plusieurs techniques de sensibilités différentes et complémentaires ont été utilisées pour caractériser les poudres nanostructurées (microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X, spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques, mesures hyperfréquences, Résistivité électriques et test de microdureté). Le choix de ces techniques est basé sur la faisabilité instrumentale et au conditionnement des échantillons. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'évolution de la morphologie des poudres qui indiquent les différents stades de broyage mécanique, la diminution des tailles des grains et la déformation du réseau, ainsi que la modification des propriétés magnétiques et mécaniques des poudres broyées.

Le plan de ce mémoire se présente comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique détaillée sur les propriétés, les différentes catégories et les modes d'élaboration des matériaux nanostructurés. Le second chapitre est consacré à la synthèse des poudres nanostructurées et la mise en compaction de ces dernières, aussi que les différentes techniques utilisées pour l'analyse des échantillons obtenus. Les résultats portants sur l'étude des propriétés structurales et physiques des poudres et pastilles de fer sont exposés dans le chapitre trois. Enfin, une conclusion générale de tout le travail pour mettre en évidence les points les plus importants, les difficultés et les suggestions tirées de ce mémoire.

## GENERALITES

### 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...La chimie reviendrait alors à placer les atomes un par un exactement à la position voulue!... Mais actuellement nous devons toujours accepter les arrangements 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 de propriétés énormément étendue et qu'avec nous pourrons réaliser beaucoup de choses"[1].*

Ces propos ont été tenus lors d'une conférence prononcée par R. Feynman lors de son cours "there is plenty of room at the bottom" présenté au California Institute of Technology en 1959. Aujourd'hui nous voyons se réaliser ce que R. Feynman décrivait il y a cinquante ans, avant que le mot "nanotechnologie" n'existe

Les nanotechnologies recouvrent un grand nombre de domaines technologiques ayant pour dénominateur commun la taille nanométrique des structures (un nanomètre =  $10^{-9}$  m).

Elles constituent sans aucun doute un champ de recherche interdisciplinaire qui donnera lieu, dans l'avenir, à des thèmes scientifiques nouveaux, au carrefour de la biologie, de la physique, de la chimie et des sciences des matériaux.

Les progrès des techniques de microscopie (électronique à transmission, à effet tunnel, à force atomique....) permettent déjà une manipulation de la matière à l'échelle nanométrique dont un grand nombre de retombées sont donc à attendre : en usinage d'ultra précision, en mécanique, en chimie, en biologie et bien sûr dans le domaine de l'intégration des composants électronique [2].

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de «nanomatériaux», ils sont constitués de particules manufacturées dont la taille est inférieure à 100 nm et dont l'utilisation est appelée à s'étendre de façon importante dans les prochaines années [3].

Les applications des "nanomatériaux" sont extrêmement variées et pénètrent tous les domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la catalyse, les batteries, l'environnement, la mécanique.... [1].

Ce chapitre, présente d'une façon générale les nanomatériaux. Tout d'abord nous présentons les différentes familles des nanomatériaux. Ensuite, nous nous focaliserons essentiellement sur l'investigation des nouvelles propriétés mécaniques et physiques que présentent les matériaux à nanograins en comparaison avec les composés massifs correspondants. A la fin, les modes d'élaboration utilisés pour leur obtention avec une description détaillée du procédé de la mécanosynthèse (broyage mécanique).

## **I.2 - DEFINITION**

Un nano-matériau est composé ou constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm et qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.

La notion de nano-matériau a réellement émergé lorsque les céramistes et les métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux modifiait leurs propriétés. Cette prise de conscience ne concerne donc pas les propriétés de grains de matière isolés, mais une échelle d'hétérogénéité (longueur de corrélation, volume élémentaire représentatif,...) au sein d'un matériau compact. On peut qualifier de "top-down" ce mode d'émergence de la notion de nanomatériaux [4].

En parallèle de la démarche de miniaturisation, dite "top-down", se développe une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures.

## **I.3 - DESCRIPTION DES DIFFERENTES FAMILLES DES NANOMATERIAUX**

### **I.3.1- Structure des nanomatériaux**

Plusieurs classification ont été proposées pour les nanomatériaux fondées sur :

- Selon les dimensions 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques, selon qu'il s'agit respectivement de particules dispersées, de baguettes, de couches planes, ou de nanograins assemblés en volume.
- Selon qu'il s'agit de système monophasés ou de système multiphasés (composites).

Les classifications qui nous paraissent les plus pertinentes sont celle de Niihara et celle de Siegel (figure I.1) [5].

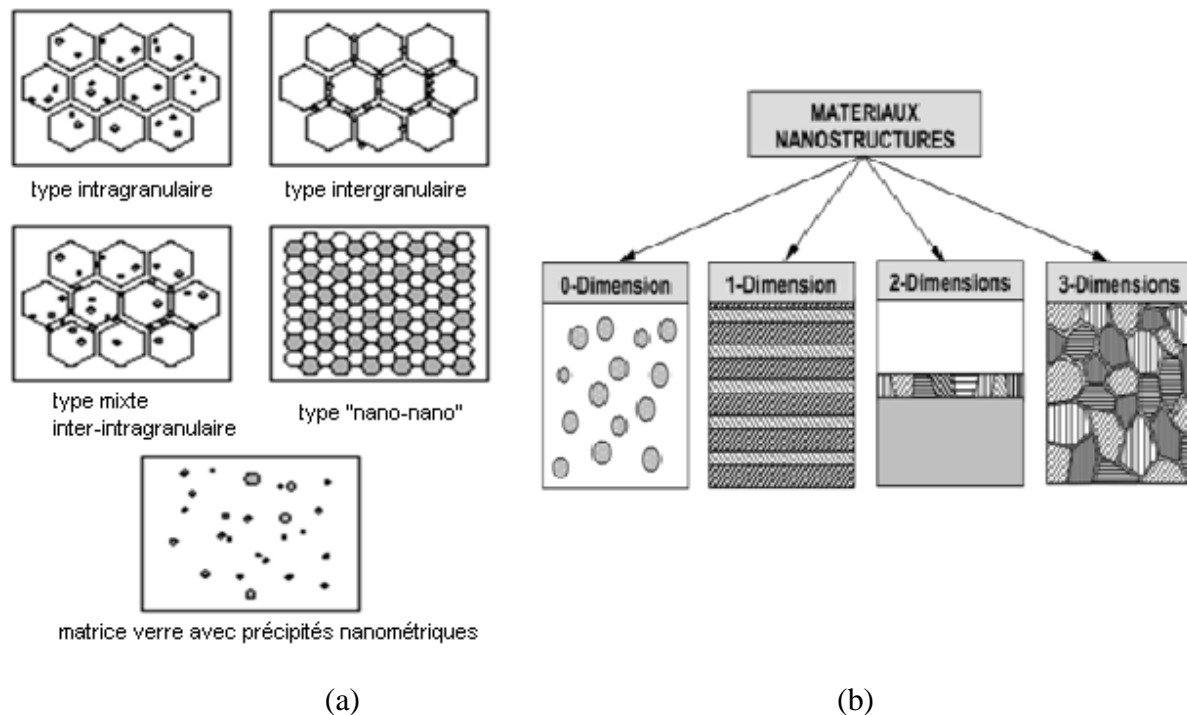


Figure 1.1: Classification des nanomatériaux : a) de nanocomposites d'après Niihara)  
b) selon leur dimensionnalité d'après (Siegel) [5].

### I.3.2- Classement par familles de produits et applications des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation

- Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- Matériaux de dimension 3: matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés [6].

#### I.3.2.1 - Nanomatériaux de dimension Zéro

Concernant les nanopoudres et poudre ultrafine, et sur certaines utilisations, les nanoparticules ne nécessitent pas de structuration particulière et peuvent être utilisés directement. Les catalyseurs à base de nanopoudres sont particulièrement efficaces.

En effet, plus une particule est petite, plus sa surface est grande par rapport à son volume. Les interactions entre la particule et son environnement sont en conséquence plus importantes. Il convient de souligner que 95 % du marché des nanoparticules recouvre des matériaux couramment utilisés tels que les pigments pour peintures, les dispersions en milieu liquide, etc [6].

- **Exemple de Nanocapsules**

Les nanocapsules sont des nanostructures particulières généralement décrites comme des nanoparticules creuses (figure I.2), à l'intérieur desquelles des substances peuvent être ajoutées (fragrances, enzymes, catalyseurs, huiles, adhésifs, polymères, autres nanoparticules ou même des cellules biologiques). Les technologies de microcapsulation sont déjà utilisées depuis un certain nombre d'années, mais les nanocapsules polymériques ont été récemment créées. Les conditions de fabrication ne sont pas extrêmes au niveau chimique ou thermique, ce qui permet d'introduire du matériel biologique dans les nanocapsules à des fins de transport de médicaments.



Figure I.2 : Représentation d'une nanocapsule [6].

- **Exemple de La molécule de fullerène**

Les fullerènes sont une forme de carbone pur découverte en 1985 dont la structure est constituée de pentagones et d'hexagones. La forme la plus courante des molécules de fullerène est constituée de 60 atomes de carbones (symbole chimique :  $C_{60}$ ) et est formée de 20 hexagones et de 12 pentagones qui lui donnent une forme presque sphérique. Son diamètre est d'environ un nanomètre (figure I.3).

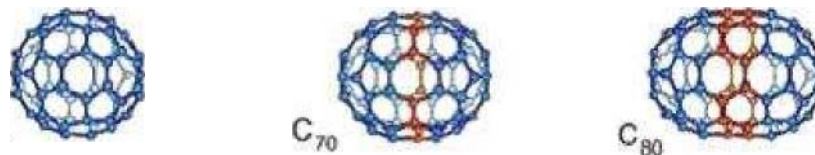


Figure I.3: Molécules de fullerène [6].

### I.3.2.2 - Nanomatériaux de dimension 1

Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, il convient de considérer les nanofils, les nanotubes et les tétrapodes [5,6].

Le terme de nanofil est généralement utilisé pour les nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur.

Les nanofils peuvent être utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques. Ils peuvent également être envisagés comme fibres de renforts de textiles à haute limite élastique (blindage antichocs) [5,6].

Les nanotubes de carbone sont constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerène à chaque extrémité. Les nanotubes peuvent avoir une longueur de plus de 5  $\mu\text{m}$  pour un diamètre de 0,7 à 1,5 nm (nanotube simple) ou de 2 à 50 nm (nanotubes multiples comme montre la figure (I.4)). Il est possible actuellement de fabriquer des nanotubes dont la longueur n'est pratiquement plus limitée.

Le nanotube de carbone a été mis en évidence en 1991 par Sumio Iijima (laboratoires NEC, Japon) et il représente des propriétés très intéressantes [7,8].

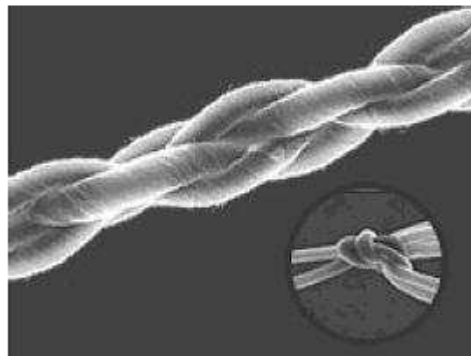


Figure I.4 : Fils constitués de nanotubes de carbone multiparois observés au microscope électronique à balayage) [9].

### I.3.2.3 - Nanomatériaux de dimension 2

#### Les matériaux nanostructurés en surface

Les revêtements réalisés à partir de nanomatériaux constituent une voie de recherche très importante. Un revêtement peut être réalisé à partir de nano-couches élémentaires ou de multi-nanocouches pour doter la surface de propriétés mécaniques (dureté), liées à l'eau (hydrophobe,

hydrophile, antiadhésif), thermiques (résistance à la chaleur, isolation), chimiques (résistance à la corrosion), biologiques, électroniques, magnétiques ou optiques.

Les procédés de fabrication s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel,...). Ce dernier procédé d'élaboration se prête particulièrement bien à la fabrication de ce type de revêtements. Actuellement, le développement de cette catégorie de nanomatériaux est en phase d'industrialisation. [6,10]

### **I.3.2.4 - Nanomatériaux de dimension 3**

#### **Les matériaux nanostructurés en volume ou les nanocomposites**

Les nanocomposites sont des matériaux qui, de par leur structure intrinsèque (porosité, microstructure, présence d'un réseau nanocristallin), disposent de propriétés physiques particulières (optiques, diélectriques, etc.) et d'une grande surface d'échange. Les nanoparticules peuvent être incorporées ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. De nombreuses applications utilisent ces nouvelles propriétés [10].

## **I.4 - L'ECONOMIE DES NANOTECHNOLOGIES ET LE POSITIONNEMENT DES NANOMATERIAUX**

### **I.4.1- Introduction**

Dans ce vaste domaine que représentent les nanotechnologies, les outils ont connu le plus fort démarrage, sur un laps de temps très court. Ils ont constitué un passage obligé afin d'être en mesure de « voir » à échelle nanométrique. Dès que les premiers outils ont été disponibles, les nanomatériaux ont constitué le premier axe de développement des nanotechnologies comme le montre la courbe de croissance des marchés nano (figure I.5).

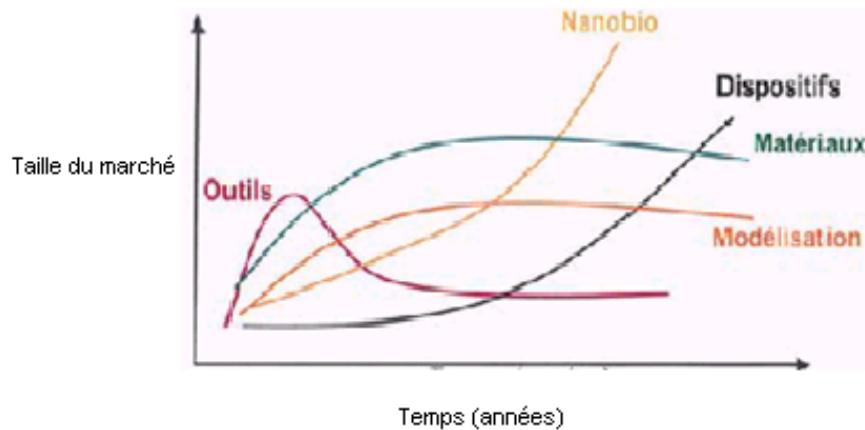


Figure I.5 : Croissance des marchés des nanotechnologies[4].

#### I.4.2- Données mondiales sur les nanomatériaux dans le domaine des nanotechnologies

La commission Européenne a estimé que le marché mondial des nanotechnologies en 2001 était légèrement supérieur à 40 milliards d'euros. En 2008, le marché global des produits issus des nanotechnologies devrait atteindre plus de 700 milliards d'euros. En 2010-2015, les enjeux économiques liés à l'avènement des nanotechnologies au niveau mondial devraient atteindre 1 000 milliards d'euros par an et concerner directement l'emploi de près de 2 millions de personnes (histogramme de la figure I.6.a) [4].

Les nanomatériaux ont constitué le premier axe de développement des nanotechnologies (voir figure I.6.b). Alors que l'impact économique mondial des biens et services lié aux nanotechnologies devrait être équivalents à 1 000 milliards d'euros en 2010, les nanomatériaux, ainsi que leurs procédés de mise en œuvre, devraient générer la plus grande part de ce marché. Ainsi l'impact économique global lié à l'utilisation de nanomatériaux devrait représenter 34 %, hors transport et chimie, de l'impact économique global des nanotechnologies, soit 340 milliards d'euros par an. Ce poids augmente de façon importante si la part des nanomatériaux utilisés dans le domaine de la chimie et du transport est comptabilisée.

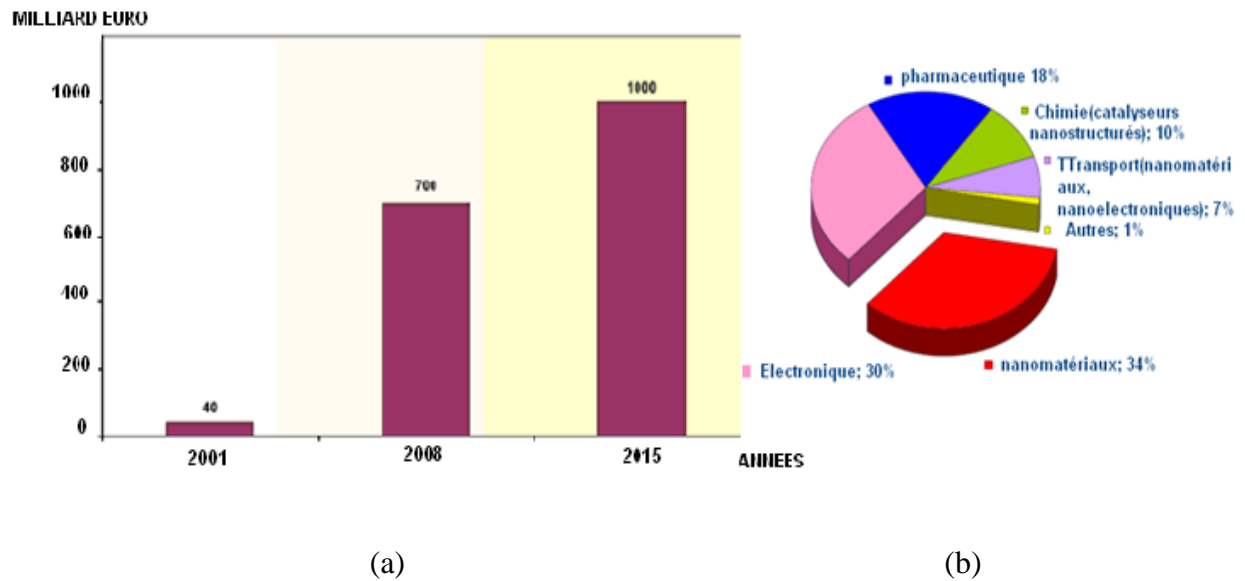


Figure 1.6) Economie des nanotechnologies  
 a) : Revenu mondial, b) : Impact économique en 2010 [4].

Les nanomatériaux représentent actuellement les meilleures opportunités économiques à court et moyen terme des nanotechnologies. Entre 1997 et 2000, la croissance de l'investissement public sur les nanomatériaux a atteint 133 % pour les Etats-Unis, 104 % pour le Japon et 46 % pour l'Europe.

Au sens strict, le marché des nanomatériaux (et non pas l'impact économique des nanomatériaux) est encore dans sa phase d'émergence. Les enjeux technico-économiques sont précisés pour l'ensemble des secteurs afin de mettre en perspective l'apport potentiel des nanomatériaux et matérialiser leur caractère transversal [6].

Les principaux secteurs concernés par le développement des nanomatériaux sont [3,4] :

- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| 1. L'environnement                | 7. L'aéronautique et le spatial                    |
| 2. L'énergie                      | 8. Le verre et les articles en verre               |
| 3. Le textile                     | 9. Les céramiques et les matériaux de construction |
| 4. La chimie                      | 10. Le caoutchouc                                  |
| 5. La cosmétique et la parfumerie | 11. Les matières plastiques                        |
| 6. L'automobile                   | 12. La métallurgie                                 |

## I.5 - PROPRIETES DES NANOMATERIAUX

### I.5.1- Propriété particulière des nanomatériaux

Les propriétés nouvelles des nanomatériaux apparaissent grâce à trois effets principaux. Le premier est l'effet de confinement, lié à la faible taille des « briques élémentaires ». La modification de la structure électronique des métaux et semi-conducteurs est l'exemple le plus connu, mais des effets classiques peuvent aussi se manifester. Le second est la multiplication des surfaces et interfaces et des propriétés qui leur sont liées, comme une grande mobilité atomique, par exemple. Le troisième est l'intensification des interactions entre composants lorsque l'échelle du mélange devient plus intime.

Ces trois types d'effets peuvent se manifester individuellement, intervenir de manière synergique, ou, au contraire, entrer en compétition. [3,5]

On peut interpréter les deux principaux effets comme suit :

- **Effet de la réduction du volume V**

En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm [12]. L'effet de réduction du volume (V) modifie les propriétés magnétiques des matériaux : à l'échelle nanométrique, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, étant proportionnelle au volume, peut ne plus être largement prépondérante devant l'énergie thermique (kT). La fréquence (f) de relaxation du moment magnétique (M) le long de son axe facile peut alors devenir élevée, ce qui entraîne une perte d'information magnétique (Figure I.7) [11].

$$f = A \exp\left(-\frac{KV}{kT}\right) \quad (I.1)$$

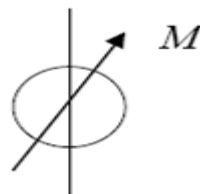


Figure I.7 : Axe de facile aimantation [11].

- **Effet de l'augmentation du rapport surface/volume (S/V) :**

Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de  $10 \text{ g/cm}^3$ ), la surface particules/environnement est multipliée par un facteur 100. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes

présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (voir tableau I.1). Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension [12].







		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [12]

Pour exacerber l'effet de la surface, il est nécessaire de se placer à une échelle suffisamment réduite pour que le nombre d'atomes en surface devienne comparable au nombre d'atomes en volume (figure. I.8) [14].

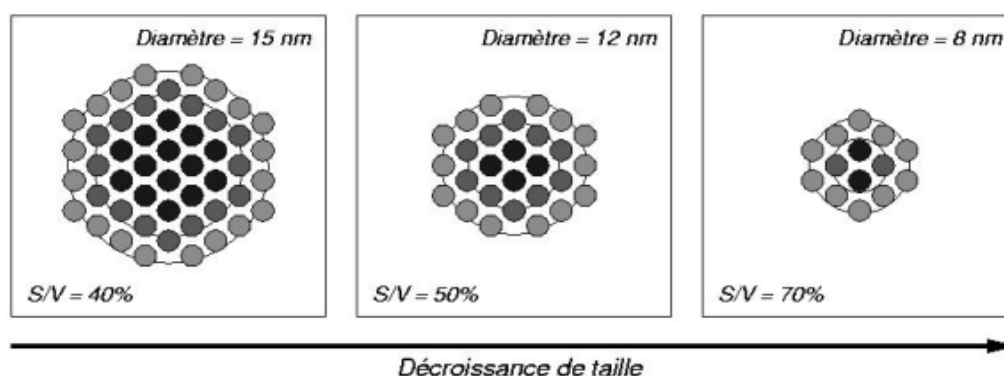


Figure I.8 : Coupe schématique illustrant l'augmentation du rapport surface sur volume lorsque la taille des particules décroît. Cette augmentation est proportionnelle à  $3R$  dans le cas de particules sphériques comme la maghémite de cette étude (on considère la surface dans ce schéma comme le premier cercle contenant les disques les plus clairs). [14]

Par un petit modèle, dit de la goutte, on peut estimer que pour une particule sphérique contenant N atomes la fraction F d'atomes en surface vaut :

$$F = 4 / N^{\frac{1}{3}} \quad (I.2)$$

Ainsi une particule contenant 1000 atomes en a 40% en surface. Cela correspond par exemple dans le cas du fer à une particule de 2,8nm de diamètre.

Cet effet peut être particulièrement avantageux en catalyse, mais aussi être gênant, par exemple si la surface a tendance à se polluer, se déformer, s'oxyder (cas des métaux)...Les propriétés du matériau risquent alors d'être altérées (propriétés magnétiques...) voire masquées par les effets de surface. Pour y remédier des précautions ou des traitements peuvent s'avérer nécessaires, comme l'enrobage de particules métalliques magnétiques [11].

## I.5.2- Propriétés mécaniques

### I.5.2.1 - Les défauts dans les nanomatériaux

Les propriétés mécaniques des matériaux sont influencées à des degrés divers par des défauts tels que : interstitiel, impuretés, précipités, inclusions, dislocations, fautes d'empilement, macles, parois d'antiphase, joints de grains et interfaces, pores, fissures, défauts de surface etc. la compréhension des mécanismes de déformation plastique des nanomatériaux requiert de même une caractérisation pour le moins qualitative de leurs défauts. Les grains des nanomatériaux peuvent différer les uns des autres par leur structure atomique et leurs compositions chimiques. [5,10].

#### I.5.2.1.1 - Les joints de grains

Les joints de grains et les joints triples (lignes ou plutôt colonnes de rencontre de trois grains) sont les défauts prédominants du fait de la forte fraction des atomes qui leur est associée. (Celle-ci va, par exemple de 5 à 50 % pour une épaisseur de joint de 1 nm quand  $\langle d \rangle$  la taille du grain diminue de 100 nm à 5 nm) :

- d'une part parce que le rapport surface sur volume varie comme l'inverse de la dimension des grains ;
- d'autre part parce que la dimension transversale des joints croît pour les tailles de grains les plus faibles (<30 nm). [5,10]

De plus, lorsque l'on accède au domaine nanométrique, si la variation des propriétés est le plus souvent due au volume du grain, il existe néanmoins de nombreux phénomènes qui sont gouvernés par les propriétés des joints de grains :

- ceux qui résultent de la diffusion aux joints de grains, principalement la croissance des grains et les propriétés mécaniques.
- Certains changements de structure cristallographique qui interviennent à l'échelle nanométrique.

### I.5.2.1.2 - Structure des joints

La structure des joints des grains nanométriques est très différente de celle des matériaux de taille de grains courante (de l'ordre du micromètre ou plus). Alors que pour ces derniers les atomes adoptent des positions qui respectent le mieux possible l'organisation cristallographique de part et d'autre du joint. Ceci se manifeste en particulier par le fait que sont privilégiées certaines désorientations entre grains donnant des joints de plus faible énergie, les atomes dans les joints des nanocristaux très faiblement organisés ; on n'observe pas d'ordre local alors que c'est le cas pour les verres [5,6,10].

En outre, on observe dans les joints un volume libre très important, qui peut atteindre 25% du volume du joint [11].

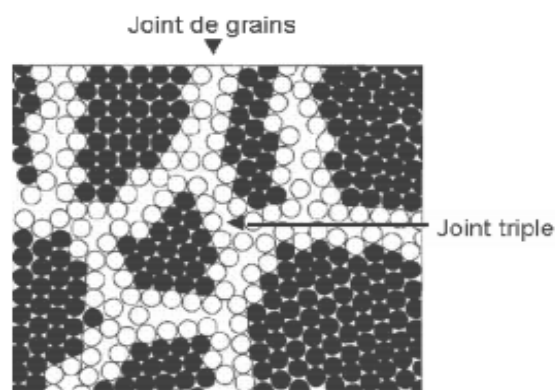


Figure I.9 : Schéma d'un nanomatériau massif (localisation des joints de grains et des joints triples) [6].

Dans la figure (I.9), les points noirs représentent les atomes des grains et les points blancs les atomes des zones intergranulaires (zone de transition entre deux grains adjacents). Les atomes intergranulaires sont de deux types : les atomes situés entre deux grains (cette zone est appelée joint de grains) et les atomes situés entre au moins trois grains (cette zone est appelée joints multiples) [8,6].

### I.5.2.2 - Limite élastique

La limite élastique  $R_e$  des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain. Il s'agit là d'un fait d'expérience de tous temps reconnu, qui est quantifié par une loi, la **loi de Hall-Petch** [8]:

$$R_e = R_{e0} + k d^{(-1/2)} \quad (I.3)$$

Avec

- $R_{e0}$  : limite élastique du monocristal,
- $k$  : coefficient,
- $d$  : diamètre du grain.

*Cette croissance de la limite élastique lorsque la taille du grain décroît.* Le phénomène a été décrit par A.H. Cottrell comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints de grains qui constituent un obstacle à leur propagation ; des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin.

Un phénomène comparable intervient pour les métaux très fortement déformés : il se constitue alors une structure mosaïque de petite dimension dont les parois interviennent de façon analogue.

La question est de savoir si le comportement en  $d^{(-1/2)}$ , bien établi dans tout le domaine qui s'étend du millimètre au micromètre, se poursuit pour les cristaux de taille nanométrique.

En fait, pour les tailles les plus faibles la validité du modèle de Cottrell, fondée sur la notion d'empilement, devient floue ; en outre, un autre phénomène intervient qui agit en sens inverse, la diffusion aux joints de grains, appelé fluage de Coble qui peut s'exprimer selon la relation [10]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{B\sigma V_e D_J}{d^3 k_B T} \quad (I.4)$$

Avec :

- $B$  : Vitesse de déformation,
- $\sigma$  : contrainte appliquée,
- $V$  : volume atomique,

- $e$  : épaisseur du joint de grains,
- $D_j$  : coefficient de diffusion aux joints,
- $k_B$  : constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),
- $T$  : température,
- $d$  : diamètre du grain.

Un autre effet conduit également à un adoucissement relatif du matériau pour des tailles de grain nanométriques : le déplacement des dislocations.

L'ensemble de ces considérations est en accord avec les observations expérimentales qui donnent, pour les monocristaux nanométriques, des valeurs plus faibles, voire dans certains cas négatives du coefficient  $k$  de la loi de Hall-Petch.

### I.5.2.3 - Rupture

La contrainte de rupture  $\sigma_r$  d'un matériau en régime élastique linéaire est donnée par la relation [8]:

$$\sigma_r = K_{Ic} / E \cdot c^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

- $E$  : module d'Young,
- $K_{Ic}$  : facteur d'intensité de contrainte critique du matériau (ténacité),
- $c$  : taille du défaut critique.

Lorsque  $d$  décroît,  $\sigma_r$  croît car  $c$  a tendance à varier comme la taille de grain.

Ces principes trouvent une application très remarquable dans le domaine des nanocomposites céramiques.

### I.5.2.4 - Superplasticité

La superplasticité est un comportement pour lequel les glissements aux joints de grains, accompagné, pour éviter la formation de pores aux points triples entre grains, de diffusion aux joints et à proximité des joints, l'emportent sur la déformation plastique intergranulaire. Elle est donc favorisée par une croissance du rapport surface sur volume des grains [3].

la présence d'une multitude de joints de grains et de régions intergranulaires en fraction volumique presque aussi importante que celle des grains eux-mêmes peut, conduire, dans les métaux et les céramiques, à une dureté considérable accrue ou, au contraire, à plus haute température, à de la superplasticité. C'est l'une des motivations importantes des efforts de synthèse [6].

La réduction de la taille de grain est également de nature à induire un comportement superplastique, c'est-à-dire des déformations sans rupture de l'ordre de 100 %, voire 1 000 %. La superplasticité est en effet un comportement pour lequel le glissement aux joints de grains, accompagné, pour éviter la formation de pores aux points triples entre grains, de diffusion aux joints et à proximité des joints, l'emporte sur la déformation plastique intragranulaire.

Elle est donc favorisée par une croissance du rapport surface sur volume des grains.

M.F. Ashby et R.A. Verrall ont formalisé ce type de description par le modèle dit de *grain switching*, qui toutefois ne donne, pour l'état final qu'une déformation de 55 %.

Le modèle de V. Paidar et S. Takeuchi, plus récent, dit de *grain rolling*, n'introduit pas au contraire cette limitation (figure I.10) [10].

Si l'on représente phénoménologiquement la vitesse de déformation par une relation de la forme [10]:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n d^{-p} \exp(-\Delta G_a / K_B T) \quad (I.6)$$

Avec :

- A : coefficient,
- $\Delta G_a$  : enthalpie libre d'activation de la déformation,
- n : exposant de contrainte,
- $K_B$  : Coefficient de sensibilité à la taille de grains.

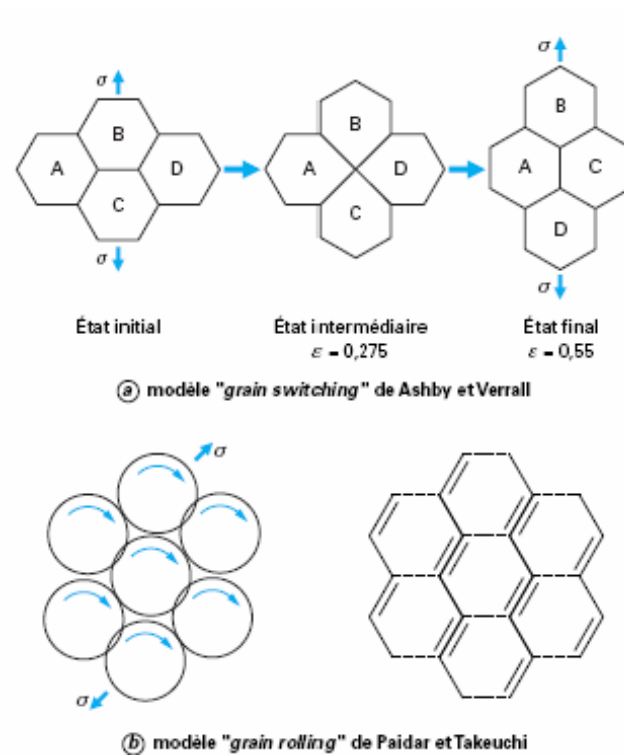


Figure I.10 : Mécanismes de déformation à chaud sans modification de la morphologie des grains [10].

Ces principes trouvent une application très remarquable dans le domaine des nanocomposites céramiques. Dans ce cas les particules agissent soit comme déviateurs de fissures (particules intra granulaire) et ont pour effet d'accroître  $K_{Ic}$ , soit comme réducteur de la taille de grain donc du défaut critique (nanoparticule inter granulaire) [10].

L'exemple ci-dessous (figure I.11) présente un allongement extrêmement important de plus de 5000 % pour un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid [6].

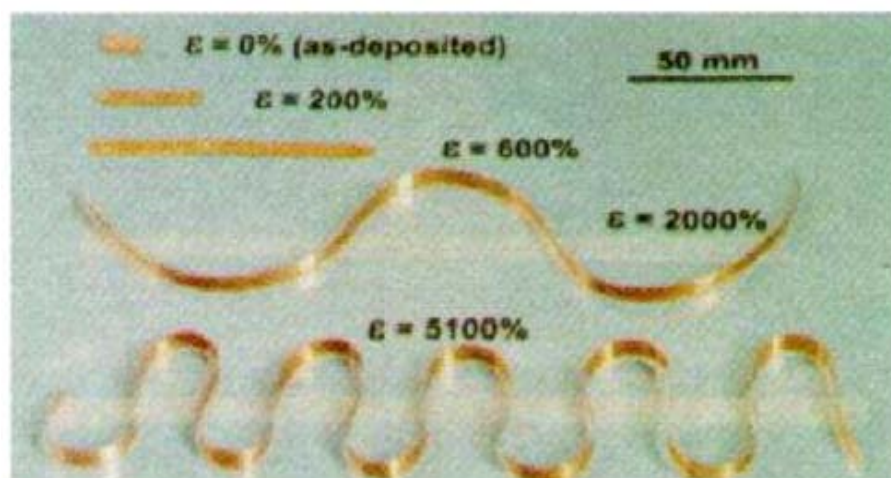


Figure I.11 : Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu [6].

### **I.5.3- Propriétés électriques**

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants. Comme exemple, on cite la conductivité électrique atteinte matrice d'alumine, correspondant à une modification de 13 ordres de grandeur de la valeur initiale 3345 S/m pour un ajout de 15 % de nanotubes de carbone de type monofeuillet dans une [6].

### **I.5.4- Propriétés optiques**

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 - 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau [10].

### **I.5.5- Propriétés de transfert thermique**

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec de faibles fractions volumiques [10].

En effet, l'ajout de nanoparticules de fer ou de cuivre peut modifier la conductivité thermique de fluides caloporteurs. Un ajout de 0,2 % en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10 % de la conductivité thermique. Cette propriété est utilisée en Formule 1 [6].

### **I.5.6- Propriétés de barrière**

Dans les nanocomposites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. Les lamelles de silicate sont imperméables à l'eau et aux gaz [6,10].

### **I.5.7- Inflammabilité**

Le caractère ignifuge des polymères est amélioré par l'utilisation de nanocomposites silicate polymère. L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de

barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion [6,10].

### I.5.8- Propriétés catalytiques

La modification des propriétés catalytiques de nanoparticules manufacturées est illustrée par l'exemple des nanoparticules d'or [6].

### I.5.9 -Propriétés magnétiques

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. La figure (I.12) présente la modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins : une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique superparamagnétique peut ainsi être observée. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classique [6].

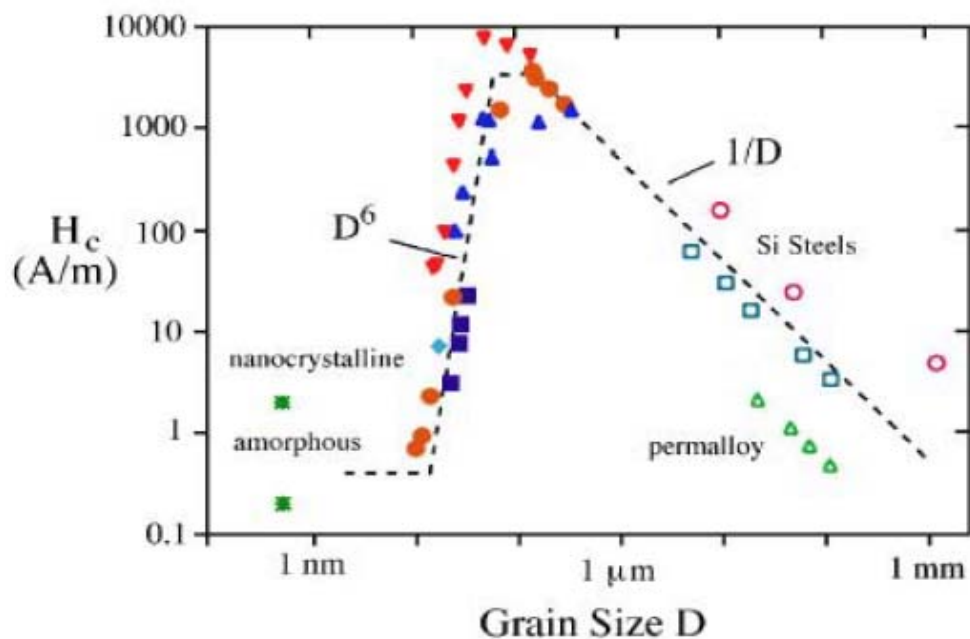


Figure I.12 : Variation du champ coercitif, en fonction de la taille des grains  $D$ , dans un certain nombre d'alliages magnétiques doux [6].

## I.6 -LE MAGNETISME DES MATERIAUX

### I.6.1- Introduction

De tout temps, des hommes se sont intéressés au magnétisme. Plus de trois siècles avant J-C, Aristote savait déjà que la magnétite aimante le fer ; et en (1544-1603) le médecin anglais William Gilbert réalisait une étude expérimentale qui l'amenait à assimiler la terre elle-même à un grand aimant sphérique. Comprendre les propriétés magnétiques des solides, l'origine des moments magnétiques et leurs arrangements naturels, mobilise toujours les efforts de nombreux spécialistes de la matière condensées. Le fer n'occupe plus le rôle de vedette, mais on découvre tous les jours de nouveaux matériaux, avec une prodigieuse variété d'arrangement d'atomes et de moments atomiques. Ainsi, l'intérêt pour le magnétisme et les matériaux magnétiques est allé croissant aussi pour leurs applications.

### I.6.2- Origine du magnétisme dans les matériaux

Le magnétisme est inséparable de la mécanique quantique, car un système purement classique en équilibre thermique ne peut avoir de moment magnétique, même dans un champ magnétique. Le moment magnétique d'un atome libre a trois origines principales : le spin dont sont affectés les électrons ; leur moment cinétique orbital par rapport au noyau ; et la variation du moment orbital créée par l'application du champ magnétique. Les deux premiers effets donnent des contributions para-magnétiques, le troisième donne une contribution diamagnétique. Les atomes dont les couches électroniques sont remplies ont un moment de spin et un moment orbital nuls ; ces moments sont associés aux couches incomplètes. L'aimantation  $M$  est, par définition, le moment magnétique par unité de volume. La *susceptibilité magnétique* par unité de volume est définie par :

$$\text{(CGS)} \quad \chi = M/B \quad (I.7)$$

$$\text{(SI)} \quad \chi = \mu_o M/B \quad (I.8)$$

Où  $B$  est l'intensité du champ magnétique macroscopique. Dans les deux systèmes d'unités,  $\chi$  est sans dimension. Les substances de susceptibilité magnétique négative sont appelées *diamagnétiques*. Les substances dont la susceptibilité est positive sont appelées *paramagnétiques* [15,16].

Il existe des réseaux ordonnés de moments magnétiques ; ces réseaux peuvent être ferromagnétiques, ferrimagnétiques, antiferromagnétiques, de formes hélicoïdales ou plus complexes. Les moments magnétiques nucléaires donnent naissance au *paramagnétisme nucléaire*. Les moments magnétiques des noyaux sont environ  $10^{-3}$  fois plus petits que le moment magnétique de l'électron [17].

### I.6.3- Classification des substances magnétiques

On appelle *substance magnétiques* tous les milieux susceptibles de s'aimanter dans un champ magnétique, c'est-à-dire de créer un champ magnétique propre. D'après leurs propriétés magnétiques les substances magnétiques se divisent en trois groupes fondamentaux : *diamagnétiques*, *paramagnétiques* et *ferromagnétiques*.

#### I.6.3.1 -Diamagnétisme

On appelle *diamagnétisme* l'induction d'un moment magnétique complémentaire dans les couches électroniques atomiques sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Le diamagnétisme est propre à toutes les substances, mais observé dans les cas où les atomes, ions ou molécule ont un moment magnétique résultant nul.

#### I.6.3.2 -Paramagnétisme

On appelle *paramagnétisme* l'ensemble des propriétés magnétiques de certaines substances dont les atomes (ions) possèdent un moment magnétique constant indépendant du champ magnétique extérieur. Lors de l'introduction d'un corps paramagnétique dans un champ magnétique extérieur surgit une précession des orbites électroniques et des vecteurs moments magnétiques des atomes autour de la direction du champ extérieur [16,18].

#### I.6.3.3 -Ferromagnétisme

On appelle *ferromagnétiques* les substances magnétique dont le champ magnétique propre peut être des centaines et milliers de fois supérieur au champ magnétique extérieur qui l'excite. Une valeur élevée de l'aimantation des ferromagnétiques s'explique par l'existence d'un champ magnétique moléculaire dans ceux-ci, dû à une interaction quantomécanique (*d'échange*) particulière des moments magnétiques de spin non compensés des électrons des atomes dans les réseaux cristallins des ferromagnétiques. Par suite de cette interaction c'est l'état ordonné avec une orientation parallèle (*ferromagnétisme*) ou antiparallèle (*antiferromagnétisme*) des moments magnétiques de spin des atomes voisins dans le réseau qui représente un état stable et énergétiquement avantageux du système d'électrons dans le cristal [15,18].

### I.6.3.4 - Ferrimagnétisme

Les corps ferrimagnétiques représentés par les ferrites, familles d'oxydes de fer en particuliers, ont des propriétés similaires aux substances ferromagnétiques : ils possèdent une aimantation résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur et sont donc considérés comme des aimants.

Leur structure cristalline est divisée en deux réseaux caractérisés chacun par un moment magnétique différent, la somme de ces deux moments étant non nulle. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les corps ferrimagnétiques sont des isolants électriques, ce qui les rend très intéressants dans l'industrie, notamment en radioélectricité. La magnétite fait partie des substances ferrimagnétiques [15,18].

### I.6.3.5 - Température de Curie

A ce stade, il est nécessaire d'introduire la notion de température de Curie ( $T_c$ ). En mesurant, en fonction de la température, la susceptibilité magnétique de différents corps, Pierre Curie a observé plusieurs phénomènes (figure I.13).

Le diamagnétisme est insensible à la température et indépendant de l'intensité du champ, plus la température est élevée, plus la susceptibilité paramagnétique est petite, au-delà d'une certaine température critique ( $T_c$ ), les ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques caractéristiques et se comportent comme des paramagnétiques.

Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsqu'on augmente la température on augmente aussi l'agitation thermique des atomes : ils deviennent plus mobiles et moins stables. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques sont telles, au-delà de la température de Curie, le corps perd toute organisation magnétique et devient aussi désordonné qu'un matériau paramagnétique.

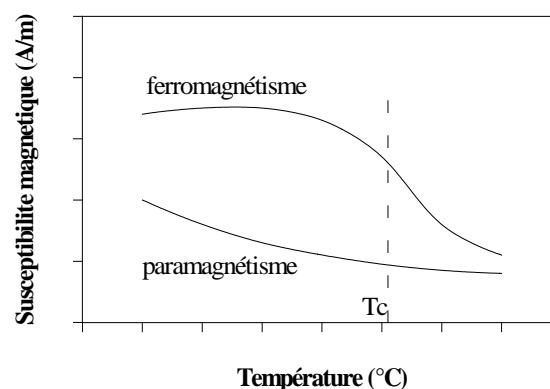


Figure I.13 : Comportement des matériaux en fonction de la température.

## I.6.4- Bases physiques du ferromagnétisme

### I.6.4.1 - Domaines magnétiques à l'échelle du micromètre

Le ferromagnétisme est un magnétisme dit ordonné :

C'est-à-dire qu'il existe une organisation des moments magnétiques élémentaires des atomes dans le cristal. Cette organisation couramment appelée *microstructure magnétique*, est constituée de *domaines de Weiss*, dans lesquels les moments élémentaires sont tous orientés dans la même direction, séparés par des *parois de Bloch* (voir encadré I.14). Les moments élémentaires sont tous orientés dans la même direction, séparés par des *parois de Bloch* [19].

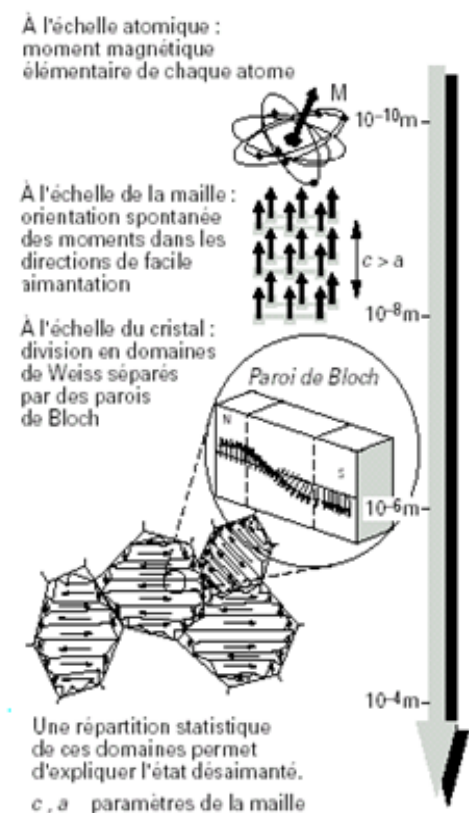


Figure I.14 : Le magnétisme à différente échelle[19]

Sous l'effet des champs dipolaires internes, la plupart des matériaux magnétiques se divisent spontanément en nombreux domaines magnétiques séparés par des parois (voir encadré 1). C'est le cas par exemple des noyaux de Fer doux des électro-aimants qui perdent toute aimantation macroscopique en l'absence de courant.

La forme et la taille d'équilibre des domaines résultent d'une compétition entre l'énergie d'échange, qui tend à limiter le nombre de parois et donc augmenter la taille des domaines, et l'énergie dipolaire qui favorise au contraire une subdivision fine en domaines. Selon les matériaux et les géométries, la taille d'équilibre des domaines peut varier de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres [19].

L'outil le plus versatile pour l'observation de domaines magnétiques aux échelles (50 à 1000 nm) est le microscope à force magnétique (MFM en anglais). Son principe, dérivé du microscope à force atomique (AFM en anglais), consiste à cartographier la force agissant sur une pointe magnétique survolant la surface de l'échantillon, à une altitude (30 à 10 nm) où les forces de Van

der Waals sont atténuées et essentiellement les champs de fuite dipolaires issus de l'échantillon sont ressentis [20].

Il est établi que les matériaux magnétiques de tailles de quelques microns sont constitués de multitudes de domaines structuraux, qui sont divisés uniformément en domaines magnétiques séparés par des parois magnétiques appelées paroi de Bloch afin de minimiser l'énergie magnétostatique. Cependant cette énergie à minimiser (énergie totale) est la somme de plusieurs termes :

- Contribution magnétostatique ;
- contribution d'échange ;
- contribution dipolaire ;
- contribution d'anisotropie.

En conséquence, c'est la balance finale de l'énergie qui déterminera la structure du domaine et la forme. En diminuant la dimension du cristal, la taille du domaine est également réduite et leur structure peut changer aussi bien la largeur et la structure de la paroi. A cause de la valeur de l'énergie de formation des domaines de paroi, l'équilibre avec l'énergie magnétostatique limite la subdivision en domaines. Par conséquent, le cristal atteint une valeur limite en dessous de laquelle on a un système monodomaine [21].

#### **I.6.4.2 -Energie d'Anisotropie magnétique :**

Nous entendons par anisotropie magnétique, la dépendance de l'énergie interne d'un système vis-à-vis de la direction de son aimantation, relativement à ses axes de facile aimantation.

Nous appelons un terme d'énergie de ce type, énergie d'anisotropie magnétique. Généralement l'énergie d'anisotropie magnétique possède la même symétrie que la structure cristallographique du matériau et nous l'appelons énergie magnétocristalline. Mais les origines de l'anisotropie magnétique peuvent être multiples, elles peuvent être d'origine cristalline, de forme, de surface ou de contrainte [21,22].

##### **I.6.4.2.1 - Anisotropie magnétocristalline**

Nous constatons expérimentalement que pour des monocristaux de Fe ou de Co, pour lesquels  $M = 0$  en l'absence de champ appliqué, l'aimantation est plus facile à saturer si l'on applique un champ magnétique le long de certaines directions cristallographiques.

Dans le cas du Cobalt (Figure I.15), si le champ appliqué est parallèle à l'axe sénaire du cristal, un champ inférieur à 100 Oe (0,01T) est suffisant pour atteindre l'aimantation à saturation  $M_s$ , en revanche si le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe sénaire, il faut appliquer un champ de 2000 Oe (0,2T) pour atteindre l'aimantation à saturation  $M_s$ .

Cela prouve que, dans un cristal, l'aimantation est orientée de manière préférentielle suivant certaines directions appelées directions de facile aimantation [21,22].

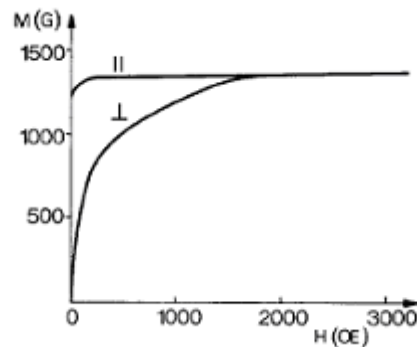


Figure I.15 : Variation de l'aimantation en fonction du champ pour un échantillon monocristallin de cobalt [22].

L'énergie magnétocristalline dépend de la symétrie cristallographique du système en l'occurrence dans le cas de nanocristaux, elle dépend du type de structure cristalline des nanoparticules considérées. Elle s'exprime en fonction du volume  $V$  de la particule et d'une ou plusieurs constantes d'anisotropie [21,22].

#### I.6.4.2.2 - Anisotropie magnétostatique ou de forme

Une anisotropie magnétique de forme peut-être induite si la forme de la particule s'écarte d'une sphère. C'est la discontinuité de l'aimantation à la surface de la particule qui crée un champ démagnétisant  $H_d$ , une énergie magnétostatique est associée à ce champ. On retrouve que l'énergie d'anisotropie de forme est nulle dans le cas d'une sphère mais prend des valeurs notables dès qu'il y a aplatissement de la particule [21,22].

#### I.6.4.2.3 - Anisotropie de surface

La surface joue un rôle primordial pour les propriétés des petites particules à cause du grand nombre d'atomes situés en surface. Cette importance de la surface se retrouve dans un terme d'énergie d'anisotropie de surface qui intervient dans le bilan de l'énergie interne d'une particule. Le

premier effet qui contribue à cette anisotropie vient du fait que la surface est une frontière séparant deux milieux, la particule et l'extérieur de la particule, il existe donc une discontinuité pour les interactions magnétiques. La forme de la surface participe donc à l'anisotropie de forme ou anisotropie magnétostatique.

L'importance de l'énergie d'anisotropie de surface se retrouve principalement dans les matériaux en couches minces multiples (Cobalt -Or), car cette énergie d'interface peut permettre dans certains cas d'obtenir une aimantation perpendiculaire aux couches magnétiques bien que l'énergie d'anisotropie de forme ait tendance à maintenir l'aimantation dans le plan des couches, ce qui est très important pour les applications [21,22].

#### **I.6.4.2.4 - Anisotropie magnétoélastique**

Une particule magnétique aimantée subit des contraintes dans la direction de l'aimantation due à la magnétostriction. De manière générale, la présence d'une surface magnétique entraîne l'existence d'un autre type d'anisotropie, à cause des effets de magnétostriction, la surface subit des contraintes du fait même de l'existence de l'aimantation. Ces contraintes sont dirigées suivant le vecteur d'aimantation  $m$ . Mais l'énergie intervenant dans ces phénomènes est généralement faible et peut être négligée. Cependant la surface peut subir des contraintes extérieures et alors l'énergie magnétoélastique peut alors être nettement plus grande et devenir significative par rapport à l'énergie [21,22].

#### **I.6.4.2.5 - Anisotropie résultante**

Pour un matériau donné et une particule donnée l'énergie d'anisotropie résultante est la somme des différentes énergies d'anisotropie magnétocristalline, de forme (magnétostatique), de surface et magnétoélastique. Si la symétrie cristalline est cubique, l'énergie d'anisotropie totale dépend de l'orientation de l'axe de l'ellipsoïde par rapport aux axes cristallins. Mais l'énergie d'anisotropie totale est souvent assez délicate à calculer dans le cas où il y aurait un terme d'anisotropie magnétocristalline cubique. Souvent il est utile d'estimer les valeurs des différentes anisotropies afin de ne prendre en compte que les termes conséquents. Pour ce qui est de l'anisotropie magnétoélastique, elle semble assez faible comparée à l'anisotropie magnétocristalline et de forme [21,22].

#### **I.6.4.3 - Cycle d'hystérésis**

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques d'un échantillon intéressant. D'un point de vue pratique, le cycle

d'hystérésis peut s'expliquer par des considérations de déplacements et d'ancrages des parois de Bloch dans le cas d'un système multidomaine (voir Figure I.16. a).

La courbe d'hystérésis est la courbe donnant la valeur de l'aimantation  $M$  suivant la direction du champ appliqué en fonction de la valeur de ce champ  $H$ . En général pour expliquer le cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques, deux grandeurs physiques : l'aimantation rémanente  $M_r$  et le champ coercitif  $H_c$  (voir figure I.16.b). L'aimantation rémanente  $M_r$  est l'aimantation résiduelle en champ nul après saturation. Dans cette configuration, les parois sont bloquées et de plus une partie des spins reste orientée dans la direction du champ appliqué initialement. Le champ coercitif  $H_c$  correspond au champ inverse qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle après que le matériau ait été saturé [21].

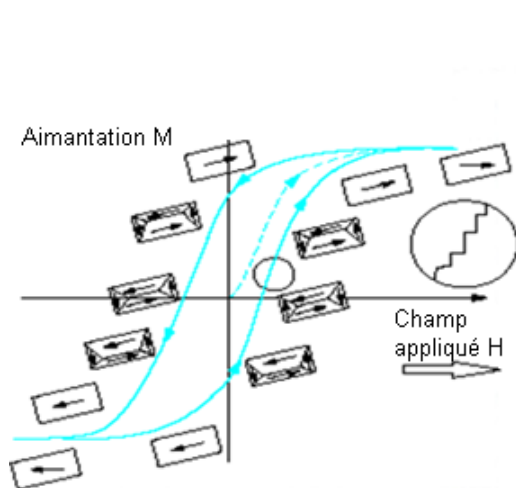


Figure I.16a) : Réponse d'un matériau ferromagnétique à un champ magnétique [23].

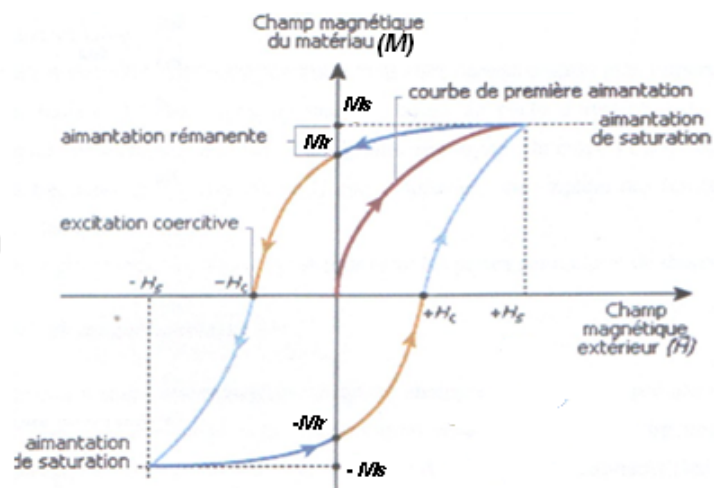


Figure I.16b) : cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique [25]

#### I.6.4.4 - Classification des matériaux ferromagnétiques

On distingue deux catégories de matériaux magnétiques : les matériaux doux et les matériaux durs (figure I.17). La caractéristique fondamentale des matériaux doux, comme le fer, est leur capacité à réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité. Ils se caractérisent par une aimantation rémanente ( $M_R$ ) importante et un champ coercitif ( $H_C$ ) faible. Les matériaux servent de guide au flux magnétique (transformateurs ou moteurs). Dans d'autres applications, ils sont capables de détecter la présence d'un champ de très faible intensité (têtes de lecture, capteurs).

Les matériaux durs tel que l'acier, présentent un champ coercitif important, et il sont utilisés pour réaliser des aimants permanents [15,16].

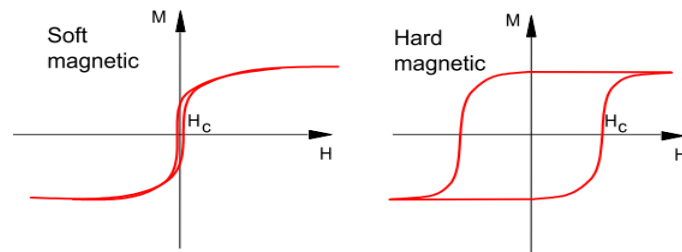


Figure I.17 : courbes d'aimantation des matériaux ferromagnétiques doux et durs

#### I.6.4.5 - Le ferromagnétisme de Fe, Co et Ni

Le ferromagnétisme et antiferromagnétisme sont observés uniquement dans les cristaux des métaux de transitions : Fe, Co, Ni (ferromagnétisme), dans les halogènes des éléments du groupe du fer, chrome, du manganèse, etc. (antiferromagnétisme), dans le réseau desquels sont présents des atomes avec des couches électroniques internes  $3d$  ou non remplies possédant un moment magnétique de spin résultant non nul [24].

	Nickel	Fer	Cobalt
Résistance électrique à 20°C et 1 bar	6,9 $\mu\Omega.cm$	9,71 $\mu\Omega.cm$	6,24 $\mu\Omega.cm$
Magnétisme	ATc= 358 °C	ATc=771°C, transition ferromagnétique/paramagnétique	ATc =1121°C, transition ferromagnétique/paramagnétique
Moment magnétique à 20°C	$\mu_{ferro}=0,6\mu_B$	$\mu_{ferro}= 2,22\mu_B$	$\mu_{ferro} = 1,72 \mu_B$ (hc) $\mu_{ferro} = 1,85 \mu_B$ (cfc)
Moment magnétique à T>Tc	$\mu =0.6 \mu_B$	$\mu_{para} = 3,15\mu_B$	$\mu_{para} = 3,13\mu_B$

Tableau I.2 : Propriétés physiques du Nickel, du fer et du cobalt [24,26].

Le tableau I.2 rassemble quelques propriétés physiques du Nickel, du fer et du cobalt.  $T_C$  est la température de Curie,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr (9,27.10-21 dans le système d'unités CGS ou 9,27.10-24 dans celui MKSA).

#### I.6.5- Le magnétisme des nanoparticules

Parmi ces propriétés améliorées, le magnétisme représente un bon exemple, avec une importante implication technologique; par exemple amélioration du champ coercitif, de l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés en diminuant la taille des particules. En

effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou interface entraîne un effet de plus en plus important sur les propriétés magnétiques et les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules. L'arrangement atomique désordonné et la faiblesse du nombre de voisins atomique sur la surface sont responsables de la décroissance de l'aimantation spontanée d'un matériau ferromagnétique en diminuant la taille.

Dans les matériaux massifs, l'aimantation des matériaux ferromagnétiques est distribuée en domaines magnétiques séparés de parois où les moments magnétiques atomiques sont tous orientés parallèlement à une direction fixée. Avec la réduction de taille, à des dimensions inférieures aux largeurs caractéristiques des parois, chaque particule devient monodomaine, équivalente à un monoaimant où tous les spins sont parallèles : chaque particule constitue un bit magnétique parfaitement défini. Toute fois si la taille est trop réduite, la relaxation du moment magnétique d'une position à une autre peut être activée thermiquement, conduisant au phénomène de superparamagnétisme. C'est ce dernier effet qui va donc limiter la réduction de taille des nanoparticules dans les supports magnétiques [27].

Dans le cas contraire, un matériau non magnétique ou antiferromagnétique peut acquérir un moment pour des particules de très faibles tailles. Cependant l'énergie d'anisotropie totale peut croître en diminuant la taille des particules en dessous d'une certaine valeur de la taille à cause de la croissance de la contribution de l'anisotropie de surface.

Dans le cas d'un système constitué de particules monodomaine en interaction, le cycle d'hystérésis ne peut pas être décrit de la même manière. Pour ces systèmes, l'interaction d'échange impose le parallélisme des moments magnétiques dans une échelle de longueur. Cette longueur appelée longueur de corrélation d'échange, va favoriser la formation de domaine magnétique. L'application d'un champ entraîne l'orientation progressive des moments dans la direction du champ.

Les différentes contributions de l'anisotropie magnétocristalline diffèrent fortement de ceux du système microcristallin. En plus, le concept de paroi de domaine disparaît parce que les grains deviennent monodomaines. Cependant l'anisotropie magnétocristalline d'une assemblée de nanograins cristallins distribués aléatoirement peut être modélisée par le modèle d'anisotropie aléatoire. La forte variation de l'anisotropie effective et le champ coercitif en fonction de la taille des grains. Ceci est supporté par des observations expérimentales [6].

### I.6.5.1 - La taille critique

Lorsqu'on diminue la taille d'une particule, on rencontre un rayon critique  $R_c$  au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch, devient supérieure à l'énergie dipolaire. La paroi ne peut donc plus se former et la particule est monodomaine.

Pour  $R < R_c$ , ces nanoparticules ferromagnétiques peuvent dans un premier temps présenter des champs coercitifs élevés  $H_c = K/M_s$ , où  $K$  représente l'anisotropie totale de la particule et  $M_s$  l'aimantation à saturation. En effet, pour des particules de quelques dizaines de nanomètres, le champ coercitif est beaucoup plus grand que celui des composés massifs correspondants, l'augmentation pouvant être de plusieurs ordres de grandeurs. La raison en est que l'aimantation d'un corps ayant plusieurs domaines se produit essentiellement par déplacement des parois, d'une façon réversible ou non, et les champs nécessaires pour produire ces déplacements sont relativement petits. En revanche, dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation ne peut se faire que par rotation des moments magnétiques hors de la direction de facile aimantation, exigeant des champs magnétiques beaucoup plus élevés.

Enfin, si on diminue encore la taille des particules jusqu'à une taille de l'ordre de 10 nm, les forces d'échange ne suffisent plus face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément. Les particules qui ne présente plus de coercivité sont dites superparamagnétiques [28].

### I.6.5.2 - Le superparamagnétisme

En 1949, Néel montra que les petites particules nanométriques pouvaient présenter un état magnétique original dans lequel les moments magnétiques portés par chaque particule se comportent comme les moments magnétiques portés par les atomes d'un matériau paramagnétique. Cet état fût par la suite appelé état superparamagnétique. De manière simple, nous pouvons décrire cet état de la manière suivante :

L'énergie d'anisotropie d'une particule monodomaine est en première approximation proportionnelle au volume  $V$  de la particule. La barrière d'énergie pour le renversement d'aimantation peut alors être surmontée, et le moment magnétique total de la particule peut fluctuer thermiquement. C'est cet état qui autorise l'utilisation de particules magnétiques pour le stockage de l'information. Mais ce paramagnétisme décrit l'état des *macros-spins* portés par chaque particule, c'est pourquoi on parle de *Superparamagnétisme*.

Le comportement superparamagnétique est donc un comportement caractéristique des nanoparticules. Pour la limite supérieure du rayon, il est assez clair que le comportement superparamagnétique n'apparaît que pour le cas de particules monodomaines. Mais si les particules deviennent trop petites la grande majorité des atomes se trouvent en surface et possèdent un environnement chimique et cristallographique très différent du matériau massif, et les propriétés magnétiques et électroniques s'en trouvent très modifiées [27].

## I.7 -LES PROCEDES DE FABRICATION DES NANOMATERIAUX

### Introduction

La fabrication d'objet ou composants en nanomatériaux reste un défi technologique puisqu'il s'agit d'assembler en une architecture complexe des éléments de taille nanométrique. Ces architectures sont obtenues au travers de techniques de synthèse et de procédés spécifiques [3].

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie dite douce, techniques sol-gel par exemple, qui permettent d'accéder à des tailles de grain beaucoup plus faibles. D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou micro-ondes ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille. Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de grain de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

- les dislocations (propriétés mécaniques),
- les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques),
- les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous (effet tunnel, effets de confinement lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde des particules – électrons, photons – qui interviennent dans le phénomène étudié).

Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres et 100 nanomètres. Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer [10].

De nombreuses techniques permettent de fabriquer des nanomatériaux. A cette fin, plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des particules pour les systèmes dispersés et les grains pour des matériaux massifs. Deux grands types d'approches sont différenciés : l'approche «bottom up» et l'approche «top down» (figure I.18).

Dans ces approches, des méthodes sont fondées sur des transformations de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide supercritique ou d'un état solide.

Les deux approches tendent à converger en termes de dimension des domaines nanométriques. La fabrication de nanomatériaux selon l'approche « bottom up » consiste en la construction de structures atome par atome ou molécule par molécule. Cela concerne les métaux, céramiques, semi-conducteurs, polymères, fullerènes et nanotubes. Ces structures sont ensuite utilisées directement (ex : catalyse) ou servent de briques élémentaires pour la construction d'architectures nanostructurées de complexité variable. L'approche « top down » vise à produire des nanomatériaux à partir de fractionnements successifs d'un matériau « classique » microstructuré. Ces méthodes « top down » sont essentiellement fondées sur l'application de sollicitations mécaniques dites « sévères » : chocs violents, fortes déformations [6].

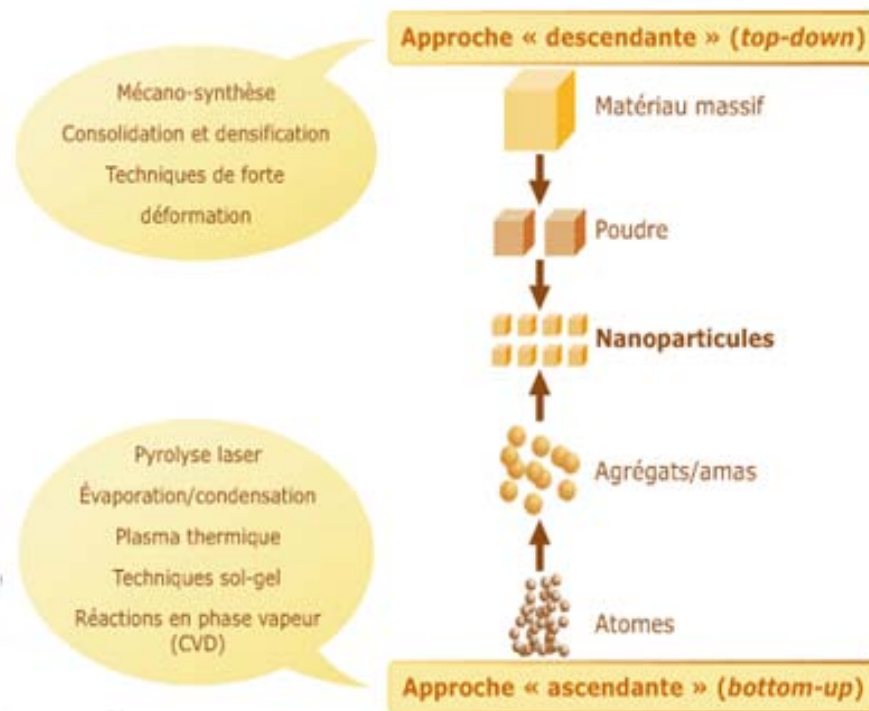


Figure I.18 : Schéma illustrant les deux approches de fabrications des nanomatériaux.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en 3 grandes catégories :

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,
- élaboration par méthode mécanique.

Compte tenu de la complexité des applications et de l'évolution rapide des techniques, il paraît difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont présentés ci-après [3].

### **I.7.1- Elaboration par voie physique**

L'élaboration des nano-particules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset), par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques [5,6 ,10].

Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Cette technique a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu de poudres de toute nature. Les nanotubes de carbone peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale [3].

### **I.7.2- Elaboration par voie chimique**

Sont listées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées.

#### **I.7.2.1- Les réactions en phase vapeur**

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les

quantums de semi-conducteurs, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant [5,6, 10].

### **I.7.2.2- Les réactions en milieu liquide**

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique [5,6, 10].

La synthèse en milieu liquide est réalisée à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules. Les nanoparticules peuvent aussi être obtenues par modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, concentration, etc.). C'est la voie la plus classique d'obtention de nanoparticules.

- Ainsi, la plupart des métaux peuvent être réduits à partir d'une solution aqueuse en augmentant le pH ou en augmentant la concentration en ions du métal que l'on veut produire sous forme de nanomatériaux.
- L'obtention de nanoparticules nécessite généralement de contrôler la croissance des particules par l'utilisation de surfactants ou en réalisant la réaction à l'intérieur de nano-réacteurs. Ces deux voies sont présentées successivement [6].

### **I.7.2.3- Les réactions en milieu solide**

Ce procédé recouvre de nombreuses voies de synthèse qui ont pour objet de contrôler la taille des nanoparticules. Nous citerons à titre d'exemple le contrôle de la taille des nanoparticules par la taille des produits initiaux, par la diffusion, par des sites réactionnels spécifiques ou par le volume réactionnel.

### **I.7.2.4- Les techniques sol-gel**

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication [11].

Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux. Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés. Ces inconvénients sont:

- coût élevé des matériaux de base,
- faible rendement et produits de faible densité,
- résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé [3].

### **I.7.3- Elaboration par méthode mécanique**

Les techniques mécaniques consistent à diviser un solide par un moyen approprié. Ces techniques sont essentiellement basées sur le choc, la déformation et la coupe.

#### **I.7.3.1- La méthode par déformation plastique dite sévère ou encore par hypercorroyage**

Les matériaux obtenus par ces voies présentent des cristallites dont la dimension se situe dans la fourchette haute du domaine que l'on qualifie habituellement de nanocristallin. Leur dimension est en effet de l'ordre de 100-200 nm. Les premières études ont été abordées il y a une dizaine d'années, Il convient, dans ce domaine, de distinguer deux procédés majeurs :

- *la torsion sous forte pression*

Ce procédé peut permettre de densifier des poudres. Par exemple, à partir de poudres de Ni préparées par broyage mécanique, on obtient un matériau dense à 95%, dont la dimension des cristallites est de l'ordre de la vingtaine de nanomètres.

- *La technique du tube coudé (ECA – Equal Channel Angular Pressing)*

A l'origine de cette technique permettant de réaliser des déformations de matériaux massifs par cisaillement purs, on trouve les travaux de Segal et al. Au début des années 90, cette méthode a été développée afin d'obtenir des matériaux présentant des cristallites de dimensions submicroniques et nanométriques. Depuis cette méthode a été appliquée avec succès à de nombreux matériaux. La figure (I.19) ci-après illustre le procédé.

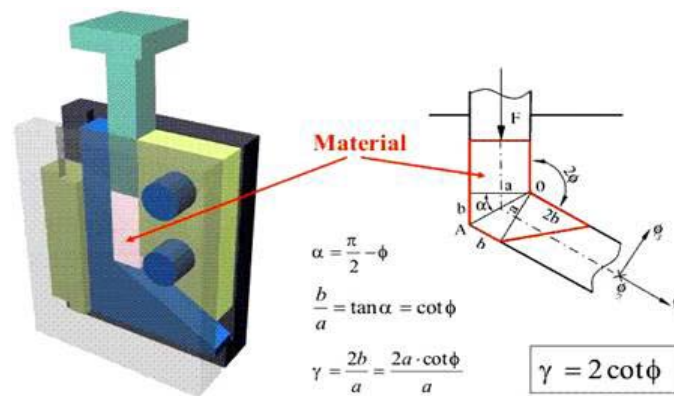


Figure I.19 : La technique du tube coudé (ECA – Equal Channel Angular Pressing).

### I.7.3.2- Elaboration par extrusion, étirage, ou emboutissage

L'extrusion, l'étirage et l'emboutissage sont trois procédés de mise en forme qui peuvent imposer au matériau des déformations plastiques extrêmement sévères, en affinant par la même occasion sa microstructure. L'une de leurs particularités est de permettre d'obtenir des nanocomposites. Les premiers travaux dans les années 60, portant sur l'affinement de structures perlitiques hypereutectoïdes sont dus à Embury et Fisher. Ces travaux furent complétés au début des années 70 sur un matériau obtenu par filage d'une matrice de Cu et de filament nanométrique (en diamètre) de Nb [11].

### I.7.3.3- Mécanosynthèse massive (*Bulk Mechanical Alloying*)

Cette méthode a été développée par T. Aizawa et Al. Elle présente, selon ses auteurs, l'avantage d'être exempte de contamination, rapide et de paramètres facilement contrôlables [5].

## I.8 - LA MECANOSYNTHESE

### I.8.1- Perspective historique

Des investigations par des scientifiques de la Science des matériaux ont été sans interruption orientées pour améliorer les propriétés et l'élaboration des matériaux. Des améliorations des propriétés mécaniques, chimiques, et physiques ont été réalisées par des modifications chimiques et des méthodes de traitements thermiques, mécaniques, et thermomécaniques conventionnelles. Cependant, les demandes toujours croissantes de matériaux plus rigide, plus résistant et plus léger que les matériaux traditionnels ont mené à la conception et le développement de matériaux avancés. Les industries de pointe ont donné un stimulus supplémentaire à ces efforts [29,30].

Les procédés hors équilibre ont toujours attirés l'attention des scientifiques par la possibilité d'élaborer des matériaux meilleurs que ceux des procédés classiques de synthèse. La solidification rapide a débuté comme une curiosité académique en 1960 pour arriver plus tard à maturation et accepté dans les technologies industrielles de production des matériaux. Par ailleurs, la mécanosynthèse a commencé plus tard et ce n'est que récemment que la recherche s'intéresse au développement et à la compréhension de cette technique [31].

La mécanosynthèse est une technique de la métallurgie des poudres qui permet la production des matériaux homogènes à partir des mélanges élémentaires de poudres. John Benjamin et ses collègues au laboratoire de recherches de Paul D. Merica d'International Nickel Company (INCO) a développé le processus autour de 1966. La technique était le résultat d'une longue recherche pour produire un superalliage à base de nickel, pour des applications de turbine à gaz. Benjamin a récapitulé les origines historiques du processus et du travail de fond qui a mené au développement du processus actuel. Il y'a eu plusieurs publications et conférence qui couvre ce sujet dont la plus grande partie a été regroupé par Surynarayana [32].

La mécanosynthèse est maintenant un procédés d'élaboration de toutes sortes de composés intermétalliques, semi-métalliques, nitrures, de composés ioniques et de composites et de façon générale un moyen d'étude de réactions à l'état solide. Le broyage peut aussi être utilisé comme moyen d'activation de certaines réactions ou formation de composés (voir schéma de la figure I.20).

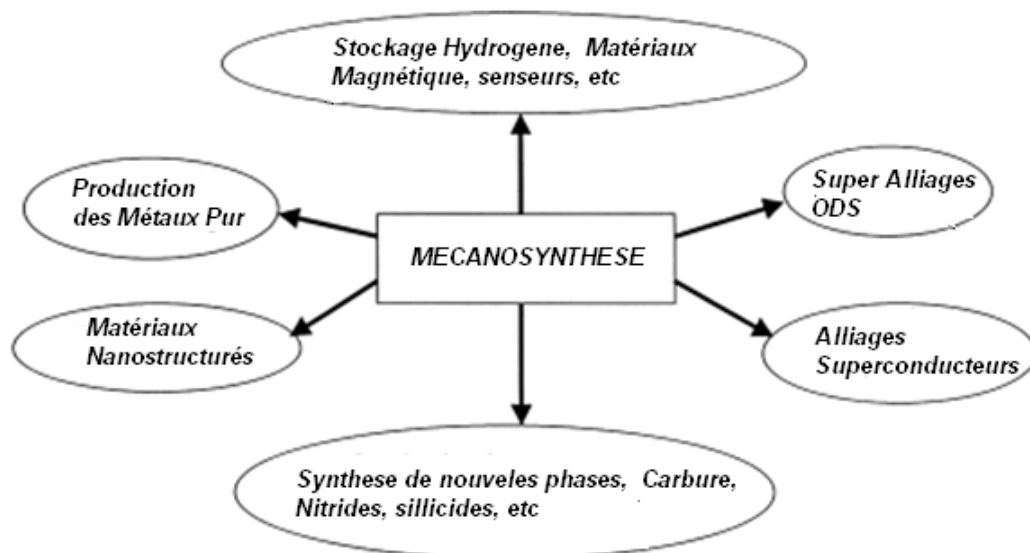


Figure I.20: Les applications potentielles des produits de la mécanosynthèse[32]

### I.8.2- Définition de la mécanosynthèse

La mécanosynthèse (ou le broyage mécanique), consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 $\mu$  m) de plusieurs alliages pour les mélanger. Les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées de billes en acier ou en tungstène. L'ensemble agité fortement, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique. La température nécessaire en mécanosynthèse est basse, ce qui permet un grossissement lent des particules formées [33].

La caractéristique essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, contrairement aux autres techniques [6].

### I.8.3- Mécanisme de broyage d'alliages et de composés

Lors du broyage à haute énergie, les particules de la poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées. A chaque collision, une certaine quantité de poudre (environ 1000 particules) sont piégées entre les billes (voir figure I.21 et I.22). La force de l'impact déforme les particules entraînant une fracture. La nouvelle surface ainsi créée est capable d'accepter le ressoudage. Dans ce cas, ceci conduit à la croissance de la taille des particules. En utilisant des matériaux malléables, ductiles, souples, cassants et fragiles, la tendance des particules à se souder et former de grosses particules devient importante. Une distribution de taille de particules est développée avec des particules pouvant atteindre la taille des particules initiales.

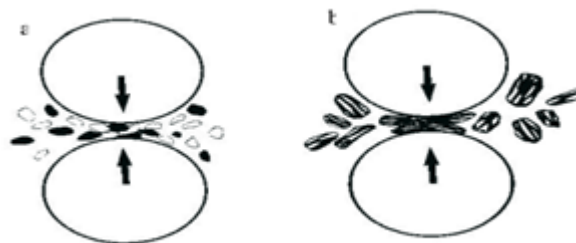


Figure I.21 : Schéma de la dynamique, fragmentation (a) et de ressoudage (b) des poudres lors du broyage [21].

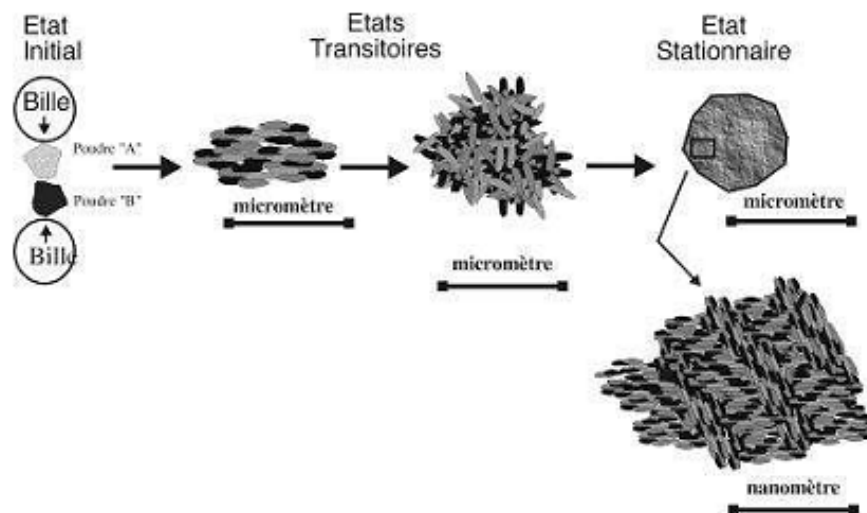


Figure I.22 : Mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure Lors de la mécanosynthèse [6].

Le mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors de la mécanosynthèse comporte en général trois stades illustrés dans la figure (I.22) :

- **Le Stade Initial**

Durant ce stade les particules de poudre sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes puisque le matériau est généralement doux à ce stade. Le micro forgeage entraîne un changement de la forme des particules individuelles, des clusters ou agglomérats des particules. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec une séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage.

- **Le stade intermédiaire**

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade. Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade.

- **Le stade final**

Un affinement considérable et une diminution de la taille des grains sont évidentes à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celles des stades

initial et intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier a une composition identique à celle du mélange initial est dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les deux processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaison des particules de poudres sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules [66].

A la fin du processus de mécanosynthèse, les particules des poudres présentent, une structure extrêmement déformée et métastable. La structure lamellaire peut être observée par microscopie électronique à balayage. Un alliage ayant une composition identique à celle de départ est formé.

#### I.8.4-Les différents types de broyeurs

Plusieurs types de broyeurs qui sont schématisés dans la figure (I.23) peuvent être utilisés dans la mécanosynthèse. Ces broyeurs diffèrent par leur capacité, leur vitesse et leur habilité à réduire la contamination [29].

Leur caractéristique commune est l'usage de billes de carbures de tungstène ou d'acier dur, de préférence à des billes d'oxydes, car on cherche à accroître au maximum leur énergie cinétique dans les impacts (voir figure précédente). Ces billes sont mises en mouvement par divers procédés : barres en rotation (attrition), rotation du broyeur, entraînant un mouvement de rotation ou de basculement des billes, vibration verticale du broyeur, mouvement planétaire, broyeurs tournants sur eux-mêmes et portés par un plateau lui-même en rotation.

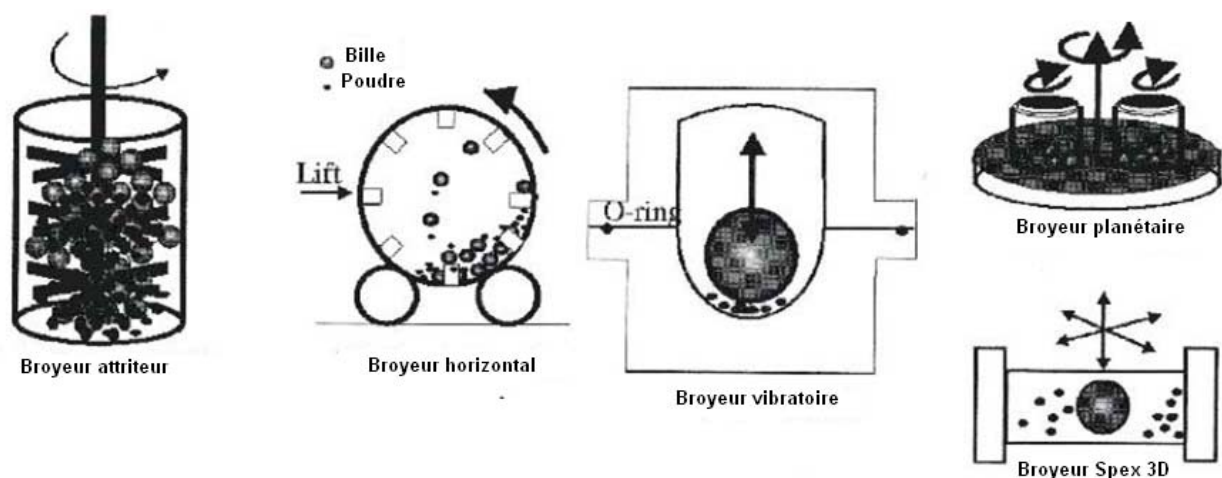


Figure I.23: Dispositifs mécaniques permettant de réaliser la mécanosynthèse [6].

### I.8.4.1 - Les broyeurs attriteurs

Les broyeurs de type attriteurs sont utilisés généralement en industrie pour produire de larges quantités de poudres (0.5 à 40 kg). Récemment ces broyeurs ont connu des développements permettant leur optimisation tant en ce qui concerne l'homogénéisation du produit, que l'efficacité des chocs mécaniques. Leur vitesse est beaucoup plus faible que les broyeurs planétaires et vibrants. Ces broyeurs, efficaces à l'échelle industrielle, sont nettement moins utilisés pour les études de recherche et développement. Par contre les broyeurs planétaires d'une capacité de 10 à 250 cm<sup>3</sup> sont largement utilisés [21].

### I.8.4.2 - Les broyeurs vibratoires

Les broyeurs à vibrations verticales (Spex 8000) de capacité plus faible (10 cm<sup>3</sup>) présentent l'avantage d'être relativement simple et limités par les performances en termes d'énergie de chocs. Pouvant contenir environ 10-20 grammes de poudre, ce broyeur est couramment utilisé en laboratoire pour produire des alliages, poudres nanostructurées, etc. fabriqué par Spex, le Spex 8000 possède une seule jarre qui contient les billes. Son principe est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes dans trois directions orthogonales [21].

### I.8.4.3 - Les broyeurs planétaires

Les broyeurs planétaires et des broyeurs vibrants verticaux sont les broyeurs ayant connu au cours des cinq dernières années les développements les plus importants (figure I.24). Selon le type de broyeur utilisé, on a montré que la taille finale des grains diffère en fonction des paramètres intrinsèques des broyeurs (vitesse, énergie cinétique, fréquence des chocs, ...).

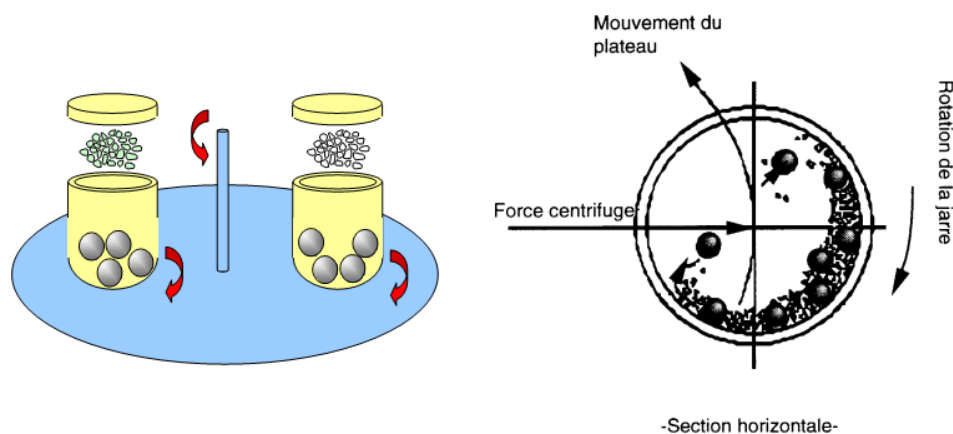


Figure I.24: schéma d'un broyeur planétaire indiquant les différents mouvements générés [11]

Dans le tableau ci-dessous nous présentons les différentes caractéristiques des différents types de broyeurs.

Paramètres	Attriteur	Vibrant	planétaire	
			Pulvérisette P5	Pulvérisette G7
Vitesses des billes (m/s)	0 – 0,8	<3,9	2, 5 - 4,0	0,24 – 6,58
Energie cinétique (10-3j/bille)	<10	<120	10 - 400	0,4 – 303,2
Fréquence des chocs	>100	200	100	5,0 – 92,4
Puissances des chocs	<0,001	<0,24	0,01 – 0,8	0 – 0,56
Température moyenne d'enceinte (°C)	150	60	50 - 120	

Tableau I.3: Caractéristiques des différents types de broyeurs [21].

### I.8.5-Paramètres de broyage mécanique

Le broyage à haute énergie est un processus complexe et implique une optimisation du nombre de variables pour obtenir le produit final. Certains de ses paramètres ont un impact sur la nature du produit final. La production de poudres nanostructurées nécessite donc beaucoup de précautions. Il est clair que quelle soit la méthode utilisée pour produire les nanostructures, les poudres issues de la synthèse peuvent être contaminées à différents niveaux. L'origine de ces contaminations peut être multiple. En général les contaminations principales dépendent des facteurs suivants :

- Intensité de broyage ;
- Atmosphère de broyage ;
- Nature des équipements de broyage : matériaux constituant les jarres et les billes.

Parmi ces causes principales extraites de la littérature, il faut distinguer celles relatives au milieu broyeur et celles relatives à la poudre elle-même [29].

#### I.8.5.1 -La nature des équipements de broyage

Le type de matériau utilisé pour les jarres et les billes est très important lors du broyage puisque à chaque impact des billes sur les parois des jarres, des matériaux peuvent se disloquer et s'incorporer dans le matériau final. Ainsi si le matériau constituant les jarres et les billes sont différentes de la poudre, on assiste à une contamination de la poudre.

### **I.8.5.2 - Atmosphère**

Si la poudre est réactive dans la nature (à l'air libre), des précautions doivent être prises. En général le type d'atmosphère peut affecter la nature et la phase finale de la poudre finale (Argon ou l'Azote). Le degré de contamination est lié au nettoyage des jarres entre chaque utilisation.

### **I.8.5.3 - Vitesse de broyage**

Le paramètre physique le plus important pilotant les transformations dans le broyage planétaire est la puissance de choc générée par le mouvement de rotation du plateau et des jarres [32]. Donc le processus a une dépendance évidente avec la vitesse de rotation du broyeur. Ainsi on constate que plus la vitesse de rotation est élevée, plus l'énergie d'impact devient grande et plus le processus est accéléré et la contamination est importante [21].

Ainsi, les poudres produites par broyage peuvent être très réactives à cause de leur taille (surface réactive grande), mais aussi par la présence de joint de grains. Ainsi, l'optimisation des paramètres de broyages apparaît indispensable afin de minimiser la contamination.

## **I.8.6-Modifications structurales induites par le broyage**

Outre la diminution de taille des domaines diffractants, le broyage à haute énergie permet également de modifier des cinétiques de transformations de phases ou de stabiliser des états métastables non prévus par les diagrammes d'équilibre thermodynamique. Quatre grands types de transformations de phases peuvent ainsi se produire dans un alliage sous broyage, incluant les effets des conditions de broyage (température et intensité de broyage) :

- Amorphisation : cas du système Ni<sub>0</sub>Zr<sub>7</sub>
- Mise en désordre d'un alliage ordonné : cas du système FeAl
- Mise en solution solide d'éléments immiscibles : systèmes Cu-Ag et Cu-Fe
- Broyage réactif : le broyage peut également être le lieu de réactions chimiques telles que (oxydation, la réduction, etc) entre solide-gaz, solide-liquide ou solide-solide [26].

Si l'intensité de broyage augmente le système peut s'éloigner de son état d'équilibre grâce aux chocs balistiques. Donc l'amorphisation, la mise en désordre ou la mise en solution solide deviennent faciles. En revanche, plus la température de broyage augmente, plus le système tend vers son état d'équilibre grâce à l'augmentation de la mobilité atomique, et plus les phases métastables sont difficiles à former. Aussi, la nanostructure des matériaux formés par

broyage à haute énergie est influencée par les conditions de broyage. En effet, plus l'intensité de broyage augmente, plus la taille des domaines diffractants diminue et le taux de déformations augmente. En revanche, lorsque la température de broyage augmente, le comportement inverse est observé. En conclusion, l'état stationnaire obtenu après broyage résulte donc d'une compétition entre l'intensité de broyage et la température de broyage [26].

En plus de l'intensité et de la température, le temps de broyage est le paramètre le plus important qui gère l'évolution structurale ou plus précisément les paramètres cristallins. Le schéma de la figure (I.25) illustre cette évolution en fonction du temps de broyage des éléments inter métalliques. Cette évolution structurale s'explique par l'énergie de choc mise en jeu durant le broyage mécanique. Durant ce processus, de hautes énergies sont introduites dans les matériaux broyés. Ces énergies peuvent être stockées comme un désordre atomique et/ou au niveau des joints de grains [29].

$$\Delta G (\text{broyage}) = \Delta G (\text{désordre}) + \Delta G (\text{joints de grains})$$

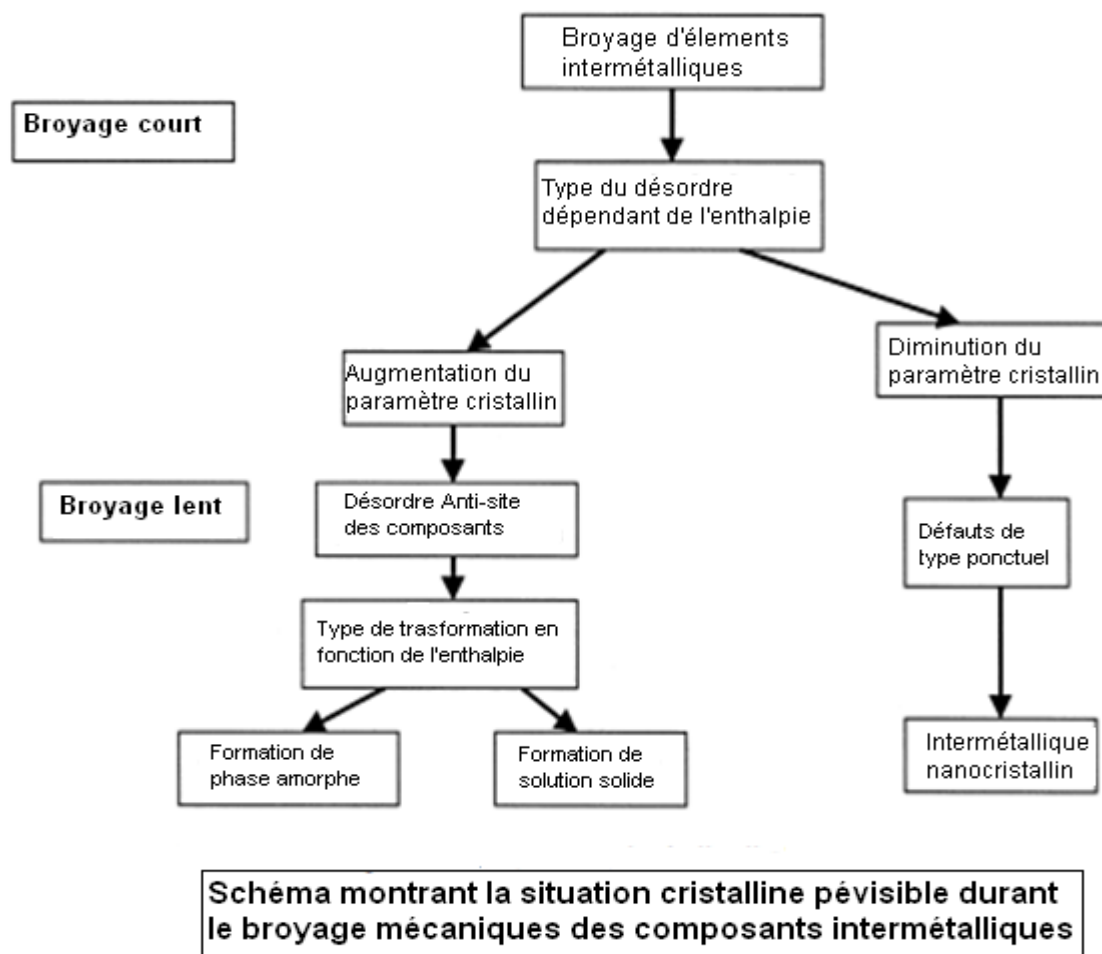


Figure I.25.: Schéma illustrant l'évolution cristalline pendant le broyage des composants intermétalliques [29].

## I.9 - CONSOLIDATION ET DENSIFICATION

Lors d'un travail mécanique intense (métaux et intermétalliques uniquement), le processus qui permet de convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive comporte deux étapes :

Une opération de compactage mécanique et une opération de frittage, libre ou sous charge.

- compactage à froid : Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes. L'avantage du compactage humide : gain considérable sur la température ou le temps de frittage.
- frittage : opération qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ensuite de réduire la porosité.

Par Compression Isostatique à Chaud (CIC): on réalise ainsi les deux opérations ci-dessus en une seule étape. L'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des nanomatériaux est d'éviter la croissance des grains pendant la densification [3].

### I.9.1- La compression à froid

La phase de la compression qui suit la fabrication de la poudre et la préparation du mélange vise essentiellement deux objectifs : la densification par le rapprochement des grains associée à la création de liaisons intergranulaires et l'obtention d'une forme suivant des dimensions précises. Ces objectifs se réalisent par la mise sous pression du mélange qui conserve, après relâchement des forces de compression, une forme et des liaisons intergranulaires. L'imbrication et les minisertissages entre les grains représentent la forme essentielle de liaisons intergranulaires pour les poudres ductiles. Pour les mélanges de poudres dures, on fait appel à d'autres mécanismes (ajout de lubrifiant).

La poudre à densifier, une fois versée dans la matrice de compactage, possède une densité très faible, ou densité apparente, qui dépend en grande partie de la morphologie des particules constituant le mélange, de sa composition. La figure (I.26) illustre l'influence de la taille et forme des particules (dendritiques, irrégulières, arrondie, sphérique) sur la densité apparente et tassée [34].

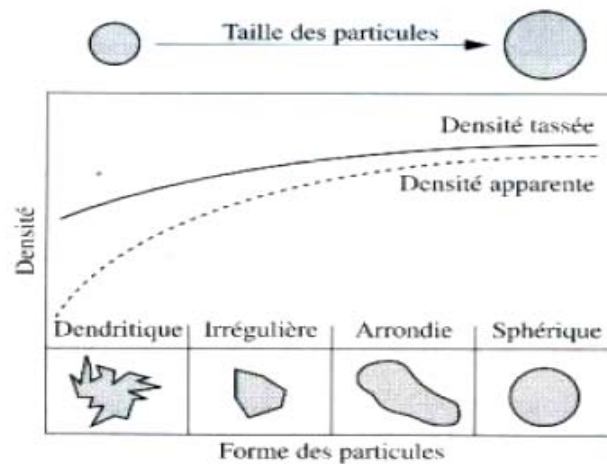


Figure I.26: Influence de la taille et de la morphologie des particules sur la densité tassée et la densité apparente [34].

L'aptitude des métaux à se déformer permet en effet d'atteindre par pressage des densités déjà très proches de la densité théorique (90 % dans les cas favorables pour les matériaux microcristallins et plus encore pour les matériaux nanométriques), ce qui facilite d'autant l'opération ultérieure de frittage. À l'opposé, l'agglomération des poudres (figure I.27) réduit l'aptitude à la compaction, mais surtout, ralentit considérablement la densification à chaud car le matériau comporte alors des pores de dimensions relativement importantes, ce qui diminue la force motrice qui gouverne la réduction de leur taille [10]. L'utilisation d'un mélange de répartition granulométrique très large laisse la liberté aux particules de petites ailles de remplir les porosités formés par celles de dimensions plus importantes, améliorant ainsi la densité apparente. La figure (I.28) illustre cette remarque sur l'exemple d'une distribution bimodale.

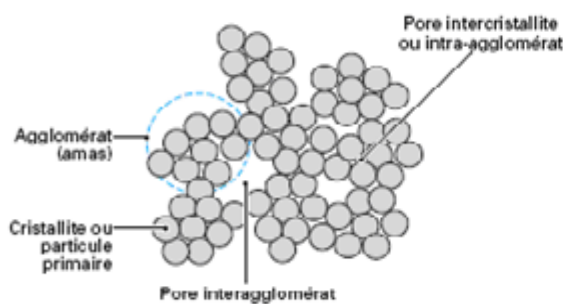


Figure I.27: Schéma d'une poudre agglomérée [10].

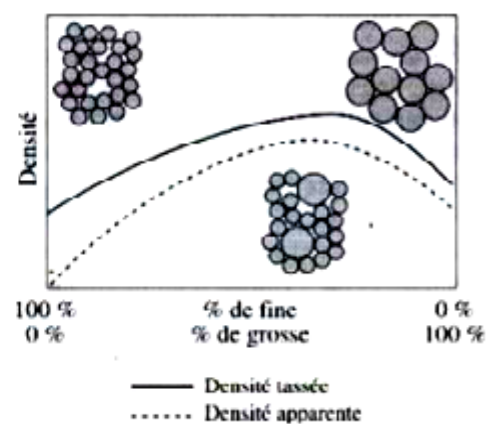


Figure I.28 : Influence d'une répartition granulométrique bimodale sur la densité apparente et tassée [34]

### I.9.2- Le frittage

Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semi-conducteurs et organiques).

Les méthodes de frittage classiques ne permettent pas de conserver la nanostructure initiale des poudres. Le frittage sous charge, qui permet des gains considérables sur les temps d'opération dans le cas de grains micrométriques, n'aurait dû être d'aucun secours pour les nanocristaux car les pressions appliquées sont faibles vis-à-vis des pressions superficielles induites par la courbure de la surface des pores. En fait, on constate aussi dans ce cas une augmentation importante de la vitesse de compaction. Ceci est la conséquence d'un changement de mécanisme : Les nanomatériaux se déforment à chaud par des glissements aux joints qui provoquent une rotation des nanograins, ce mouvement étant susceptible de réduire les pores [10].

En conséquence, différentes techniques ont dû être développées, tout d'abord à l'échelle du laboratoire. Bien après, à l'échelle industrielle sont développés des procédés de frittage mettant en œuvre les micro-ondes comme le frittage flash (voir figure I.29), travaillant sous courant pulsé de fortes intensités variant de 10.000 à 60.000 A. Les pièces massives les plus importantes peuvent présenter des diamètres de 80 cm pour une épaisseur de quelques centimètres [6].

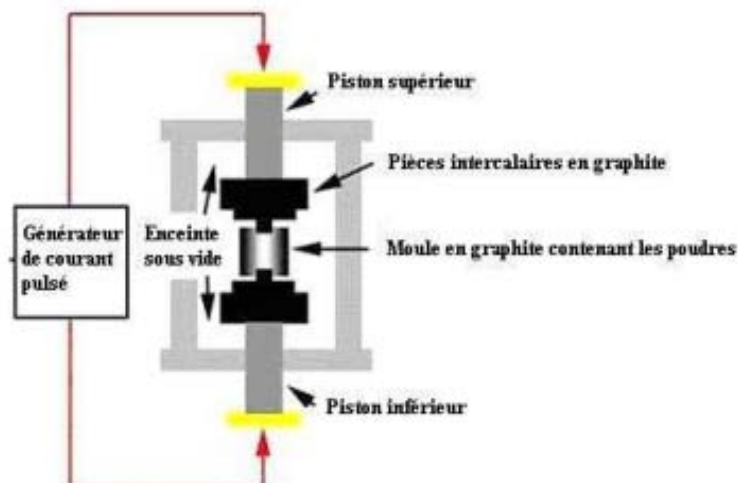


Figure I.29 : Schéma d'un dispositif de frittage flash [6].

### I.9.3- Croissance des grains pendant la densification :

L'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des nanomatériaux est d'éviter la croissance des grains pendant la densification.

La croissance des grains est donnée par la relation [10]:

$$r^N - r_0^N = At \quad (\text{I.12})$$

Avec :

- $t$  : temps ;
- $N$  : exposant dont la valeur est comprise entre 2 et 4 ;
- $A$  : coefficient proportionnel à l'énergie d'activation pour la diffusion aux joints.

$A$  dépend aussi beaucoup des phénomènes de piégeage des joints par les impuretés et les pores. Densification et croissance des grains sont donc en première approche gouvernées par le même phénomène thermoactivé. Pour les différencier on dispose heureusement de deux effets :

- à la différence de la densification, la croissance des grains ne dépend pas de la densité à cru ;
- l'augmentation de la densité commence à apparaître à des températures plus faibles que la croissance des grains.

Ce phénomène est sans doute la conséquence d'un très fort ancrage des joints par les porosités ouvertes et sans doute aussi d'une énergie d'activation pour la migration des pores plus importante (diffusion de surface au lieu de la diffusion aux joints).

On optimisera donc le procédé en recherchant des temps plus longs pour des températures relativement plus faibles.

## I.10 - LE FER L'ELEMENT PUR A BROIER

### I.10.1- Introduction

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de la planète (Il représente 4,7% de la croûte terrestre et majoritaire dans le noyau), et certainement l'un des plus importants car il est largement utilisé par rapport à n'importe quel autre métal. Ces principaux minerais sont l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la limonite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), la sidérite  $\text{FeCO}_3$  ....

Le fer intervient dans plusieurs domaines d'applications dont les plus importantes sont la métallurgie des poudres, les alliages métalliques, les oxydes de Fe systèmes pour l'enregistrement magnétique ou magnéto-optique et la catalyse. A l'état métallique, il réagit au contact de l'humidité et de l'air en formant un revêtement d'oxydes et d'hydroxydes de surface, par corrosion ou passivation [35].

### I.10.2- Structure cristalline et Polymorphisme

La maille du fer  $\alpha$  est cubique centrée (figure I.30). Les atomes occupent les sommets et le centre du cube. La coordination est de 8, il y a deux atomes par maille élémentaire et les directions de densité maximale sont les quatre diagonales (111) du cube. Il résulte que les plans de densité atomique maximale sont les plans [110] qui ne sont pas des plans d'empilement compact. La structure du fer  $\alpha$  est généralement décrite dans le groupe d'espace  $Im-3m$  et son paramètre de maille de référence est:  $a_0 = 2.866 \text{ \AA}$ .

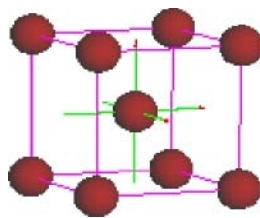


Figure I.30 : Structure du fer  $\alpha$ . [21]

Selon la température, le fer pur cristallise sous trois formes différentes:

*Le fer alpha ( $\alpha$ -Fe)* est une forme réseau cubique centré qui est stable en dessous de  $906 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il est ferromagnétique jusqu'à  $768 \text{ }^\circ\text{C}$ . *Le fer gamma ( $\gamma$ -Fe)* à une structure de type fcc (cubique à face centrée) et est stable entre  $906 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1503 \text{ }^\circ\text{C}$  et est non magnétique.

En présence de carbone ou nickel, sa stabilité est réduite. *Le fer delta ( $\delta$ -Fe)* est stable entre  $1403 \text{ }^\circ\text{C}$  et le point de fusion. Il a un réseau identique au fer alpha.

Le fer, avec d'autres éléments forment différents alliages et qui sont

- des solutions solides de substitution avec le Cr et Ni pour obtenir l'acier chromé, l'inox ...
- des solutions solides d'insertion : surtout avec le carbone. Ainsi le fer  $\alpha$  donne la ferrite, le fer  $\delta$  l'austénite et  $\text{Fe}_3\text{C}$  est la cémentite.

La propriété principale du fer métallique est le ferromagnétisme, une propriété qu'on a étudié dans ce chapitre et qui est très variable à l'échelle du nanomètre.

Dans la figure (I.31) du cycle d'hystérésis de nanoparticules de fer on remarque que, l'aimantation à saturation dépasse largement la valeur du massif (en rouge).

Les mesures sur des nanoparticules de Co et de Fe stabilisées par un polymère ont mis en évidence une augmentation significative du moment magnétique et de l'anisotropie magnétique. La réduction de taille se caractérise à la fois par des effets de confinement et de changement de structure cristalline, conduisant à d'importantes modifications de la structure électronique [27].

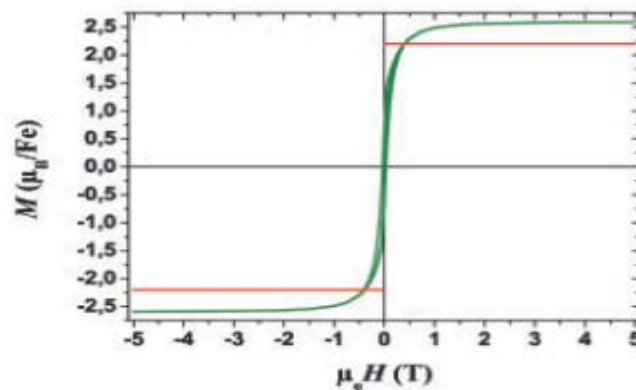


Figure I.31 : Cycle d'hystérésis de nanoparticules de fer comprenant 220 atomes en moyenne [27].

### I.10.3- Le fer et la mécanosynthèse

L'étude des nanomatériaux renforce les interrogations sur les réserves de la planète. Ainsi les chercheurs se sont donc intéressés au fer. Aussi, le fer est choisi dans beaucoup d'études sur le procédé de la mécanosynthèse du fait de son faible pourcentage de contamination et sa contribution pour élaborer un nombre considérable d'alliages qui promettent des applications intéressantes dans les domaines de la mécanique, le magnétisme et l'absorption en hyperfréquence [36, 37, 38, 39].

Le procédé de la mécanosynthèse des poudres de fer avec des éléments de substitution ou des éléments d'insertion a montré différentes microstructures dépendant de la composition en éléments. Les poudres de fer broyées avec des éléments de substitutions (4 % approximativement Al, Cr, Nb, et Ti) ont une microstructure similaire à celle du fer pur broyé : taille des grains  $\approx 7$  nm, déformation  $\approx 0.5\%$ , et des nanograins cubique centré. Les atomes de substitution ne sont pas uniformément répartis dans la matrice du Fe cubique centré, mais distribués en amas agglomérés à l'intérieur des nanograins ou comme des soudures au niveau des joints de grains.

interstitiel	Fe-(as-rec)	Fe-[Ar]	Fe-[N]	Fe-C-[Ar]	Fe-C-[N]	Fe-Fe <sub>x</sub> N <sub>y</sub> -[Ar]
[N], wt%	0,0104	0.11	1.19	0.066	0.51	1.04
[C], wt%	0.019	0.17	0.13	1.87	1.72	0.09
[Cr], wt%	0.00	0.14	0.18	0.08	0.17	0.16
Taille des grains (nm)	>1000	7.0	5.8	4.8	4.5	6.2
Micro contrainte	0.019	0.51	0.77	0.80	0.81	0.76
X-ray phases	bcc-Fe	bcc-Fe	Bcc-, bct-Fe	Bcc-, bct-Fe	Bcc-, bct-Fe	Bcc-, bct-Fe
Bcc d-spacing	0.20267	0.2029	0.2033	0.2033	0.2034	0.2032
Substitutionnel	Fe-Al-[Ar]	Fe-Cr-[Ar]	Fe-Nb-[Ar]	Fe-Ti-[Ar]	Fe-Al-C-[A]	Fe-Al[N]
[N],wt%	0.21	0.078	0.33	0.13	0.26	90.933
[C],wt%	0.03	0.10	0.07	0.09	1.79	0.13
[Cr],wt%	0.18	4.41	0.10	0.11	0.08	0.15
[X], wt%						
Taille des grains, nm	[Al]=1018 7.0	[Cr]=4.41 8.0	[Nb]=6.32 6.4	[Ti]=1.86 5.8	[Al]=1.88 4.8	[Al]=1.92 5.6
Rms stain,%	0.50	0.57	0.62	0.70	0.79	0.77
X-ray phases	Bcc-Fe	Bcc-Fe	Bcc-Fe	Bcc-Fe	Bcc-,bet-Fe	Bcc-,bct-Fe
Bcc d-spacing	0.2030	0.2031	0.2036	0.2032	0.2033	0.2033

Tableau I.4 : caractérisations de différentes poudres à base de fer élaborées par mécanosynthèse [39].

Les poudres broyées avec des éléments d'insertion (4 à 8% en C et N) ont montré différentes microstructures : diminution de la taille des grains et augmentation de la déformation ont lieu avec l'augmentation de la concentration des éléments d'insertion et formation d'une phase bct-Fe au nanograins. Les atomes d'insertion sont distribués d'une façon prédominante en couches minces le long des joints de grains. Le tableau (I .5) donne les résultats de caractérisation des poudres en question.

L'exemple d'une observation très intéressante est celle de la présence du fer cubique à face centré (fcc) dans un échantillon de fer pur nanocristallin broyé au broyeur à billes, alors que ce n'est au-dessus de 1183°K que la phase (fcc) existe[40]. Cette modification de structure exerce naturellement son influence sur les propriétés magnétiques. Le fer (fcc) a aussi été observé sous forme de petits précipités dans les alliages Fe-Cu supersaturés [41] et dans des couches de fer très minces déposées sur des substrats fcc [42].

Le fer nanostructuré existe aussi sous une forme hexagonale (hcp) nommé  $\epsilon$ -Fe, cette transformation de (bcc) à (hcp) à température ambiante et à des pressions supérieures à 13 GPa fait l'objet d'étude du  $\text{Fe}_{90}\text{Cu}_{10}$  broyé [43,44].

Concernant les propriétés mécaniques, les études sont axées sur le module d'élasticité et la microdureté améliorés avec la diminution de la taille des grains [45, 46, 47, 48]. Le fer nanométrique résiste mieux à la corrosion, chose prouvée par les tests expérimentaux, et qui promettent des développements dans le domaine des revêtements métalliques [49,50].

#### I.10.4- Les superalliages de fer élaborés par Mécanosynthèse

Les principaux alliages de fer par la mécanosynthèse industrielle sont les superalliages ; le MA 956 et le MA 957 ; dont les principales compositions chimiques sont listées dans le tableau. Ces alliages combinent la rigidité à haute température, la stabilité d'oxydes dispersés et la résistance à la corrosion sèche. Ils sont principalement utilisés dans les chambres à combustion des turbines à gaz, les fours d'injection de pipes en aciers, les réacteurs nucléaires.....etc.

Alliages	Fe	Cr	Al	Ti	Mo	$\text{Y}_2\text{O}_3$
Alliage INCOLOY MA 956	Base	20	4.5	0.5	-	0.5
Alliage INCOLOY MA 957	Base	14	-	1.0	0.3	0.25

Tableau I.5 : composition nominale (poids %) des superalliages de fer par mécanosynthèse.

#### I.10.5- Applications du fer en nanopoudre

En effet, l'ingénieur Wei-xian Zhang a démontré que l'oxydation du fer permet de casser des molécules. Donc la présence de fer en oxydation à proximité d'uranium, ou de mercure, permettra de casser le composé, le rendant ainsi moins dangereux. Une première utilisation faite par les industries est déjà appliquée. Celles-ci mélangent leurs déchets, qu'ils rejettent dans la nature par la suite, à de la poudre de fer pour pouvoir réduire leur toxicité. Toutefois la surface efficace de la poudre de fer dépend de la taille des particules. En effet, plus les particules sont grosses, moins la surface oxydable totale de la poudre de fer, va être grande. Donc l'enjeu est de pouvoir réduire la poudre de fer à une taille nanométrique pour que l'efficacité du procédé soit optimale [51].

Autre exemple l'utilisation du Fer pour le traitement des eaux souterraines qui a été proposée dès 1997, mais aucune étude n'avait pu jusqu'à présent montrer les possibilités d'utilisation à grande échelle. Une piste intéressante vient d'être ouverte par des chercheurs américains qui ont découvert un nouveau type de nanoparticule de fer, dont la taille est comprise entre 10 nm et 100 nm, et que cette caractéristique pouvait être un grand avantage [52].

## **CHAPITRE II : ELABORATION PAR BROYAGE, MISE EN COMPACTION DES POUDRES DE FER ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

Cette partie du manuscrit présente l'essentiel de notre travail expérimental. Ce dernier consiste en premier lieu à l'élaboration des échantillons à savoir le broyage des poudres et la mise en compaction. En second lieu, la caractérisation par différentes techniques expérimentales. Ces techniques sont citées dans l'ordre suivant :

- 1- La diffraction par rayons X constitue un outil puissant pour la détermination de la microstructure des matériaux.
- 2- La microscopie électronique à balayage associée aux tests granulométriques, qui permettent d'explorer la morphologie, la taille et la pureté des particules de poudres à différentes échelles.
- 3- Les mesures d'aimantation et la spectrométrie Mössbauer nous renseignent sur les caractéristiques magnétiques des poudres et des pastilles.
- 4- Les courants de Foucault permettent le contrôle non destructif de nos pastilles et vérifier la modification des propriétés électriques du matériau.
- 5- La technique d'hyperfréquence nous informe sur la capacité d'absorption d'ondes électromagnétique du matériau.
- 6- Mesure de la dureté avec l'essai Vickers permet d'observer l'évolution de la microdureté, caractéristique mécanique très influencée par le broyage mécanique.

### **II.1 - ELABORATION DES ECHANTILLONS**

#### **II.1.1 - Paramètres de broyage utilisés**

L'élaboration de tous les échantillons s'est faite dans les mêmes conditions de broyage. Pour chaque échantillon, 20g de poudre de fer pur est placé dans des jarres en acier chromé de 250 ml avec Cinquante billes en acier chromé d'un diamètre de 10 mm. Le rapport masse des billes sur masse de poudre est alors de 10 :1. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement sous atmosphère d'argon dans la boîte à gants, et solidement fixées sur le plateau du broyeur planétaire PM400.

Tous les broyages ont été effectués avec une vitesse de rotation du plateau de 200 tours par minute, par cycles de 2h. Un cycle est constitué de 1h30mn de broyage suivi de 30 mn de pause, ceci afin d'éviter un échauffement des jarres trop important.

La poudre initiale du fer pur est une poudre de marque (*Prolabo*) 98%, ayant une dimension de particules entre 40 et 60 $\mu$ m et une masse volumique  $M=55.85\text{g/mol}$ . Plusieurs échantillons ont été synthétisés après différentes durées de broyage à savoir (4, 8, 12, 24, 36 et 54 heures). Les poudres broyées sont récupérées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Le choix des paramètres de broyage, présentés dans le tableau II.1, est fixé par rapport à des études antérieures sur des poudres de fer [37, 53].

Jarres et billes	Nombres de billes	Atmosphère de travail	Rapport masse- billes	Vitesse de broyage	Temps de broyage
Acier (bonne dureté)	50	Argon	1/10	(200tr/minute)	0 à 54 h

Tableau II.1 : Paramètres de broyage des poudres.

### II.1.2 -Le broyeur planétaire PM400

Les broyeurs planétaires permettent l'obtention de poudres nanostructurées en quelques heures. Ils permettent, de plus, le contrôle des deux vitesses de rotation, la vitesse du plateau  $\Omega$  et la vitesse des jarres  $\omega$ . Les études sur la mécanique de tel systèmes ont conduit à la détermination par analyses mathématiques, de paramètres physiques tels que la fréquence de choc, la puissance ou encore le taux d'énergie de friction généré pour un couple ( $\Omega, \omega$ ) donné [54]. Le broyeur disponible au sein de notre laboratoire est un broyeur planétaire Pulvérisette P4 de marque Retsch .les jarres, contenant les billes et la poudre de fer, sont fixées sur un plateau tournant à une vitesse variable  $\Omega$  ( $\Omega_{\max} = 200 \text{ tr/min}$ ). Elles sont elles-mêmes animées d'un mouvement de rotation à une vitesse  $\omega$  dont le sens est contraire à celui du plateau. La vitesse de rotation des jarres  $\omega$  est corrélée à celle du plateau par la relation  $\omega = -1,25\Omega$ . Ainsi, le mouvement total des jarres résulte de la composition des deux mouvements de rotation.

Les forces centrifuges résultant de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.

En effet l'énergie d'impact des billes lors du broyage dépend des paramètres d'opération, spécialement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Il faut noter que parmi ces paramètres, la vitesse du disque exercée la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation, la masse, le nombre, la nature et la densité des billes et la nature des jarres.



Figure II.1 : Photographie du broyeur planétaire. (a) Photographie de la jarre et des billes (b) broyeur planétaire FRITSCH PM40, (c) Présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres.

Le degré de contamination est lié au nettoyage des jarres entre chaque utilisation. Pour s'affranchir de ce problème important, les jarres avec les billes sont nettoyées après chaque opération avec la silice (sable) et en suite par l'eau distillée pour les placer dans une boîte à gants. L'argon est le gaz utilisé pour éviter la contamination de la poudre. Après chargement dans la boîte à gants de chaque jarre par 10 grammes de poudre initiale, les jarres sont soigneusement fermées et transférées de la boîte à gant vers le broyeur.

### II.1.3 - La boîte à gants

Les préparations de la charge (poudres et billes) ont été effectuées dans une boîte à gants (figure II.2), sous atmosphère contrôlée (argon) afin de prévenir tout risque d'oxydation des poudres

pendant le broyage. Cette dernière a été concrétisée et réalisée au sein du laboratoire de science et génie de matériaux (LSGM/USTHB).

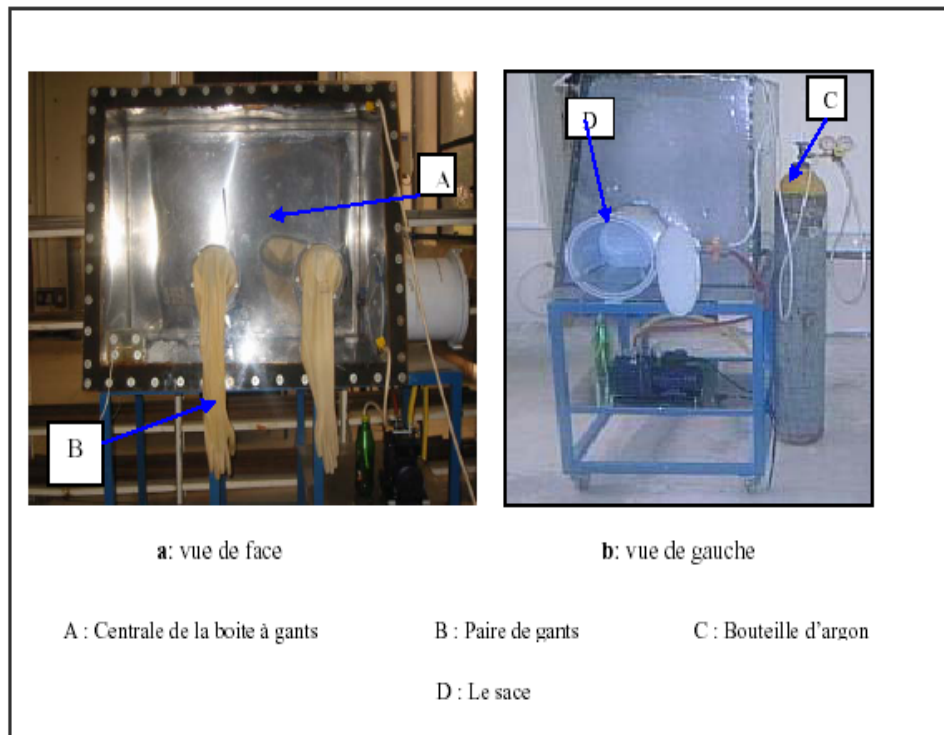


Figure II.2 : La boîte à gants

#### II.1.4 - Mise en forme des poudres par compaction

La compaction à froid est une étape intermédiaire pour l'élaboration des matériaux massifs. L'échantillon est compacté par l'application d'une pression uniaxiale ou isostatique qui provoque d'abord un réarrangement des grains, puis des déformations élastiques et plastiques dans ces grains. La morphologie des grains, ainsi que la distribution granulaire jouent un rôle essentiel dans ce réarrangement. En effet, plus les grains sont sphériques avec une large distribution plus la possibilité de mobilité est grande, et donc un meilleur réarrangement. Une fois cette mobilité réduite, les grains commencent à se déformer sous l'effet des contraintes qui deviennent très importantes, la porosité inter-granulaire et intra-granulaire diminue ce qui densifie le matériau et lui donne un aspect massif [21].

La procédure de compaction et ses paramètres des poudres de fer, sont décrits en détails par O. Elkedim et all [54]. Aussi dans une autre étude, O. Elkedim a pu réaliser des pastilles de fer pur broyé avec une machine à presse, dont les paramètres sont 1g de poudre est compacté sous une pression de 2Gpa pendant 1h sous argon a 673K en utilisant une matrice en carbure de Tungstène.

Nous poudres ont été densifiés par compaction à froid à l'aide d'une presse hydraulique de type CARLZEISS-JENA (Figure II.3.a). Cette mise en forme, s'est réalisée en deux étapes. La première étape consiste à mettre 2g de poudre dans une matrice en acier inoxydable (Figure II.3.b). Dans ce dispositif la pression exercée sur la poudre à compacter atteint 2 Gpa et ce pendant 60 minutes (Le choix de la pression et de la durée de compaction est optimal et approuvé par des travaux antérieurs). Dans une seconde étape, un pompage primaire, à l'aide d'une pompe (figure II.3.c), permet de réarranger les grains pendant le compactage. Les pastilles obtenues sont de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, et mises dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon pour éviter toutes contaminations.

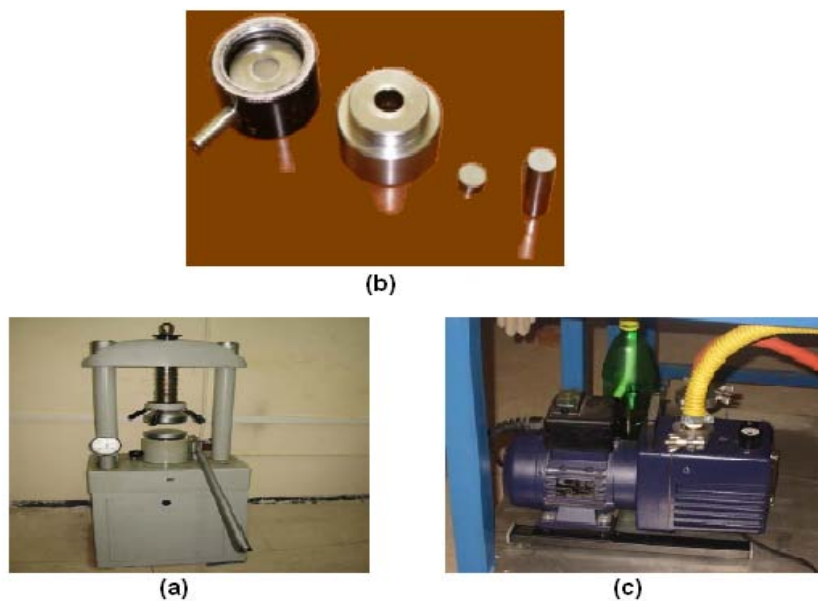


Figure II.3 : Compactage, (a) presse hydraulique, (b) La matrice de forme circulaire (c) la pompe (création du vide au cours du compactage).

## II.2 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Les caractérisations structurale et physique des nanomatériaux réclament à la fois des moyens "classiques" mais aussi des techniques spécifiques adaptées à leurs tailles. Alors, pour une meilleure caractérisation globale des échantillons, sept techniques ont été utilisées :

### II.2.1 - Diffraction des rayons X

Au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de diffractions ont été développées de façon significative pour déterminer la structure et l'étude des propriétés microstructurales de matériaux cristallins de différentes symétries. La diffraction des rayons X, grâce au développement d'équipements de plus performant et à l'amélioration des méthodes d'analyse de profils de raies, se positionne comme un outil puissant pour la détermination de la microstructure des matériaux. Les

deux paramètres principalement visés lors d'une analyse de profils sont la taille des domaines de diffraction cohérente et la déformation de réseau. Outre la diffraction de rayons X, on peut citer la diffraction neutronique. Dans les années 70, Rietveld a développé une méthode d'affinement de données de diffraction neutronique qui s'est par la suite étendue aux diagrammes de rayons X de poudres polycristallines. Cette méthode permet une analyse et une estimation de chaque phase en présence. Toutes ces techniques ont des particularités propres. La diffraction neutronique, en plus de la structure atomique apporte une information complémentaire sur la structure magnétique, après séparation des contributions nucléaire et magnétique présentes sur les diffractogrammes, et permet en plus de distinguer entre les différentes espèces magnétiques [21].

### II.2.1.1 - Principe de la diffraction de poudres

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau de rayons X incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. Il peut avantageusement s'agir d'un polycristal à grains fins, d'autant que dans les montages usuels, l'échantillon doit présenter un plan de référence ( $E$ ). La figure (II.4) montre le montage le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de **Bragg-Brentano**.

Le rayonnement incident est monochromatique. La source ( $S$ ) est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle ( $C$ ) du diffractomètre. L'échantillon ( $E$ ) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre  $C$  et tourne autour de cet axe avec une vitesse  $\omega$  réglable. La fenêtre  $F$  du compteur se déplace également sur le cercle ( $C$ ), à une vitesse angulaire double,  $2\omega$ . Pour un angle d'incidence nul,  $S$ ,  $F$  et  $C$  sont alignés. On réalise ainsi un balayage ( $\theta, 2\theta$ )

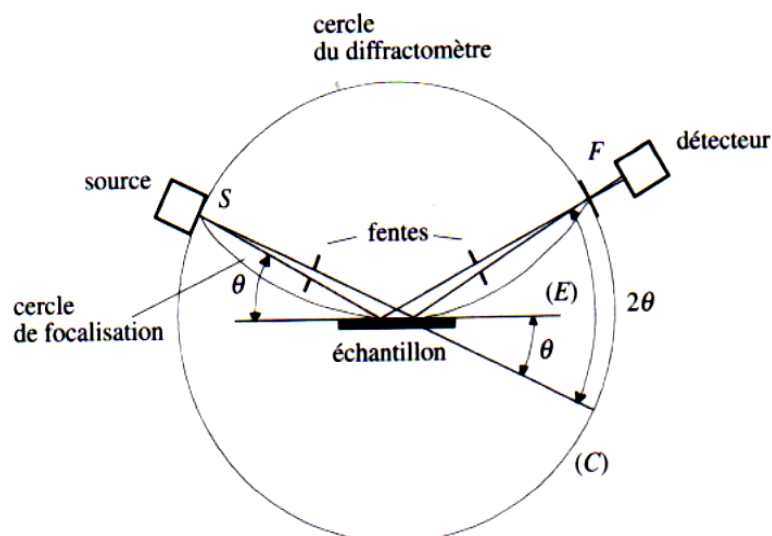


Figure II.4 : Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano [79].

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples  $(\theta, I)$  et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle  $\theta$  en distance interréticulaire :

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \tag{II.1}$$

Dans les matériaux cristallins, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices  $(h, k, l)$  appelés indices de Miller. En éclairant une famille de plans réticulaires avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite on peut obtenir un phénomène de diffraction (Figure II.5), de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau.

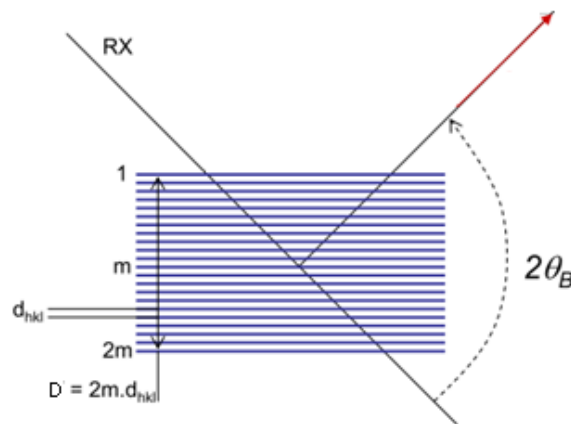


Figure II.5 : Famille de plans réticulaires de distance  $d$ , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X [81].

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

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

On peut donc calculer pour chaque pic de diffraction le paramètre de maille correspondant. On en déduit ensuite un paramètre de maille moyen.

### II.2.1.2 - Paramètres d'acquisition des données

Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre Philips X'Pert avec une tension de 40 kV et une intensité de 30 Ma fonctionnant en géométrie horizontale dans une configuration de  $2\theta$ . Une longueur d'onde de  $\lambda_{(CuK\alpha)} = 1,54184\text{\AA}$  est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de  $35^\circ < 2\theta < 110^\circ$ , avec un pas angulaire de  $0,01^\circ$ .

### II.2.1.3 - Analyses des profils de raies

Lorsque l'on étudie des matériaux nanocristallins, on observe un élargissement des pics de diffraction qui est dû à la taille nanométrique des grains diffractants. Les contraintes internes peuvent également, induire une modification de la forme ou/et des déplacements des pics de diffraction.

En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction :

- Effet de taille
- Effet de distorsion

Le premier effet, c'est l'élargissement des raies dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules.

La deuxième cause est l'effet de distorsion. Cet effet a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques, ... . Ainsi leur présence se traduit quelle que soit son origine par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne  $\langle d \rangle$  entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les deux effets de taille et microdéformations provoquent un élargissement symétrique. L'observation d'une asymétrie aurait pour origine les conditions expérimentales [21].

Il existe différentes méthodes pour déterminer la taille des grains en tenant compte ou non des effets de contraintes. Les méthodes les plus utilisées sont la méthode de Scherrer qui néglige les effets de contraintes et la méthode de Williamson-Hall qui les prend en compte les deux effets taille des grains et déformation du réseau. La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne rapidement un ordre de grandeur de la taille des grains diffractants.

**II.2.1.4- Calcul de la taille des grains diffractants**

On suppose, le cristal composé de m plans atomiques d'espacement  $d_{hkl}$  numérotés de 0 à m, le long de la normale aux plans diffractant. Son épaisseur est égale à :

$$D = m d_{hkl}.$$

La condition d'interférence constructive entre les plans atomiques 0 et m/2 s'écrit au premier ordre pour un angle d'incidence  $\theta$  valant  $\theta_B$  exactement (Fig.II.6).

$$\left(\frac{m}{2}\right) \lambda = m/2[2d_{hkl} \sin(\theta_B)] \dots\dots\dots(II.3)$$

La condition d'interférence destructive est atteinte lorsque l'angle  $\theta$  atteint la valeur limite  $(\theta_B + \delta\theta)$

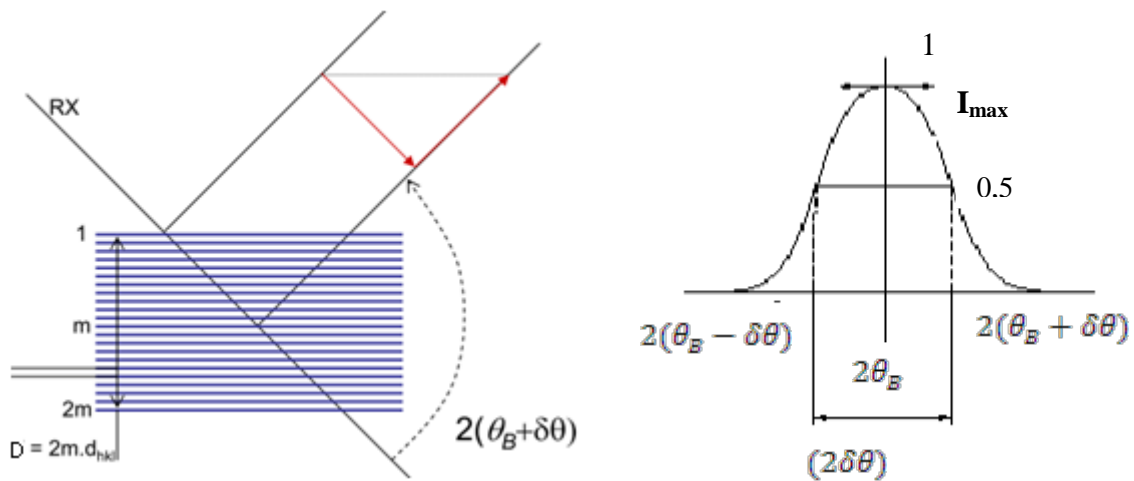


Figure II.6 : Condition d'interférence destructive

$$\left(\frac{m}{2}\right) \lambda + \frac{\lambda}{2} = m/2[2d_{hkl} \sin(\theta_B + \delta\theta_B)] \dots\dots\dots(II.4)$$

Ce sont aussi les conditions d'interférence entre les plans 1 et m/2+1, 2 et m/2+2, ..., m/2 et m. En définitive, l'équation (II.4) représente la condition destructive pour la totalité du cristal pour un angle d'incidence variant au maximum de  $\delta\theta$  de part et d'autre de l'angle  $\theta_B$  de BRAGG.

Sachant que  $\delta\theta \ll \theta_B$ , et en réduisant le développement du sinus au premier ordre, l'équation (II.4) devient :

$$\frac{m}{2\lambda} + \frac{1}{2} = m/2[2d_{hkl}(\sin \theta_B + \delta\theta_B \cos \theta_B)] \dots\dots\dots(II.5)$$

En remplaçant  $md_{hkl}$  par  $D$  et en introduisant l'équation (II.3) on obtient :

$$2\delta\theta_B = \lambda/D \cos \theta_B \dots \dots \dots (II.6)$$

Habituellement, on écrit la relation de SCHERRER sous la forme :

$$B(2\delta\theta_B) = \frac{K\lambda}{D \cos \theta_B} \dots \dots \dots (II.7)$$

La constante  $K$  dépend de la façon de définir la taille des domaines diffractants et l'élargissement du pic  $B$  ( $2\delta\theta_B$ ). La valeur  $K=1$  correspond à la largeur totale à mi-hauteur et à une taille moyenne dans la direction normale aux plans diffractants.

Avec cette méthode le diamètre moyen  $D$  des grains diffractants est donné par la formule suivante :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \dots \dots \dots (II.8)$$

Où :

- $k$ : est la constante de Scherrer ( $k = 1$ ),
- $\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement utilisé,
- $\theta$  : L'angle de diffraction

Et  $\beta$  : la largeur intrinsèque du pic de diffraction considéré calculée à partir de sa largeur à mi-hauteur *corrigé* de l'élargissement instrumental.

### II.2.1.5 - Calcul de la déformation

Le calcul de la déformation revient à calculer une microdistorsion isotrope, équivalente à une fluctuation équiprobable de la distance interreticulaire  $d$  entre la distance  $d-\Delta d$  et  $d+d\Delta$ . La distorsion est alors  $\varepsilon = \Delta d/2d$  [81].

En différentiant la loi de Bragg :  $\Delta\lambda = 2\Delta d \cdot \sin(\theta) + 2d \cdot \Delta\sin(\theta)$

En divisant les deux membres par la loi de Bragg :

$$\Delta\lambda/\lambda = 0 = (\Delta d/d) + \Delta\sin(\theta) / \sin(\theta) = \Delta d/d + \cos(\theta) \Delta(\theta) / \sin(\theta) = \Delta d/d + \Delta\theta/\tan(\theta)$$

$$\text{Ou encore : } \Delta(2\theta) = 4\varepsilon \tan(\theta) \text{ d'où } \varepsilon = \Delta(2\theta)/4 \tan(\theta) \dots \dots \dots (II.10)$$

Stokes et Wilson définissent une déformation apparente  $e$  donnée par la formule:

$$e = \frac{B}{4 \tan \cdot (\theta)} \dots\dots\dots (\text{II.11})$$

Où  $B$  est la largeur intégrale du pic le plus intense corrigé de l'élargissement machine. Cette formule est la même utilisée par Serge Vives dans l'étude du module de compression des nanostructures des poudres de fer pur broyées [37].

## II.2.2 - Microscopie électronique à balayage

### Introduction

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variable sur les échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploitation du monde microscopique. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60 [56].

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie des agrégats de poudres ainsi que la taille des grains, grâce à un grossissement pouvant atteindre 40000. Nos observations ont été réalisées au sein de notre laboratoire de sciences et génie des matériaux de l'institut de mécanique (USTHB), sur un JEOL (XL630) doté d'un analyseur à rayons X.

### II.2.2.1 - Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Le microscope électronique à balayage est couplé à un système de microanalyse (EDS) de marque EDAX.

Pour toute nature de matériaux est envisageable (métalliques, polymères, ou céramiques), il sera cependant parfois préférable de les revêtir d'une couche conductrice pour améliorer la qualité de l'image. Obtenir une image de bonne qualité ne prend que de quelques minutes et il est souvent possible de faire un grand nombre d'observations en une heure de manipulation.

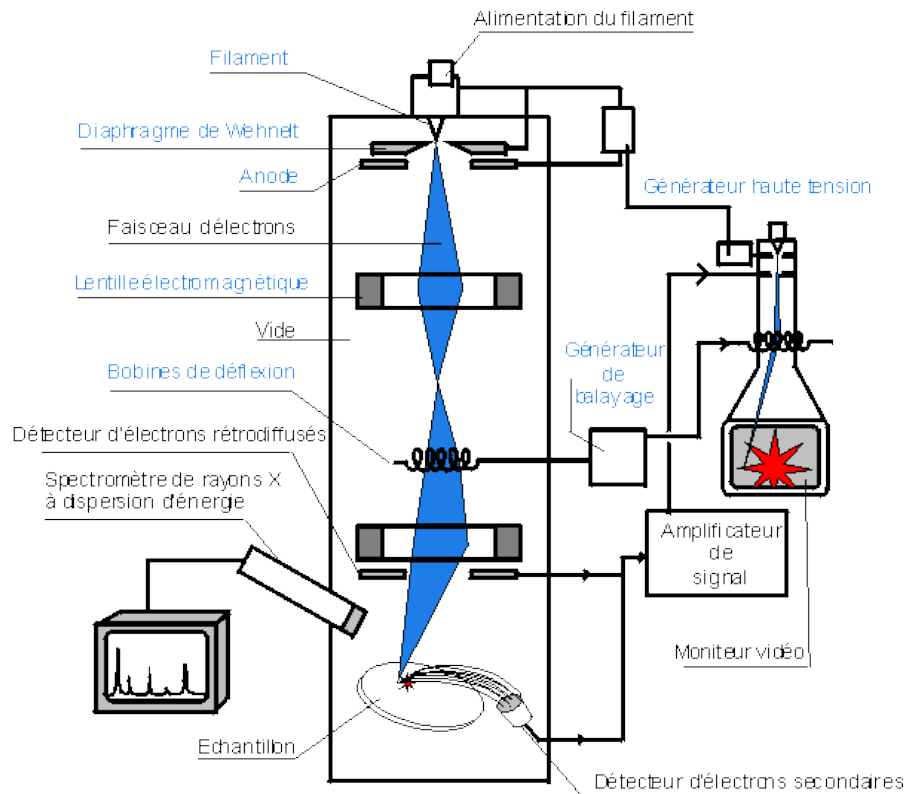


Figure II.7: Schéma d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) [57]

La figure (II.7) illustre le fonctionnement du MEB à partir des cinq éléments qu'il comporte :

- **Le canon à électrons**
- **La colonne électronique**
- **Le détecteur d'électrons secondaires**
- **Le détecteur des électrons rétrodiffusés**
- **Le détecteur photon X (EDS)**

### II.2.2.2 - Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon

La figure (II.11), illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par exemple : des inclusions sur une surface de rupture).

Le MEB possède trois (03) types de détecteurs : un détecteur d'électrons secondaire, un autre d'électrons rétrodiffusés et un troisième de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre, dans l'échantillon ou par la mise à la terre. Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue possède 02 pics :

- 01 pic de faible énergie (<50eV) : c'est le pic des électrons secondaires.
- 01 pic de forte énergie (>50eV) : c'est le pic des électrons rétrodiffusés.

### **II.2.2.3 - Les électrons secondaires**

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leur faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

### **II.2.2.4 - Les électrons rétro diffusés**

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

### **II.2.2.5 - Les photons X**

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact d'un faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS)

ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner les informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube ( $\mu^3$ ) [56,58].

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

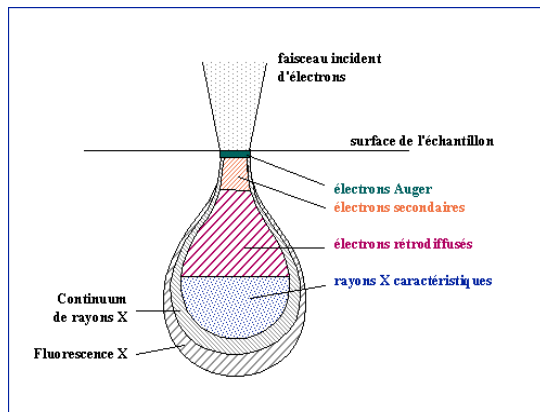


Figure II.8 : Poire de diffusion [57]

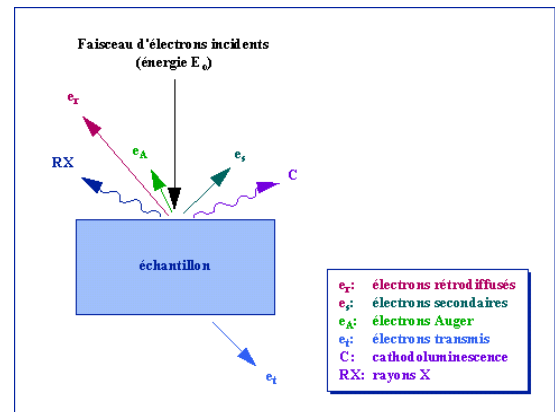


Figure II.9 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la Surface d'un échantillon [57].

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction poire de diffusion (Figure II.8) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyenne de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction (figure II.9), les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons.
- Absorption d'électrons.
- Courant induits.
- Potentiel électrique.
- Elévation de température locale.
- Vibration du réseau.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur

maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. La figure (II.10) montre un spectre de distribution d'énergie selon le type d'électron émis. Et la figure (II.11) montre les dispositions des différents détecteurs utilisés en microscope électronique à balayage.

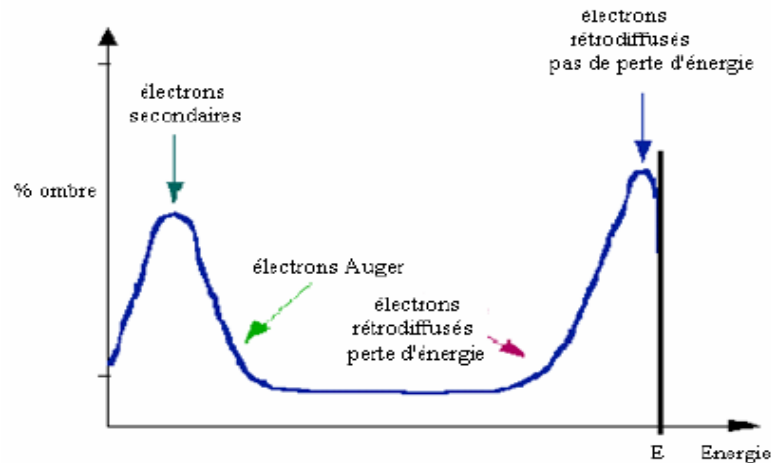


Figure II.10 : Représentation schématique de l'énergie de distributions des électrons émis par un échantillon [57].

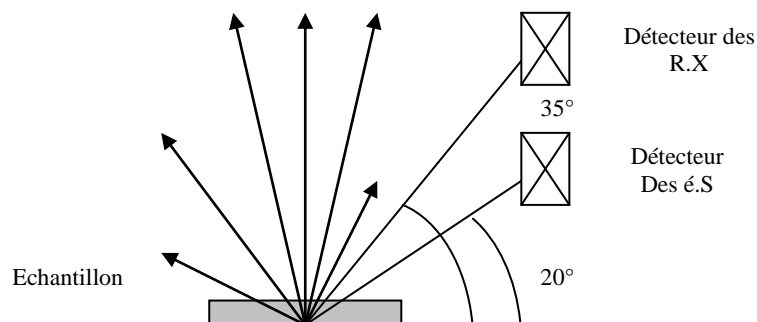


Figure II.11 : Dispositions des différents détecteurs au sein du MEB [58].

Le spectre des rayons X est constitué de deux éléments : les raies d'émission caractéristiques des niveaux profonds des atomes excités par les électrons primaires et le fond continu constitué du rayonnement de freinage et de la fluorescence (figure II.12) [58,56] .

Dés qu'un spectre est acquis, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergies dont les tables donnant la nature de l'élément chimique concerné.

En analyse quantitative, il faut extraire les pics d'émission du fond continu et mesurer leur intégrale qui est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré. Il faut tenir compte en particulier de l'effet du numéro atomique Z, de l'absorption A des rayons X et de la fluorescence F.

On obtient ainsi la concentration de l'élément étudié corrigée par la méthode ZAF. De plus, il est possible de faire des *cartographies* (image de la répartition des éléments) et des profils de concentration par traversée sur une ligne. Pour cela, on suit l'évolution de l'intensité du pic d'émission de l'élément à caractériser soit sur une ligne, soit sur une zone bien limitée.

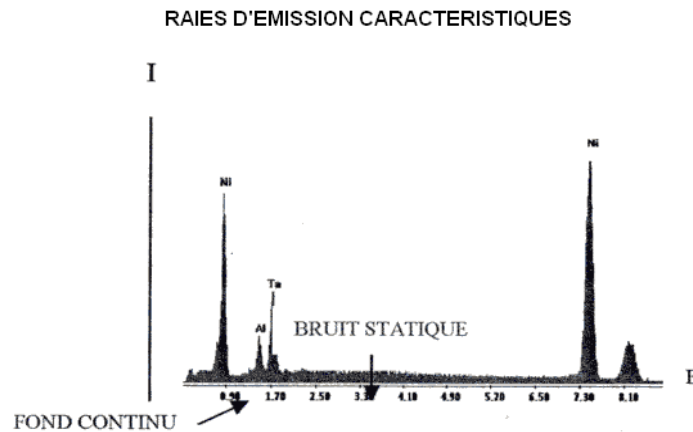


Figure II.12 : Forme du spectre de rayons X donné par analyse EDS [56].

### II.2.3 - Granulométrie Laser

#### Introduction

Lorsque l'on souhaite définir la taille d'une particule, le problème de sa forme apparaît immédiatement. En effet, une particule non poreuse sphérique peut être caractérisée par une seule grandeur : son rayon  $r$ . De cette valeur, il sera possible de déterminer avec exactitude : son volume, sa surface.... selon la grandeur qui sera la plus pertinente pour le système étudié. Par exemple pour notre cas, les propriétés magnétiques des particules sont essentiellement liées à leur volume.

Mais si les particules ne sont pas sphériques, le nombre de paramètres permettant de définir la particule augmente rapidement. Supposons que notre particule puisse être observée par microscopie. Cette technique nous donne une projection 2 D de la particule. Si l'on souhaite toujours décrire notre particule avec un seul paramètre, il est possible de la décrire soit par le cercle du plus petit diamètre contenant la particule, soit par le cercle du plus grand diamètre inscrite dans la particule, soit dans un cercle dont la masse serait équivalente à celle de la particule.....

Il est donc clair que la notion de taille devient ambiguë et qu'il est important lors de toute détermination de bien la préciser.

### II.2.3.1- Définition

La granulométrie laser date des années 70, c'est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons, et qui permet également de déterminer leur fréquence statistique en fonction de leur taille. La granulométrie laser permet la mesure de tailles comprises entre 0,05 et 900  $\mu\text{m}$ , elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudres minérales.

Il faut tout d'abord diluer l'échantillon. L'appareil réalise ensuite une mesure de bruit de fond afin d'enregistrer les phénomènes de diffraction engendrés par l'eau qui sert en général de diluant. Puis la solution à étudier est injectée dans la cellule de mesure, chaque particule passant devant le faisceau lumineux dévie la lumière qui est ensuite analysée par des détecteurs, puis les données sont traitées par des calculs sur des matrices inverses.

Les mesures sont très rapides, il faut quelques secondes pour lire 2000 à 4000 fois la lumière diffusée par des milliers de particules présentes en même temps dans le faisceau laser.

### II.2.3.2- Principe des deux théories de diffusion

La granulométrie par diffusion laser est une technique de mesure indirecte couramment utilisée pour déterminer la distribution de taille des matériaux granulaires pulvérulents. Le principe de la méthode est le suivant :

- l'unité optique du granulomètre enregistre l'image de la diffusion (diffraction, réflexion, réfraction) d'un rayonnement monochromatique par une suspension de particules (Figure II.13),
- des images de diffusion sont calculées à partir d'un modèle de diffusion, en fonction de distributions granulométriques théoriques,
- les images calculées et l'image mesurée sont ajustées par la méthode des moindres carrés.

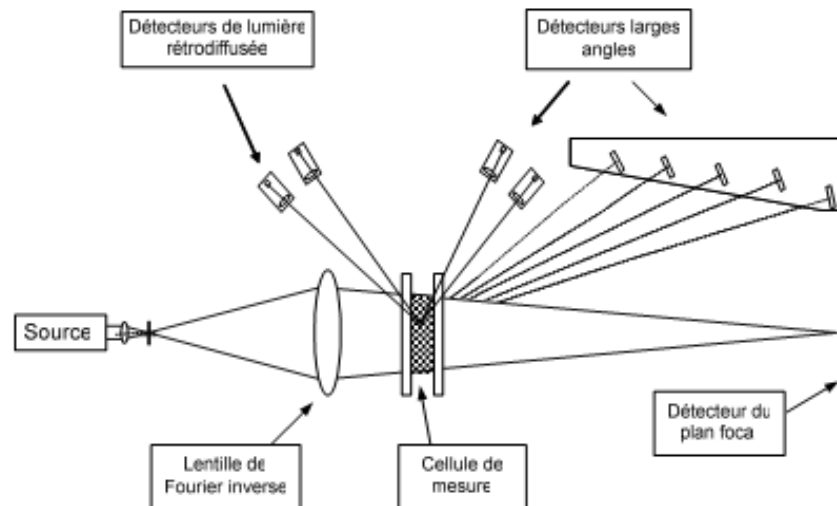


Figure II.13 : Schéma simplifié de l'unité optique d'un granulomètre laser

Les logiciels commerciaux pour granulomètre intègrent généralement deux modèles mathématiques. Le modèle le plus complet est basé sur la théorie de la diffusion de Mie. Il prend en considération l'ensemble des phénomènes optiques liés à la diffusion des particules (diffraction, réfraction, réflexion) indiquées sur la figure (II.14). Le calcul de l'image de diffusion dépendra dans ce cas non seulement de la distribution granulométrique théorique considérée, mais également de la nature du matériau diffusant, par l'intermédiaire de ses propriétés optiques :

$$m = n - ik \quad (\text{II.7})$$

Avec  $m$  l'indice de réfraction complexe

$n$  : la partie réelle de l'indice de réfraction

$k$  : la partie complexe de l'indice de réfraction, appelée indice d'absorption



Figure II.14 : la théorie de la diffusion de Mie.

L'approximation de Fraunhofer implique par contre des simplifications importantes de la théorie de Mie. Les particules sont considérées par l'algorithme comme des disques plats et opaques : seule la diffraction (illustrée dans les figure II.15 et II.16) est prise en compte et la connaissance de la nature du matériau et de ses propriétés optiques n'est pas nécessaire.



Figure II.15 : Observation du phénomène de diffraction à une distance finie

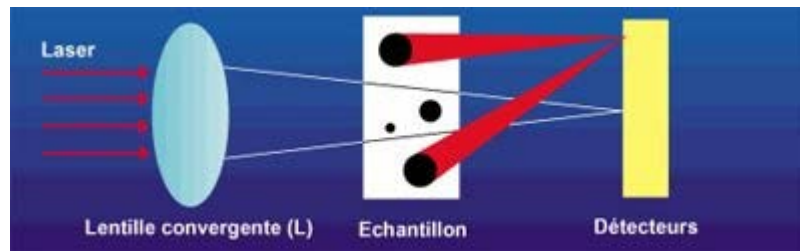


Figure II.16 : Lentille (L) placée entre la source laser et le détecteur

Les performances des dispositifs actuels permettent d'observer des gammes de taille allant de  $0,02 \mu\text{m}$  à  $2000 \mu\text{m}$  avec une précision de l'ordre de 1 % sur le diamètre. Du fait de ces échelles de taille de particules, la granulométrie laser est particulièrement adaptée à de nombreuses poudres minérales, à des émulsions de polymères...

Nos mesures de granulométrie laser ont été faites sur un granulomètre COULTER LS 230 fonctionnant avec un laser de longueur d'onde  $\lambda = 750 \text{ nm}$ . La poudre dispersée dans du Ethanol est introduite dans la cellule de mesure du granulomètre ou l'analyse s'effectue sur une plage unique de  $0,04 \mu\text{m}$  à  $2000 \mu\text{m}$ .

## Technique de la Spectrométrie Mössbauer

### Introduction

Pour mieux comprendre le comportement magnétique et structural, nous avons envisagé une approche Mössbauer pour les poudres broyées. La spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale appropriée. Elle permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde. Des études antérieures sur des poudres de fer nanostructurées obtenues par condensation de gaz inerte, ont montré clairement l'existence de deux environnements à basse température avec des fractions volumique comparables, et des comportements magnétiques différents [59].

Les premières études de Gleiter et al sur la spectrométrie Mössbauer de poudres nanostructurées de fer ont montré

#### II.2.4.1 - Effet Mössbauer

En générales, les énergies impliquées dans les réactions nucléaires sont tellement plus grandes que les énergies chimiques, que les atomes peuvent être considérés libres lors d'une réaction nucléaire. L'étude de l'émission par résonance des rayons  $\gamma$  est entrée dans une nouvelle phase quand en 1958 le physicien allemand R. Mössbauer découvrit un phénomène (effet Mössbauer). Le noyau excité, considéré jusque-là comme libre, fait partie, en réalité, d'un réseau cristallin dont les atomes effectuent des vibrations autour d'une position d'équilibre, c'est-à-dire constituant des oscillateurs. Il est clair que dans ce cas *l'énergie moyenne* de recul engendrée par l'émission ou l'absorption est de beaucoup inférieure à l'énergie de l'oscillateur du réseau la plupart des transitions dans le noyau s'accompagnent pas d'un transfert d'énergie aux oscillateurs, c'est-à-dire qu'elles s'effectuent *sans recul* [60].

#### II.2.4.2 - Principe de la spectrométrie Mössbauer

La Spectrométrie Mössbauer est basée sur l'émission et l'absorption résonnante nucléaire, donc sans recul du noyau, des photons  $\gamma$  dans la gamme 10-100 keV, permettant ainsi de connaître l'état nucléaire de l'atome sondé (voir schéma du principe expérimental). Les paramètres caractéristiques de cet état sont directement liés aux propriétés magnétiques, chimiques, i.e. à l'environnement électronique du noyau sonde [61].

La Spectrométrie Mössbauer donne des informations sur l'environnement immédiat du noyau, l'état de valence des atomes, la nature électronique de l'ion, leur population thermique, la température d'ordre. De plus, elle apporte entre autre, une t essentielle pour l'étude des effets de taille des particules sur les propriétés structurales (distorsion d'environnement des atomes de Fe et effets de surface et sur la dynamique des moments magnétiques de Fe (relaxation superparamagnétique). La technique est limitée à certains isotopes dont le plus utilisé est le  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_0=14.4\text{keV}$ ) à cause de l'importance technologique de cet élément ainsi qu'à son abondance dans la nature [21].

#### II.2.4.3 - Paramètres hyperfins

Ces atomes résonnants permettent l'obtention d'un spectre d'absorption reflétant les transitions nucléaires du noyau sondé, qui dans notre cas est le  $^{57}\text{Fe}$  et pour lequel la transition à considérer est la transition  $3/2-1/2$ . L'analyse du spectre conduit à des paramètres d'interactions hyperfines de nature électrique et/ou magnétique (figure II.17) et permet de conclure sur la nature et la proportion des phases présentes, ainsi que les changements de phase éventuels. Les transitions nucléaires étant réalisées en déplaçant la source à une vitesse  $v$  par rapport à l'absorbant, les paramètres hyperfins ont la grandeur d'une vitesse (mm/s) et sont définis comme suit.

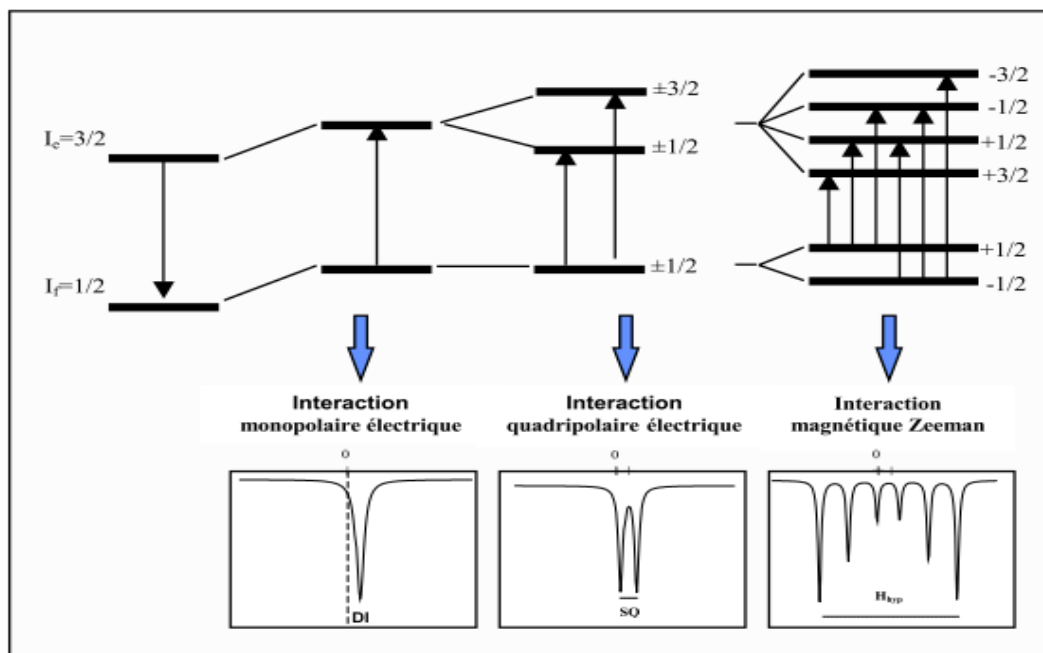


Figure II.17 : Niveaux d'énergie nucléaire du noyau de fer et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes [62].

- **L'interaction monopolaire électrique** représente l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Ceci a pour effet de déplacer le spectre d'absorption, définissant ainsi le déplacement isomérique (DI). Sa valeur sera donnée dans nos travaux par rapport au centre du spectre du fer métallique  $\alpha$  à température ambiante, pris comme zéro de l'échelle des vitesses. La valeur du DI fournit des renseignements chimiques tels que l'état d'oxydation, la coordinence, l'état de spin et la nature de la liaison.

- Lors de l'échange électronique entre les atomes voisins, le nuage électronique est déformé en fonction de la symétrie du site en question et la quantité de charge échangée, le noyau atomique étant lui aussi déformé. Cette déformation engendre un quadripôle électrique appliqué au noyau, donnant lieu à une levée partielle de dégénérescence des niveaux nucléaires.

L'interaction du moment quadripolaire ( $Q \neq 0$  si  $I > 1/2$ ) avec le gradient de champ électrique créé par la distribution de charges extérieures au noyau constitue l'interaction quadripolaire électrique et définit la séparation quadripolaire (SQ). Elle reflète la symétrie de l'environnement sensible à toutes distorsions et donne des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome, sur les populations des différentes orbitales, les phénomènes d'isomérisation et les structures des ligands.

- Enfin, si le spin nucléaire  $I$  est plus grand que zéro, le noyau présente un moment magnétique  $\mu$ . L'interaction dipolaire magnétique entre  $\mu$  et le champ magnétique effectif  $H_{\text{eff}}$  vu par le noyau lève complètement la dégénérescence énergétique et crée des sous-niveaux équidistants de  $\mu H_{\text{eff}}/I$  (effet Zeeman). Ce champ magnétique effectif  $H_{\text{eff}}$  est la somme de plusieurs termes :

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ext}} + H_{\text{hyp}} + H_{\text{cond}} + H_{\text{d}} + H_{\text{l}} \quad (\text{II.8})$$

$H_{\text{ext}}$  : représente la contribution éventuelle d'un champ magnétique extérieur.

$H_{\text{hyp}}$  : représente le champ hyperfin et peut lui-même être considéré comme la somme de trois contributions :  $H_{\text{cp}}$  champ de polarisation,  $H_{\text{orb}}$  champ orbital,  $H_{\text{dip}}$  champ dipolaire.

L'origine du champ hyperfin  $H_{\text{hyp}}$  est liée aux électrons des couches électroniques incomplètes de l'ion, 3d pour les éléments de transition, 4f pour les terres rares, 5f pour les actinides.  $H_{\text{cond}}$  est le champ produit par les électrons de conduction via l'interaction d'échange (cas des métaux). Enfin,  $H_{\text{d}}$  et  $H_{\text{l}}$  représentent les champs démagnétisant et de Lorentz, dont les valeurs ne deviennent significatives que dans le cas de nanoparticules isolées.

En pratique, les spectres témoignent généralement d'une combinaison des interactions de nature électrostatique et magnétique et la structure hyperfine dépend de l'importance relative de l'interaction quadripolaire par rapport à l'interaction magnétique [61].

#### II.2.4.4 - Aspect expérimental de l'effet Mössbauer

##### II.2.4.4.1 - La source Mössbauer

Une source Mössbauer (isotope Mössbauer) doit obéir à un certain nombre d'impératifs, de tel sorte qu'il n'est pas possible de réaliser l'absorption résonante sans recule avec tous les éléments de la classification périodique. Essentiellement, il faut avant tout que l'émission se fasse avec une très grande fraction sans recul et que le rayonnement soit monochromatique c'est à dire sans élargissement sensible ni, surtout, d'effets hyperfins.

L'émission sera monochromatique si les rayons émetteurs sont placés en des sites ayant la symétrie cubique (pas de gradient de champ électrique) et non soumis à un champ magnétique interne, ou soumis à un champ magnétique interne moyen annulé par les processus de relaxation. Il faut noter que ces conditions ne sont pas toujours aisément réalisables.

En fin, le matériau d'accueil doit avoir un numéro atomique assez faible pour diminuer l'absorption des rayons gamma par le support de la source lui-même et il faut éviter qu'une transition électronique, d'énergie proche de celle du rayonnement gamma émis, puisse être excitée : une partie du rayonnement gamma serait ainsi perdue pour l'effet sans recul et, de plus, un rayonnement X viendrait enrichir le bruit de fond et diminuer relativement le pourcentage d'effets sans recul [62].

Lorsque toutes ces conditions sont satisfaites, il faut trouver un moyen de peupler l'état excité correspondant à la transition nucléaire concernée et l'isotope Mössbauer sera d'autant meilleur que les largeurs de cet état sera faible, donc sa durée de vie relativement importante.

L'obtention de l'état excité s'effectue de différentes manières dont on peut citer : utilisation de la radioactivité bêta, radioactivité gamma, radioactivité alpha, préparation par excitation coulombienne de l'état stable et l'utilisation d'une capture électronique (capture K) qui est la plus utilisée, elle concerne le  $^{57}\text{Fe}$  dont la figure (II.18) donne une représentation.

Le  $^{57}\text{Co}$ , d'une grande durée de vie (270 jours), est préparé par réaction ( $d, p$ ) à partir du  $^{57}\text{Fe}$ , sous forme de chlorure. L'isotope métallique est alors déposé, généralement par électrolyse, sur une feuille de Pt, Cu, Cr, Au, ...ou acier inoxydable ; on effectue en suite une diffusion à environ  $1000^\circ\text{C}$  en atmosphère inerte ou réductrice. Les supports qui donnent le plus grand pourcentage d'effet et la raie la plus fine semble être Cr et Cu. Les spectres se font ici facilement, à la température ambiante, avec des sources dont l'activité est de quelques milli Curies.

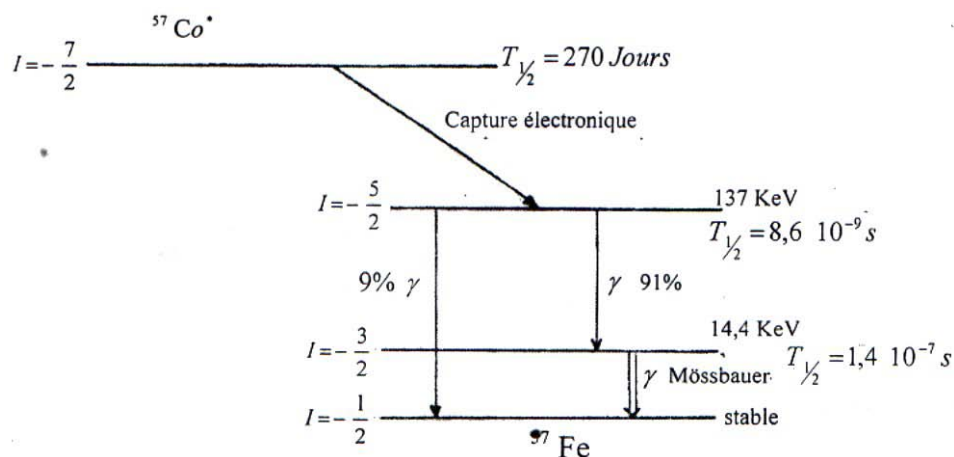


Figure II.18 : Source Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtenue à partir de  $^{57}\text{Co}^*$  [62].

### II.2.4.4. 2 - Le spectromètre Mössbauer

Le système complet du spectromètre Mössbauer est présenté sur la figure (II.19). Le principe du montage doit répondre à certaines conditions. L'idée est d'obtenir une source dont on puisse à volonté déplacer le spectre d'émission de façon à réaliser un véritable balayage de la résonance.

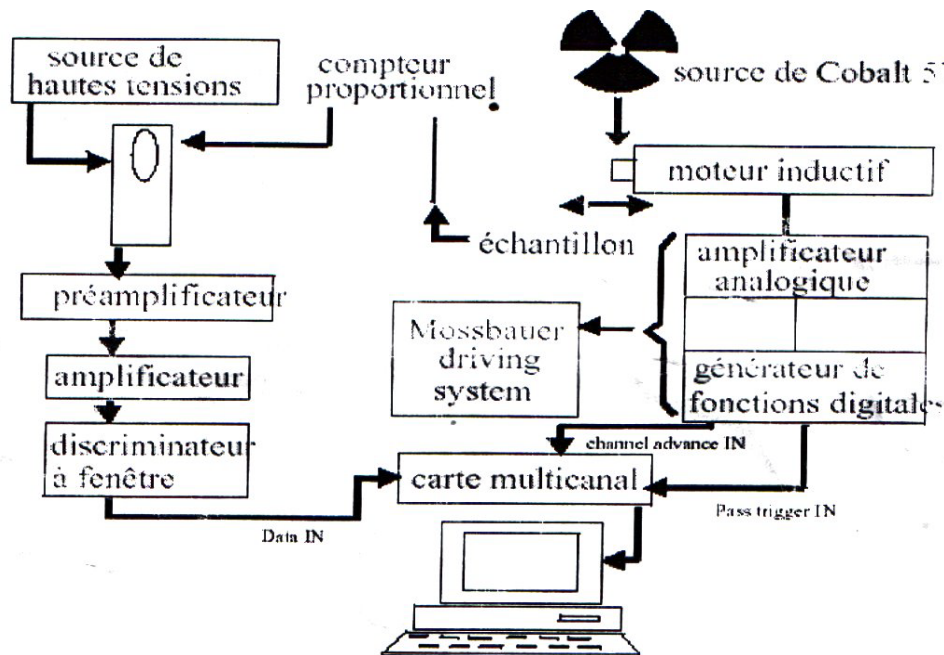


Figure II.19 : schéma du montage spectromètre Mössbauer [62].

Ceci peut être obtenu en donnant la possibilité aux matériaux contenant les noyaux sources de se déplacer à la vitesse  $v$ , comptée positivement lors qu'il s'agit d'un rapprochement avec l'absorbant et négativement dans le cas contraire. Ainsi, le rayonnement reçu en fait par l'absorbant possède l'énergie correspondant à la transition nucléaire, modifiée par l'effet Doppler du à ce déplacement, soit :

$$E_{\text{émission}} = E_{\text{transmission}} (1+v/c) \quad (\text{II.9})$$

En faisant varier la vitesse  $v$ , on peut ainsi déterminer le taux d'absorption en fonction de la vitesse, donc tracer la courbe d'absorption en fonction de l'énergie : les déplacements des niveaux nucléaires sont alors mesurés à quelques  $10^{-13}$  près.

Si la source et l'absorbant sont identiques, le maximum d'absorption est centré sur la vitesse nulle ; lorsqu'un déplacement isométrique différent intervient entre la source et l'absorbant, ce

maximum et légèrement décalé ; une interaction quadripolaire, dans le  $^{57}\text{Fe}$  par exemple, pour la source ou l'absorbant se traduit par une structure en doublet et l'apparition de deux maxima, alors que la présence d'un champ magnétique conduirait à six maxima conformément à l'analyse précédente [62].

#### II.2.4.4.3 - Préparation de l'échantillon

Les composés à étudier se présentent sous forme de poudre ou de monocristaux, pour la plupart d'entre eux, ils sont mélangés à du MgO sec, et ceci dans le but d'augmenter la section efficace d'absorption grâce à une répartition uniforme du composé dans le porte échantillon. L'ensemble (échantillon + porte échantillon) se présente sous la forme d'un boîtier scellé. L'échantillon ainsi fabriqué est destiné à l'analyse Mössbauer dans un domaine de température donné ( $4,2 < T < 700^\circ\text{K}$ ) dans un système cryogénique classique à échantillon verticale. La surface de l'échantillon est égale à  $\pi \text{ cm}^2$ , et doit avoir 10 à 20 mg de fer par  $\text{cm}^2$  [62].

#### II.2.4.4.4 - Analyse des spectres par l'ordinateur

Le spectre est généralement enregistré dans un analyseur multi-canal (usuellement 512 canaux). Le spectre expérimental est ajusté à l'ordinateur à l'aide de spectres théoriques par une méthode de moindres carrés. Ces spectres théoriques sont générés par diagonalisation du Hamiltonien hyperfin total, qui fournit les énergies et intensités des raies de transition, puis par habillage des raies par des lorentziennes. Les paramètres d'ajustement sont les paramètres hyperfins [62].

Les premières études Mössbauer sur les nanostructures de fer obtenues par condensation par gaz inerte ont été réalisées par Gleiter et al [71]. Ces études révèlent en fonction de la température, la présence de deux sextuplet, un avec des raies fines attribué aux grains et l'autre sextuplet avec des raies larges attribué aux joints de grains (représentés dans la figure II.20).

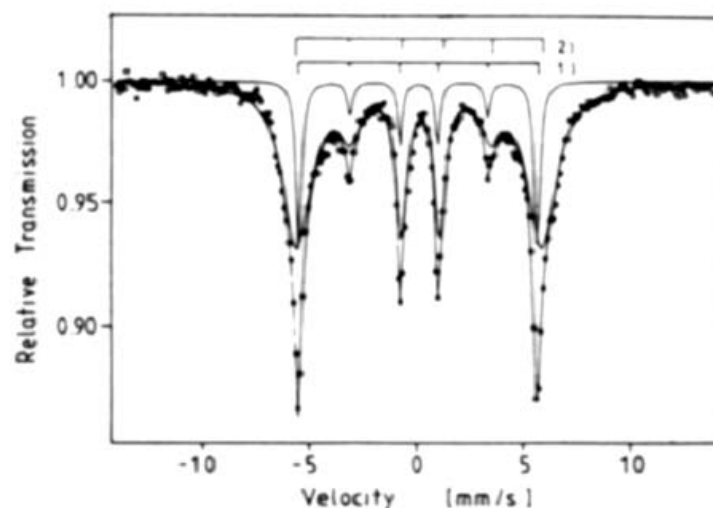


Figure II.20 : Spectre Mössbauer de poudres nanostructurées de fer à 77K ajusté avec deux composantes ; (1 : raie fine, 2 : raie large) [71].

## II.2.5 - Mesures magnétiques

### II.2.5.1 - Principe de mesure

L'échantillon est soumis à un champ magnétique  $H$  créé par un électroaimant, le signal résulte de la variation de flux dû à l'aimantation de l'échantillon.

### II.2.5.2 - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté ci-dessous (Figure II.21), il est constitué d'un générateur de tension relié à un amplificateur qui peut nous délivrer un courant de 5 A, le tout est relié à un électroaimant formé de 656 spires rempli de ferrite, la section du fil est  $1.2\text{mm}^2$ .

De l'autre côté, nous avons un tesla-mètre de type PHYWE relié à une sonde à effet de halle qui permet de mesurer l'induction magnétique. La visualisation du signal est observé sur l'oscilloscope numérique de type TECTRONIX TDS 3054. Efficacité du dispositif est approuvée par les travaux des littératures [63, 64]. Hamzaoui et al ont réalisé de telles mesures magnétiques sur des pastilles de l'alliage magnétique nanocristallin Fe-Co. Les faibles valeurs du champ coercitif et la variation du rapport  $B_r/B_s$  indique que l'alliage Fe-Co peut être considéré comme un matériau magnétique monodomains. L'alliage est nanocristallin pour 16 et 24h de broyage (broyage planétaire).

A partir des mesures, nous avons déduit les valeurs du champ coercitif  $H_c$  et champs rémanent  $M_r$  et  $M_s$ , ainsi que le rapport  $B_r/B_s$ .

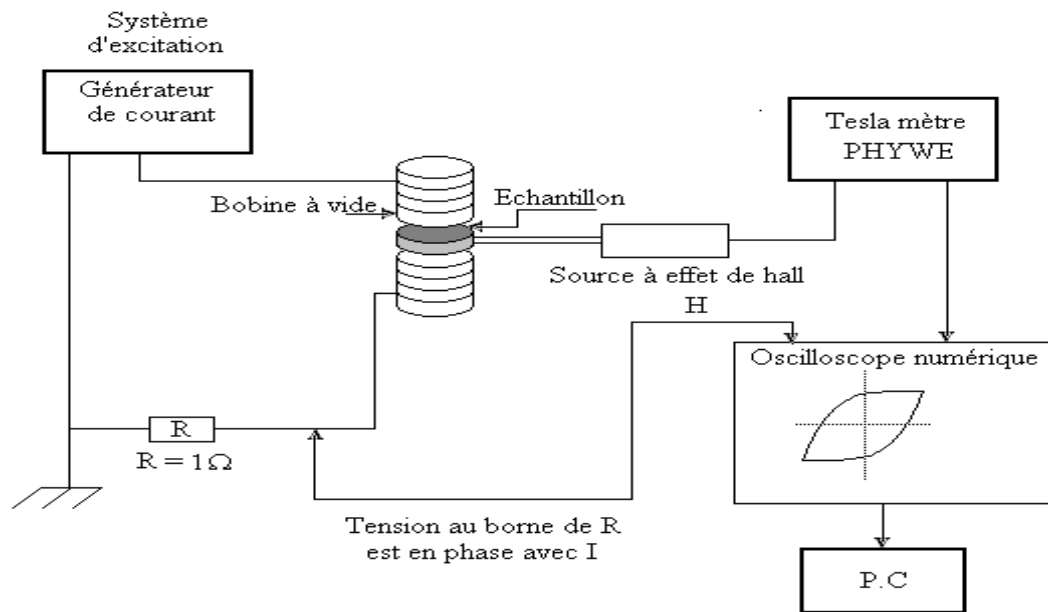


Figure II.21 : Schéma du dispositif expérimental.

## II.2.6 - Caractérisation aux hyperfréquences

### Introduction

Le théoricien fondateur de l'électromagnétisme moderne et, par conséquent, des bases théoriques des micro-ondes est James Clerck Maxwell qui formula, dans les années 1860, les célèbres équations qui portent son nom et qui les publia en 1873 dans son traité sur l'électricité et le magnétisme.

Une vingtaine d'années plus tard, en 1888, Heinrich Hertz fut le premier à produire expérimentalement et à détecter les ondes électromagnétiques à une fréquence de l'ordre de 1 GHz.

Lord Rayleigh, pour sa part, démontra théoriquement en 1897, la possibilité de faire propager des ondes dans des tubes métalliques creux à section rectangulaire ou circulaire, que l'on appelle guides d'ondes.

Dans les années 1930, la mise au point du premier tube micro-onde, le magnétron, de la première antenne micro-onde et du réflecteur parabolique, permirent le développement d'un système spécifiquement micro-onde.

L'apport des Etats-Unis pendant la seconde guerre mondiale fut considérable et les recherches du Massachusetts Institute of Technology (le célèbre MIT) furent publiées entre 1945 et 1950, en une collection de 25 volumes qui servirent de référence aux étudiants et chercheurs en micro-ondes du monde entier [65].

### II.2.6.1- Définition et classification des hyperfréquences

### II.2.6.1.1- Définition des Hyperfréquences

C'est la relation dynamique entre les champs électrique et magnétique qui donnent naissance aux ondes électromagnétiques. Contrairement à une radiation naturelle, les ondes électromagnétiques sont produites en excitant un circuit électronique par un très fort courant électrique, qui à son tour produit un changement continu du champ magnétique et vice versa. Ce phénomène de superposition des champs électrique et magnétique résultant des effets produits par un courant variable et propagés à distance est expliqué par les équations de MAXWELL.

Les hyperfréquences (micro-ondes) désignent toutes les ondes électromagnétiques se propageant à une fréquence de 0.3 à 300 GHz, ce qui correspond dans le vide à des longueurs d'ondes s'étalant de 1m à 1mm avec une vitesse de  $3 \cdot 10^8$  m/s.

La fréquence  $f$  d'une onde est reliée à sa longueur d'onde  $\lambda_0$  dans l'air ou le vide par  $\lambda_0 = c / f$  où  $c$  est la vitesse (ou célérité) des ondes électromagnétiques dans l'air ou le vide, elle est égale à  $3 \cdot 10^8$  m/s [65].

Les hyperfréquences sont donc des ondes :

- Décimétriques entre 300 MHz ( $\lambda_0 = 10$  dm) et 3 GHz ( $\lambda_0 = 1$  dm);
- Centimétriques entre 3 GHz ( $\lambda_0 = 10$  cm) et 30 GHz ( $\lambda_0 = 1$  cm);
- Millimétriques entre 30 GHz ( $\lambda_0 = 10$  mm) et 300 GHz ( $\lambda_0 = 1$  mm).

Evidemment, les frontières inférieure et supérieure ne sont pas brutales et l'on pourra être amené à s'intéresser à des dispositifs, des lignes ou des types de propagation qui concernent :

- Les ondes sub-millimétriques jusque vers 1000 GHz ( $\lambda_0 = 0,3$  mm) ;
- Les ondes métriques jusque vers 100 MHz ( $\lambda_0 = 3$  m).

### II.2.6.1.2- Classification des Hyperfréquences

Dans le spectre des ondes électromagnétiques, on trouve successivement, en partant des ondes les plus longues :

- Les ondes radio-électriques de  $\lambda_0 = 10$  km pour  $f = 30$  KHz à  $\lambda_0 = 1$  m pour  $f = 300$  MHz.

- Les micro-ondes (hyperfréquence) de  $\lambda_0 = 1$  m pour  $f = 300$  MHz à  $\lambda_0 = 1$  mm pour  $f = 300$  GHz.
- Les ondes infrarouges de  $\lambda_0 = 1$  mm pour  $f = 300$  GHz à  $\lambda_0 = 1$   $\mu\text{m}$  pour  $f = 300$  THz (THz = Terahertz =  $10^{12}$  Hz).
- Les ondes visibles de  $\lambda_0 = 0,9$   $\mu\text{m}$  à  $\lambda_0 = 0,5$   $\mu\text{m}$ .
- Les ondes ultraviolettes de  $\lambda_0 = 0,5$   $\mu\text{m}$  pour  $f = 600$  THz à  $\lambda_0 = 10$  nm pour  $f = 30 \cdot 10^{15}$  Hz.
- Les rayons X et les rayons gamma pour des fréquences supérieures à  $3 \cdot 10^{16}$  Hz soit pour des longueurs d'onde inférieures à  $10^{-8}$  m.

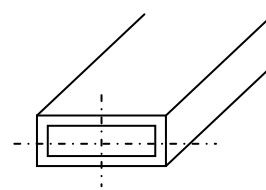
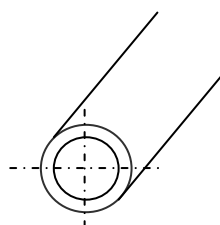
Les hyperfréquences sont donc situées plutôt dans la moitié inférieure, si l'on raisonne en fréquence, du spectre des ondes électromagnétiques tandis que les ondes visibles de l'optique sont situées plutôt dans la moitié supérieure [65].

### II.2.6.2- Supports de transmission

Différents dispositifs permettent le transfert d'énergies hyperfréquence entre la source et la charge. Certains de ces dispositifs servent pour les télécommunications terrestres : c'est le cas des lignes bifilaires, coaxiales et des fibres optiques. Enfin, les guides d'ondes métalliques trouvent toujours une place essentielle dans les techniques de mesure en laboratoire et radar.

#### II.2.6.2.1- Les guides d'ondes métalliques

Ce sont des tubes métalliques, de section circulaire, rectangulaire ou elliptique remplis, en général, par l'air à la pression normale (figures II.22. a et II.22. b).



a) b)

*Figure II.22 : Guide d'onde : a) circulaire, b) rectangulaire.*

Comme leurs dimensions transversales sont de l'ordre de la longueur d'onde, ils ne sont utilisés qu'en hyperfréquences entre 3 GHz et 90 GHz.

Leurs pertes sont très faibles car :

- Ils utilisent comme diélectrique l'air, dont les propriétés isolantes sont remarquables.
- Les conducteurs dont la section est relativement grande, causent de très faibles pertes par effet Joule, d'autant qu'il est possible de les dorer ou de les argenter intérieurement.

Leur construction est relativement facile et ils offrent aux ondes qu'ils transmettent un blindage total.

#### **II.2.6.2.2- Les guides d'ondes diélectriques**

La partie centrale de ces guides, appelée cœur, est un diélectrique complètement entouré par un autre diélectrique, appelé gaine, dont la permittivité diélectrique est légèrement plus petite. La structure transversale est le plus souvent à symétrie de révolution.

La propagation des ondes s'effectue par réflexions successives à l'interface des deux diélectriques, de la même façon que dans les guides métalliques où il y a réflexion à l'interface diélectrique-métal.

#### **II.2.6.3- Système d'analyse**

La réflectométrie utilise un ou deux coupleurs directifs pour séparer le signal incident du signal réfléchi. La comparaison des deux signaux donne le facteur de réflexion. Cette méthode permet une mesure rapide de la réflexion.

Pour mesurer l'évolution du coefficient de réflexion ainsi que le coefficient de transmission en fonction de %Al nous avons utilisé une micro-onde en réflexion (hyperfréquences) avec un banc hyperfréquence PM7000X schématisé sur la figure (II.23). Ce dispositif est disponible à l'institut d'aéronautique de Blida comporte un guide d'onde rectangulaire et une série de composants hyperfréquence à bande X pour une gamme de fréquences de 8.2 à 12.5.

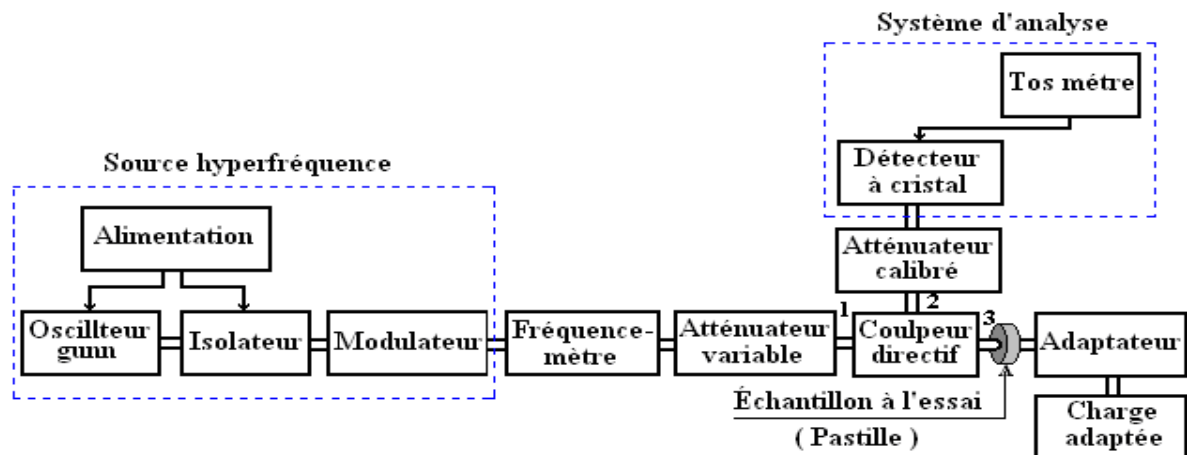


Figure II.23 : La configuration d'une chaîne de mesure du coefficient de réflexion [66].

#### II.2.6.4- Principe de fonctionnement du coupleur directif

Le coupleur directif est un composant hyperfréquence passif, c'est un dispositif à quatre accès constitué de deux guides d'ondes rectangulaires identiques, il existe des ouvertures dans la paroi commune aux deux guides qui permet un transfert de la puissance de guide principale au guide secondaire, pour notre application nous utilisons le coupleur directif avec uniquement de la puissance réfléchi.

L'échantillon à mesurer est placé à l'extrémité d'un guide d'onde, ce dernier est placé en contact avec la face plane du matériau à mesurer.

Pour mesurer la réflexion d'un échantillon, le signal hyperfréquence (puissance générée par la source) est introduit par le premier accès, l'échantillon à l'essai est connecté au troisième accès et le signal réfléchi est détecté au deuxième accès.

Le coefficient de réflexion  $R$  est défini par le rapport de l'onde réfléchi à l'onde incidente sur l'échantillon à l'essai :

$$|R| = \frac{P_r}{P_i} \quad (\text{II.10})$$

La mesure du coefficient de réflexion nécessite de connaître les puissances  $P_3$  et  $P_2$ . La source hyperfréquence génère de la puissance hyperfréquence à 9 GHz, 9.5GHz et 10GHz, cette puissance pénètre dans le coupleur directif par l'accès  $P_1$ .

Aux sorties nous retrouvons la puissance  $P_3$  incidente sur l'échantillon à l'essai et la puissance  $P_2$  réfléchie sur l'échantillon respectivement, le détecteur à cristal signale le niveau de puissance  $P_2$ .

Pour évaluer la puissance  $P_3$  sur l'échantillon à l'essai, nous remplaçons l'ensemble (échantillon, adaptateur, charge adaptée) par le court circuit qui réfléchit la puissance  $P_3$  totale et son niveau est signalé à l'accès 2 par le détecteur à cristal.

L'échantillon à l'essai absorbe la quantité de puissance (la puissance hyperfréquence)  $P_3 - P_2$ , cette différence permet de définir le coefficient de réflexion du matériau par l'équation :

$$20 \log_{10} |R| = 20 \log_{10} P_r - 20 \log_{10} P_i \Rightarrow 20 \log_{10} |R| = [20 \log_{10} (P_r - P_i)] \quad (\text{II.11})$$

Le coefficient de transmission en fonction de coefficient de réflexion est donné par :

$$T = 1 + R \quad (\text{II.12})$$

Où :  $R$  : le coefficient de réflexion

$T$  : le coefficient de transmission

#### II.2.6.5- Coefficient de réflexion

On définit un coefficient de réflexion  $\Gamma$  par le rapport d'une onde se propageant dans un sens à l'onde se propageant dans le sens inverse, après réflexion sur un obstacle.

Pour une onde progressive de tension, on définit dans le cas général le coefficient de réflexion  $\Gamma$  en un point  $z$  de la ligne par le rapport de l'onde réfléchie à l'onde incidente.

$$\Gamma(z) = \frac{v_r e^{-\gamma_g z}}{v_i e^{+\gamma_g z}} = \frac{v_r}{v_i} e^{-2\gamma_g z} \quad (\text{II.13})$$

Expression pour laquelle on constate que :

$$0 \leq |\Gamma(z)| \leq 1$$

L'impédance en un point de la ligne de transmission étant définie par le rapport :

$$Z(z) = \frac{v(z)}{i(z)}$$

En remplaçant par les équations (4.47) et (4.48) nous obtenons :

$$Z(z) = \frac{v_i e^{+\gamma_g z} + v_r e^{-\gamma_g z}}{v_i e^{+\gamma_g z} - v_r e^{-\gamma_g z}} \cdot Z_c = \frac{1 + \Gamma(z)}{1 - \Gamma(z)} Z_c$$

D'où :

$$\Gamma(z) = \frac{Z(z) - Z_c}{Z(z) + Z_c}$$

En prenant l'origine de notre repère au niveau de la charge  $Z_L$  et en orientant l'axe des abscisses de la charge vers le générateur, nous avons à  $z = 0$  :

$$\Gamma_L = \frac{v_r}{v_i} = \frac{Z_L - Z_c}{Z_L + Z_c}$$

En conclusion, le coefficient de réflexion à l'extrémité d'une ligne de transmission (guide d'ondes) s'exprime comme la différence entre l'impédance de la charge et l'impédance caractéristique de la ligne divisée par la somme. Le coefficient de réflexion s'annule par une charge adaptée ( $Z_L = Z_c$ ) ceci est obtenu par un matériau absorbant [67].

### II.2.6.6- Mesure du coefficient de réflexion

Le banc hyperfréquences PM 7000 X disponible au département d'Aéronautique de l'Université de Blida, nous a permis de monter une chaîne de mesure du module du coefficient de réflexion des échantillons élaborés par broyage autour d'un coupleur directif à trois accès. La description des différents composants est signalée en annexe.

La configuration du coupleur directif avec uniquement la puissance réfléchie est équivalente à ce qui suit (figure II.24) :

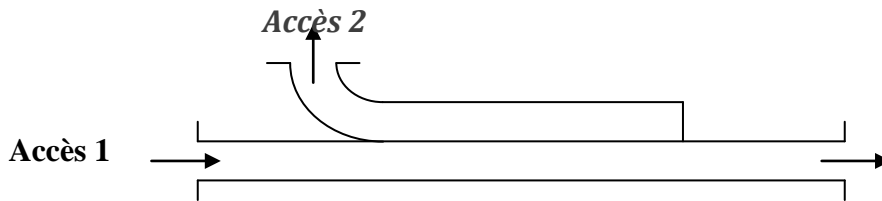


Figure II.24 : Coupleur directif à puissance réfléchie [67].

Pour mesurer la réflexion d'un échantillon, le signal hyperfréquence (puissance générée par la source) est introduit par l'accès 1, l'échantillon à l'essai est connecté à l'accès 3 et le signal réfléchi est détecté à l'accès 2.

L'échantillon à l'essai est placé entre le coupleur directif et une charge adaptée qui absorbe toute la puissance qui lui est incidente, ceci permet d'isoler la puissance réfléchie uniquement par l'échantillon à l'essai.

La source hyperfréquence génère de la puissance hyperfréquence à des fréquences comprises entre 9 GHz et 10 GHz, cette puissance pénètre dans le coupleur directif par l'accès 1, aux sorties 3 et 2, nous retrouvons la puissance incidente et la puissance réfléchie par l'échantillon respectivement. Le détecteur à cristal renseigne sur la puissance réfléchie à travers un tos-mètre (instrument à aiguille). Le niveau de cette puissance est atténué jusqu'à  $A_1$  [dB].

Pour évaluer la puissance incidente, nous remplaçons l'ensemble échantillon- adaptateur-charge adaptée par un court-circuit qui réfléchit la puissance totale, son niveau est signalé à l'accès 2 par le détecteur à cristal. Le niveau de la puissance totale est atténué à  $A_2$  [dB], donnant la même déviation du tos-mètre que pour l'atténuateur  $A_1$  [67].

Le module du coefficient de réflexion est alors obtenu à partir de la relation :

$$A_2 - A_1 = -20 \log_{10} |\Gamma| \quad (\text{II.14})$$

## II.2.7 - Contrôle par courant de Foucault

## Introduction

Le contrôle par courants de Foucault est une méthode de contrôle non destructif qui utilise les phénomènes de propagation d'ondes électromagnétiques. Les courants de Foucault sont des courants induits dans un matériau conducteur en présence d'un champ magnétique variable. Ils dépendent des caractéristiques électriques, magnétiques et structurales du matériau (dimension, conductivité électrique, perméabilité magnétique).

Les anomalies dans la structure conductrice sont détectées par la variation d'impédance de la sonde d'excitation [80].

### II.2.7.1- Répartition et principe des courants de Foucault

La répartition de courants de Foucault est très importante dans la définition des caractéristiques électriques et magnétique du matériau. Les courants de Foucault suivent des trajectoires fermées perpendiculaires (figure II.25) [68].

Les principales remarques sur les parcours des courants de Foucault sont :

- Les courants de Foucault suivent des trajectoires fermées perpendiculaires au flux magnétique induit
- Les courants de Foucault sont parallèles aux spires du bobinage.

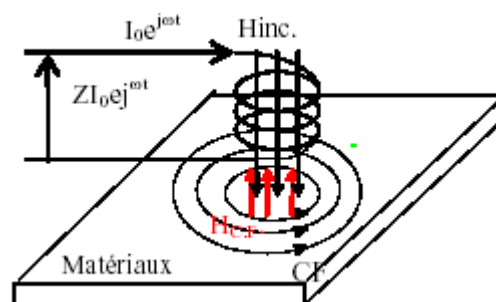


Figure II.25 : Principe des courants de Foucault [68]

Ces courants créent un flux magnétique de manière à s'opposer à et réduire l'induction d'excitation. Par application d'un champ magnétique variable situé près d'un matériau conducteur, les courants de Foucault sont créés. Ce sont des boucles fermées de courants induits circulant dans

des plans perpendiculaires au flux magnétique. Ils circulent parallèlement aux spires de la bobine et au plan de la surface.

Les courants de Foucault produisent à leur tour un champ magnétique qui s'oppose au champ d'excitation. Le champ d'équilibre est affaibli (non ferromagnétique), ce qui provoque un changement d'impédance de la bobine d'excitation [68].

En observant l'impédance de la bobine d'excitation, les caractéristiques électriques, magnétiques et géométriques de l'échantillon peuvent être extraites par calcul.

Leur intensité et leur répartition dépendent de certains paramètres tels que :

- La conductivité électrique ;
- La perméabilité magnétique ;
- La fréquence de travail ;
- Le couplage entre le conducteur (échantillon à contrôler) et le capteur.

#### II.2.7.2- La profondeur de pénétration des courants de Foucault

La profondeur de pénétration standard (figure II.26) est la profondeur à laquelle la densité des courants de Foucault vaut 37% de la valeur à la surface. Elle dépend de la résistivité du matériau, de la perméabilité et de la fréquence :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu f}} \quad (\text{II.15})$$

f : la fréquence de contrôle (Hz);

$\mu$  : la perméabilité magnétique ;

$\rho$  : la résistivité électrique en  $\mu\Omega.cm$  ;

$\delta$  : profondeur standard (mm).

La pénétration des courants de Foucault diminue lorsque la conductivité, la perméabilité magnétique ou la fréquence augmente. Les courants de Foucault circulent de plus en plus en surface. Ce phénomène est appelé « effet de peau ». La densité de courant s'atténue exponentiellement avec la profondeur, et la sensibilité de mesure ou la détection dépend de ce paramètre [80].

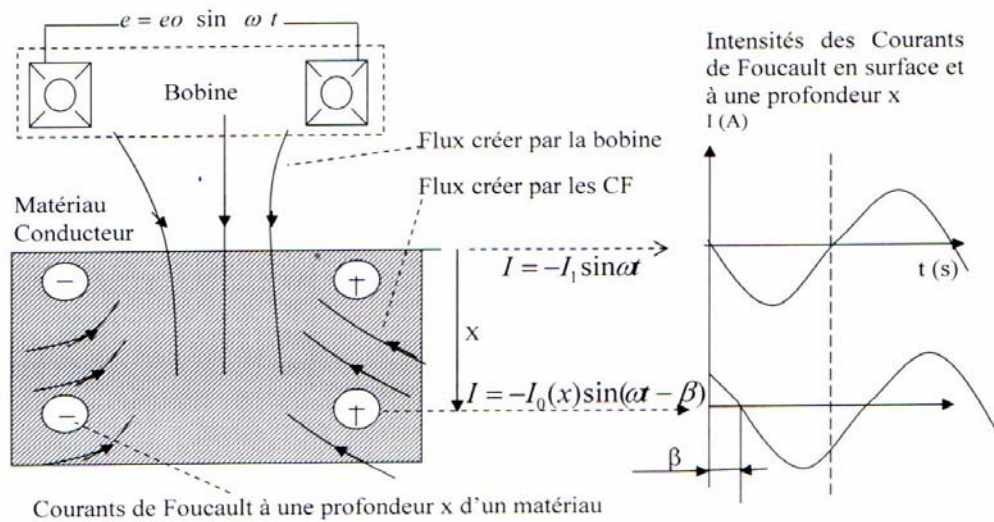


Figure II.26 : Courants de Foucault induits dans un matériau [80].

### II.2.7.3- Système de mesure

Pour les mesures des courants de Foucault, on a utilisé le montage présenté dans la figure (II.27) Au niveau de laboratoire de C.S.C, les échantillons (sous forme de pastilles) sont déposés sur la sonde et nous avons mesuré r (résistance), L (inductance), et Z (impédance).

Le passage d'un courant variable à travers une bobine génère un champ magnétique, la propagation de ce dernier dans une pièce conductrice électromagnétique induit des courants de Foucault, qui à leurs tour créent un champ magnétique opposé au champ d'excitation entraînant une variation de l'impédance de la bobine, la mesure de celle-ci est à la base du contrôle par courant de Foucault.

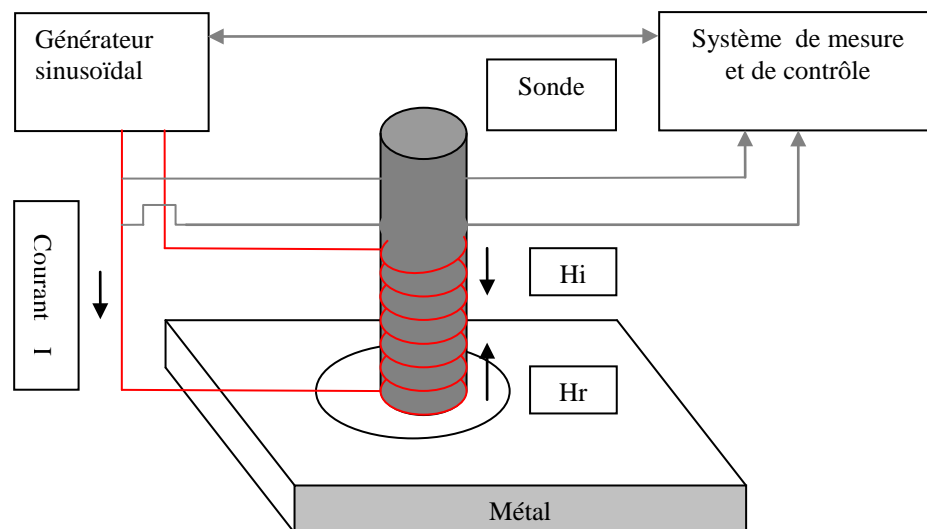


Figure II.27 : Schéma du système de contrôle par courants de Foucault.

L'appareillage expérimental que nous avons utilisé est constitué essentiellement des éléments suivants (figure II.28) :

- Un analyseur d'impédance de marque hp fonctionnant sur une gamme de fréquence allant de 20Hz à 2KHz.
- Une sonde caractérisée au niveau du laboratoire de C.S.C (constitué de 2000 spires).
- Un générateur sinusoïdal pour exciter l'échantillon à contrôle.

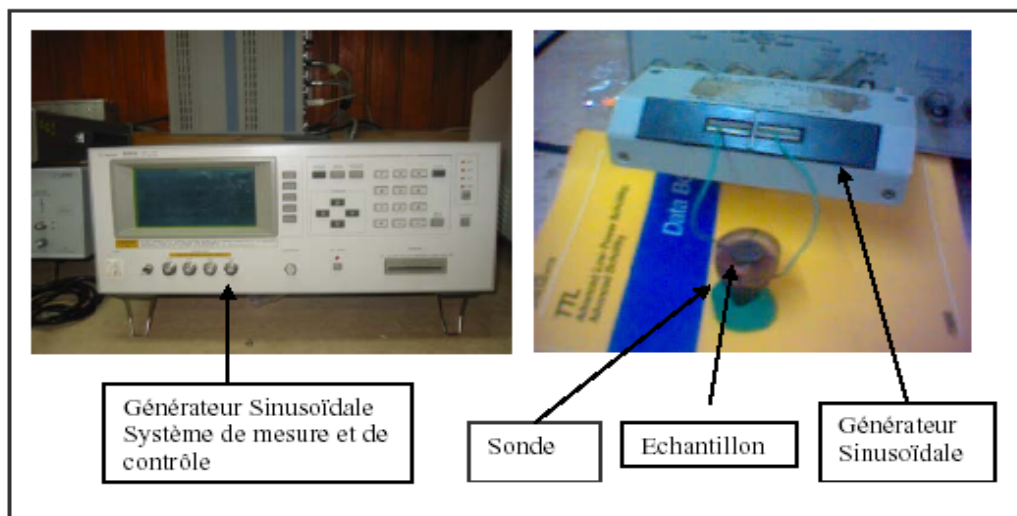


Figure II.28 : Système de contrôle par courants de Foucault.

## II.2.8 - Essai de Microdureté

Les essais de microdureté ont été effectués au niveau du C .S. C (Centre de Soudage et de Contrôle à Chéraga). Les mesures ont été faites avec une charge de 25g. Chaque valeur est la moyenne de trois mesures.

De très nombreuses méthodes d'évaluation de la dureté ont été proposées, mais dans notre travail, nous avons utilisé l'essai de Vickers.

### II.2.8.1 - Principe de l'essai (Vickers)

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à  $136^\circ$ . L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur  $d_t$  en effectuant la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ . C'est  $d_t$  qui sera utilisée pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

$$H_v = \text{cons tan te} \cdot \frac{(\text{Charge de l'essai})}{(\text{Aire de l'empreinte})}$$

Si on remplace

$$H_v = 0,102 \cdot \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d_t^2}$$

Donc :

$$H_v = 0,189 \cdot \frac{F}{d_t^2} \quad (\text{II.16})$$

- $H_v$  : dureté Vickers
- $d_1$  et  $d_2$  : mesure de l'empreinte réalisée à  $90^\circ$  (2 diagonales du carré de l'empreinte) en mm
- $F$  : charge d'essai (N)
- $g$  : accélération de la pesanteur

Avec :

$$\text{Cons tan te} = \frac{1}{g} = \frac{1}{9,8066} = 0,102 \quad \text{et} \quad d_t = \frac{d_2 + d_1}{2}$$

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et mécaniques du fer pur élaboré par broyage planétaire. L'évolution de ces propriétés a été étudiée en fonction du temps de broyage qui traduit l'effet du broyage planétaire sur les poudres de fer pur.

### III.1 - EVOLUTION STRUCTURALE DE LA POUDRE DU FER DURANT LE BROYAGE

La première étape de toute analyse d'un diagramme de poudres consiste à séparer au mieux les contributions des différents plans pour avoir accès à l'information cristallographique la plus complète. Ceci peut être réalisé à partir de quelques méthodes d'analyses citées dans le chapitre bibliographique, qui sont fonction du but recherché, de la résolution du diagramme et la connaissance a priori du matériau à étudier.

Dans analyse par diffraction des rayons X, nous présenterons d'abord la variation du paramètre de maille, puis les deux effets susceptibles d'entraîner un élargissement des pics de Bragg sur les diffractogrammes.

#### III.1.1 - Diffractogrammes enregistrés

Les différents diffractogrammes de Fe broyées (0h, 4h, 8h, 12h, 24h, 36h, et 54h) sont représentés dans la figure (III.1). Chaque diffractogramme est arbitrairement décalé verticalement pour permettre une bonne observation. On constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage et une conservation de la plupart des pics avant et après le broyage de la phase cubique centré. Une observation à l'œil nu des pics de diffraction montre une diminution progressive de l'intensité des différentes des raies illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées et un décalage des pics vers les bas angles.

Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic 110 (figure III.2). La superposition des raies montre un élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques (et du paramètre de maille) lorsque le temps de broyage augmente.

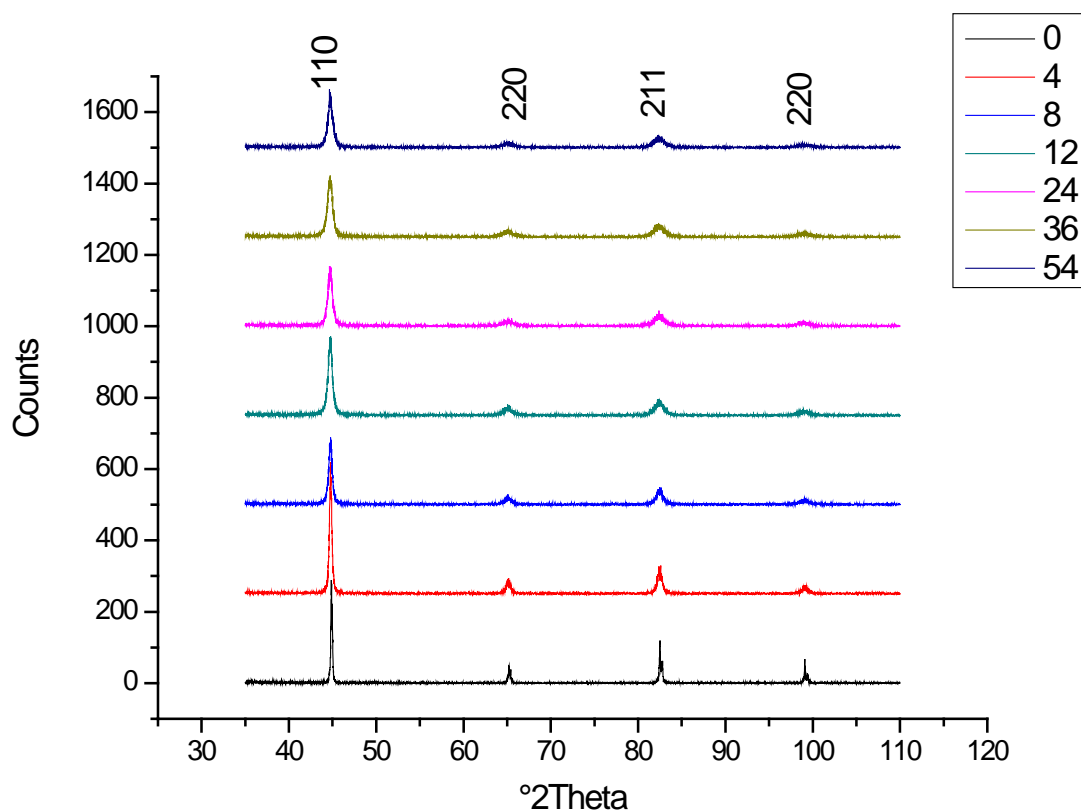


Figure III.1 : Diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage.

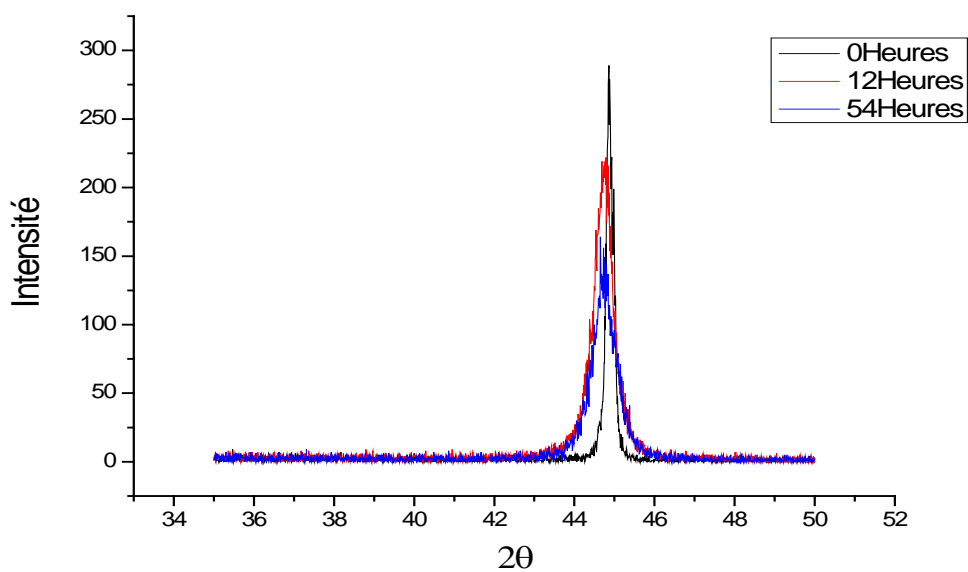


Figure III.2 : Evolution du pic 110 en fonction du temps de broyage des échantillons, 4, 12, et 54 heures de broyage.

### III.1.2 - Calcul du paramètre de maille

La figure (III.3) présente l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage. Celui-ci augmente dès les premières heures de broyage (phase du désordre) pour atteindre une valeur maximale à 24h de broyage. Au-delà de 24h de broyage le paramètre de maille diminue pour revenir aux valeurs initiales (remise de l'ordre atomique).

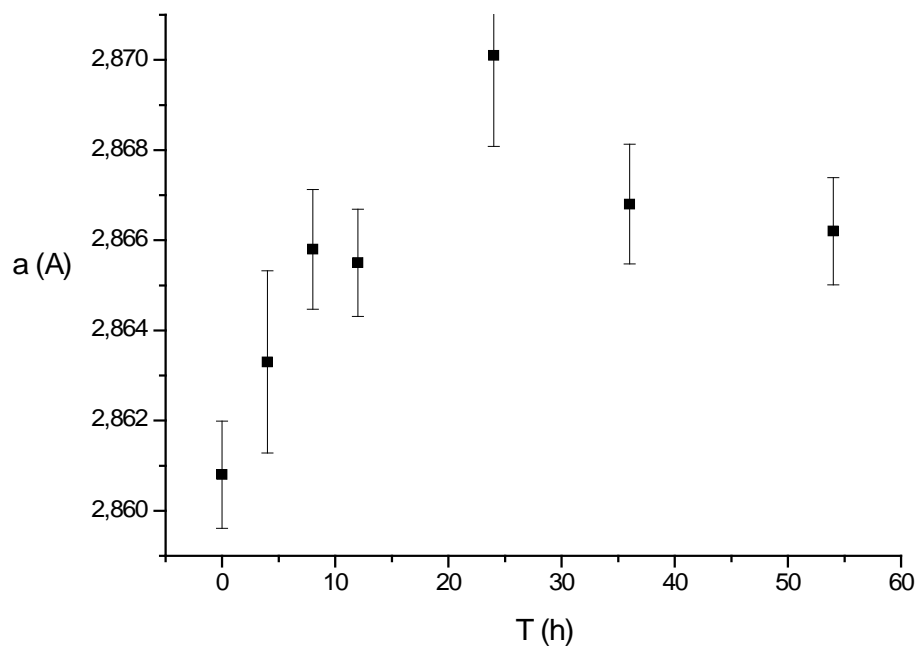


Figure III.3 : Evolution du paramètre de maille des poudres de fer en fonction du temps de broyage.

### III.1.3 - Calcul de la taille des grains diffractants et les microdéformations

Sur les figures (III.4) et (III.5), nous représentons l'évolution de la taille des grains et les microdéformations en fonction du temps de broyage. On observe deux grandes parties sur ces deux courbes. Au début du broyage, la taille des grains décroît rapidement tandis que les microdéformations augmentent. A partir de 12h de broyage, on observe une faible évolution (plateau) des deux courbes. En général lors d'un broyage la taille des grains tend vers une taille limite caractéristique fonction des propriétés physiques du matériau. A 54h de broyage la taille des grains est d'environ 13 nm. Ceci est en parfait accord avec plusieurs résultats de la littérature.

L'évolution de la largeur des pics de fer en fonction du temps de broyage corrélée à l'évolution de la taille des domaines diffractants montre que le broyage mécanique provoque la réduction de la taille des grains cristallographiques. Après seulement 4h de broyage, la taille des grains, estimée par la méthode de Scherrer, est de l'ordre de 18 nm. L'extension du temps de

broyage jusqu'à 54h donne une valeur finale de 13nm. Ceci montre que le broyage mène à la formation de poudre de fer nanostructuré.

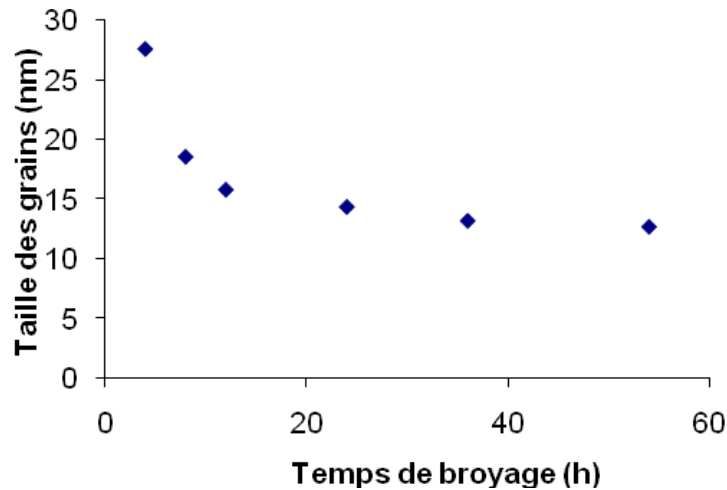


Figure III.4 : Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage.

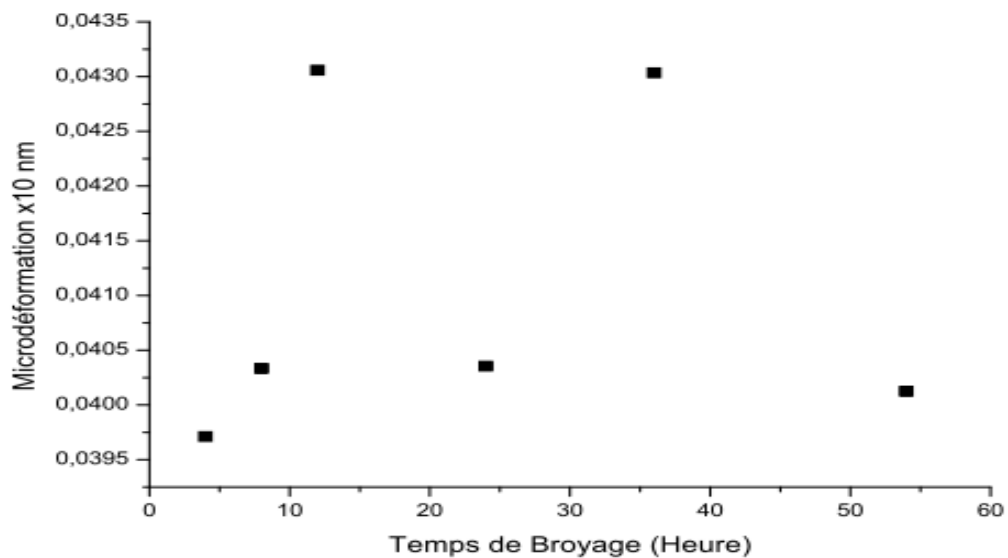


Figure III.5 : Evolution des microdéformations fonction du temps de broyage.

## III.2 - ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE ET TAILLE DES PARTICULES

### III.2.1 - Les observations au microscope électronique à balayage

Des micrographes ont été réalisés avec des agrandissements compris entre 50 et 2200. Ces dernières montrent que l'évolution de la morphologie et la taille des particules est liée à une succession de phénomène de fracture, soudure, compression, forgeage et ressoudage des

agglomérats. Le phénomène de soudure illustré par la figure (III.6), est le résultat d'une compétition entre la déformation plastique et l'élévation de la température locale des particules de poudres. Nos constatations sont donc en parfait accord avec Goodrich dans ses études sur l'effet de la température durant le broyage des poudres de fer pur [70].

En parallèle avec les soudures des particules entre elles, on remarque un phénomène de fracture illustré par la figure (III.6).

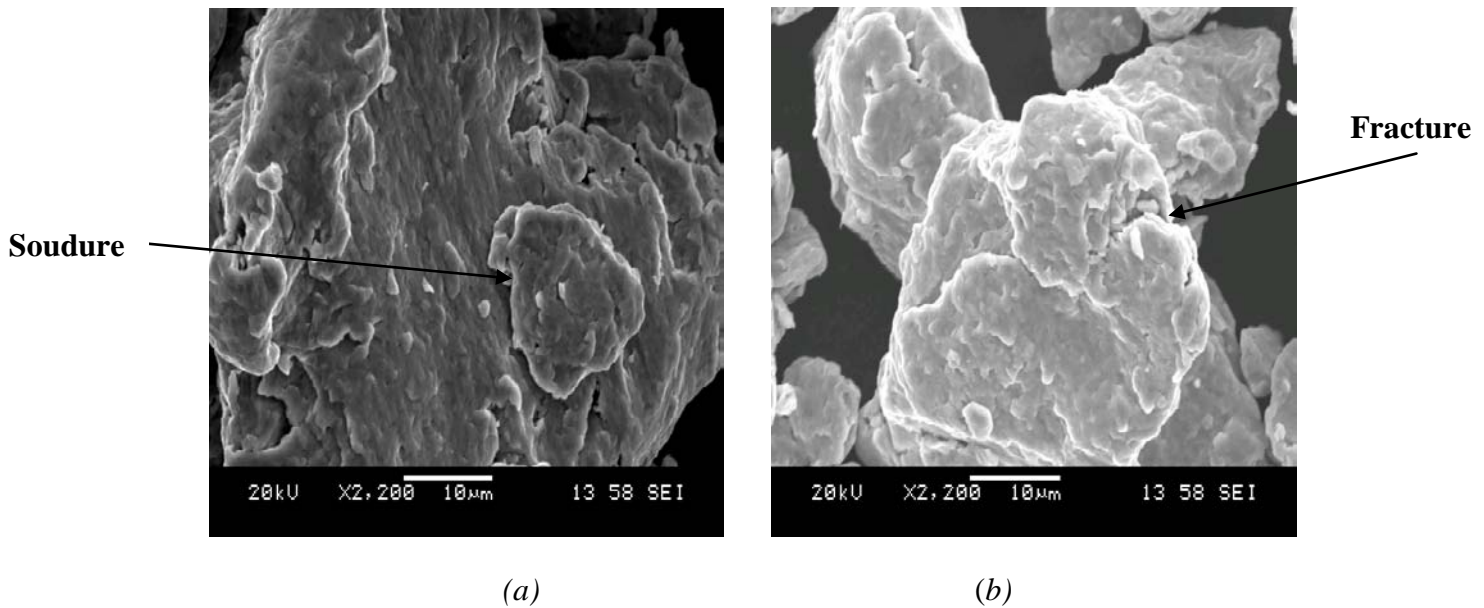
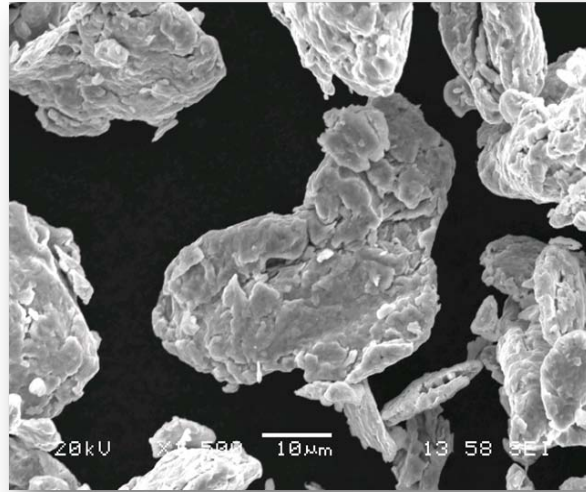


Figure III. 6 : Particules de poudres après 8 heures de broyage (a-soudure ; b- Fracture).

Après étude de toutes micrographies il paraît évident de partager le processus de broyage en trois stades qui suivent la diminution de la taille des grains calculée par la DRX.

Au premier stade (avant 4h), les particules de poudres sont aplaties par des déformations plastiques, et tendent à se souder entre elles pour produire de larges particules. Dans le même stade la fragmentation existe mais c'est la soudure qui prédomine durant cette période de broyage. La structure des particules tend à la fin à retrouver une forme lamellaire (figure III.7). On suppose que la structure lamellaire est due à l'anisotropie du module élastique dans un monocristal de fer, à titre de rappel [69] ce dernier a la valeur de 130 GPa suivant la direction cristalline  $\langle 100 \rangle$  et 219 GPa suivant la direction cristalline  $\langle 110 \rangle$ .



*Figure III. 7 : Particules de poudres après 4 heures de broyage.*

A ce stade, une diminution rapide de la taille des grains et une augmentation de la microdéformation sont constatées par la DRX. On peut donc conclure que ces deux paramètres sont influencés par les deux phénomènes de soudure et fracture.

Durant le deuxième stade (au delà de 4 heures de broyage), on remarque la croissance équiaxiale de la forme (figure III.8). Les particules perdent la texture ou l'orientation préférentielle du début de broyage qui a donné une structure lamellaire. Ce changement peut être expliqué par la modification des propriétés élastiques.

Dans ce stade, la taille et la microdéformation tendent vers des valeurs constantes, donc il est raisonnable de penser que ces deux paramètres sont indépendants du phénomène du soudage et ressoudage des particules au même temps, le mécanisme des fractures augmente à cause de l'effet du durcissement de la poudre.

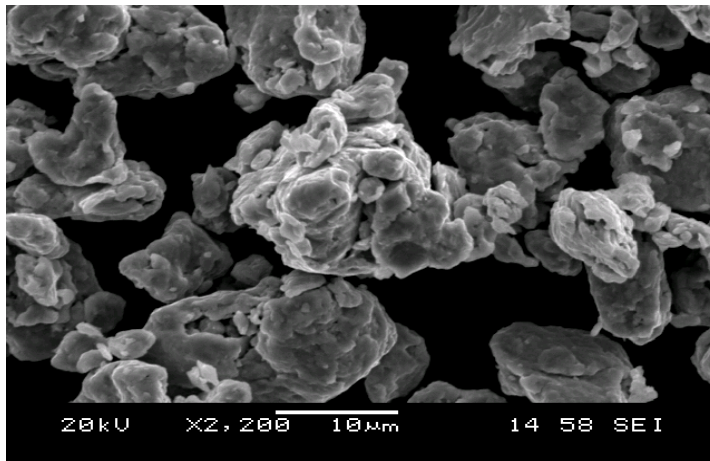


Figure III. 8 : Particules de poudres après 12 heures de broyage.

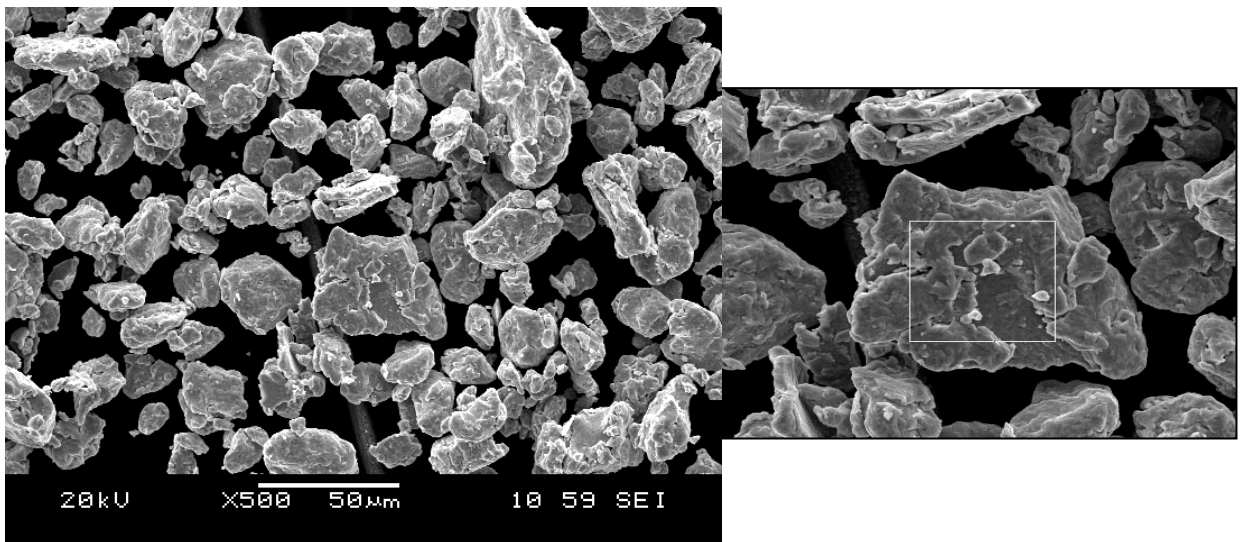


Figure III.9 : Particules de poudres après 24 heures de broyage.

Au stade final, la taille des grains et la microdéformation atteignent des valeurs constantes après l'équilibre entre les deux phénomènes de soudage et fracture d'où la poudre s'affine et atteint une taille d'équilibre (Figure III.9), par rapport aux deux premiers stades où la taille d'une particule était constamment en variation. On remarque aussi un meilleur empilage entre les particules donc une augmentation de la densité du matériau à ce stade de broyage.

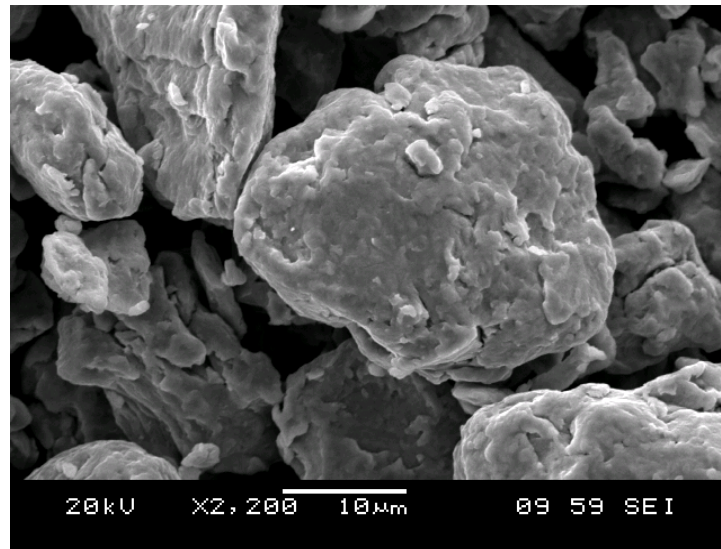


Figure III. 10 : Particules de poudres après 36 heures de broyage.

La figure (III.10) montre une vue globale des particules après un broyage de 36 heures (au stade final). La morphologie dominante et la forme arrondie pour les grandes particules et la forme irrégulière pour les petites particules. Les marques des nombreux événements de rupture et de soudure subis au cours de broyage, apparaissent évidemment sur les surfaces de particules de poudres.

Nous avons essayé dans nos travaux d'élaborer des poudres de fer aussi pures que possible, et d'éviter ainsi la contamination par les éléments (carbone, Chrome, Silicium et l'oxygène), car les poudres produites par broyages peuvent être très réactives à causes de leur taille (surface réactive grande), et aussi par la présence de joints de grains. Ainsi, l'optimisation des paramètres de broyages apparait indispensable afin de minimiser la contamination.

Notre choix de la vitesse 200 tr/mn et le temps maximal de 54 h s'avère adéquat pour élaborer des échantillons propres.

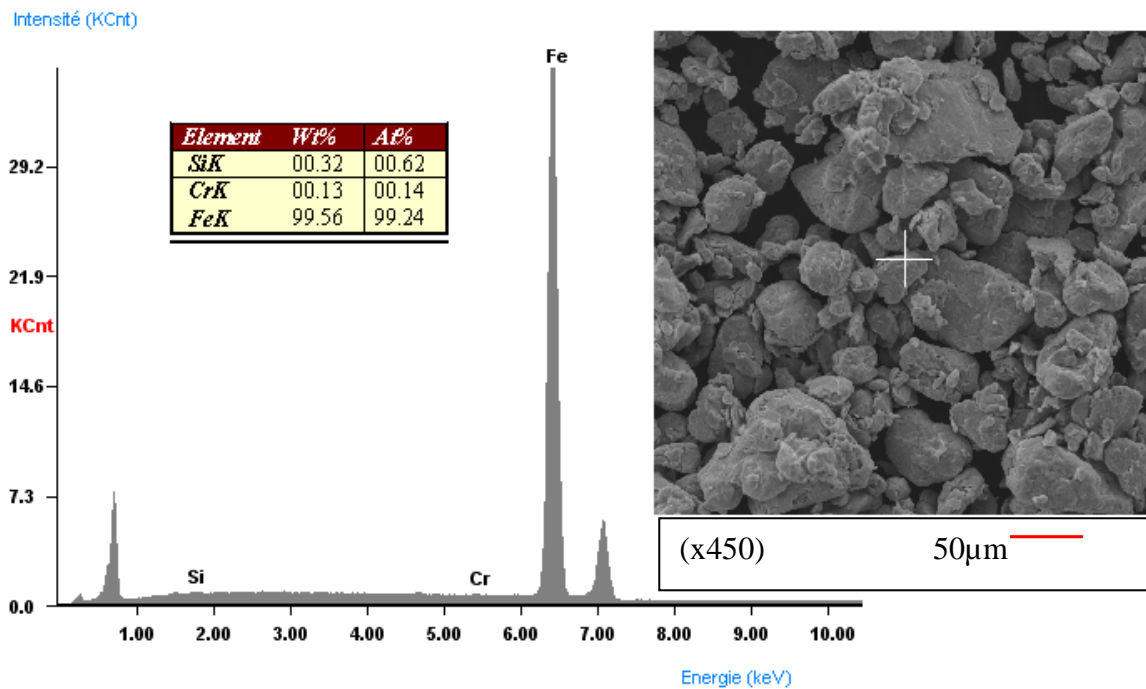


Figure III.11 : Analyse EDAS de l'échantillon 36 heures de broyage

Une analyse EDAS ponctuelle de l'échantillon 54h, nous confirme la contamination au troisième stade de broyage. La contamination par le chrome provenant des outils de broyage est de 0,13% en poids, et aussi une contamination par le silicium provenant du nettoyage des jarres et billes d'une valeur de 0,32 en poids (voir figure III.11). Par contre, il n'y a pas eu de contamination par l'oxygène, élément très réactif avec le fer, chose qui prouve la bonne manipulation de nos échantillons à l'intérieur ou à l'extérieur de la boîte à gant.

Les deux caractérisations précédentes (MEB et DRX), nous ont informés rapidement sur la taille moyenne des grains et la morphologie des particules de poudres, mais ne permet pas d'avoir des informations sur la distribution granulométrique des particules. Pour cela, on envisage des tests granulométriques qui donnent les résultats suivants.

### III.2.2 - La taille des particules par Granulométrie Laser

Les mesures ont été faites sur un granulomètre COULTER LS 230 fonctionnant avec un laser de longueur d'onde  $\lambda = 750$  nm. Cet appareil utilise le principe de la loi de STOKES qui relie la vitesse de sédimentation d'une particule solide dans un liquide à la taille de cette particule, à la viscosité et à la densité du liquide. La poudre dispersée dans du Ethanol est introduite dans la cellule de mesure du granulomètre ou l'analyse s'effectue sur une plage unique de 0,04 μm à 2000

$\mu\text{m}$ . Ces analyses de granulométrie ont été effectuées au Laboratoire Physique des Matériaux de l'Université de Laghouat.

### III.2.2.1 -Les Histogrammes de distributions granulométriques

Les figures (III.12) à (III.17) représentent les diagrammes expérimentaux pour les poudres broyées à 4, 8, 12, 24, 36 et 54 heures. Cette étude prouve que la distribution en taille des particules varie beaucoup en fonction du temps de broyage et complète l'analyse faite précédemment.

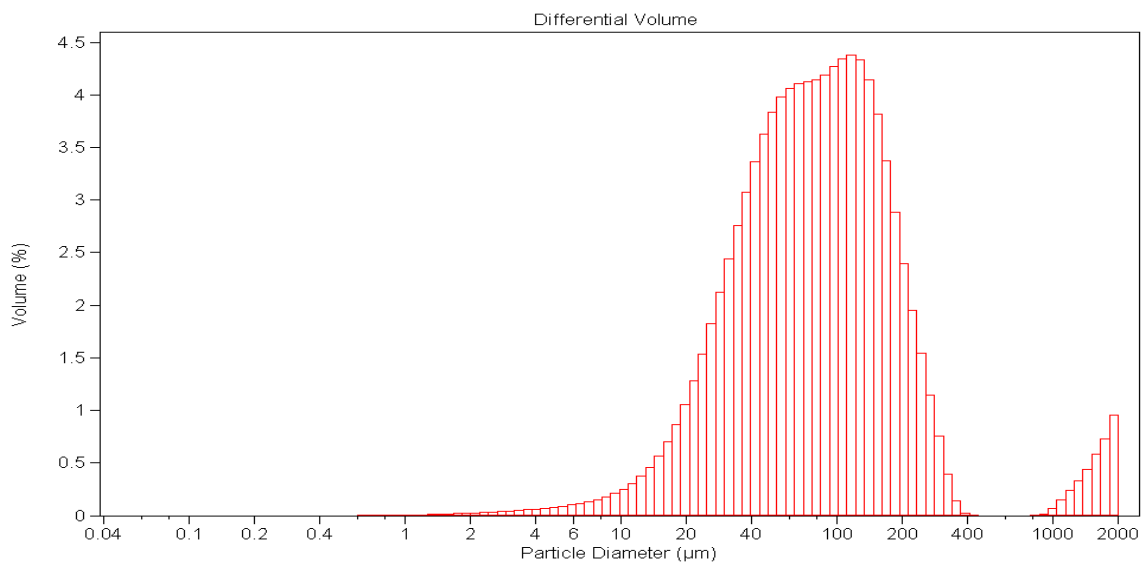


Figure III.12 : Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 4h.

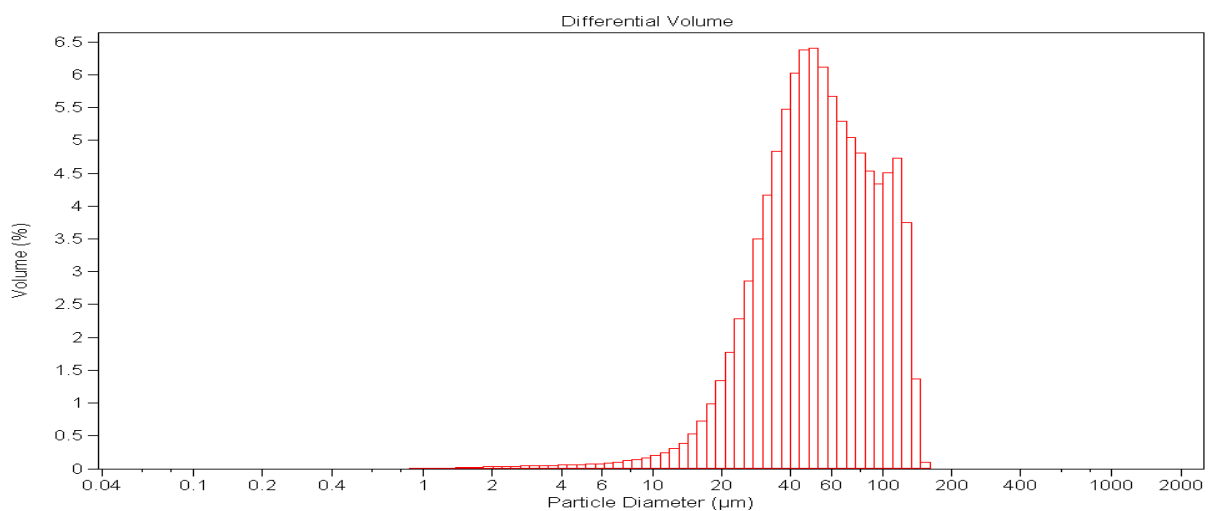


Figure III.13 : Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 8h.

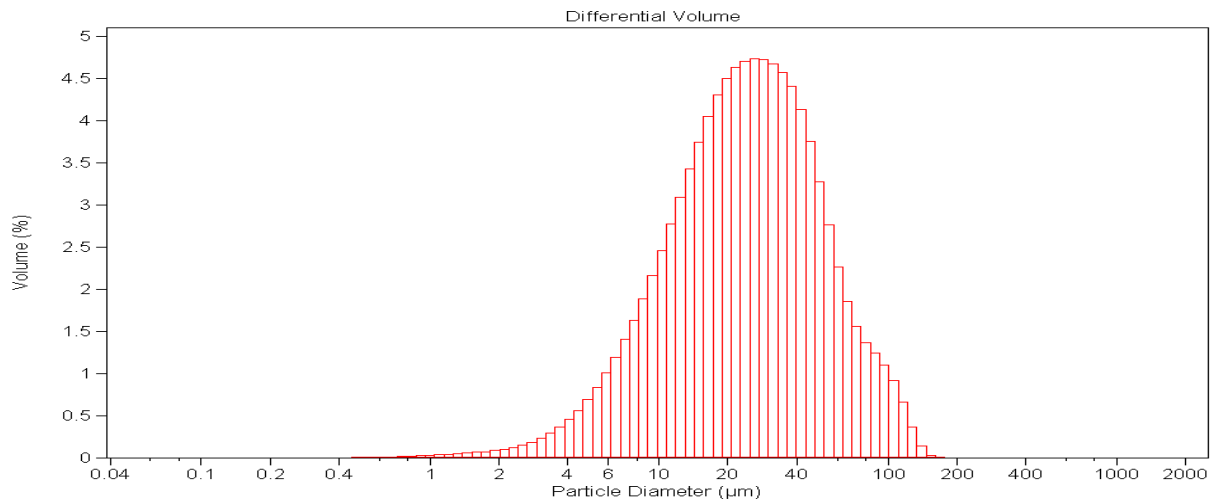


Figure III.14 : Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 12h.

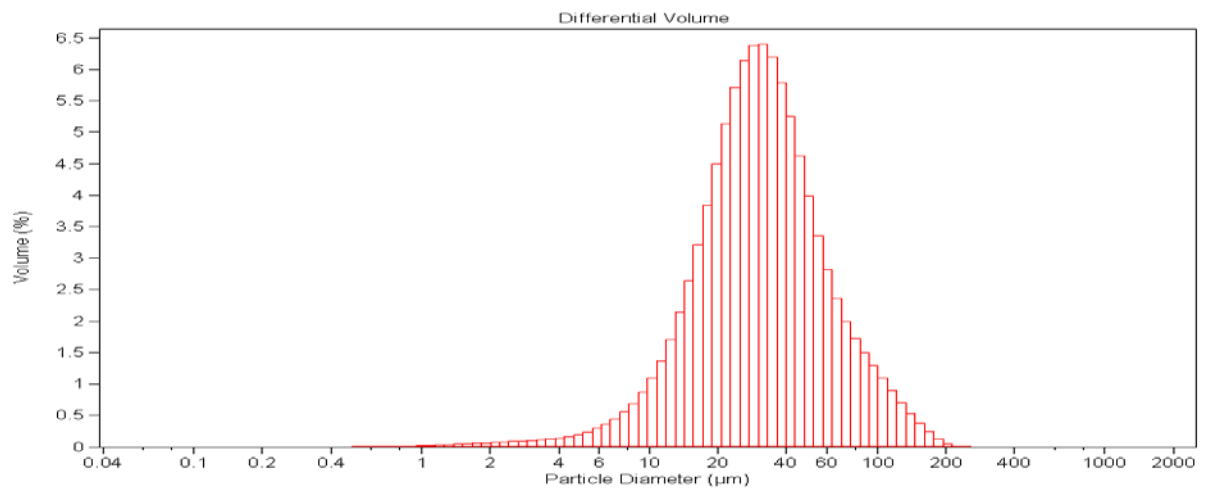


Figure III.15 : Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 24h.

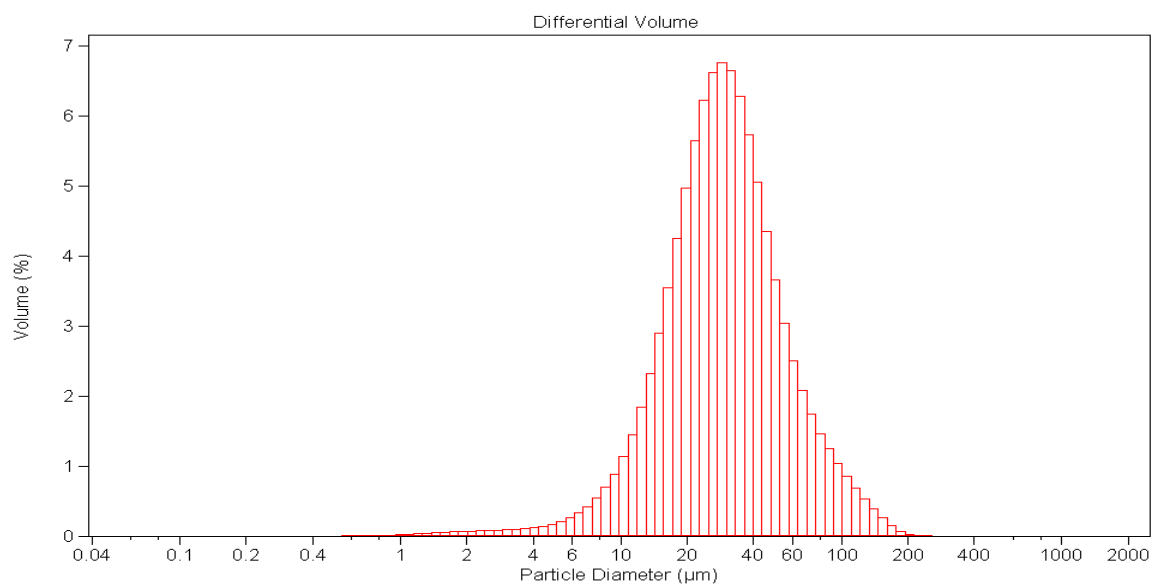


Figure III.16 : Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 36h.

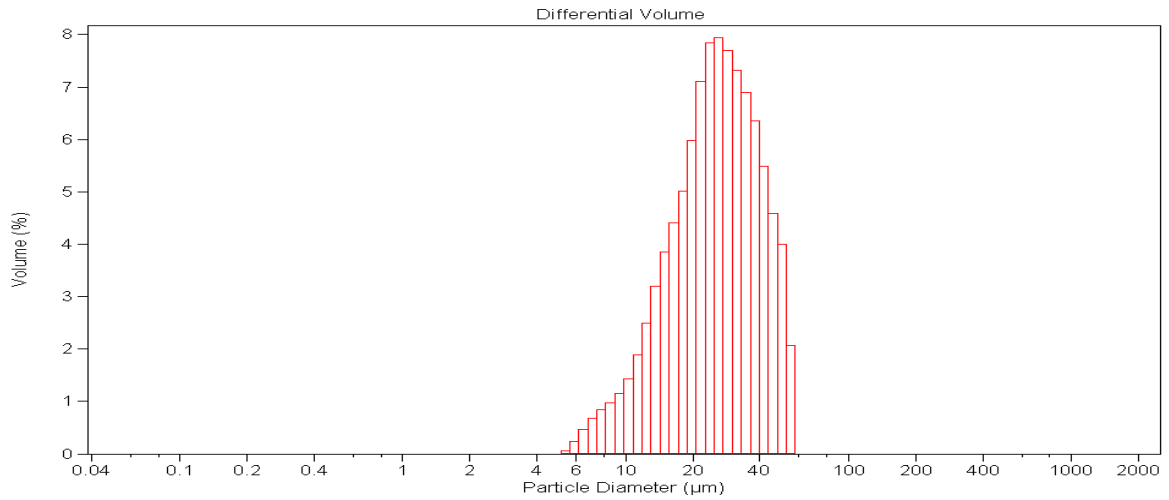


Figure III.17 : Distribution granulométrique obtenue pour des poudres broyées 54h.

### III.2.2.2- Diamètres moyens des particules

On remarque que les diamètres moyens des particules (sur la figure III.18), varient au cours de broyage. Cette variation est expliquée par les phénomènes d’agglomération puis fragmentations des particules durant le processus jusqu’à l’affinement de la poudre. La figure montre la variation des diamètres moyens en fonction du temps de broyage. Le diamètre moyen décroît de 95,63µm atteint au cours des 4h premières heures de broyage jusqu’à une valeur de 25,35µm après 54 heures, alors que l’échantillon 0 heure (non broyé) avait un diamètre de 40 µm.

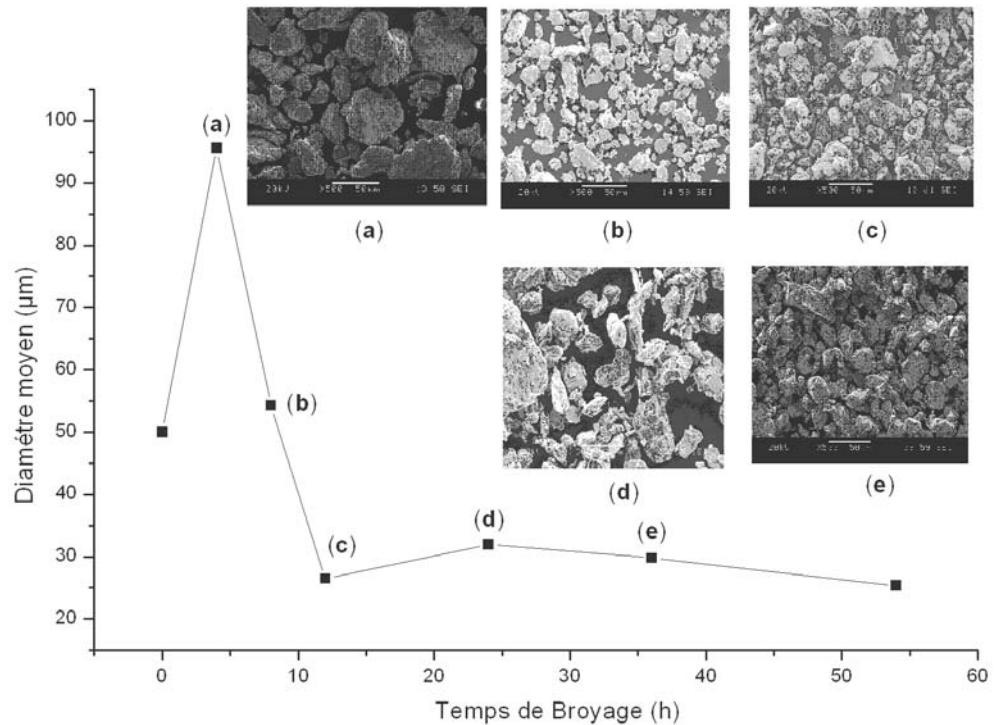


Figure III.18 : variation du diamètre moyen des particules de poudres durant le broyage.

### III.3 - LES PROPRIETES PHYSIQUES

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés magnétiques et mécaniques du fer nanostructuré élaboré par broyage mécanique.

Cette partie se compose de deux axes, le premier axe présente les résultats de la spectrométrie Mössbauer, les variations des courants de Foucault, et les paramètres magnétiques (champs coercitif, champs rémanent, aimantation à saturation). Le second axe est consacré à l'effet de taille des grains sur la microdureté (propriété mécanique).

#### III.3.1 - Résultat de la spectrométrie Mössbauer

Les résultats de l'étude Mössbauer de nos poudres de fer effectuée à la température ambiante, sont représentés sur la figure (III.19). Les différents spectres se composent de sextuplets avec des raies qui varient légèrement d'un spectre à l'autre. Mais la variation est bien apparente dans les valeurs du pourcentage d'absorption.

On remarque aussi sur la figure (III.20), que le champ hyperfin augmente avec le temps de broyage pour atteindre une valeur maximale à 24 heures de broyage de 33,6 T caractérisant le fer cubique centré. Cette augmentation est interprétée par une réduction de la densité interfaciale. En fait dans le cas du fer, l'expansion de la distance entre proches voisins entraîne une augmentation du moment magnétique par atome conduisant à une amélioration du champ hyperfin.

La diminution brusque du champ hyperfin après cette valeur est forcément due à la contamination qu'on a vue par l'analyse EDAX.

Nos résultats sont similaires avec les littératures [72] et [73], caractérisants des poudres broyées, ayant des tailles de grains entre 10 et 20nm et champ hyperfin de 33,0 T.

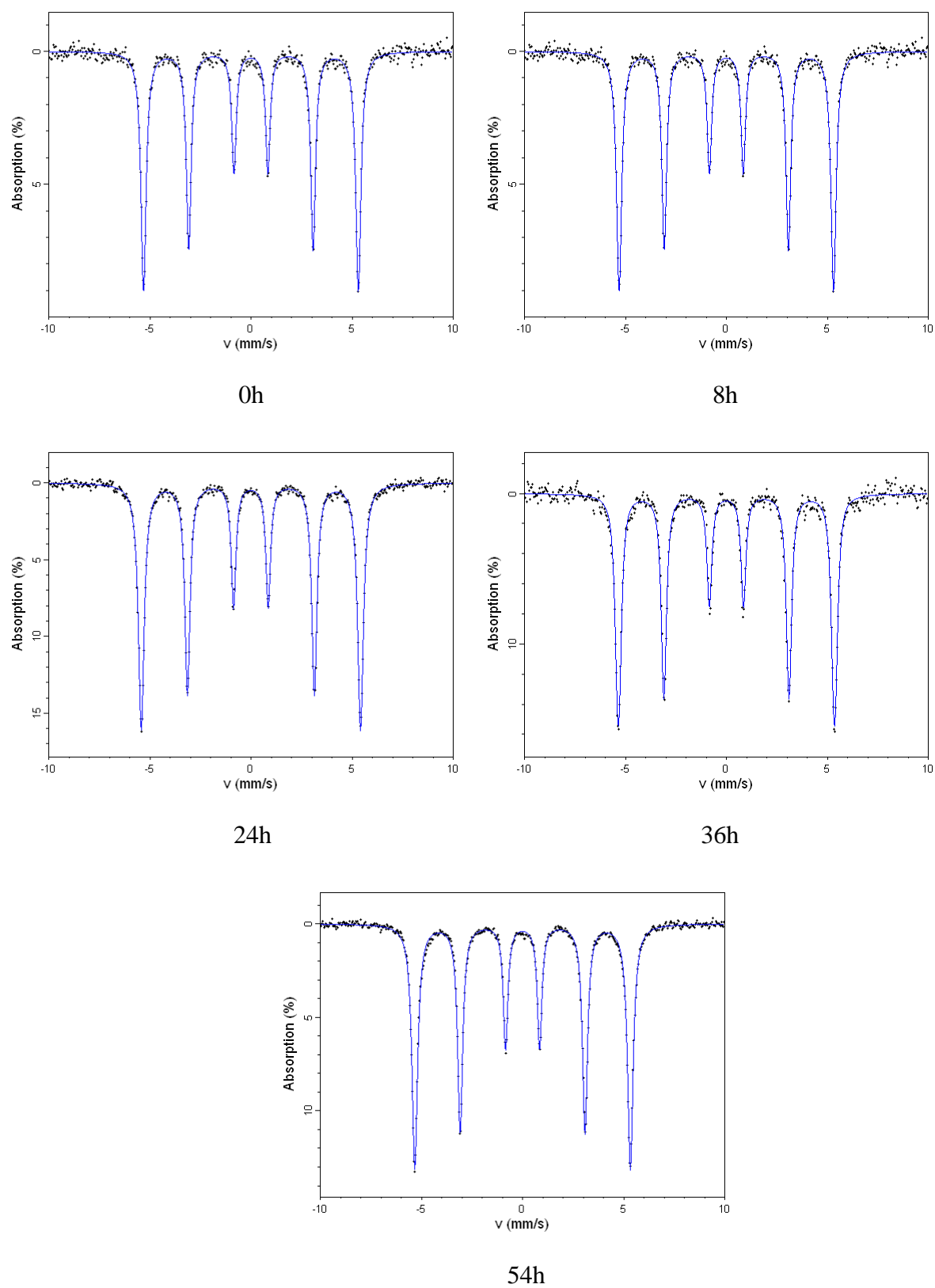


Figure III.19 : Spectres Mössbauer de poudres nanostructurées de fer à température ambiante.

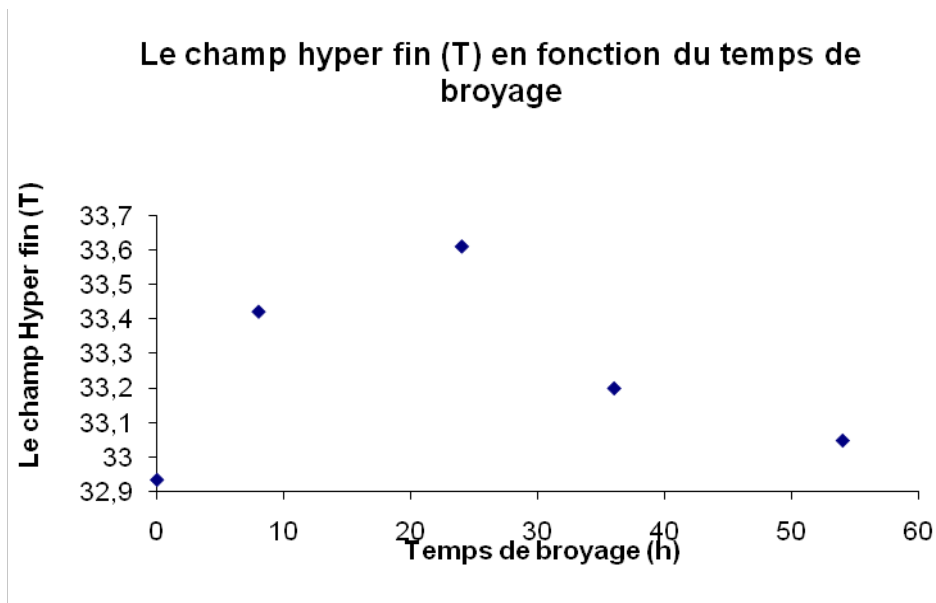


Figure III.20 : Le champ hyperfin en fonction du temps de broyage

### III.3.2- Les courants de Foucault

Dans la technique du contrôle par courant de Foucault (CF), la bobine encerclant l'échantillon est alimentée par un générateur de fréquence variable. L'augmentation de la fréquence à partir de Zéro provoque l'apparition des courants de Foucault. Toute discontinuité ou variation des propriétés du matériel (propriétés magnétiques et électriques) qui changent la circulation des courants de Foucault dans la pièce est détectée par la sonde.

Le résultat le plus significatif dans le cas des matériaux ferromagnétiques est la relation entre le paramètre électrique et magnétique contenu dans la mesure de l'impédance, la dureté et la taille des grains. Car la mesure de l'impédance est en liaison avec la perméabilité et la conductivité du matériau à travers la circulation des courants de Foucault et de l'induction électromagnétique induite [thèse]. Ces deux paramètres sont en relation directe avec la taille des grains et l'état structural du matériau.

Dans notre cas, la sonde nous permet d'avoir l'impédance  $Z$ , l'inductance  $L$ , la résistivité  $r$  et le déphasage  $\varphi$ .

- Variation de l'impédance (figure III.21) :

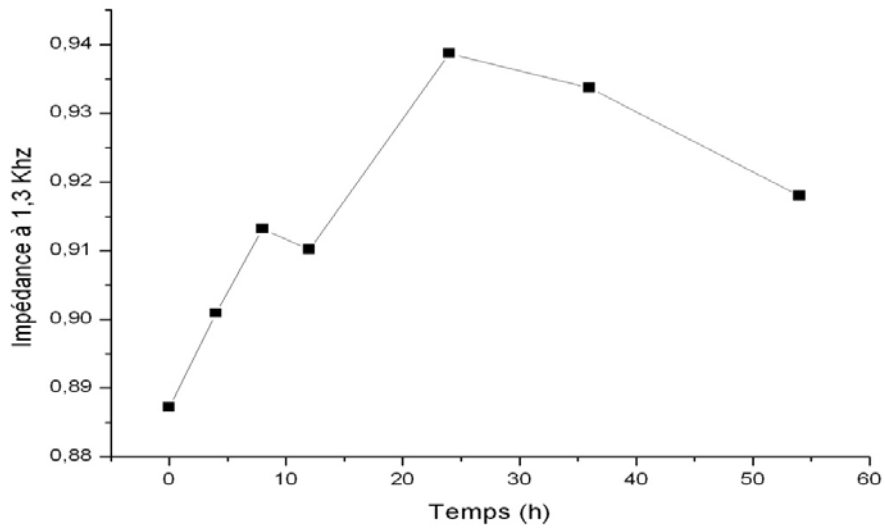


Figure III. 21: Variation de l'impédance en fonction du temps de broyage à 1,3 K

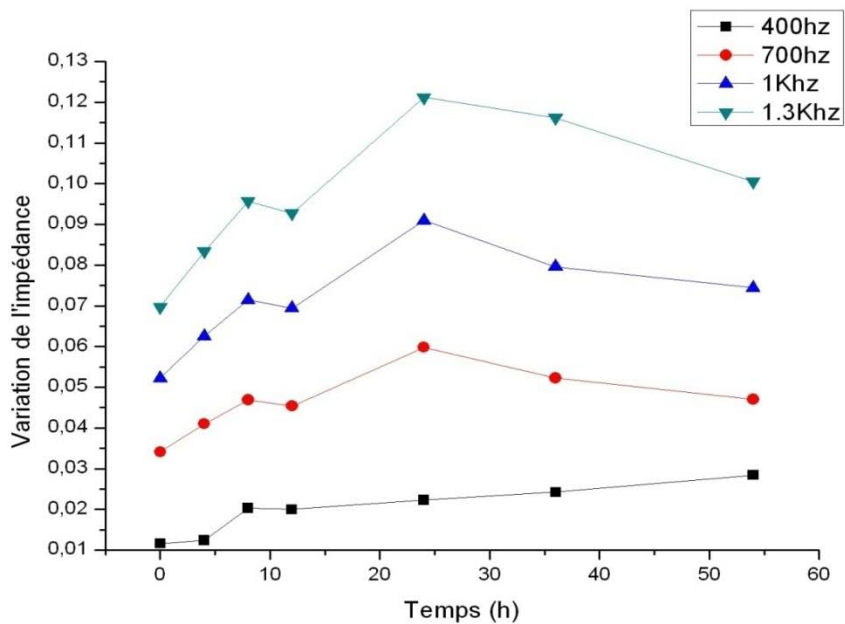


Figure III.22 : Variation de  $\Delta Z$  en fonction du temps de broyage, à 400Hz, à 700Hz, à 1KHz et à 1,3 KHz.

La figure (III.22), représente l'évolution de l'impédance (variation d'impédance  $\Delta Z$  de nos échantillons) en fonction du temps de broyage. D'après cette figure, nous remarquons que  $\Delta Z$  augmente jusqu'à une valeur maximale (24h de broyage). Cette augmentation peut être expliquée par la création de CF à la surface des pastilles, donc variation des propriétés du matériau (soit la conductivité ou la perméabilité). Après 24h de broyage, on constate une diminution de  $\Delta Z$  qui peut être attribuée à la présence d'impuretés.

La variation d'impédance est caractérisée par deux parties ; partie réelle ( $r$ ) et partie imaginaire ( $L$ ), sachant que :

$$Z = r + j l w$$

Tel que :  $w$ , c'est la pulsation.

- Variation de la résistance

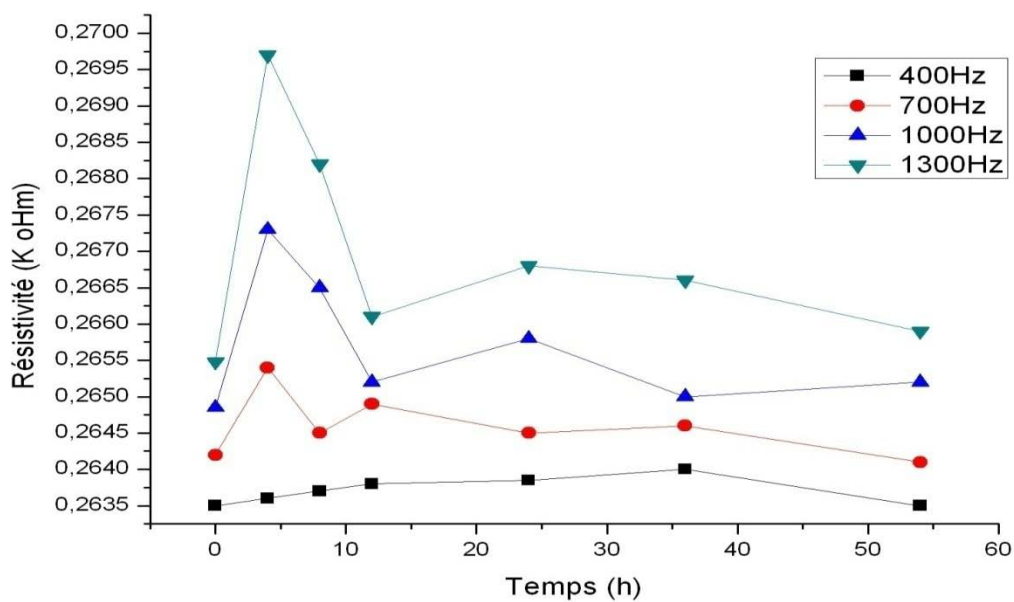


Figure III.23 : Variation de la résistivité en fonction du temps de broyage, à 400Hz, à 700Hz, à 1KHz, et à 1,3 KHz.

La partie réelle représente les pertes par effet joule et la figure (III.23) montre la variation de  $r$  en fonction du temps de broyage. La partie imaginaire représente le paramètre d'échange de l'énergie entre la sonde et le matériau.

- Variation de l'inductance (figure III.24) :

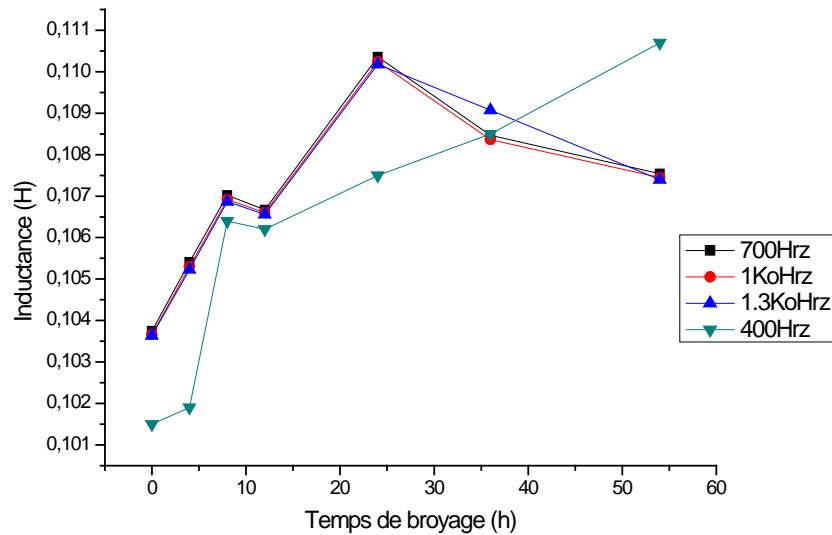


Figure III.24 : Variation de l'inductance en fonction du temps de broyage, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

Sur les graphes, on remarque bien que l'augmentation de la fréquence provoquant l'apparition des courants de Foucault, se traduit par une augmentation de la partie réelle et une diminution de la partie imaginaire de l'impédance de la bobine.

Les courants de Foucault génèrent un champ opposé au champ induit, ce qui atténue le flux total à l'intérieur du matériau. Pour des fréquences très élevées le flux total tend à s'annuler et les courants de Foucault circulent en surface. E qui tend à annuler la partie active et réactive de l'impédance.

Au vu des résultats de CF, nous remarquons après 12h de broyage, un changement des allures des deux paramètres ( $r$ ,  $L$ ). Ce changement peut être attribué au changement des propriétés magnétiques et électriques de nos échantillons.

A la fin, nous voulons vérifier que l'impédance et la dureté ont une même évolution avec le temps de broyage après avoir réaliser de test de microdureté.

### III.3.3- Les mesures magnétiques

Les figures suivantes (III.25, III.26, III.27), représentent les variations du champ coercitif  $H_c$  et de l'aimantation à saturation  $M_s$  et de l'induction rémanente  $B_r$  en fonction du temps de broyage.

En général, le champ coercitif augmente avec la diminution de la taille des grains jusqu'à atteindre la taille du monodomaine magnétique. Puis la coercivité diminue rapidement à des valeurs presque négligeables [76]. Comme on a vu au chapitre I, plus précisément sur la figure I.15 : le matériau décrit une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique superparamagnétique peut ainsi être observée.

La taille d'un monodomaine magnétique est proportionnelle au facteur  $A^{1/2} / M_s$ , où  $A$  et  $M_s$  sont la constante d'énergie d'échange et l'aimantation à saturation théorique maximale respectivement. L'énergie d'échange du fer pur métallique est extrêmement petite engendrant ainsi un monodomaine très petit d'environ 10nm [77].

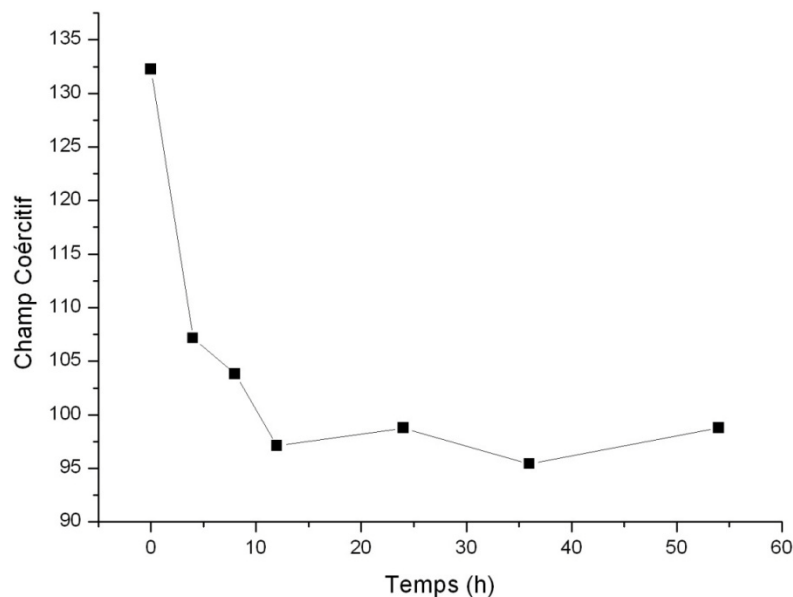


Figure III.25 : Evolution du champ coercitif  $H_c$  en fonction du temps de broyage

La coercivité maximale est enregistré aux premières heures de broyage, le champ coercitif varie entre 107 A/m et 103 A/m, par contre l'induction rémanente varie entre 20.8 à 20.5 mT.

Après 12 h de broyage, ces deux paramètres tendent à se stabiliser atteignant 95.4 A/m et 19.75 mT pour Hc et Br respectivement.

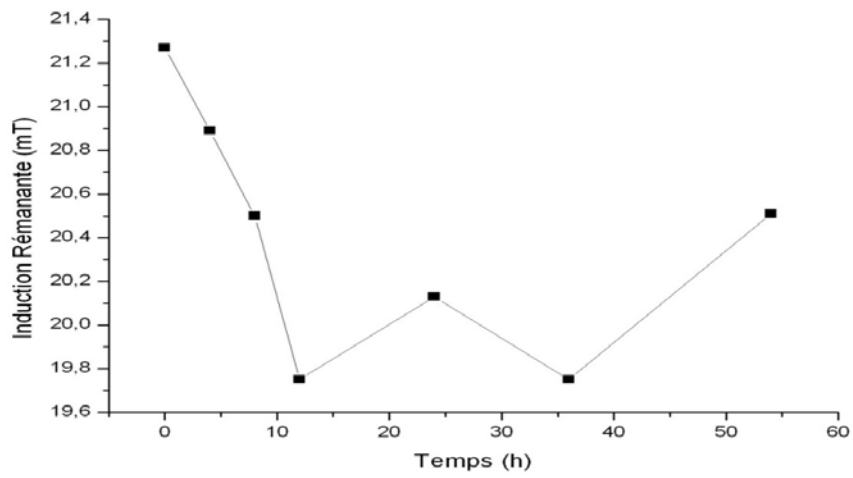


Figure III.26 : Evolution de l'induction rémanente Br en fonction de la durée de broyage

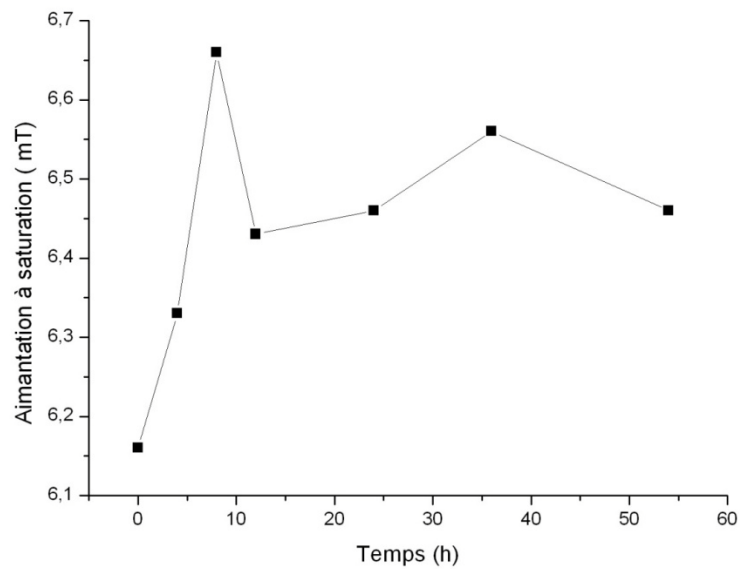


Figure III.27 : Evolution du moment de saturation Ms en fonction du temps de broyage

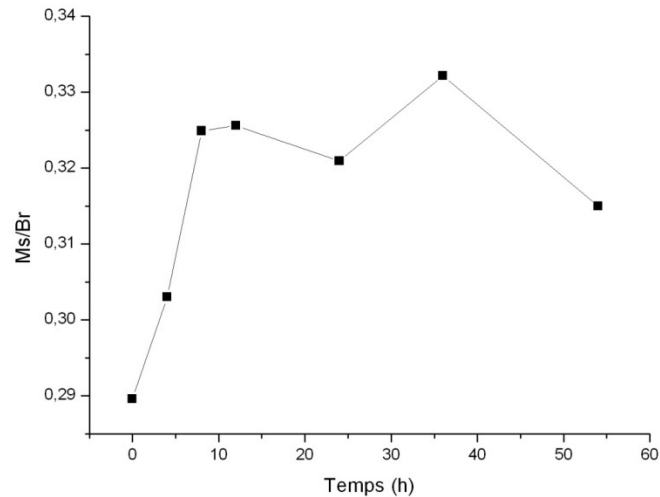


Figure III.28 : Evolution de la rectangularité  $M_s/B_r$  en fonction du temps de broyage

En conclusion, les résultats obtenus montre les poudres nanostructurées de fer broyées décrivent un comportement d'un ferromagnétique doux avec la diminution du champ coercitif en fonction de la taille des grains. Les faible valeurs de  $H_c$  et  $B_r/M_s$  de la figure (III.28), indique que ces échantillons peuvent être considérés comme matériaux magnétiques monodomains.

#### III.3.4- Résultats des Hyperfréquences

Contrairement aux métaux usuels, l'affinement de la taille de particules pendant la mécanosynthèse, s'accompagne par des effets de surface qui dans les nanomatériaux, ne peuvent pas être négligés. Cet effet de surface est caractérisé par un arrangement désordonné, une densité importante et une composition chimique différente. C'est ce phénomène de confinement qui confère à nos alliages cette faculté d'absorption des ondes électromagnétiques.

La figure (III.29) montre l'évolution du coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage. On constate que le coefficient de réflexion augmente avec le temps de broyage.

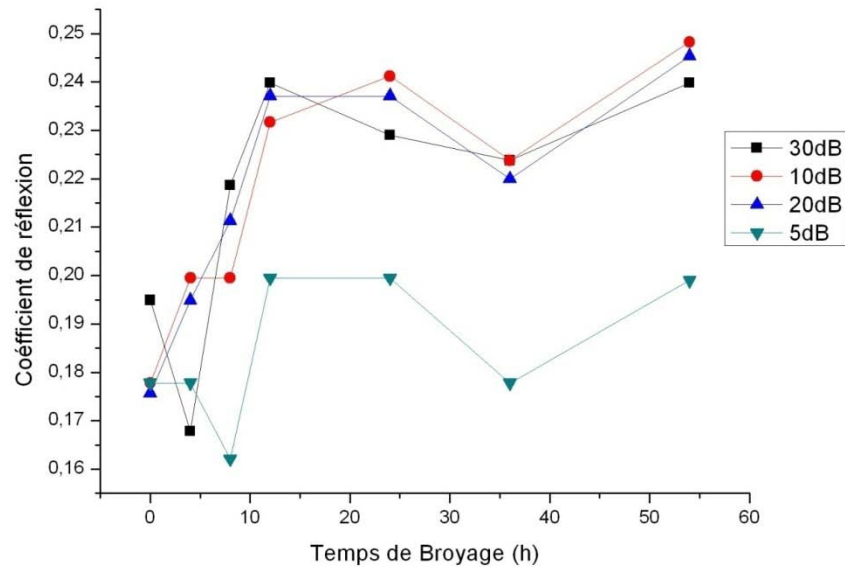


Figure III.29 : Variation du coefficient de réflexion  $\Gamma$  en fonction du temps de broyage et à différentes Fréquences.

### III.3.5- Microdureté Vickers

Les propriétés mécaniques des matériaux nanophasés décrites dans la littérature sont, pour l'essentiel, des propriétés quasi-statiques étudiées couramment par des mesures de dureté, plus rarement par des essais de compression et, exceptionnellement, par des essais de traction.

Dans notre cas on a pu mesurer la dureté de nos pastilles de fer, plus exactement, la microdureté Vickers. Nos mesures sont illustrées par la figure (III.29), dont on représente la microdureté en fonction des temps de broyage, et le but de ces mesures est d'établir la relation microdureté-taille des grains dans le fer nanocristallin élaboré par broyage mécanique.

La figure (III.30) montre que la microdureté augmente au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, une variation similaire à la figure (III.31) de la référence [74]. Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément et une concentration des dislocations est engendrée au niveau des joints des grains, ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage et, d'autre part, un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne pourra être libérée que lors de recuits post-broyage.

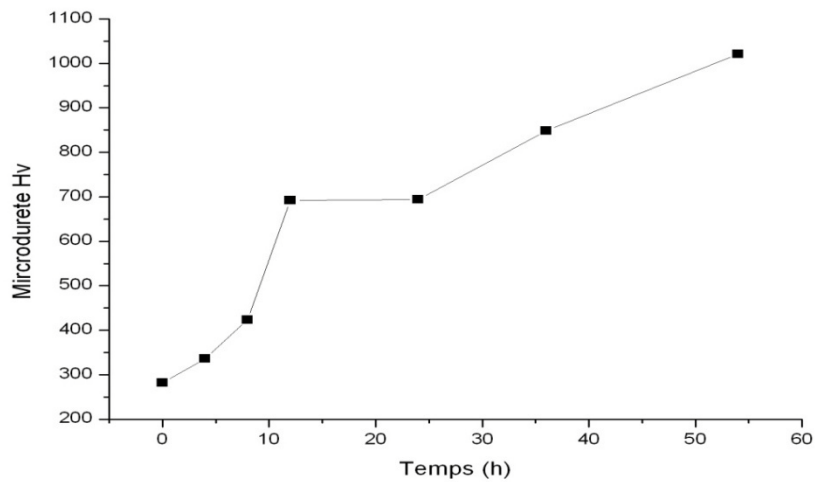


Figure III.30 : Microdureté Vickers en fonction de temps de broyage.

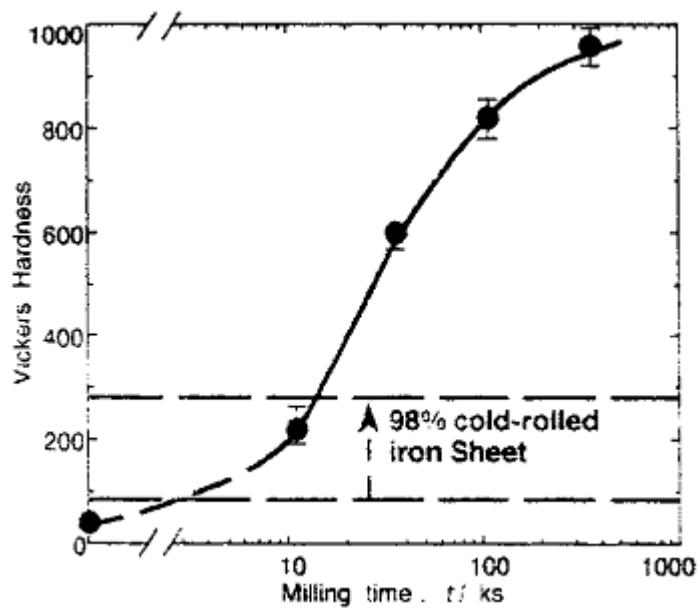


Figure III. 31: Evolution, en fonction du temps de broyage (exprimé en ks), de la dureté Vickers du fer pur broyé dans un broyeur planétaire à température ambiante dans des conditions non précisées. Le point correspondant à la dureté la plus élevée a été mesuré après 100 h de broyage. Les lignes tiretées permettent de comparer avec la dureté Vickers d'une feuille de fer pur non laminée (ligne tiretée la plus basse) ou laminée à froid à 98% (ligne tiretée la plus haute) [74].

Mais de tel études sur le fer broyé prouve que le paramètre le plus important est bien la diminution de taille des grains [48, 50,53], où le comportement du fer nanocristallin obéit à la loi Hall-Petch de la microdureté par la formule :

$$H_V = k \cdot d^{(-1/2)}$$

Sur cela, nous avons pu tracer la variation de la microdureté mesurée en fonction de ( $d^{-1/2}$ ) sur la figure (III.32).

La microdureté semble augmenter avec la diminution de la taille des grains, mais cette relation se complique toujours par d'autres paramètres comme le mode et la température de consolidation ainsi que la propreté des échantillons, qui ont une influence directe sur la densité des comprimés [75].

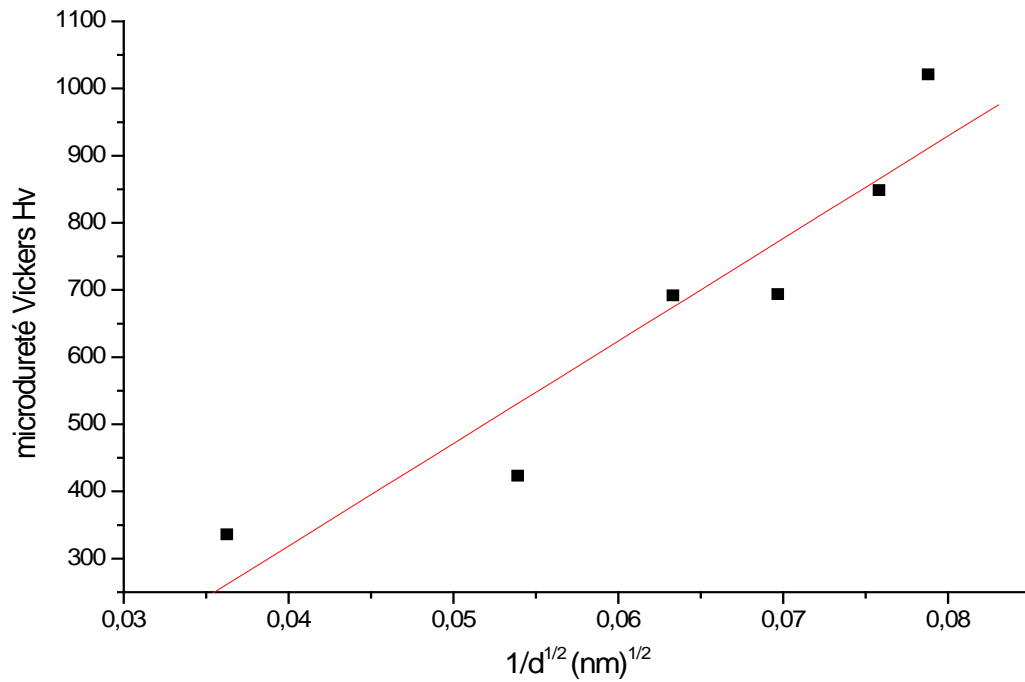


Figure III.32 : Variation de la Microdureté Vickers avec ( $d^{-1/2}$ ) des différents échantillons.

## Conclusion générale :

Dans le présent travail, nous avons mené une étude de l'effet du broyage planétaire à haute énergie, effectué sous Argon, sur les propriétés microstructurales et physique des poudres de fer pur. Le choix de la mécanosynthèse comme technique d'élaboration n'est pas hasardeux, de par son moindre coût et de part sa rapidité de mise en œuvre.

Le premier but de l'étude été de suivre l'évolution de la morphologie et la taille des particules de poudres aux cours du broyage dans un broyeur PM400. Les temps de broyage variant de 4 à 54 heures, le rapport masse de bille/ masse de billes fixé à 50 :1 pour tous les échantillons et à une vitesse constante de 200 tr/mn. Le deuxième but et d'arriver à la nanostructure, c'est de réduire la taille des grains jusqu'à l'ordre de 10 nm qui caractérise donc un matériau nanométrique. Enfin, le troisième qui consiste à illustrer l'effet de la nanostructure sur les différentes propriétés à travers les techniques de caractérisation utilisées.

Les observations par le microscope électronique à balayage, l'analyse par granulométrie laser et la diffraction par rayons X nous ont permises une description structurales et microstructurales des poudres nanostructurées de Fe. Sur cela, il a été évident de conclure:

- Un affinement de la poudre donc diminution du diamètre moyen des particules de  $40\mu\text{m}$  à  $25,35\mu\text{m}$  à la fin du broyage qui est du à l'effet du durcissement de la poudre durant le broyage et une distribution bimodale des particules de nos échantillons.
- Le processus de broyage peu être diviser en trois stade, stade de la déformation plastique (multiplications de nombre de dislocations) accompagné d'une diminution rapide de la taille des grains. Stade de soudure entre particules pour produire des particules plus larges dont la taille des grains continue de diminuer lentement et tendent à l'équilibre. Stade finale ou l'équilibre entre fracture et soudure se réalise et la taille des grains se stables à  $12,69\text{ nm}$  et la poursuite du broyage mécanique parait peu efficace en ce qui concerne l'évolution de la taille du grain mais agit sur les oints de grains d'après la littérature.
- Un paramètre de maille spécifique du fer cubique centré, qui varie au cours du broyage et illustre un élargissement de la maille autour de 12 heures de broyage et un maximum d'élargissement à 24 heures, expliquant l'insertion ou la substitution des éléments en cas de mélange élémentaires à ce stade.

Une analyse des propriétés physiques a été réalisée par d'autres techniques de caractérisations à savoir :

- La spectrométrie Mössbauer nous a permis d'enregistrer des spectres de sextuplet qui varient légèrement avec le temps de broyage, et d'évaluer ainsi le champ hyperfin de l'ordre de 33T (caractérisant le fer cubique centré), qui varie proportionnellement avec le paramètre de maille car l'expansion de la distance entre proches voisins entraîne une augmentation du moment magnétique par atome conduisant à une amélioration du champ hyperfin.
- L'évaluation non destructive par les courants de Foucault a révélé que l'impédance mesurée est influencée par le temps de broyage en l'occurrence à la taille des grains structurales.

La comparaison entre l'impédance et la dureté en fonction de la taille des grains a montré que l'impédance est proportionnelle à la dureté en fonction des temps de broyage.

- Les mesures magnétiques ont révélé une coercivité maximale aux premières heures de broyage, le champ coercitif varie entre 107 A/m et 103 A/m, par contre l'induction rémanente varie entre 20.8 à 20.5 mT. Après 12 h de broyage, ces deux paramètres tendent à se stabiliser.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que les poudres nanostructurées de fer broyées décrivent un comportement d'un ferromagnétique doux avec la diminution du champ coercitif en fonction de la taille des grains. Les faibles valeurs de  $H_c$  et  $B_r/M_s$ , indiquent que nos échantillons peuvent être considérés comme matériaux magnétiques monodomains.

- Les essais de microdureté prouvent que le paramètre le plus important dans l'évolution de cette propriété est bien la taille des grains, où le comportement du fer nanocristallin obéit à la loi Hall-Petch de la microdureté. Ainsi, La microdureté semble augmenter avec la diminution de la taille des grains, mais cette propriété est toujours en modification par d'autres paramètres comme le mode, la température de consolidation et le degré de pureté des échantillons.

A la fin, on suggère que ce travail doit continuer pour les raisons suivantes :

- Effectuer de longs broyages, ou augmenter l'intensité en augmentant ainsi la vitesse de broyage. On pourra mettre en évidence les phénomènes décrits par la littérature comme le changement de structure de cc en cfc aux niveaux des joints de grains.
- Faire des observations par microscopie électronique à transmission (MET) pour déduire la forme des grains, et estimer ainsi l'épaisseur des joints de grains et les proportions volumiques de ces derniers.
- Faire des études de la spectrométrie Mössbauer sur les nanostructures de fer à différentes températures pour comparer nos résultats avec ceux de la littérature.
- Utiliser d'autres techniques de mesures magnétiques comme VSM « *Vibrating Sample Magnetometer* » pour mettre en évidence les paramètres des phénomènes évoluant avec la taille des grains.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] G. Tourillon; nanochimie et nanomatériaux, COMPTE-RENDU de la JOURNEE NANOSCIENCES A GRENOBLE du VENDREDI 1er FEVRIER 2002.
- [2] Les nanotechnologies, l'industrie du futur, Revue Instantanés Techniques N° 26, 2002.
- [3] NANOMATERIAUX, O.F.T.A. Paris Octobre 2001.
- [4] Dominique CARLAC'H, Yves HEMERY, ETUDE PROSPECTIVE SUR LES NANOMATERIAUX Etude réalisée par DEVELOPPEMENT & CONSEIL Pour le compte du MINEFI / DIGITIP / SIMAP DIGITIP Synthèse Mai 2004.
- [5] Paul COSTA : « Techniques de l'ingénieur – Etudes et propriétés des métaux-MB1-M4027 » (2004)
- [6] Eric Gaffet, Michel Froment-Vedrine Directrice de AFSEET, les nanomatériaux effet sur la santé de l'homme et l'environnement, juillet 2006.
- [7] Cientifica (2004) Thenanotubes report. (<http://www.cientifica.com/www/details.php?id=23>)
- [8] Stéphane CUENOT, Effet de taille sur les propriétés mécanique de nanomatériaux, Chimie et physique des hauts polymères, Louverain-la –Neuve, Belgique.
- [9] [http :www.nanowettin.ce orn/](http://www.nanowettin.ce-orn/).
- [10] Technique de l'ingénieur, traités matériaux métalliques, nanomatériaux structure et élaboration, Paul COSTA.
- [11] Jean-François HOCHÉPIED : « Introduction aux nanomatériaux » (Résumé de l'exposé du 20-10- 2000). ([www.nano-tek.org](http://www.nano-tek.org))
- [12] Schmidt G. Nanoscale materials in chemistry, New York 2001.
- [13] Etats-Unis sciences Physique N°22, Mai 2004.
- [14] Thomas Belin, thèse de doctorat, université de Bourgogne 2002.
- [15] Hamid layadi, Introduction au magnétisme, OPU2003.
- [16] Pierre Brissonneau, Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'électrotechnique, Paris Hermès 1997.

## Bibliographie

---

- [17] Henri Van Damme, Matériaux Nanostructurés, Ecole Supérieure de Physique et de chimie industrielle, Université Blaise Pascal Paris 2002.
- [18] Charles Kittel, Physique de l'état solide, 5<sup>e</sup> édition DUNOD 1983.
- [19] Technique de l'ingénieur- Bruit berkhausen, Contrôles non destructifs.
- [20] O. Fruchar, E. Bonet, J.-C. Toussaint et W. Wernsdorfer, nanomagnétisme, Bulletin de la S.F.P 139 pp11-17, Laboratoire Louis Néel, Université Grenoble 2003.
- [21] Moussa GRAFOUT, thèse de doctorat, université de Maine 2004.
- [22] Julien Legrand : « Synthèse, caractérisation et organisation de nanocristaux de Nickel et de Cobalt. Etude des propriétés magnétiques collectives à deux et trois dimensions. » Thèse de Doctorat de l'Université Pierre & Marie Curie (Paris VI) (jan-2001)- chapitre II([www.nano-tek.org/phdthesis/julienlegrand/c2.pdf](http://www.nano-tek.org/phdthesis/julienlegrand/c2.pdf))
- [23] Technique de l'ing cycle hystérisis
- [24] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi, Physique des matériaux, Traité des matériaux N° 8, édition Dunot 1997.
- [25] Céline D'ORLEANS, thèse de doctorat, université de Maine 2004.
- [26] Sophie GALDEANO, thèse de Doctorat de l'université de Paris7, Décembre 2001.
- [27] Marc Respaud, Catherine AMIENS, particules nanomagnétiques, magazine scientifique de chimie et nanoparticules N°2, LCC –CNRS.
- [28] C.P. Bean, journal of physic. 26,p 1381.
- [29] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materiel Science 46(2001)1 148.
- [30] S. Wojciechowski, New trends in development of mechanical engineering materials, JMPT 10(2000)230-235.
- [31] C. Suryanarayana(Ed)), Non Equilibrium processing of materials, Pergamon Press, 1999.
- [32] C. Suryanarayana, Bibliographyon mechanical alloying and milling, Cambridge International Science Publishing, Cambridge 1995.
- [33] Gaffet et le Caer, 2004. Mechanical processing for nanomaterials. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, American Scientific Publishers, 5 91,129.

## Bibliographie

---

- [34] Didier Bouvard, *Métallurgie des poudres, Mécanique et Ingénierie des matériaux*, édition Hermes Science, 2002.
- [35] FER - L'élément métallique - Simone TALBOT-BESNARD (maître de recherche au C.N.R.S.)
- [36] I. Borner, J. Eckert, Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders. *Materials Science and Engineering A226-228* (1997) 541-545
- [37] Serge Vives, Eric Gaffet, Jean-Paul Itié - Cathy Meunier, Influence des conditions de broyage sur la nanostructure et le module de compression de poudre de fer. *Matériaux* 2002
- [38] James C. Rawers, Dale Govier, Randy Doan – Nitrogen addition to iron powder by mechanical alloying – *Materials Science and Engineering A220* (1996) 162-167.
- [39] J. C. Rawers and Krabbe, Albany Research Center, Albany OR 97321 USA. Differences in the Microstructure of Iron Mechanically Processed Powder Alloyed with Interstitial and Substitutional Elements. – *NanoStructured Materials*, Vol, 9 pp, 145-148, 1997.
- [40] L. Del. Binco, C.Ballestros, J. M. Rojo et A. Hermandó, *phys. Rev Lett.* 81 (20), 4500, 1998.
- [41] J. Z. Jiang, U. Gousser, C. Gente et R. Bormann, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1056, 1993.
- [42] F. Baudlet et al, *phys. Rev. B.* 51, 12563, 1995.
- [43] J. Z Jiang, J. Staun Olsen and L. Gerward, The bcc to hcp transition in nano Fe, Department of physics, Copenhagen, Denmark.
- [44] M. Murayama, J.M Howe, H. Hidaka, S. Takaki, Atomic level Observation of disclination dipoles in Mechanically Milled, nanocrystalline Fe, *Science* vol 295 29 March 2002.
- [45] A. Latapie, D. Farkas - Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline  $\alpha$ -iron *Scripta Materialia* 48 (2003) 611-615
- [46] Hong Son Cao, Jean Jacques hunsinger, Régis Bonnet and Omar Elkedim – Determination of mechanical properties of nanocrystalline materials by means of acoustic microscopy: application of pure element (Fe and Ti) and alloys (Fe-Cu), *Matériaux* 2002.

## Bibliographie

---

- [47] G.E Fougere, J.R. Weertman, and R.W Siegel – Processing and Mechanical Behavior of Nanocrystalline Fe – NanoStructured Materials, Vol 5, pp. 127-134, 1995.
- [48] J. S.C, Jang and C.C Kcoh. The HALL-PETCH RELATIONSHIP IN NANOCRSYTALLINE IRON PRODUCTS BY BALL MILLING. Scripta Metallurgica et Materialia 1990, Vol. 24, pp. 1599-1604, 1991, printed in U.S .A.
- [49] O. Elkedim, H.S Cao, D. Guay – Preparation and corrosion behavior of nanocrystalline iron gradient produced by powders processing. Journal of Materials Processing Technology 121 (2002) 383-389
- [50] O. Elkedim, H.S. Cao<sup>2</sup> and P. Fluzin, Hardness and Corrosion Performance of Nanocrystalline Iron Powder Prepared by Ball Milling: Comparison with Different Iron Obtained by Conventional Methods. – Materials Science Forum Vols, 312314 (1999) pp 635-640
- [51] (<http://solidarite.planete.free.fr/site/nanotechnologie.htm>)
- [52] (<http://www.ohsu.edu>)
- [53] P. Le Brun, E. Gaffet , L. Froyen, L.Delaey. Structure and Properties of Cu, Ni, And Fe Powders Milled In A Planetary Ball – Scripta Metallurgica et Materialia.
- [54] P.P Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, A mathematical analysis of milling mechanics in planetary ball mill, Materials Chemistry and physics 68(2001) 85-94.
- [55] O. Elkedim, H.S. Cao, C. Meunier, E. Gaffet, Material science forum 269-272 (1998) 843-848.
- [56] Jean perdijon « Contrôle des matériaux aide mémoire »-Edition DUNOD, Paris, 2003 ISBN2100070053
- [57] [http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb\\_01.htm#](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_01.htm#)
- [58] B.AIGUS, M.FROMET et Co « surfaces interfaces et films minces-Observations et analyses » Edition Bordas- paris 1990 ISSN 2-04-01877-50
- [59] U. Herr, J, Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, Appl. Phys. Lett.50 472 (1987)
- [60] E. Chpolski physique atomique tome I, éditions MIR, MOSCOU 1977)
- [61] Hugues GUÉRAULT - PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MAGNÉTIQUES DE POUDRES DE FLUORURES NANOSTRUCTURÉES MF<sub>3</sub> (M=Fe, Ga) OBTENUES PAR BROYAGE MÉCANIQUE – Thèse de doctorat Paris (2000).

## Bibliographie

---

- [62] Spectrométrie Mössbauer, Rapport de Travaux pratiques dirigé par Mr A. Guitoum de COMENA, 2004-2005.
- [63] Ahmed HADDAD, Mourad ZERGOUG, Amirouche HAMMOUDA «Applying Pulse Eddy Current in Detection and characterisation of defect»-4<sup>ème</sup> International conference on electromagnetic Processing of Materials EPM (October 2003).
- [64] Rabah Hamzaoui, NourEddine Fenineche and Omar Elkedim – Composition effect on the magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys (UTBM) – Matériaux 2002.
- [65] S. Berghel, thèse de doctorat, Contribution à l'étude des nanocomposites à base de fer, élaboration et caractérisation, 2006.
- [66] S. BERGHEUL, A. HADDAD, H. TAFAT and M. AZZAZ «Magnetic, Microwave and Absorbing Properties Fe-Co of Alloy synthesized by Mechanical Alloying Process»-European Corrosion Congress September 2005 • Instituto Superior Técnico • Lisbon, Portugal
- [67] Othamne F, “Hyperfréquence en Aéronautique”, Polycopié de Travaux Pratiques, Département D'aéronautique de Blida, (2003), pp 1-20.
- [68] Nondestructive Testing Handbook second Edition (volume Four Electromagnetic testing) eddy current, flux leakage and microwave nondestructive testing American society for nondestructive testing.
- [69] D.R. Amador, J.M. Torralba, Morphological and microstructural characterization of low-alloying Fe powder obtained by mechanical attrition, Journal of Materials Processing Technology 143-144 (2003) 776-780.
- [70] D.M. Goodrich and M. Atzmon, Materials Science Forum vols. 225-227 (1996) pp (223-228) Switzerland.
- [71] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, appl. PHYS. Lett. 50 472 (1987).
- [72] J. Ding, Y. Shi, L.F. Chen, C.R. Deng, S.H. Fuh, Y. Li, A structural, magnetic and microwave study on mechanically milled Fe-based alloy powders, Journal of Magnetism and magnetic materials 247(2002) 249-256.
- [73] J. Balogh, L. Bujdoso, D. Kaptas, and T. Kemeny, Mossbauer study of the interface of iron nanocrystallites, Physical Review B, Volume 61, Number 6 (2000).

## Bibliographie

---

- [74] Y. Kimura and S. Takari, "Microstructural changes during annealing of work- hardened mechanically milled metallic powders", *Mat. Trans. JIM* 36 (2) (1995), 289-296.
- [75] G.E Fougere, L.Riester, M. Ferber, J.R Weeterman R.W Siegel, Young's modulus of nanocrystalline Fe measured by nonindentation. – *Metrials Science and Engineering A204* (1995) 1-6.
- [76] D. Kim, E.S Vasilieva, A.G. Nasibulin, D.W. Lee, O.V Tolochko. *Aerosol Synthesis and Growth Mechanism of Magnetic Iron Nanoparticles. Materials Science Forum Vols 534-536* (2007) pp, 9-12.
- [77] W. Gong, H. Zhao, Z. Li, and J. *Appl. Phys.* Vol. 69 (1991), p. 5119.
- [78] F.Michel, L. Courard, *APPORT DE LA GRANULOMÉTRIE LASER DANS LA CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES FILLERS CALCAIRES*, Université de Liège, Belgique juin 2006.
- [79] Jean-Luc Martin, Armand George, *CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES MATERIAUX II / TRAITE DES MATERIAUX* 1998.
- [80] Zergoug Mourad, Thèse de doctorat, *CARACRERISATION DES MATERIAUX PAR PROCEDES MAGNETIQUES*, année 2004.
- [81] Laurent GREMILLARD, *DIFRACTION DES RAYONS X*, Séminaire groupe Céramique, la pesse, 09/05.