



Année 2009

Faculté des Sciences
Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat**

*Propriétés microstructurales et
magnétiques d'un alliage
nanostructuré à base de FeCo*

Option : Matériaux Métalliques

Par

Sonia AZZAZA

DIRECTRICE DE THÈSE: Safia ALLEG Professeur U. Annaba

DEVANT LE JURY :

PRESIDENT : Bouguerra BOUZABATA Professeur U. Annaba

EXAMINATEURS : Abdelhamid LAYADI Professeur U. Setif

Abderrahim GUITTOUM Maître de recherche CRNA-Alger

Rachid BENSALÉM Professeur U. Annaba

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sais pourquoi. »

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Louange à Allah pour m'avoir permis de mener à terme ce travail de thèse qui a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) à l'université Badji Mokhtar-Annaba sous la direction du Professeur Safia ALLEG. Je tiens à la remercier de m'avoir confié le sujet de cette thèse et de l'avoir dirigé. Je lui exprime toute ma gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée, ses conseils et encouragements au cours de ces trois années de dur labeur. Merci à elle pour sa disponibilité, pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir. Du fond du cœur, un grand merci !

Je remercie le professeur J. M. Greneche directeur de recherche CNRS au sein du laboratoire de physique de l'état condensé (LPEC) de l'université du Maine, le Mans (France) pour les mesures de Spectrométrie Mössbauer. Je tiens aussi à remercier le professeur J. JioBudu département de physique de l'université de Girona (Espagne) pour sa collaboration fructueuse.

Je remercie Messieurs Samir Khene professeur à l'université de Annaba et Gérard Fillion chargé de recherche au laboratoire de magnétisme Louis Néel du CRNS de Grenoble pour les mesures magnétiques.

Mes remerciements vont au professeur Bouguerra BOUZABATA pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie Mr Rachid BENSALÉM professeur à l'université de Annaba, Mr Abdelhamid LAYADI professeur à l'université de Sétif et Mr Abderrahim GUITTOUM maître de recherche au centre de recherche nucléaire d'Alger pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans mon jury de thèse; merci à vous d'avoir rapporté et examiné cette thèse. Je les remercie également pour leur patience car pour recevoir et lire le manuscrit pendant un temps très limité, il faut certainement de la patience.

Je ne peux pas oublier, bien sûr, de remercier les autres doctorants que j'ai croisés au laboratoire LM2S durant ces trois dernières années : Leila, Assia, Wassila, Chafia, Nadia, Saida, Ibrir, Ghani, Sofiene et Younes. Merci à eux pour les bons moments que nous avons partagé. Qu'ils trouvent ici tous mes respects et mes encouragements pour une bonne continuation.

Finalement, ma reconnaissance va par dessus tout à mes parents, ma sœur et mes frères qui m'ont toujours encouragés et soutenus tant financièrement que moralement durant mes études.

À tous, merci !

Résumé

Le nanocomposite type Hitperm de composition $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ (wt.%) a été préparé par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire. Les variations morphologiques, structurales et microstructurales des poudres broyées ont été suivies par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X. Le changement du comportement magnétique avec le temps de broyage et la température de traitement a été étudié par spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et analyse calorimétrique différentielle.

Les observations morphologiques ont montré l'existence d'une large distribution de la taille et la forme des particules de poudres broyées avec une augmentation de la taille après 10 h de broyage. Un affinement considérable est achevé pour des temps plus longs.

L'affinement Rietveld des spectres de diffraction X a révélé la formation des borures métastables Fe_3B et $Fe_{23}B_6$ après 1 h de broyage et la décomposition de la phase $Fe_{23}B_6$ en Fe_3B , Fe_2B et Fe α après 10 h. Un état stationnaire, caractérisé par une matrice amorphe dans laquelle sont dispersés des nanograins $FeCo$, est observée à partir de 25 h de broyage. La cinétique d'amorphisation est décrite par deux coefficients d'Avrami, $n_1 = 1,41$ et $n_2 = 0,34$.

Le caractère paramagnétique de la phase amorphe, mis en évidence par la spectrométrie Mössbauer, est dû à son enrichissement en éléments non magnétiques (Nb et B). Après 125 h de broyage, une matrice amorphe majoritaire (~95%) à l'intérieur de laquelle sont dispersés des nanograins $FeCo$ et Fe_2B est obtenue. La réduction du moment magnétique entraîne une diminution du champ hyperfin moyen et de l'aimantation à saturation.

L'excès de l'enthalpie, dû à la grande densité des défauts cristallins, est dégagé à une température inférieure à 573 K. La cristallisation et la croissance des domaines cristallins sont dominants à hautes températures. Les températures de Curie qui sont proches de l'ambiante reflètent l'inhomogénéité en composition de la matrice amorphe paramagnétique.

Mots clés : Nanomatériaux ; Broyage mécanique ; Amorphisation ; Hitperm;

Diffraction des rayons X ; Propriétés magnétiques.

Abstract

The $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ (wt.%) nanocomposite was prepared by mechanical alloying in a planetary ball mill. Morphological, structural and microstructural variations were followed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Changes in the magnetic behavior as a function of milling time and annealing temperature have been studied by Mössbauer spectrometry, magnetic measurements and differential scanning calorimetry.

Morphological observations have shown the existence of a broad distribution of size and shape of the powder particles with an increase in size after 10 h of milling. An important refinement is achieved on further milling time.

The Rietveld refinement of the X-ray diffraction patterns reveals the formation of metastable Fe_3B and Fe_{23}B_6 borides after 1 h of milling and the decomposition of Fe_{23}B_6 into Fe_3B , Fe_2B and $\alpha\text{-Fe}$ after 10 h. A stationary state, characterized by an amorphous matrix in which FeCo nanograins are embedded, is observed after 25 h of milling. The amorphization kinetics is described by two Avrami parameters, $n_1 = 1.41$ and $n_2 = 0.34$.

The paramagnetic behavior of the amorphous phase, as evidenced by Mössbauer spectrometry, is due to the presence of non magnetic elements (Nb and B). After 125 h of milling, an amorphous matrix (~95%), where FeCo and Fe_2B nanograins are dispersed, is obtained. The reduction of the magnetic moment leads to the decrease of the average hyperfine magnetic field and the saturation magnetization.

The excess enthalpy, due to the high density of defects, is released at temperature below 573 K. Crystallization and growth of crystal domains are the dominating processes at high temperatures. Curie temperatures which are close to the ambient temperature reflect the compositional non-homogeneity of the paramagnetic amorphous matrix.

Mots clés : *Nanomaterials ; Mechanical alloying ; Amorphization ; Hitperm;*

X-ray diffraction; Magnetic properties.

Table des matières

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Les nanomatériaux.....	3
I.1.1. Utilisation des nanomatériaux sous forme de poudre.....	4
I.1.2. Classification des nanomatériaux.....	4
I.1.3. Synthèse des nanomatériaux.....	6
I.2. Le broyage mécanique.....	7
I.2.1. Formation des phases par broyage.....	8
I.2.2. Mécanisme d'amorphisation.....	9
I.2.3. Paramètres influençant le produit final	10
I.3. Magnétisme à l'échelle nanométrique.....	11
I.3.1. Microstructure magnétique des nanomatériaux	13
I.3.2. Notion de taille critique.....	14
I.3.3. Processus d'aimantation.....	16
I.3.4. Interactions parois magnétiques - défauts structuraux.....	17
I.3.5. Théories du champ coercitif.....	18
I.3.5.1. Modèle d'anisotropie aléatoire.....	19
I.4. Propriétés magnétiques des matériaux nanocomposites.....	20
I.4.1. Les matériaux nanocomposites.....	20
I.4.2. Matériaux nanocomposites à partir d'un précurseur amorphe.....	22
I.4.3. Couplage magnétique dans les nanocomposites.....	24
I.4.3.1. Effet de la matrice.....	24
I.4.3.2. Effet de la température.....	24
I.4.3.3. Effet de la composition chimique.....	26
I.4.3.4. Effet de la taille des particules.....	26
I.5. Couplage d'échange entre métaux de transition.....	27
I.6. Conclusion.....	28
Bibliographie	29

Chapitre II : Procédure expérimentale

II.1. Préparation des échantillons	32
II.1.1. Broyeur utilisé	33
II.1.2. Conditions d'élaboration.....	33

II. 2. Caractérisation des poudres.....	35
II.2.1. Diffraction des rayons X	35
II.2.1.1. Affinement des diffractogrammes X (Méthode de Rietveld).....	35
II.2.2. Microscope électronique à balayage.....	40
II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle.....	40
II.2.4. Mesures magnétiques.....	41
II.2.5. Spectrométrie Mössbauer.....	41
II.2.5.1. Description de l'effet Mössbauer.....	42
II.2.5.2. Paramètres hyperfins.....	43
II.2.5.3. Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer.....	46
Bibliographie	47

Chapitre III : Etude morphologique & microstructurale

III.1. Etude morphologique.....	48
III.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	52
III.2.1. Paramètres cristallins.....	62
III.2.2. Paramètres microstructuraux.....	66
III.3. Cinétique d'amorphisation à l'état solide.....	69
III.3.Conclusion.....	72
Bibliographie	73

Chapitre IV : Etude hyperfine & magnétique

IV.1. Etude hyperfine.....	76
IV.1.1. Introduction.....	76
IV.1.2. Spectres Mössbauer.....	77
IV.1.3. Modèles d'ajustement des spectres Mössbauer.....	80
IV.1.4. Paramètres hyperfins moyens.....	87
IV.1.4.1.Champ hyperfin moyen.....	87
IV.1.4.2. Déplacement isomérique moyen.....	89
IV.1.5. Cinétique de transformation magnétique.....	90
IV.2. Etude magnétique.....	91
IV.2.1.Mesures magnétiques statiques	91
IV.2.2. Courbes d'hystérésis.....	92
IV.2.3. Champ coercitif.....	93
IV.2.4. Aimantation rémanente.....	98
IV.2.5. Aimantation à saturation.....	99
IV.2. 6. Aimantation rémanente réduite.....	102
IV.2.7. Constante d'anisotropie magnétique.....	103
IV.3.Conclusion.....	105
Bibliographie	107

Chapitre V : Etude thermique

V.1.Introduction.....	111
V.2.Mesures magnétiques.....	112
V.2.1.Mesures sous champ.....	112
V.2.2.Mesures sans champ.....	115
V.3.Traitement thermique.....	119
V.4.Analyse calorimétrique différentielle.....	122
V.4.1. Température de Curie - amorphe	127
V.4.2. Température de transition vitreuse	128
V.3.Conclusion.....	129
Bibliographie	130
Conclusion générale	132

Liste des figures

N°	Titre	page
Figure I.1	Classification des architectures de nano-matériaux suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie	5
Figure I.2	Approches "Bottom up" et "Top down" [Nanoscience 2004].	7
Figure I.3	Représentation schématique de l'amorphisation d'une nanocristallite de forme sphérique dans un nanomatériau	10
Figure I.4	Représentation du modèle d'anisotropie moyennée [Herzer 1997].	19
Figure I.5	Schématisme des nano-objets et nanocomposites	21
Figure I.6	Relation entre la perméabilité (à 1 kHz) et la polarisation à saturation [Makino et al. 1995].	23
Figure I.7	Représentation schématique de la nature des interactions magnétiques en fonction de la température (a). Evolution du champ coercitif (H_C) en fonction de la température pour un alliage nanocristallin $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, recuit à $T_a=540^\circ C$ (b) pendant 1h	25
Figure II.1	Broyeur planétaire Resch PM400 (a) mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).	34
Figure II.2	Niveaux d'énergie nucléaire du noyau ^{57}Fe et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes.	45
Figure III.1	Evolution morphologique des particules de poudres du mélange $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ broyé pendant différents temps.	50
Figure III.2	Evolution de la distribution de la taille des particules de poudres pendant le broyage.	52
Figure III.3	Diffractogrammes de rayons X du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ en fonction du temps de broyage.	53
Figure III.4	Diffractogramme X du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ avant broyage.	54
Figure III.5	Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ après 1 h de broyage.	56
Figure III.6	Evolution des fractions volumiques du Co cfc et du Co hcp dans le mélange $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ en fonction du temps de broyage.	56

Figure III.7	Affinement Rietveld du diffractogramme du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ après 5 h de broyage.	58
Figure III.8	Changement des profils des pics de diffraction du $Fe\alpha$ et du borure Fe_3B .	59
Figure III.9	Affinement Rietveld du diffractogramme du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ après 10 h de broyage.	59
Figure III.10	Evolution des proportions relatives des phases α -Fe, Fe_3B et $Fe_{23}B_6$ entre 1 et 10 h de broyage.	59
Figure III.11	Affinement Rietveld des diffractogrammes du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ après 25, 50 et 100 h de broyage.	61
Figure III.12	Evolution du paramètre cristallin du Fe en fonction du temps de broyage.	62
Figure III.13	Evolution du paramètre cristallin du Nb en fonction du temps de broyage.	64
Figure III.14	Evolution des paramètres cristallins du Co hcp en fonction du temps de broyage.	64
Figure III.15	Evolution des paramètres de mailles de la phase Fe_3B en fonction du temps de broyage.	66
Figure III.16	Evolution de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations du Fe dans le mélange $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$.	66
Figure III.17	Variation de la taille des cristallites et du taux de microdéformations de la phase Fe_3B , du Co hcp et du Nb en fonction du temps de broyage.	68
Figure III.18	Tracé JMA pour la cinétique de transformation structurale durant le broyage du mélange $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$.	70
Figure IV.1	Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange de poudre en fonction du temps de broyage.	78
Figure IV.2	Spectre Mössbauer du mélange de poudre après 1 h de broyage.	81
Figure IV.3	Spectre Mössbauer du mélange après de poudre 10 h de broyage.	82
Figure IV.4	Spectres Mössbauer du mélange après différents temps de broyage.	84
Figure IV.5	Variation du champ hyperfin de la phase FeCo pendant le broyage.	86
Figure IV.6	Variation du champ hyperfin des borures Fe_2B et FeB en fonction du temps de broyage.	87
Figure IV.7	Variation des champs hyperfins moyens : global et celui de la phase magnétique en fonction du temps de broyage.	88
Figure IV.8	Evolution du champ hyperfin moyen en fonction de l'inverse de la fraction amorphe.	89
Figure IV.9	Variation du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, en fonction du temps de broyage.	90
Figure IV.10	Tracé JMA de la phase paramagnétique pendant le broyage.	91

Figure IV.11	<i>Courbes d'hystérésis après différents temps de broyage.</i>	92
Figure IV.12	<i>Variation de Hc en fonction du temps de broyage.</i>	94
Figure IV.13	<i>Variation de la taille moyenne des particules de poudre, déduite des micrographies MEB, en fonction du temps de broyage.</i>	95
Figure IV.14	<i>Variation de Hc en fonction de la fraction cristalline</i>	98
Figure IV.15	<i>Evolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage.</i>	99
Figure IV.16	<i>Variation de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.</i>	100
Figure IV.17	<i>Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la fraction cristalline.</i>	101
Figure IV.18	<i>Evolution de l'aimantation rémanente réduite avec le temps de broyage.</i>	102
Figure IV.19	<i>Evolution de la constante d'anisotropie magnétique en fonction du temps de broyage.</i>	103
Figure V.1	<i>Evolution des courbes M-H isothermes à différentes températures.</i>	114
Figure V.2	<i>Variation de l'aimantation en fonction de la température pour un champ appliqué de 0,2 T.</i>	113
Figure V.3	<i>Variation de l'aimantation de la poudre broyée pendant 125 h en fonction de la température.</i>	115
Figure V.4	<i>Diffractogrammes X de la poudre broyée pendant 125 h et traitée à 1023 K.</i>	120
Figure V.5	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme X de la poudre broyée pendant 125 h et traitée à 1023 K.</i>	120
Figure V.6	<i>Courbes DSC du mélange de poudre avant et après 1 h de broyage.</i>	123
Figure V.7	<i>Courbe de 1^{ère} montée en température du mélange de poudre après 10 h de broyage.</i>	124
Figure V.8	<i>Courbe de 2^{ème} montée en température de la poudre broyée pendant 10 h.</i>	124
Figure V.9	<i>Courbe DSC du composé après 25 h de broyage</i>	125
Figure V.10	<i>Courbes DSC du composé après 50 et 100 h de broyage</i>	126
Figure V.11	<i>Courbe de 1^{ère} montée en température du mélange de poudre après 125 h de broyage.</i>	127
Figure V.12	<i>Courbe de 2^{ème} montée en température de la poudre broyée pendant 125 h.</i>	127
Figure V.13	<i>Variation de la température de Curie de la phase amorphe en fonction du temps de broyage.</i>	128
Figure V.14	<i>Variation de Tg en fonction du temps de broyage.</i>	129

Liste des symboles

A	<i>Raideur d'échange</i>
a, b, c	<i>Paramètres cristallins</i>
B, B_{hyp}	<i>Champ hyperfin</i>
C	<i>Vitesse de la lumière</i>
cc	<i>Cubique centré</i>
cfc	<i>Cubique à faces centrées</i>
D	<i>Diamètre moyen</i>
d_F	<i>Taille critique</i>
DI	<i>Déplacement isomérique</i>
E_γ	<i>Energie du photon</i>
f	<i>Facteur de Lamb-Mössbauer</i>
$f(2\theta)$	<i>Fonction de profil</i>
$g(2\theta)$	<i>Fonction de résolution instrumentale</i>
FINEMET	<i>Alliage Fe-M-Si-B-Cu</i>
g_I	<i>Facteur de Landé nucléaire</i>
h	<i>Constante de Planck</i>
H	<i>Champ magnétique</i>
H_c	<i>Champ coercitif</i>
hcp	<i>Hexagonale compact</i>
HITPERM	<i>Alliage Fe-Co-M-B-Cu</i>
H_K	<i>Champ d'anisotropie</i>
H_m	<i>Hamiltonien Zeeman</i>
H_s	<i>Champ de saturation</i>
J_{ex}	<i>Energie d'échange</i>
JG	<i>Joints de grains</i>
J_s	<i>Polarisation à saturation</i>
K	<i>Constante d'anisotropie</i>
k	<i>Constante de vitesse de réaction</i>
K_I	<i>Constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre</i>
k_B	<i>Constante de Boltzmann</i>
K_{eff}	<i>Constante d'anisotropie effective</i>

L_{ex}	<i>Longueur d'échange</i>
L_k	<i>Longueur d'échange anisotropique</i>
μ, m	<i>Moment magnétique</i>
M	<i>Aimantation</i>
M_{Am}	<i>Aimantations à saturation de la phase amorphe</i>
M_{Cr}	<i>Aimantations à saturation de la phase cristalline</i>
m_e	<i>Masse de l'électron</i>
M_r	<i>Aimantation rémanente</i>
m_s	<i>Moment de spin angulaire</i>
m_L	<i>Moment orbital</i>
n	<i>paramètre d'Avrami</i>
NANOPERM	<i>Alliage Fe-M-B-Cu</i>
$P(B)$	<i>Distribution du champ hyperfin</i>
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	<i>Taux de microdéformations</i>
ΔH	<i>Enthalpie de mélange</i>
μ_e	<i>Perméabilité</i>
γ	<i>Epaisseur moyenne des joints de grains</i>
μ_N	<i>Magnéton nucléaire</i>
r	<i>Rrayon atomique</i>
R	<i>Facteur de reliabilité</i>
RAM	<i>Modèle d'anisotropie aléatoire</i>
R_p	<i>Facteur de profil</i>
R_{wp}	<i>Facteur de profil pondéré</i>
SQ	<i>Séparation quadrupolaire</i>
t	<i>Temps de broyage</i>
T^{am}_c	<i>Température de Curie de la phase amorphe.</i>
T_c	<i>Température de Curie</i>
T_g	<i>Température de transition vitreus,</i>
T_x	<i>Température de cristallisation</i>
V	<i>Volume</i>
V_{amp}	<i>Fraction de la phase amorphe</i>
V_{cr}	<i>Fraction de la phase cristalline</i>
X	<i>Fraction transformée</i>
Z	<i>Nombre de coordination.</i>
Γ	<i>largeur de raie</i>
γ	<i>Epaisseur de parois</i>
$\Delta a, \Delta b, \Delta c$	<i>Déviations relatives des paramètres cristallins</i>
μ_B	<i>Magnéton de Bohr</i>

Liste des tableaux

N°	Titre	page
Tableau I.1	<i>Exemples de paramètres magnétiques et de longueurs de corrélation pour divers métaux et alliages courants.</i>	16
Tableau I.2	<i>Induction à saturation, B_s, champ coercitif, H_c et magnétostriction à saturation, λ_s, de quelques alliages.</i>	27
Tableau III.1	<i>Enthalpies de formation des différents couples dans le système Fe-Co-Nb-B.</i>	55
Tableau IV.1	<i>Paramètres hyperfins (B, DI, SQ, Γ, et l'aire relative) déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange de poudre broyé pendant 1 et 10 h de broyage.</i>	80
Tableau IV.2	<i>Paramètres hyperfins (B, DI, SQ, Γ, et l'aire relative) après 25, 50 et 125 h de broyage.</i>	84
Tableau V.1	<i>Température de Curie du fer amorphe dans différents composés.</i>	118
Tableau V.2	<i>Paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld du diffractogramme X de l'échantillon traité à 1023 K.</i>	121

Introduction générale

Depuis quelques décennies, les recherches visant à produire, comprendre et utiliser des nanostructures ne cessent de s'intensifier. C'est ainsi que l'on a vu apparaître de nouvelles disciplines, telles les nanosciences et nanotechnologies, faisant progresser leurs sœurs aînées du monde micro, d'une étape de plus vers l'infiniment petit. Les nanosciences se basent sur le fait que les propriétés des matériaux changent en fonction de leurs dimensions physiques et les nanotechnologies tirent parti de ces nouvelles propriétés pour exploiter le potentiel prometteur offert par les nanostructures. Ces propriétés originales proviennent du fait que les objets de taille nanométrique contiennent un nombre d'atomes intermédiaire entre les objets micro- ou macroscopiques ($>10^6$ atomes) et les petites molécules (<10 atomes). C'est ainsi, que l'aspect de la densité d'états électroniques des objets nanométriques se situe entre celle des objets macroscopiques (continuum) et celle des molécules (niveaux d'énergies discrets). A cela s'ajoutent de nouveaux phénomènes directement liés à la dimensionnalité de l'objet qui modifie le confinement quantique des électrons, depuis les points quantiques à 0D jusqu'aux gros agrégats 3D en passant par les fils quantiques (1D) et plans quantiques (2D). Les nanostructures se voient, ainsi, conférer de nouvelles propriétés mécaniques, optiques, thermodynamiques, électriques ou magnétiques et ouvrent la voie à de fascinantes recherches fondamentales ainsi qu'à des applications technologiques toujours plus performantes.

Les matériaux magnétiques nanocristallins type Hitperm (FeCoNbB) consistent en grains cristallins FeCo extrêmement fins (~ 10 nm) dispersés dans une matrice amorphe résiduelle. Ces matériaux ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leur température de Curie très élevée qui les rend mieux prédisposés pour des applications à très hautes températures. Ces matériaux ont des pertes nettement plus

élevées que celles des matériaux d'architecture similaire (Finemet et Nanoperm) mais peuvent travailler au-delà de 1,7 T jusqu'à 873 K. La combinaison de haute induction à saturation, haute perméabilité, pertes réduites et bonne stabilité thermique conduit à la réduction des dimensions et de masse des composants magnétiques des dispositifs dans lesquels ces matériaux sont utilisés.

Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressé à l'élaboration, par broyage mécanique haute énergie, et la caractérisation par différentes techniques d'un nanocomposite type Hitperm de composition nominale $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$. Ce type d'alliages est élaboré pour la première fois par voie mécanique à partir de poudres élémentaires de Fe, Co, Nb et B. Nous allons également comparer ses propriétés microstructurales, magnétiques, thermiques et hyperfines avec les Hitperm obtenus, souvent, à partir d'un précurseur amorphe (rubans). La question qui se pose est: comment la taille et le mode d'élaboration influencent-ils les propriétés magnétiques des nanocomposites?

La thèse est structurée en cinq chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Dans le premier chapitre, nous passons en revue les notions générales sur les nanomatériaux, le broyage mécanique haute énergie et les propriétés magnétiques des nanocomposites. Le second chapitre est consacré aux conditions d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation. Les troisième, quatrième et cinquième chapitres présentent les résultats de l'étude morphologique, microstructurale, hyperfine, magnétique et thermique, respectivement. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse bibliographique concernant les nanomatériaux et leur classification, le broyage mécanique haute énergie et le mécanisme d'amorphisation par voie mécanique, le magnétisme des nanomatériaux et principalement celui des nanocomposites.

I.1. Les nanomatériaux

Un nanomatériau est composé de nano-objets, dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres, qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Dans les matériaux nanostructurés, les nano-objets constituent des éléments de revêtements de surface ou en volume. Les nano-objets sont alors les éléments de matériaux massifs dont la structure intrinsèque nanométrique (porosité, réseau nanocristallin, etc.) leur confère des propriétés physiques spécifiques qui découlent de la quasi-absence de défauts et le grand rapport entre les dimensions de surface et de volume. Il existe trois explications majeures à l'intérêt croissant des industriels pour les nanoparticules et les nanomatériaux :

- 1- la réduction de la taille modifie fortement les propriétés intrinsèques des particules et des matériaux, ouvrant, ainsi, la voie à des composés plus performants ou innovants ;
- 2- plus une particule est petite, plus sa surface est grande par rapport à son volume. De ce fait, toutes les interactions entre la particule et son environnement sont exacerbées. C'est la raison pour laquelle les catalyseurs à base de nanopoudres sont les plus efficaces;

- 3- quand on passe des micro aux nanopoudres, les grains peuvent être plus réguliers, voire sphériques et avec une faible dispersion de taille. Les nanopoudres sont, ainsi, intéressantes pour l'élaboration de matériaux.

I.1.1. Utilisation des nanomatériaux sous forme de poudre

Les nanopoudres peuvent être utilisées de deux manières: sous forme de nanoparticules ou pour l'élaboration des matériaux. Les nanoparticules peuvent, par exemple, être incorporées dans des vernis ou des peintures (pour modifier leurs propriétés optiques, leur dureté, etc.), dans des produits cosmétiques (pour en modifier les propriétés optiques comme dans les crèmes solaires filtrant les UV), dans des matrices organiques ou minérales pour créer de nouveaux dispositifs électro-optiques ou magnétiques, ou utilisées comme catalyseur. Les nanoparticules peuvent servir de matière première pour la fabrication de matériaux massifs ou de revêtements aux propriétés nouvelles en vue d'applications très variées. Tout un travail de mise en forme est alors nécessaire pour passer des nanoparticules aux nanomatériaux.

I.1.2. Classification des nanomatériaux

La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties: un noyau cristallin avec structure donnée et une partie extérieure formée par l'interface (zone avec des lacunes, des défauts, etc.) [Gleiter 1989, Suryanarayana 1995, Lu 1996, Tjong et al. 2004]. Le comportement des amas de nanoparticules résulte de l'interaction de ces deux types de structures. Le noyau préserve des propriétés spécifiques pour les matériaux massifs qui sont transmises seulement à courte distance. Généralement, les nanoparticules sont monodomaines. Par l'intermédiaire des interfaces, certaines interactions telle que l'interaction d'échange dans les particules magnétiques sont transmises aux grains voisins qui deviennent plus ou moins corrélés dans leur comportement. Macroscopiquement, on mesure une réponse (comportement) collective de ces matériaux avec des grains orientés aléatoirement. Selon leurs dimensions, il est possible de classer les nanomatériaux en quatre classes :

- 0 dimension : clusters d'atomes ;
- 1 dimension : structures de fil, nano fil de carbone ;
- 2 dimensions : couches minces superposées ;
- 3 dimensions : particules nanocristallines.

Cette classification est assez incomplète parcequ'elle ne distingue pas la dimensionnalité des objets de la topologie. Mazaleyrat [Mazaleyrat 2005] a proposé une nouvelle

classification (*figure I.1*) qui contient jusqu'à 7 paramètres dont 4 quantitatifs et 3 qualitatifs liés par l'expression suivante :

$$P : t - x_z - \mu / \ell - \mu \quad (I.1)$$

- avec :
- $P = 1, 2, 3$ dimensionnalité de la particule ;
 - $t = 0, 1, 2, 3$ dimensionnalité de la topologie ;
 - $z = 4, 6, 8, 12$ (ou vitreuse, V, cubique simple, cs, cubique centré, cc, hexagonal, hcp) en 3D et $z = 3, 4, 6$ en 2D coordinence en topologie ;
 - $0 < x < 1$ fraction volumique de particules ;
 - $\mu = \text{Fo}$ (ferromagnétique), Fi (ferrimagnétique), Af (antiferromagnétique), Pa (paramagnétique), Di (diamagnétique) phase magnétique de la particule ou de la matrice ;
 - $\ell = \text{M, D}$ liaison entre particules (via la matrice M ou par liaison directe D).

Cette classification est basée sur le fait que le nano-objet peut avoir une ou deux dimensions «non nanométrique». En effet, on parle de dimensionnalité d'ordre 2, 1 ou 0 selon que l'objet comporte 1, 2 ou 3 dimensions nanométriques, respectivement. En ce sens, on peut dire que l'objet non nano a une dimensionnalité d'ordre 3. Ainsi, on parle de topologie d'ordre 0, 1, 2 ou 3 pour les objets qui sont isolés, organisés en chaîne, en plan ou en réseau tridimensionnel, respectivement.

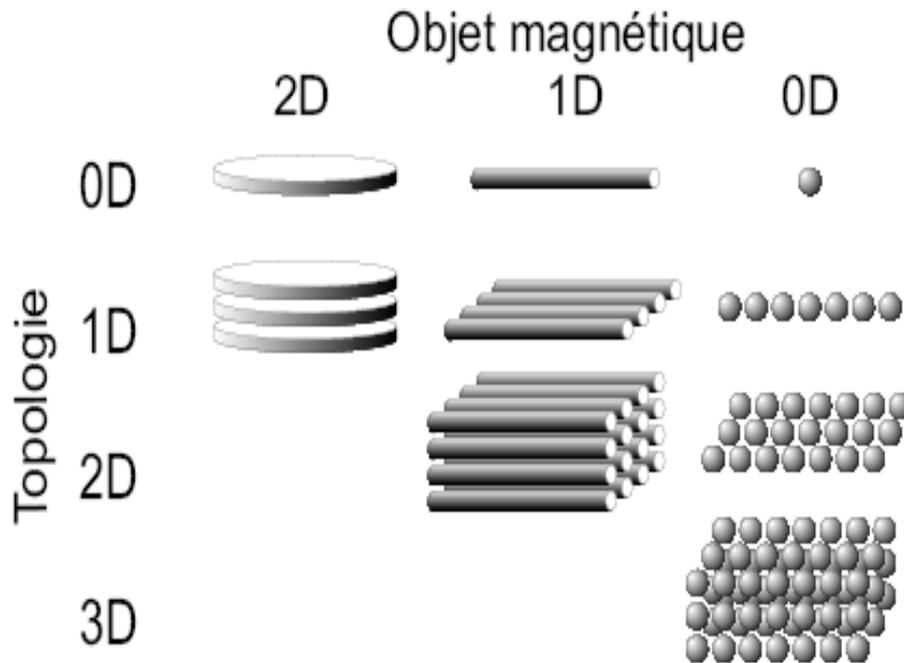


Figure I.1 : Classification des architectures de nano-matériaux suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie.

I.1.2.1. Topologie et nature des défauts

Il existe différents types de défauts selon leur topologie: les interfaces bidimensionnelles avec une fraction volumique proportionnelle à (δ/D) où δ est l'épaisseur moyenne des joints de grains et D le diamètre moyen ; les objets sous forme de tubes unidimensionnels (joints de grains, JG, ou jonctions triples) qui ont des structures et des propriétés distinctes avec une fraction volumique proportionnelle à $(\delta/D)^2$ et les jonctions aux sommets des joints de grains formant les objets à 0-dimension qui peuvent aussi contribuer en tant qu'éléments distincts de la microstructure avec une fraction volumique proportionnelle à $(\delta/D)^3$. Pour des tailles de grains inférieures à 5 nm et une épaisseur des joints de grains de l'ordre 0,7 nm, la fraction volumique des jonctions des joints de grains (structures sous forme de tube) est de l'ordre de quelques pourcentages, alors que le volume de la fraction des joints de grains dépasse 20%. Pour des tailles de grains supérieures à 10 nm, les joints de grains sont les seuls défauts significatifs. On peut s'attendre à ce que les interactions défaut - défaut deviennent plus prononcées dans la limite des petites tailles des grains. Finalement, le réseau continu des défauts doit entrer en compétition avec le cœur des cristallites via les contraintes interfaciales en redistribuant l'excès du volume libre [Birringer, 1994].

I.1.3. Synthèse des nanomatériaux

A l'échelle micrométrique, les matériaux présentent la plupart du temps les mêmes propriétés physiques qu'à l'échelle macroscopique. En revanche, à l'échelle nanométrique les matériaux peuvent présenter des propriétés physiques typiquement différentes de celles du volume. Afin d'explorer de nouvelles propriétés et de nouveaux phénomènes physiques ainsi que d'envisager des applications potentielles des nanostructures et des matériaux, la capacité de fabriquer et de développer des nanomatériaux constitue la pierre angulaire en nanotechnologie.

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles (refroidissement rapide et techniques sol-gel) qui permettent d'accéder à des tailles de grains beaucoup plus faibles. D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma, etc. ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille. Il a été, ainsi, possible d'obtenir des tailles de grains 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) et 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 –). Afin de fabriquer ces nanostructures, plusieurs technologies ont été explorées. Ces approches techniques peuvent être groupées en plusieurs manières: selon les médias de croissance en phase vapeur, liquide ou solide et hybride et, selon la forme du produit qui en résulte (particules colloïdales, fils, couches minces ou particules auto-assemblées). Toutefois, la façon la plus habituelle de grouper les techniques de fabrication est celle considérant les approches dites *top-down* et *bottom-up* (figure I.2). L'approche *bottom-up* fait allusion à l'édification d'un matériau à partir d'unités élémentaires: atome par atome, molécule par molécule ou agglomérat par agglomérat. Cependant, dans l'approche *top-down*, allant du plus grand au plus petit, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique. Parmi ces dernières, le broyage mécanique haute énergie.

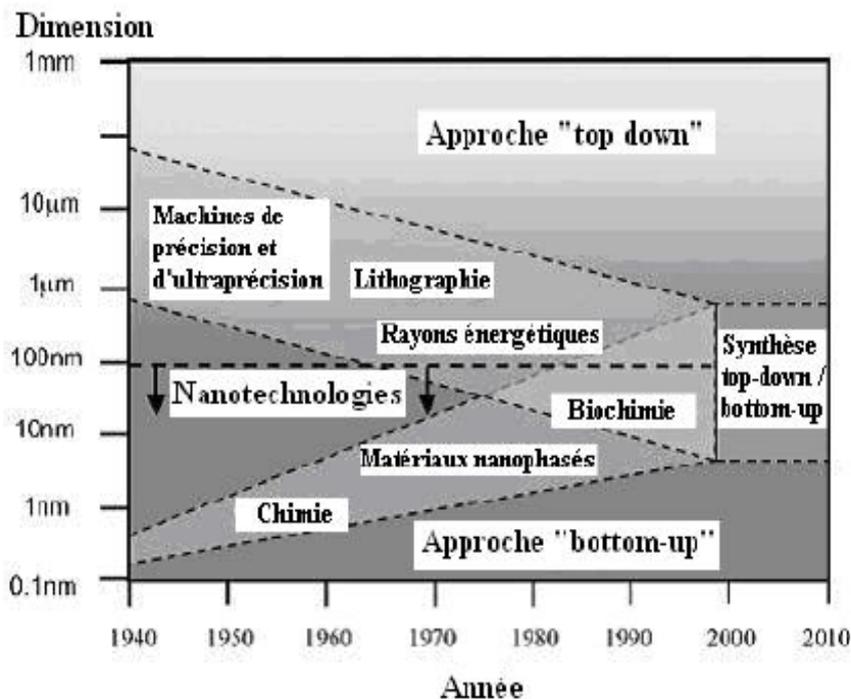


Figure I.2: Approches "Bottom up" et "Top down" [Nanoscience 2004].

I.2. Le broyage mécanique haute énergie

Le broyage mécanique haute énergie est une technique puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle atomique. Le processus de synthèse par broyage est décrit comme étant une succession d'évènements au cours desquels les particules se fracturent puis se ressoudent, ce qui permet la formation de structures plus fines dans lesquelles prennent place des réactions à l'état

solide jusqu'à l'obtention d'un produit final ayant la même composition que le mélange initial. Trouver une théorie pour le broyage mécanique est un des plus grands défis pour cette méthode d'élaboration des matériaux à cause du nombre important de paramètres impliqués. La réalisation d'un modèle permettra la détermination du temps de broyage et la nature du produit final avec un minimum d'énergie. L'idée avancée est que le produit final est déterminé seulement par le pouvoir de chocs transféré aux billes et à la poudre [Gaffet et al. 1995]. Une autre approche considère le processus de broyage en deux parties [Courtney et al. 1996]: (i) une modélisation «locale» qui concerne les processus de collision des billes, leurs fréquences d'impact, leurs vitesses et le rapport masse bille / masse poudre. Cette approche peut caractériser l'aplatissement des poudres et leur soudage à froid ; et (ii) une modélisation «globale» prenant en compte le type et l'énergie du broyeur et le comportement de la poudre et des billes à l'intérieur des jarres. D'autres essais proposent trois niveaux de description du broyage mécanique [Choulier et al. 1997]:

- un niveau macroscopique prenant en compte la vitesse, la fréquence, l'énergie et l'angle d'impact entre les billes et entre les billes et la paroi de la jarre;
- un niveau mésoscopique qui considère les chocs en présence de la poudre ;
- un niveau microscopique qui compte les transformations structurales subies par la poudre pendant le processus.

Une corrélation entre ces trois approches semble être plus correcte pour la description du processus de broyage mécanique haute énergie.

1.2.1. Formation des phases par broyage

L'élaboration d'un composé à partir des éléments purs ou combinés, par broyage mécanique, est basé sur les phénomènes répétés de soudage et de fracture assurés par l'action des chocs billes-poudres-billes et billes-poudres-paroi de la jarre. Les phénomènes de soudage et de fracture des poudres assurent l'échange de la matière entre les particules durant le broyage, conduisant à un mélange intime, à l'échelle atomique, des éléments de départ. La conséquence de la fracture des particules de poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés. Le mélange au niveau atomique est assuré par la diffusion à froid des atomes du soluté dans le réseau du solvant par les défauts créés pendant l'action mécanique. L'énergie introduite dans les poudres peut

conduire à la formation de nouvelles phases (amorphes, solutions solides, composés intermétalliques, etc.). En effet, le produit final est obtenu lorsqu'un équilibre entre les processus de fracture et de soudage est atteint, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale des grains est donnée par l'impossibilité de la propagation et la nucléation des fissures dans la cristallite [Zhang 2004]. La différence entre les procédés classiques et le broyage mécanique réside dans le fait que dans ce dernier, les transformations de phase ont lieu dans un processus dynamique sous l'action continue des déformations mécaniques et de la chaleur générée par les chocs de déformation [Johnson et al. 2006].

I.2.2. Mécanisme d'amorphisation

Les transformations induites par broyage mécanique sont connues dans le domaine des matériaux métalliques et intermétalliques. Diverses études ont porté sur l'amorphisation des matériaux métalliques purs comme le germanium ou le silicium [deLima et al. 2001] et des alliages tels que, par exemple, les binaires FeNb [El-Eskandarany et al. 1999] et NiNb [Koch et al. 1983]. Le mécanisme d'amorphisation par broyage mécanique n'est pas encore bien compris. Plusieurs théories ont été élaborées pour rendre compte des transformations induites par des sollicitations mécaniques dont: l'effet Gibbs-Thomson, le critère de Lindemann généralisé et la théorie de Fecht. A ces théories, basées sur l'équilibre thermodynamique, s'ajoute la théorie de Martin et Bellon qui suggère que les matériaux broyés se trouvent dans des états dynamiques stationnaires hors équilibre. Une autre théorie, souvent invoquée pour expliquer l'amorphisation des composés par broyage, stipule que l'amorphisation se produit suite à l'élévation locale de la température lors des chocs ou des frottements de la substance broyée contre les parois des jarres. Les températures atteintes seraient supérieures à la température de fusion du composé broyé et causeraient l'amorphisation de la substance par une suite de fusions locales suivies de trempes rapides. Cependant, les mesures de températures effectuées lors du broyage indiquent des valeurs de températures en dessous de la température de fusion des particules ce qui signifie que l'amorphisation, lors du broyage, n'est pas purement un processus mécanique. En effet, la déstructuration de la phase cristalline provient d'une accumulation de défauts structuraux tels que les dislocations, les lacunes, les joints de grains, etc. La diminution progressive de la taille des grains, l'augmentation de la région interfaciale et l'expansion du paramètre de maille contribuent à l'augmentation de l'énergie libre du système. Eckert et al. ont montré que l'énergie emmagasinée pendant le broyage peut

atteindre 50% de l'enthalpie totale [Eckert et al. 1992]. Ces défauts élèvent l'énergie libre du système à un niveau supérieur à celui de la phase amorphe. Par conséquent, la formation de la phase amorphe devient possible. L'amorphisation des alliages ordonnés se fait selon la séquence suivante :

phase ordonnée → phase désordonnée → phase nanocristalline → phase amorphe.

Lors du passage de l'état nanocristallin à l'état amorphe, les joints de grains se transforment en interfaces cristal-amorphe comme le schématise la *figure I.3*.

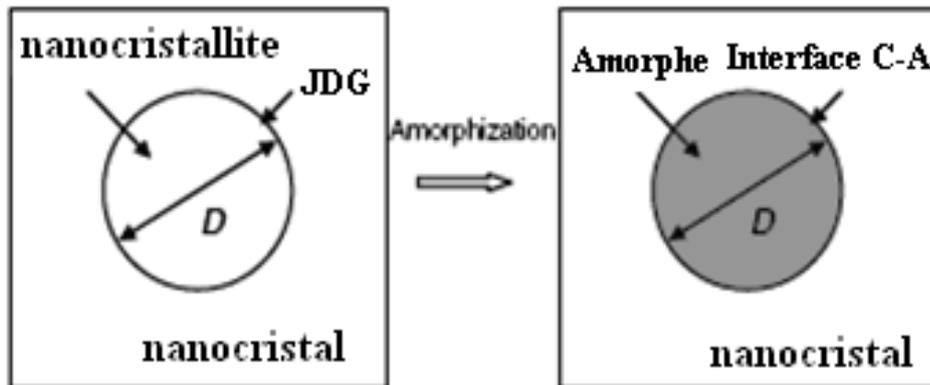


Figure I.3 : Représentation schématique de l'amorphisation d'une nanocristallite de forme sphérique dans un nanomatériau.

Dans le cas des multicouches, il a été montré que le fer s'amorphise en dessous d'une épaisseur critique et cristallise sous la forme cubique centrée au dessus de cette valeur. Cette épaisseur critique dépend de l'épaisseur des couches voisines. Elle a été estimée à 2 nm dans le cas des multicouches Fe/Dy [Yoden et al. 1988]. D'autres auteurs l'ont estimée à 1,5 nm [Shan et al. 1988] ou encore à 0,8 nm [Sato et al. 1987]. Cette valeur a, également, été évaluée sur des multicouches Fe/Tb entre 1 et 3,2 nm en fonction de l'épaisseur de Tb et de la température du dépôt [Cherifi et al.1990, Honda et al. 1991, Yamauchi et al. 1988].

I.2.3. Paramètres influençants le produit final

Le broyage mécanique haute énergie est un processus qui met en jeu un grand nombre de paramètres qui ne sont pas encore maîtrisés et ont un effet considérable sur la nature du produit final. Parmi ces paramètres: le type de broyeur, le rapport masse billes/masse poudre, l'atmosphère, le degré de remplissage, le temps de broyage, etc.

- **L'énergie du broyeur** : elle dépend du type de broyeur. En effet, plus l'énergie est élevée plus l'obtention du produit final est rapide.

- **Le rapport masse billes/masse poudre** : il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [Suryanarayana 2001, 2004]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes.
- **Le degré de remplissage de la jarre (billes + poudre)** : c'est un facteur important. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus. Le taux optimal de remplissage est de 50 – 60% environ du volume de la jarre.
- **L'atmosphère de broyage** : elle peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N₂, ou l'hydrogène, H₂, pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être «emprisonnés» dans le composé final [Sparchez et al. 2004]. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits, par exemple, dans l'atmosphère de gaz inerte).
- **Temps de broyage** : c'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage.
- **Broyage continu ou séquentiel** : le broyage continu peut conduire à un produit différent de celui obtenu par un broyage séquentiel (avec des pauses).
- **La température de broyage** : elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [Suryanarayana 2001, 2004]. Il existe une différence entre la température des billes et celle de la paroi de la jarre ainsi que pour les poudres ductiles et fragiles [Kwon et al. 2002].
- **La contamination** : c'est le grand défi du broyage mécanique parce qu'elle est toujours présente. Elle provient essentiellement des outils de broyage et de l'atmosphère.

I.3. Magnétisme à l'échelle nanométrique

La matière peut produire un champ magnétique et répondre à la présence d'un champ magnétique. Longtemps un tel phénomène fût inexplicé car derrière le

magnétisme se cache toute une kyrielle d'interactions de nature et d'origine différentes. Avec le développement d'un modèle microscopique de la matière et l'introduction de la mécanique quantique on a pu décrire correctement les propriétés magnétiques des matériaux. Cependant, il existe plusieurs phénomènes qui restent mal compris comme l'évolution de l'aimantation en fonction de la température, le processus d'apparition d'une température critique, ou encore la relaxation due à une excitation ferromagnétique. Avec la diminution du nombre d'atomes dans un objet donné, l'effet collectif est nécessairement modifié.

Du point de vue magnétique, les nouveaux comportements des nanomatériaux par rapport aux échantillons massifs résultent de la réduction de la taille des grains et des interactions magnétiques entre grains ou couches. Les propriétés magnétiques changent fortement lorsque la taille devient très petite. Pour les échelles micrométriques et sous-micrométriques, le changement essentiel concerne la structure et les parois des domaines. L'existence de domaines magnétiques provient de la minimisation requise par l'énergie magnétostatique. L'épaisseur des parois séparant les domaines dépend de plusieurs facteurs, principalement l'anisotropie magnétocristalline. En dessous d'une certaine taille, les matériaux magnétiques sont monodomaines. Cette taille dépend de la constante d'anisotropie K , de l'aimantation, M , et de la forme des particules. Pour un monodomaine, le champ coercitif, H_c , peut être plus petit. Pour un film mince, des arrangements bidimensionnels des domaines se produisent. En plus, la petite épaisseur par rapport aux autres dimensions produit un grand facteur démagnétisant qui simplifie la détermination du champ effectif à l'intérieur du matériau. L'enregistrement magnétique est basé sur ces comportements.

Deux caractéristiques aient lieu à l'échelle nanométrique. L'une est liée au volume et l'autre à la surface. Le fait qu'une moitié des atomes magnétiques manque, ceci change évidemment les propriétés près et sur la surface. Cet effet existe aussi dans les échantillons massifs, mais il est négligeable par rapport aux propriétés moyennes. Les effets de surface proviennent de la discontinuité qui entraîne un changement des états électroniques et dans la balance des interactions magnétiques. Lorsque la particule devient petite, l'énergie d'anisotropie devient comparable à l'énergie thermique. Dans ce cas, le moment magnétique \mathbf{m} a une probabilité non négligeable pour surmonter la barrière d'énergie et par conséquent, il relaxe entre les directions faciles. C'est le superparamagnétisme. A basse température, lorsque l'énergie thermique est faible, les propriétés sont quasi-statiques comme pour les massifs, mais fortement influencées par

l'état magnétique de la surface de la particule à cause du rapport surface/volume qui devient important. Par exemple, le rapport est de 0,4 pour des particules de 4 nm.

Les matériaux magnétiques peuvent être groupés en deux grandes classes: les matériaux magnétiques doux et les matériaux magnétiques durs. Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et une perméabilité très grande. Ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement et en général, ils ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué (faible champ coercitif, $H_C \leq 10^3$ A/m). Les matériaux magnétiques durs ont un cycle d'hystérésis large et gardent une polarisation importante après l'élimination du champ appliqué. Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. Pour avoir un bon matériau magnétique doux, les parois de domaine doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué. Les cinq classes des matériaux magnétiques doux sont:

- les alliages Ni – Fe (permalloy, supermalloy) ;
- les aciers Fe – Si ;
- les alliages Fe-Co ;
- les ferrites spinelles douces ;
- les alliages amorphes et nanocristallins.

I.3.1. Microstructure magnétique des nanomatériaux

La microstructure magnétique des matériaux nanocristallins semble être différente de celle des matériaux conventionnels. Gleiter a proposé que chaque cristallite dans le fer nanocristallin représente un monodomaine ferromagnétique [Gleiter 1989]. En effet, les grains ayant une taille supérieure à une certaine taille critique exhibent une structure multi-domaines. Par contre, les grains ayant une taille inférieure à la taille critique résultent en une structure monodomaine. La taille critique d'un monodomaine magnétique a été estimée par Kittel, en 1946, qui a montré que les couches minces, les fibres et les particules peuvent avoir des monodomaines [Kittel 1946]. Les calculs de la taille critique basés sur des considérations énergétiques pour le Ni, estiment la formation des monodomaines en dessous d'une taille de grains de 40 nm [Jiles 1991]. Wagner et al. ont étudié la microstructure magnétique du fer pur nanocristallin. Pour une taille des grains de 7 nm, ils ont trouvé que le matériau est constitué de grains ferromagnétiques séparés par une composante interfaciale non-magnétique ou faiblement magnétique de proportion égale à 40% environ [Wagner et al.1992].

I.3.2. Notion de taille critique

Il est bien connu que les propriétés physiques d'un système dépendent de sa taille. A cet égard, il est fondamental de différencier l'effet d'échelle de l'effet de la taille critique. L'effet d'échelle est lié au rapport entre la surface de l'objet et son volume. Si l'on s'intéresse à l'évolution d'une propriété en fonction de la taille de l'objet, on doit trouver une loi en $1/d$, où d est la taille caractéristique de l'objet s'il est sensiblement homothétique. Pour le magnétisme, il existe une taille critique propre à chaque matériau en dessous de laquelle les processus d'aimantation changent. Il a été montré que l'effet d'échelle, mis en évidence pour le champ coercitif, dépend principalement de l'énergie de parois. Il est donc clair que cette loi n'est plus valable si la particule est plus petite que l'épaisseur de parois définie par l'équation:

$$\gamma = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (I.2)$$

où A est la raideur d'échange exprimée en $J.m^{-3}$ et K_1 la constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre exprimée en $J.m^{-3}$. Le coefficient π est relativement arbitraire puisqu'il correspond à la linéarisation de la fonction de distribution angulaire des spins dans la paroi, c'est pourquoi d'autres définitions sont possibles. Le paramètre de paroi ou longueur d'échange anisotropique est donnée par:

$$L_K = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (I.3)$$

En dessous de cette taille critique, les spins doivent trouver une autre manière de s'organiser qui minimise l'ensemble énergie d'échange-énergie démagnétisante. Il a été montré qu'en dessous de cette taille, les spins s'organisent en vortex ou en monodomaine.

Une seconde taille critique en dessous de laquelle la particule est forcément monodomaine (les spins sont tous parallèles) est la longueur d'échange, L_{ex} (*tableau I.1*). La structure monodomaine se maintient jusqu'à $7L_{ex}$ environ. Au delà de cette taille et en deçà de la taille à laquelle apparaît une paroi de Bloch, la structure en vortex est plus favorable si l'anisotropie est faible [Miltat et al. 2002]. Il faut noter que la véritable taille critique, à laquelle apparaissent les parois, est extrêmement difficile à définir car l'effet de forme a un rôle très important. De plus, l'anisotropie magnétoélastique liée au coefficient de magnétostriction vient s'ajouter à l'anisotropie magnétocristalline. Il est donc difficile de connaître, *à priori*, la structure et la largeur de paroi précisément, en particulier pour les symétries cubiques.

Tableau I.1 : Exemples de paramètres magnétiques et de longueurs de corrélation pour le Fe, le Co et l'alliage Fe₅₀Co₅₀.

	J_s (T)	K₁ (J.m⁻³)	A (J.m⁻¹)	L_{ex} (nm)
Fe	2,2	42 x 10 ³	2,12 x 10 ⁻¹¹	3,3
Co	1,7	500 x 10 ³	2,4 x 10 ⁻¹¹	3,6
Fe ₅₀ Co ₅₀	2,4	-11 x 10 ³	2,4 x 10 ⁻¹¹	3,3

Il n'en reste pas moins que l'épaisseur de parois correspond à l'ordre de grandeur de la taille critique en deçà de laquelle apparaît le nanomagnétisme. Ce dernier est tout type d'organisation dans laquelle il n'y a pas de domaines magnétiques à l'intérieur du domaine de cohérence (au sens cristallographique du terme), c'est-à-dire à l'intérieur d'un monocristal. Il est également nécessaire de mentionner l'apparition d'une nouvelle taille «sub-nanométrique» en deçà de laquelle le moment magnétique augmente. Les mesures sur des «agrégats en vol» de Fe, de Co, ou de Ni de moins de 500 atomes, ont montré que le moment magnétique augmente sensiblement au dessus de la valeur du massif, pour atteindre des valeurs de 3.1, 2.4 et 1μ_B pour des clusters de 25 atomes de Fe, de Co et de Ni, respectivement [Billas et al. 1994]. Il a été constaté que des particules de Co₅₀Rd₅₀ en dessous de 2 nm peuvent présenter un moment magnétique par atome de Co de plus de 2,5μ_B [Zitoun et al. 2002], ce qui signifie que l'on s'approche de la limite théorique de l'atome de Co à électron localisé (3μ_B) avec blocage du moment orbital (L=0). Lorsque la particule est plus petite que le libre parcours moyen (2-3 nm dans les métaux de transition), la structure de bande s'effondre, faute d'un nombre d'états possibles suffisants (environ 500 atomes dans une particule de 3 nm, soit 10 atomes de diamètre) et on passe à un magnétisme d'électrons presque localisés. Si l'on diminue encore la taille de la particule, le point de Curie diminue très rapidement car l'agitation thermique devient prédominante sur l'énergie d'échange, même aux très basses températures. Le diamètre critique en dessous duquel on n'observe plus de ferromagnétisme est donné par la relation [Beke et al. 1998] :

$$d_F = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e k_B T_C}} \quad (I.4)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ; m_e la masse de l'électron et T_C la température de Curie. Pour le fer pur par exemple, d_F = 0,65 nm, ce qui représente une dizaine d'atomes. Il faut noter que dans ce cas, on ne peut plus parler de particule au sens habituel avec sa structure cristallographique classique mais de molécule métallique avec une structure dont la symétrie dépend du nombre d'atomes [Soler et al. 2001]. Il a été montré que des nanoparticules métalliques de métaux purs non magnétiques tels que l'or, le platine et le

palladium peuvent devenir ferromagnétiques à température ambiante lorsque leur surface est fonctionnalisée par des groupes thiols ou amine [Crespo et al. 2004]. Les moments mesurés sont petits, environ $0.5 \mu_B$ par particule, et l'origine de ce ferromagnétisme est encore mystérieuse, surtout qu'il ne semble dépendre que très faiblement de la température entre 2 et 400 K.

I.3.3. Processus d'aimantation

L'aimantation d'un système ferromagnétique est liée à l'alignement, à plus ou moins grande portée, des moments magnétiques associés aux atomes du système. Ces moments magnétiques comprennent une contribution orbitale et une contribution liée au spin des électrons. Cependant, dans les métaux de transition auxquels appartiennent la plupart des matériaux, le moment magnétique orbital est très faible devant le moment magnétique de spin qui résulte du remplissage partiel de la sous-couche électronique *d*. En pratique, le moment magnétique d'un atome est assimilé à son moment magnétique de spin.

La réduction des dimensions des objets conduit à des processus de retournement de l'aimantation totalement différents de ceux rencontrés dans les matériaux massifs et les films minces. En effet, dans le cas d'une particule de très grande taille (taille micronique) qui comporte plusieurs domaines magnétiques, le retournement s'effectue par le déplacement des parois de domaines. Cela conduit à un champ coercitif élevé. Pour une taille plus petite (taille nanométrique), la particule devient monodomaine et le retournement s'effectue par la rotation de l'aimantation impliquant un changement d'énergie magnétique important en raison de l'anisotropie qui défavorise certaines orientations intermédiaires. La coercivité est alors importante [Dimitrov et al. 1994]. Enfin, pour des tailles encore plus petites, les fluctuations thermiques ($k_B T$) l'emportent sur la hauteur de la barrière d'anisotropie ($K_{\text{eff}} V$). Dans ce cas, la particule est dans un régime dit superparamagnétique. Comme le renversement de l'aimantation est très facile le champ coercitif est nul.

Lors de l'élaboration par broyage mécanique, la déformation plastique influence le processus d'aimantation par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes à savoir :

- les dislocations constituent des sites d'ancrage pour les parois de Bloch ;
- les contraintes internes conduisent à une anisotropie magnétoélastique ;
- le développement d'une texture morphologique caractérisée par l'allongement des grains dans la direction de sollicitation et d'une texture cristallographique

qui résulte en une orientation cristallographique privilégiée due à la rotation des grains.

I.3.4. Interactions parois magnétiques - défauts structuraux

Les interactions parois magnétiques-défauts contrôlent les propriétés d'hystérésis, de dynamique de retournement d'aimantation et la géométrie des domaines magnétiques. Les matériaux magnétiques réels sont souvent complexes alliant une grande densité à une grande diversité de défauts. Les défauts piégeants peuvent être aussi variés que la microstructure le permet et éventuellement coexister au sein du même matériau. Wong et al. [Wong et al. 1997] ont observé, par microscopie de Lorentz, le piégeage de parois sur quatre différents types de défauts dans des aimants permanents massifs Sm (Co, Fe, Cu, Zr). De manière générale, les différents types de défauts peuvent être classés selon leur dimensionalité.

I.3.4.1. Défauts 1D

Le défaut unidimensionnel qui est susceptible de piéger une paroi est la dislocation. L'origine du phénomène de piégeage est difficile à déterminer. La dislocation peut modifier localement les valeurs de l'aimantation ou de l'anisotropie, interagir avec la paroi grâce au phénomène de magnétostriction, attirer autour d'elle un nuage de défauts ponctuels (nuage de Cottrell), etc.

I.3.4.2. Défauts 2D

Ces défauts qui ont la même dimensionnalité que la paroi sont capables de la piéger efficacement. Dans cette catégorie de défauts se rangent les joints de grains (cas fréquent dans les aciers et dans les aimants permanents) [Hadjipanayis et al. 1985], les plans de maclage ou les parois d'antiphases. Un exemple de ce type d'ancrage est donné par Ristau et al. [Ristau et al. 1999], qui ont étudié la forte coercivité de couches minces (10 nm) de CoPt et de FePt déposées par pulvérisation cathodique sur du Si. Des recuits ont permis d'obtenir des couches plus ou moins ordonnées chimiquement. En observant la microstructure de leurs échantillons, par microscopie électronique à transmission, et en procédant à des mesures des cycles d'hystérésis, ils ont montré que les parois d'antiphase présentes dans la phase ordonnée et les interfaces entre régions chimiquement ordonnées et désordonnées constituent des sites de piégeage pour les parois magnétiques.

I.3.4.3. Défauts 3D

Ce sont les précipités et les inclusions qui sont plus fréquents dans les microstructures complexes des matériaux massifs. L'étude faite par Mishra et al. est un

bon exemple d'observation de corrélation entre coercivité et microstructure [Mishra et al. 1986]. Elle a été réalisée par microscopie de Lorentz sur des alliages massifs Nd-Fe-B et a montré que le piégeage de parois est lié à la présence d'une phase intergranulaire. Prados et al. ont étudié la microstructure et le comportement magnétique de couches minces d'alliages de terres rares de type Sm (Co,Ni,Cu) [Prados et al. 1999]. Les couches ont été déposées par pulvérisation cathodique puis recuites dans différentes conditions afin d'obtenir des microstructures variées. La coercivité a été contrôlée sur une large gamme de valeurs (jusqu'à 4T). Il a été montré que le retournement des couches ne pouvait être analysé comme celui de particules indépendantes, et que la coercivité était probablement liée à un mécanisme d'ancrage des parois magnétiques sur des précipités de SmCo à forte anisotropie magnétique.

I.3.5. Théories du champ coercitif

Dans le domaine du magnétisme, les propriétés magnétiques révèlent des couplages à distance nettement plus grands comme le couplage d'échange (10-100 nm dans les matériaux doux) ou les interactions dipolaires. Pour un bon matériau magnétique doux, il est nécessaire d'avoir un champ coercitif plus petit (un taux de défauts très bas et une quantité plus basse d'impuretés) et une grande perméabilité.

Dans les années 30, la loi en $1/d$ entre le champ coercitif et la taille des grains a été remarquée. Toutefois, H_c devient indépendant de la taille en dessous d'une certaine taille critique [Becker 1930]. En 1933, il a été montré théoriquement que le champ coercitif des grains fins est proportionnel à la constante d'anisotropie à cause de la disparition des domaines de Weiss qui donnent lieu à une contribution de l'anisotropie de forme [Akulov 1933]. En 1973, une description du comportement magnétique des matériaux amorphes à anisotropie aléatoire a été développée [Harris et al. 1973]. La non-équivalence des sites atomiques dans un amorphe génère une distribution des interactions d'échange et de l'anisotropie magnétocristalline. Dès 1989, Herzer a donné une explication à ce phénomène collectif basé sur la théorie de l'anisotropie aléatoire [Herzer 1990].

La valeur du champ coercitif dépend aussi du temps de renversement et en particulier, de la vitesse d'application du champ magnétique. En 1990 Bruno *et al.* ont proposé un modèle permettant de décrire la variation du champ coercitif, H_C , en fonction de la vitesse de variation du champ appliqué dH/dt [Bruno et al. 1990]. Ce modèle prédit une dépendance linéaire du champ coercitif, H_C , en fonction du

logarithme de dH/dt . Le champ coercitif doit donc augmenter lorsque le taux de variation du champ appliqué augmente. Ce comportement a été vérifié dans plusieurs couches minces et multicouches pour des valeurs de dH/dt moins élevées pour lesquelles le renversement est dominé par la propagation de paroi.

I.3.5.1. Modèle d'anisotropie aléatoire

Dans un alliage nanocristallin, les nanograins occupent des positions aléatoires au sein de la matrice. Par conséquent, ils forment un réseau de directions d'anisotropie locale K_1 orientées aléatoirement (*figure I.4*). Si la taille moyenne des grains (d) est inférieure à la longueur d'échange ferromagnétique, L_{ex} , les moments magnétiques ne peuvent plus suivre les fluctuations de la direction d'anisotropie. Ils suivent alors une direction d'anisotropie moyenne apparente ou effective $\langle K_{eff} \rangle$, résultat de la moyenne des anisotropies locales à l'intérieur d'un volume de l'ordre de L_{ex}^3 . Cette anisotropie apparente est d'autant plus réduite que le nombre de grains à l'intérieur du volume d'échange est grand: c'est le modèle d'anisotropie aléatoire. Cette anisotropie a été initialement introduite pour décrire les propriétés magnétiques des amorphes de terres rares à forte anisotropie locale [Alben et al. 1978]. La *figure I.4* montre une représentation schématique de ce modèle.

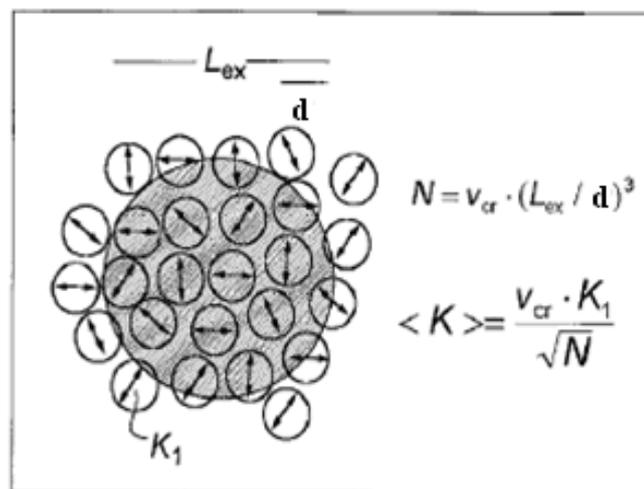


Figure I.4 : Représentation du modèle d'anisotropie moyennée [Herzer 1997].

A l'intérieur du volume d'échange, L_{ex}^3 , il existe $N = (L_{ex} / d)^3$ grains couplés par interaction d'échange qui possèdent une anisotropie apparente égale à l'anisotropie moyenne :

$$\langle K \rangle = K_1 x \left(\frac{d}{L_{ex}} \right)^6 = K_1^4 x \frac{d^6}{A^3} \quad (I.5)$$

Le modèle de l'anisotropie aléatoire et son application aux matériaux nanocristallins n'a qu'une valeur qualitative. La tendance du champ coercitif en d^6 est validée sur l'ensemble d'une famille de matériaux amorphes à base de fer dévitrifiés. En fait, il est impossible de le valider quantitativement pour plusieurs raisons:

- 1- la variation de la taille des grains modifie sensiblement les paramètres intrinsèques des cristaux et de la matrice amorphe. En effet, dans le cas des Finemet, une modification de la composition de l'alliage mère a été observée lors de la variation de la taille des grains en dehors de l'intervalle 8-16 nm [Asti et al. 1972] ;
- 2- pour une même phase mère, les traitements thermiques entraînent la variation des paramètres chimiques et topologiques (composition des cristaux et de la phase amorphe, la taille des grains, le taux de cristallinité, etc.) ;
- 3- le choix de la température ambiante comme référence est purement arbitraire, dans la mesure où d'autres phénomènes interviennent et que ceux-ci dépendent essentiellement de la température. Il est donc indispensable de prendre la température pour laquelle H_c est minimum pour chaque matériau comme référence la plus fiable [Asti et al. 1972] ;
- 4- il n'y a pas de relation claire entre l'anisotropie effective et le champ coercitif. En effet, selon les matériaux, les processus de mouvement de paroi et de rotation de moment peuvent se produire simultanément.

I.4. Propriétés magnétiques des matériaux nanocomposites

I.4.1. Les matériaux nanocomposites

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière. Bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques (nature de la matrice), leur différence réside dans la taille des composants. Le terme nanocomposite connaît de nombreuses définitions qui ont en commun la taille nanométrique des renforts dans la matrice ou des domaines multiphasés qui constituent le composite (*figure. I.5*). Les nanocomposites possèdent des propriétés optiques, diélectriques et magnétiques particulières et ont une grande surface d'échange. Les nanoparticules peuvent être incorporées ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés [Vaia et al. 1997, 2001]. La matrice peut être constituée de polymères thermoplastiques, de papiers, d'aciers, de verres, etc.

La dispersion uniforme des nanoparticules donne lieu à une très grande aire interfaciale. Pour une fraction volumique de charges de renfort donnée, plus la taille des particules décroît plus elles sont nombreuses et proches. Par conséquent, lorsque la taille des particules atteint l'échelle du nanomètre, il peut s'avérer essentiel de considérer les interactions entre particules en plus des interactions particules/matrice [Marceau 2003]. Ces interactions peuvent, dans certains cas, se traduire par l'amélioration de certaines propriétés mécaniques, thermiques [Sim et al. 2005], magnétiques [Yang et al. 2007] ou bien l'obtention de nouvelles propriétés [Cao et al. 2004, Saha 2004, Lewis 2005]. D'un point de vue expérimental, il est encore difficile d'isoler un effet spécifique à l'échelle nanométrique du fait de la difficulté d'obtenir une dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice ainsi qu'une bonne reproductibilité des nanocomposites à partir d'un procédé d'élaboration maîtrisé.

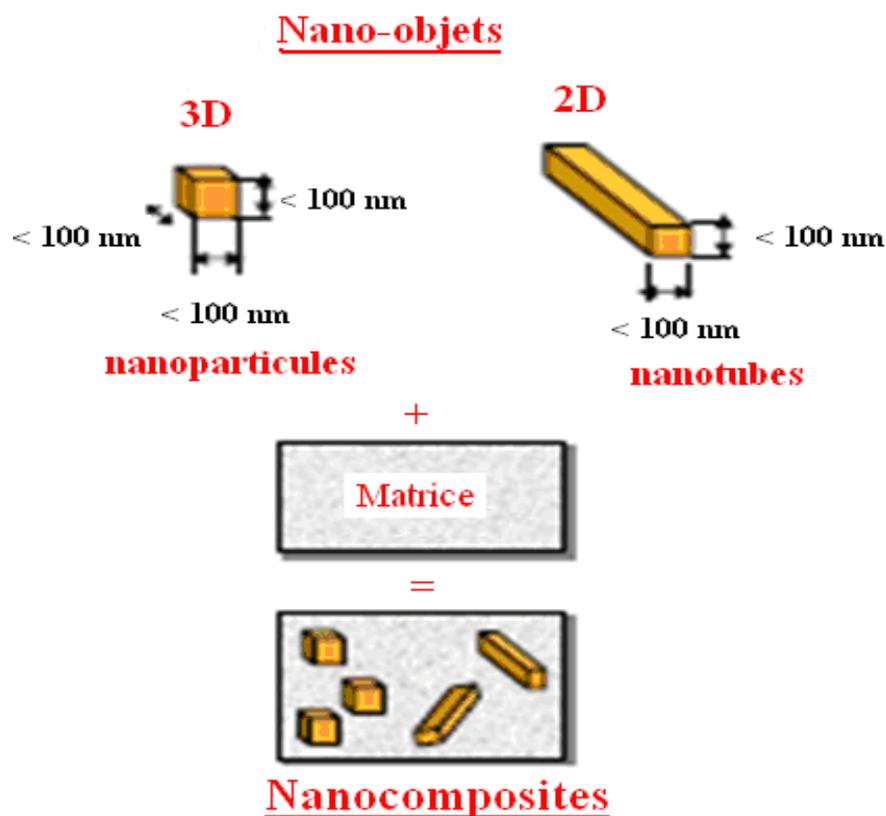


Figure I.5 : Schématisation des nano-objets et des nanocomposites.

L'effet de la taille des particules sur la dispersion a fait l'objet de plusieurs études [Marcadon 2005, Marceau 2003]. Plus les particules sont petites, plus les phénomènes d'agrégation sont fréquents d'où l'importance des effets couplés (effet de taille, de percolation, etc.) à l'échelle nanométrique.

D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). Dans la définition admise des nanocomposites, les renforts doivent avoir au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie [Carette et al. 1982]. On trouve alors trois types de "nanorenforts" incorporés :

- (i) **les nanoparticules** : leurs trois dimensions sont nanométriques. Il s'agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 30 et 150 nm ;
- (ii) **les nanotubes et nanofils** : deux de leurs dimensions sont nanométriques. Ils ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre de l'ordre de 100 ;
- (iii) **les plaques/lamelles/feuilletés** : une de leurs dimensions est nanométrique. Ils sont constitués de couches ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre avec un facteur de forme d'au moins 25 dans les deux autres dimensions. Parmi ce type de matériaux, les argiles. Elles sont les plus connues car elles sont naturelles et par conséquent, elles sont faciles à extraire.

I.4.2. Matériaux nanocomposites à partir d'un précurseur amorphe

Les matériaux nanocristallins peuvent être obtenus par cristallisation des alliages amorphes avec l'avantage de pouvoir produire de grandes quantités de matériaux. Parmi les autres avantages, l'absence de porosité et la dimension variable de la taille des grains. Par cette voie, ont été développés quelques alliages commerciaux (*figure I.6*):

➤ Les alliages dit Finemet de composition $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{22,5-x}\text{B}_x\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ possèdent des performances magnétiques ($J_{\text{sat}} = 1,25 \text{ T}$) intéressantes pour des applications dans le domaine des hautes fréquences, en raison de leur extrême douceur magnétique et leur résistivité relativement élevée par rapport aux métaux ($\rho = 130 \mu\Omega.\text{cm}$).

➤ Les alliages dit Nanoperm ($\text{Fe}_{93-x}\text{R}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$) ($J_{\text{sat}} = 1,5-1,7 \text{ T}$) sont destinés au domaine des basses fréquences et n'ont pas de réels débouchés commerciaux. R est un métal réfractaire, en général du Zr, parfois partiellement ou complètement substitué par le Nb ou le Hf. Ces alliages sont structuralement et magnétiquement biphasés puisqu'ils sont composés de nanograins ferromagnétiques individuellement durs, FeSi ou Fe, dispersés de manière homogène dans une matrice amorphe résiduelle ferromagnétique

douce. Ces matériaux sont opérationnels sur le plan industriel, mais ils restent intéressants sur le plan fondamental car ils ont des propriétés particulières liées à leur caractère biphasé et nanostructuré et parce qu'ils présentent une microstructure régulière qui se prête bien à la modélisation. Les propriétés magnétiques très douces de ces matériaux sont expliquées par le modèle d'anisotropie aléatoire (RAM). Si les grains sont plus petits que l'épaisseur de paroi, l'anisotropie effective est réduite par la racine carrée du nombre de cristaux compris dans le volume d'échange. Les théories actuelles ne mettent pas en évidence le rôle de la phase résiduelle amorphe dans la transmission d'échange, alors que c'est elle qui évite des champs démagnétisants internes qui détruiraient l'échange entre grains.

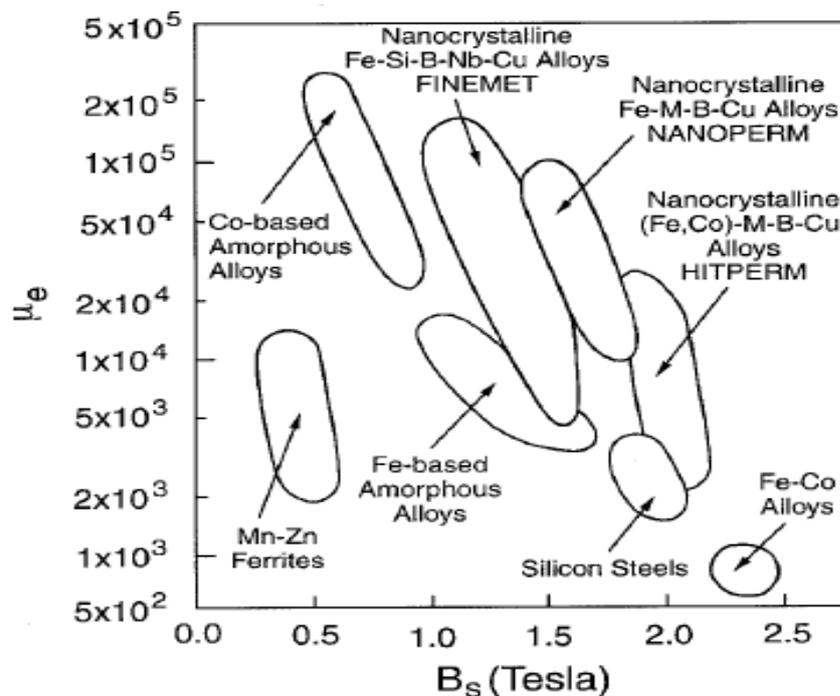


Figure I.6 : Relation entre la perméabilité (à 1 kHz) et la polarisation à saturation [Makino et al.1995].

➤ Les matériaux magnétiques nanocristallins type Hitperm (FeCoZrBCu) semblent mieux prédisposés pour les applications à très hautes températures notamment dans le domaine de l'aéronautique. Ces matériaux sont destinés aux futurs alternateurs intégrés dans les réacteurs des avions de nouvelle génération et aux alimentations à découpage à haute densité de puissance (MAE, More Electric Aircraft). Ces matériaux ont des pertes nettement plus élevées que celles des matériaux d'architecture similaire (Finemet et Nanoperm) mais peuvent travailler au-delà de 1,7 T jusqu'à 873 K. La combinaison de haute induction à saturation, haute perméabilité, pertes réduites et bonne stabilité thermique conduit à la réduction des dimensions et de la masse des composants

magnétiques des dispositifs dans lesquels ces matériaux sont utilisés [Suryanarayana 1995, Lu 1996].

I.4.3. Couplage magnétique dans les nanocomposites

Dans un système nanocomposite, le mécanisme d'aimantation résulte du couplage magnétique entre ses différentes composantes: couplage inter-particules (ou inter-grains) et couplage particule - matrice (ou grain - joints de grains). La nature de ces couplages magnétiques ainsi que leurs énergies associées dépendent de différents paramètres, telles que :

- la taille, la distance qui les sépare et la fraction volumique des particules ;
- les propriétés magnétiques de la matrice ;
- les perturbations extérieures : température et/ou champ appliqué ;

I.4.3.1. Effet de la matrice

Le couplage ferromagnétique par l'interaction d'échange entre grains favorise la minimisation de l'anisotropie magnétocristalline. Une réduction de ce couplage entraînera une dégradation des propriétés magnétiques douces des alliages nanocristallins. Dans les systèmes composites métalliques, le couplage entre grains se fait via la matrice. Par conséquent, la nature des échanges entre grains dépend de l'état magnétique de la matrice. Si la matrice est magnétique, elle est couplée magnétiquement aux particules (ou aux grains) par l'interaction d'échange et peut, par propagation de cet échange, coupler deux particules. Par contre, si la matrice est diamagnétique les particules sont directement mais faiblement couplées par l'interaction dipolaire, voire magnétiquement isolées dans le cas où la distance qui les sépare est faible, c'est-à-dire une faible fraction volumique.

I.4.3.2. Effet de la température

La *figure 1.7* montre une représentation schématique de l'évolution des interactions magnétiques en fonction de la température ainsi que leurs conséquences sur l'évolution de H_c pour un alliage nanocristallin type-Finemet. Pour des températures inférieures à la température de Curie de la phase amorphe, l'interaction d'échange est prépondérante. Lorsqu'on augmente la température, l'interaction d'échange via la matrice se dégrade et disparaît au dessus de T_c^{am} : la valeur de H_c augmente avec celle de la constante d'anisotropie magnétocristalline effective. Pour des températures au dessus de T_c^{am} , la matrice amorphe ne peut plus jouer son rôle d'échangeur

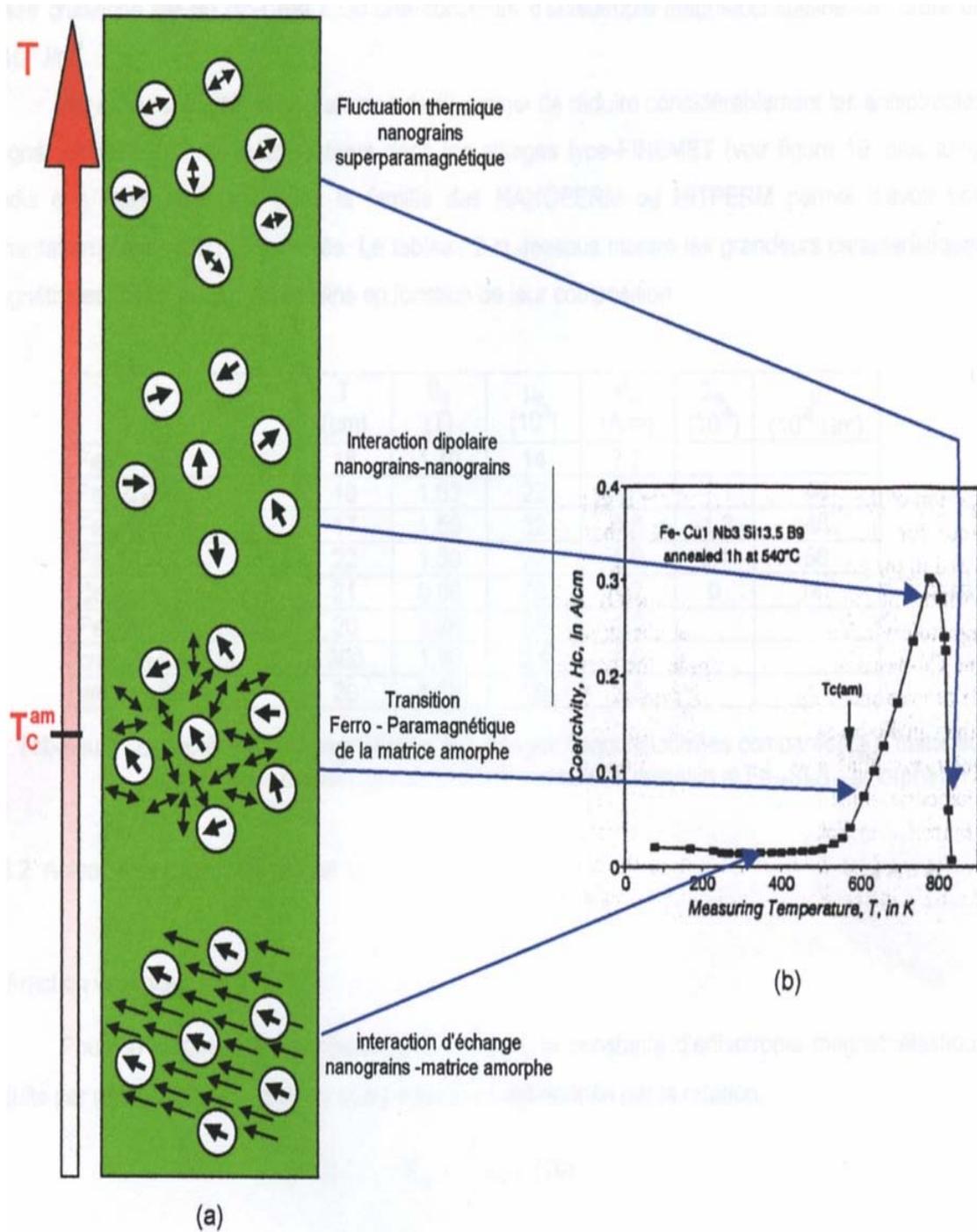


Figure I.7 : Représentation schématique de la nature des interactions magnétiques en fonction de la température (a). Evolution du champ coercitif (H_C) en fonction de la température pour un alliage nanocristallin $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, recuit à $T_a=540^\circ C$ (b) pendant 1h [Herzer 1993].

magnétique et le couplage dipolaire devient prépondérant par rapport à l'interaction d'échange. Dans ce cas, on observe une dégradation des propriétés magnétiques douces. A très hautes températures, l'énergie thermique domine l'énergie de couplage dipolaire et les grains se trouvent alors dans un état superparamagnétique caractérisé par une chute de la valeur de H_c .

I.4.3.3. Effet de la composition chimique

La composition chimique de l'alliage amorphe et la fraction volumique de la phase nanocristalline sont des paramètres importants. La composition chimique de la phase cristalline affecte principalement sa densité d'énergie magnétocristalline K_1 qui est, par exemple, 5 à 10 fois plus élevée dans les alliages nanocristallins à base de cobalt (CoCuNbSiB) que ceux à base de fer pour une même taille moyenne des grains. Ceci est dû à l'anisotropie magnétocristalline intrinsèque très élevée du Co [O'Handley et al. 1991, Hasegawa et al. 1991]. En effet, dans les alliages CoCuNbSiB, la phase cristalline CoSi de structure cubique à faces centrées a une constante d'anisotropie magnétocristalline de l'ordre de 5.10^4 J/m^3 . Le *tableau I.2* montre les grandeurs magnétiques caractéristiques d'alliages nanocristallins en fonction de leurs compositions [Makino et al. 1995].

Tableau I.2 : Induction à saturation, B_s , champ coercitif, H_c , et magnétostriction à saturation, λ_s , de quelques alliages.

Alliages	B_s (T)	H_c (A/m)	λ_s (10^{-6})
Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	1,63	5,6	-1,1
Fe ₈₄ Nb ₇ B ₉	1,50	8,0	0,1
Co _{70.5} Fe _{4.5} Si ₁₀ B ₁₅	0,88	1,2	0
Fe _{73.5} Nb ₃ Si _{13.5} B ₉ Cu ₁	1,28	1,0	/
Am-Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	1,56	3,5	/

I.4.3.4. Effet de la taille des particules

Il est difficile d'obtenir des particules de taille et de forme homogènes quelque soit le mode d'élaboration des matériaux. Pour les particules magnétiquement ordonnées, le comportement magnétique dépend fortement de la distribution de volume (ou de taille) des particules. Les spectres Mössbauer des particules α -Fe₂O₃, enregistrés à température ambiante, montrent que les particules de petites tailles (<10 nm) sont dans un état superparamagnétique tandis qu'au dessus de 13,5 nm de diamètre moyen, il existe une composante magnétique [Miglierini et al. 1997]. La superposition des deux

contributions montre l'existence d'une inhomogénéité de taille dans l'ensemble des particules.

I.5. Couplage d'échange entre métaux de transition

Dans un solide, les moments magnétiques atomiques sont soumis à quatre types d'interactions auxquelles correspondent les quatre énergies suivantes: l'énergie d'échange, l'énergie dipolaire, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et l'énergie Zeeman. Selon Herring, il est possible de distinguer quatre types d'échange: l'interaction d'échange des électrons itinérants, l'échange indirect, l'échange direct et le super échange [Herring 1966]. Dans le cas des éléments de transition, l'échange est indirect. Il se produit lorsque les couches atomiques internes ne sont pas complètement remplies. Ces électrons des couches internes se retrouvent partiellement délocalisés dans la bande de conduction et sont donc partiellement polarisés par les règles de sélection internes aux atomes, et se couplent dans le continuum électronique. L'interaction d'échange entre atomes de métal de transition (MT) provient du fort recouvrement des orbitales 3d qui sont spatialement étendues. Il en résulte une forte interaction MT-MT qui détermine principalement la température de transition magnétique des composés Fe-TR [Duc 1997]. Dans le cas du fer, l'analyse de la structure de bande a montré qu'une coordinence locale faible (structure non compacte) conduit à des interactions ferromagnétiques fortes et qu'une coordinence locale forte (structure compacte) conduit à des interactions ferromagnétiques faibles, voire antiferromagnétiques [Kübler 1981, Néel 1936]. D'après le diagramme de Slater-Néel, les interactions sont ferromagnétiques pour une distance interatomique $d_{\text{Fe-Fe}} > 0,247$ nm et antiferromagnétiques en dessous. Les distances interatomiques moyennes Fe-Fe sont supérieures à 0,247 nm pour différentes compositions d'alliages amorphes Fe-Tb [Mergel 1993], ce qui implique qu'en moyenne, $J_{\text{Fe-Fe}} > 0$.

La nature amorphe des composés conduit à d'importantes fluctuations des distances interatomiques autorisant localement des intégrales d'échange négatives entre atomes de Fe. Ainsi, c'est l'environnement des atomes de fer qui détermine l'intensité et le signe de l'interaction d'échange Fe-Fe. Dans les alliages amorphes, les fluctuations des distances interatomiques ainsi que celles de la coordinence locale entraînent des fluctuations des interactions d'échange d'un site à l'autre, ce qui a pour conséquence directe de modifier sensiblement la valeur de la température de transition des alliages amorphes par rapport aux alliages cristallins [Heiman 1976, O'Handley 1987]. Sur des alliages type- Finemet, Herzer a montré, par analyse thermomagnétique, que la matrice

amorphe résiduelle possède une température de Curie plus élevée que les grains nanocristallisés [Herzer1989, 1991]. Randrianantoandro et al. ont montré, par spectrométrie Mössbauer sur des échantillons similaires, un écart de température égale à 190 K environ entre les deux températures de transitions [Randrianantoandro et al. 1997]. Gleiter a rapporté une réduction de T_c de 40 K dans le fer avec une taille de grains de 6 nm [Gleiter 1989]. Schaefer et al. ont montré que la faible T_c apparente dans le Ni est due à la réduction de T_c dans les régions intergranulaires [Schaefer et al.1992].

I.6. Conclusion

Les matériaux nanostructurés connaissent un intérêt scientifique et technologique croissant grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques souvent modifiées et plus intéressantes que celles des matériaux massifs. Ces matériaux sont caractérisés par la présence d'une fraction importante d'atomes associés aux zones interfaciales (joints de grains et surfaces des particules).

Les matériaux magnétiques nanostructurés sont constitués de plusieurs phases magnétiques en interaction. Cette description de l'état nanostructuré montre que le mécanisme d'aimantation de ce nouveau type de matériau est tout à fait différent, car il ne s'agit plus de création et de déplacement des parois des domaines magnétiques (matériaux multidomaines) ni d'une simple rotation des moments (particule isolée). Le comportement magnétique d'un ensemble de nanoparticules résulte d'une part, de l'interaction magnétique entre les particules et la matrice et d'autre part, de l'interaction magnétique entre les particules. C'est le cas des particules ou des grains monodomaines dispersés dans une matrice ou séparés par des joints de grains. Ces interactions entre les différents constituants du nanomatériau (inter-grains ou entre nanograins et zone interfaciale) peuvent être gouvernées par des conditions expérimentales extérieures.

Bibliographie

- Akulov R., *Zeits. fur Physik*, **81** (1933) 790.
- Alben R., Becker J. J., Chi M. C., *J. Appl. Phys.*, **49** (1978)1653-1658.
- Asti G. and Rinaldi S., *Phys. Rev.* **28** (1972) 1584-1586.
- Becker R., *Zeits. fur Physik*, **62** (1930)253.
- Beke D. L., *Cryst. Res. Technol.*, 7-8:1039 (1998)59.
- Billas I., Chatelain A. and de Heer W., *Science*, **265** (1994)1682-1684.
- Birringer R., Hadjipanayis G. C., and W. Siegel R. (eds.), *Nanophase Materials*, (1994) 157-180.
- Bruno P., Bayreuther G., Beauvillain P., *J. Appl.Phys.*, **68** (1990) 5759.
- Carette L. and Pouchol J. M., *Silicones. Techniques de l'ingénieur, (A3475) :ETI, Sciences et Techniques*, (1982).
- Cao Y., Irwin P. C. and Younsi K.,*IEEE Transations on Dielectrics and Electrical Insulation*,**11(5)** (2004)797–807.
- Cherifi K., Donovan P., Dufour C., Mangin P. and Marchal G., *Phys. Stat. Sol. A*, **122** (1990) 311.
- Choulier D., Rahouadj R., Gaffet E., *Ann. Chim. Sci. Mat.* **22** (1997) 351 – 361.
- Courtney T. H., Maurice D., *Scripta Mater.* **34** (1996) 5-11.
- Crespo P., Litran R., Rojas T.C., *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 087204.
- DeLima J.C., Grandi T.A.and de Biasi R.S., *J. of Non Crystalline Solids* **286** (2001) 93.
- Dimitrov D.A., Wysin G.M., *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3077.
- Duc N. H., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier Science, Amsterdam*, (1997).
- Eckert J., Holzer J.C., Krill III C.E., Johnson W.L., *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 505.
- El-Eskandarany M. S., Bahgat A.A., Gomaa N.S., Eissa N.A., *J. Alloys Comps.* **290** (1999) 181–190.
- Gaffet E., Abdellaoui M., Malhouroux N. – Gaffet, *Mater. Transactions*, **36** (1995) 198-209
- Gaffet E., Le Caër G., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X* (2004)1-39.
- Gleiter H., *Prog. Mat. Sci.* **33** (1989) 223.
- Hadjipanayis G. C., Lawless K. R., Dickerson R. C., *J. Appl. Phys.* **57**(1985) 4097.
- Harris R., Plischke M. and Zuckermann M., *Phys. Rev. Lett.*, **31**(1973)160.
- Hasegawa N. and Saito M., *Int. Symp. on. 3rd Transition- Semi Metal Thin Films (Sendai, Japan 1991) Proceedings* (1991) 165.

- Heiman N., Lee K. and Potter R. I., *AIP Conf. Proc.*, **29** (1976)130.
- Herring C., *Magnetism volume IV: Exchange interactions among itinerant electrons*, ed. par RADO, G. et SUHL, H., Academic Press, New York and London, (1966).
- Herzer G., *IEEE Trans. Magn.*, **25**(1989)3327.
- Herzer G., *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 1397-1402.
- Herzer G., *Int.Symp.on. 3rd Transition-Semi Metal Thin Films (Japan 1991)* 130.
- Herzer G., *Physica Scripta*, **49** (1993) 30.
- Honda S., Kimura T., Nawate M. and Kusuda T., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **15** (1991)61.
- Jiles D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman and Hall, New York (1991).
- Johnson W. C., Lee J. K., Shiflet G. J., *Acta. Mater.* **54** (2006) 5123-5133.
- Kittel C., *Phys. Rev.* **70**, (1946) 965.
- Koch C.C., Cavin O.B., McKamey C.G.and Scarbrough J.O., *Applied Physics Letters* **43** (1983)1017.
- Kübler J., *Phys. Lett.*, **81** (1981) 81.
- Kwon Y. S., Gerasimov K. B., Toon S. K., *J. All. Comp.* **346** (2002) 276-281
- Lewis T. J., *J. of Physics D: Applied Physics*, **38** (2005) 202–212.
- Lu K., *Mater. Sci. Eng. R* **16** (1996) 161-221.
- Makino A., Inoue A. and Masumoto T., *Mat.Trans. JIM* **36** (1995) 924.
- Marcadon V. *PhD thesis, Ecole Polytechnique* (2005).
- Marceau S. *PhD thesis, Ecole Doctorale de l'Université de Savoie*, May 2003.
- Mazaleyrat F., *Habilitation. Paris-sud XI* (2005).
- Mergel D., Heitmann H. and Hansen P., *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 882.
- Miglierini M., Labaye Y., Randrianantoandro N. and Grenèche J.M., *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** (1997) 559.
- Miltat J. and Thiaville A., *Science*, **298** (2002) 555.
- Mishra R. K., Lee R. W., *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 733.
- Nanoscience & Nanotechnologies: Opportunities and uncertainties, Royal Society, (2004) www.nanotec.org.uk.
- Néel L., *Ann. Phys. (Paris)*, **5** (1936) 232.
- O'Handley R. C., *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) R15.
- Prados C., Hadjipanayis G. C., *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999)430.
- Randrianantoandro N., Slawaska-Waniewska A., Grenèche J.M., *J. Phys. Condens. Matter.* **9** (1997)10485.
- Ristau R. A., Barnak K., Lewis L. H., Coffey K. R., Howard J. K., *J. Appl. Phys.* **86**

- (1999)4527.
- Saha S. K. *Physics Review B*, **69** (2004) 125461–125464.
- Sato N. and Habu K., *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 4287.
- Shaefer H. E., Kisker H., Kronmuller H. and Wurschum R., *Nanostr. Mat.*, **1** (1992) 523.
- Shan Z. S., Nafis S., Aylesworth K. D. and Sellmyer D. J., *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 3218.
- Sim L. C., Ramanan S. R., Ismail H., Seetharamu K. N., and Goh T. J., *Thermochimica acta*, **430** (2005)155–165.
- Soler J.M., Garzon I.L.and Joannopoulos J.D., *Solid State Com.*, **117**(2001) 621-625.
- Sparchez Z., Chicinas I., *Proc. World Congress on Powder Metallurgy*, PM 2004, vol. 1, (2004) 213-218.
- Suryanarayana C., *International Mater. Reviews*, **40** (1995) 41-64.
- Suryanarayana C., *Progress Mater. Sci.* **46** (2001) 1-184.
- Suryanarayana C., *Marcel Dekker, USA* (2004).
- Tjiong S. C., Chen H., *Mater. Sci. Eng. R* **45** (2004) 1-88.
- Vaia R.A. and Giannelis E.P., *Macromolecules*, **30(25)** (1997) 7990–7999, ISSN 0024-9297.
- Vaia R. A. and Giannelis E. P., *Material Research Society*, 506 Keystone Drive, Warrendale, PA 15086–7573 USA, (2001).
- Wagner W., Kisker A., Kronmuller H. and Wurschum R., *Nanostr. Mat.* **1** (1992) 523.
- Wong B. Y., Willard M., Laughlin D. E., *J. Magn. Magn. Mater.* **169**(1997) 178.
- Yamauchi K., Habu K. and Sato N., *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 5748.
- Yang T.-I and Kofinas P., *Polymer*, **48(3)** (2007) 791–798.
- Yoden K., Hosoi N., Kawaguchi K., Mibu K. and Shinjo T., *Jap. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) 1680.
- Zhang D. L., *Progress Mater. Sci.* **49** (2004) 537-560
- Zitoun D., Respaud M., Fromen M-C.and Casanove M-J., *Phys.Rev.Lett.*, **89**(2002) 037203.

Chapitre II

Procédure expérimentale

Ce chapitre est consacré à la présentation des conditions d'élaboration des échantillons nanostructurés, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation qui permettent une meilleure compréhension du comportement microstructurale et magnétique.

II.1. Préparation des échantillons

Le broyage mécanique est une technique très puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle atomique. Le processus de synthèse par broyage a été décrit comme étant une succession d'évènements au cours desquels les particules de poudres sont soudées, fracturées et ressoudées. Cela conduit à un mélange intime à une échelle extrêmement fine avec la possibilité de former une variété de phases à l'équilibre et hors équilibre entre autres les solutions solides sursaturées, les phases intermédiaires cristallisées et métastables et des phases amorphes. Les matériaux élaborés par broyage mécanique sont caractérisés par une matrice à taille de grains submicronique. Des renforts de taille nanométrique (borures, oxydes, carbures, etc.) peuvent être introduits dans le matériau soit par addition directe de poudre céramique soit par réaction avec un adjuvant. Le rôle des dispersoïdes est d'éviter le grossissement des grains à haute température.

II.1.1. Broyeur utilisé

Les poudres nanostructurées ont été préparées dans un broyeur planétaire type Retsch PM400 qui pulvérise et mélange des matériaux mous, mi-durs à extrêmement durs, cassants et fibreux. Il permet le broyage à sec et à l'état humide. La vitesse librement sélectionnable de 30 à 400 trs/min associée au diamètre de 300 mm de la grande roue solaire garantit un apport énergétique important et une excellente finesse en un minimum de temps. Le PM 400 est un appareil au sol robuste, compact, avec 4 stations de broyage. Grâce à son entraînement puissant et sans entretien, le Retsch PM 400 convient bien aux essais de longue durée.

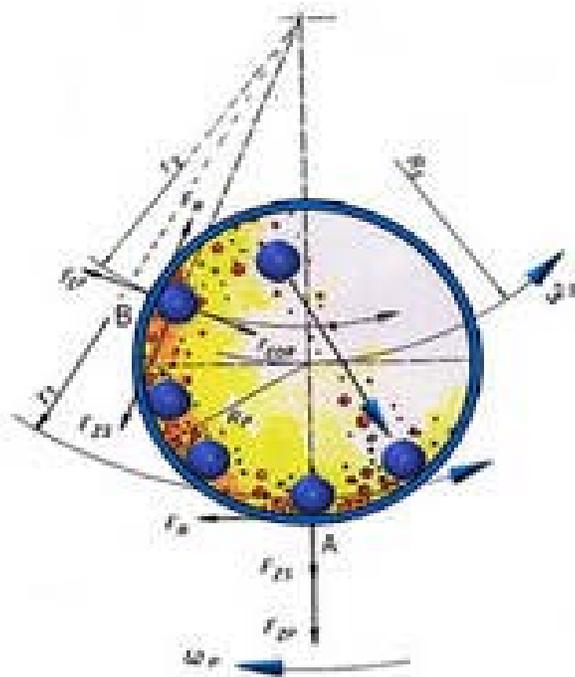
Le principe du Retsch PM400 réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel sont disposées quatre jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé (*figure II.1 a*). Comme les directions de rotation du disque et des jarres sont opposées, les forces centrifuges sont alternées et synchronisées et l'impact est intensifié suite aux chocs billes-billes et billes-paroi de la jarre (*figure II.1-b*). L'avantage de ce type de broyeur réside dans la forte énergie d'impact et la grande fréquence d'impact qui peuvent réduire la durée du processus de broyage.

II.1.2. Conditions d'élaboration

Le mélange de poudre de composition nominale $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ (% massique) a été obtenu à partir de poudres élémentaires Fe, Co, Nb et B. La granulométrie des poudres de départ est de l'ordre de (6-8) μm pour le fer (pureté 99%), 45 μm pour le cobalt (pureté 99,8%) et 74 μm pour le niobium (pureté 99,85%). Le bore est amorphe (pureté 95-97%). Ce mélange de poudre a été mis dans deux jarres scellés sous atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation. Le rapport masse billes/masse poudres est de 10/1. Les billes et les jarres utilisées sont en acier dur. La vitesse de rotation des jarres est de 350 trs/min. Le broyage a été réalisé en plusieurs cycles d'une heure interrompus toutes les 30 min afin d'éviter l'augmentation de la température à l'intérieur des jarres.



(a)



(b)

Figure II.1 : Broyeur planétaire Resch PM400 (a) mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).

II. 2. Caractérisation des poudres

Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées pour la caractérisation des poudres broyées. Les changements de la morphologie des particules de poudres (modifications de la taille, de la forme des particules de poudres et leur distribution) ont été suivi par microscopie électronique à balayage (MEB); l'analyse structurale et microstructurale par la diffraction de rayons X, DRX. L'analyse calorimétrique différentielle, DSC, qui donne accès aux températures de transition structurales et magnétiques. En plus du magnétomètre BS2 et de la spectrométrie Mössbauer pour l'étude du comportement magnétique macroscopique et atomique au cours du broyage.

II.2.1. Diffraction des rayons X

Les propriétés structurales et microstructurales des poudres broyées ont été caractérisées par la diffraction des rayons X. En plus de l'identification des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille et la forme des grains ainsi que les distorsions du réseau (ou taux de microdéformations).

II.2.1.1. Affinement des diffractogrammes X

Par broyage mécanique on obtient généralement des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres qui résulte en un élargissement important des pics de diffraction. Pour contourner ces problèmes expérimentaux, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.

Le programme original de l'affinement des structures publié en 1969 par Rietveld [Rietveld 1969] a connu des applications restreintes à l'étude de poudres par diffraction neutronique. Au début des années 80, il a été amélioré [Wiles et al. 1981] puis développé pour être divulgué à une communauté scientifique plus étendue. Enfin des versions conviviales sur PC ont été. Le programme constitue une procédure efficace d'analyse des diagrammes de diffraction. La méthode de Rietveld consiste à affiner et non à déterminer la structure des matériaux étudiés. L'essentiel de la méthode réside dans la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de l'amplitude de la différence entre les valeurs observées et les valeurs calculées des intensités et des positions des réflexions des différents plans réticulaires une fois le groupe d'espace connu ainsi que la position des

différents atomes dans la maille élémentaire. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention du meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble.

Les quantités les plus fréquemment employées sont les facteurs de reliabilité, R, de profil, Rp, et de profil pondéré, Rwp, définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum (y_i - y_{ci})}{y_i} \quad (\text{II.1})$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

où y_i et y_{ci} sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurée et calculée à l'étape i $w_i = 1/y_i$ est le poids associé à l'intensité y_i . Le programme d'affinement minimise la fonction M ou résidu donnée par :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II.3})$$

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

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (\text{II.4})$$

avec

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

où N est le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et P est le nombre de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement, χ^2 ou «goodness of fit» doit tendre vers 1.

Dans une expérience de diffraction de rayons X par les poudres, les données brutes obtenues constituent une liste d'intensités prises à des intervalles réguliers dans un domaine angulaire bien défini. Le premier problème à résoudre consiste à réduire la séquence de nombres qui constituent le diagramme de diffraction en un jeu d'observables qui peut être analysé par les équations de la théorie de la diffraction afin de tirer les informations

recherchées, notamment le paramètre cristallin, la taille des cristallites, le taux de microdéformations et l'identification des phases en présence.

L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables : 1- les caractéristiques instrumentales du diffractomètre ou sa courbe de résolution, et 2- les caractéristiques de l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, positions des atomes dans le réseau et paramètre d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de microdéformations).

II.2.1.1.1. Fonction de profil des pics de diffraction

La fonction de profil des pics de diffraction, $h(2\theta)$, représente la distribution de l'intensité diffractée autour de la position de Bragg 2θ . Elle est décrite par un ensemble de paramètres de forme de la raie. Cette dernière dépend de la nature de l'échantillon étudié et de la résolution du diffractomètre utilisé. Ainsi, la fonction de profil expérimental est définie par le produit de deux fonctions :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (\text{II.6})$$

La fonction $g(2\theta)$ représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et $f(2\theta)$ est liée à l'état microstructural de l'échantillon.

1) Fonction de profil instrumental $g(2\theta)$

La détermination de la fonction de résolution instrumentale, $g(2\theta)$, nécessite l'utilisation d'un échantillon standard chimiquement et structuralement bien caractérisé, aisément disponible en quantités suffisantes et dépourvu de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction (par exemple : le silicium, Si).

2) Fonction de profil $f(2\theta)$

Les particules de poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie contiennent des imperfections structurales conduisant à une distribution de l'intensité autour de chaque point du réseau réciproque. Cet écart à la structure idéale (ou microstructure) est susceptible de modifier la fonction de profil de l'échantillon.

La méthode la plus utilisée pour la détermination de cette fonction est celle de Stokes qui ne fait aucune hypothèse particulière sur la forme des pics de diffraction. Elle consiste à développer les fonctions $g(2\theta)$ et $h(2\theta)$ en séries de Fourier, définies dans le même intervalle, et ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées:

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (\text{II.7})$$

où F, G et H sont les transformées de Fourier des fonctions f, g et h, respectivement. La fonction $f(2\theta)$ est obtenue, ainsi, par la transformée de Fourier inverse de F.

Afin de modéliser les profils instrumental et expérimental, plusieurs fonctions de profils ont été proposées. La fonction de Voigt qui est bien adaptée, est représentée par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Son inconvénient majeur réside cependant, dans son calcul qui est difficile d'une part, et dans le temps requis pour le faire qui est très important, d'autre part. Parmi les approximations de la fonction de Voigt qui ont été proposées pour l'affinement des profils de pics de diffraction, la fonction pseudo-Voigt donnée par l'expression :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G) \quad (\text{II.8})$$

où, L et G sont, respectivement, les composantes lorentzienne et gaussienne de largeur à mi-hauteur respectives H_G et H_L . Le paramètre $\eta = \frac{H}{\beta}$ qui définit la forme du pic de diffraction, présente deux valeurs limites : $\eta = 0$ ou limite gaussienne et $\eta = 1$ ou limite lorentzienne. Il est lié à la largeur intégrale β par la relation :

$$\beta = \eta \beta_L + (1-\eta) \beta_G \quad (\text{II.9})$$

avec β_L et β_G les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement.

Dans les procédures d'affinement des diagrammes expérimentaux, les paramètres ajustables, en dehors de la position et de l'intensité des pics, sont H_L et H_G . Ces derniers peuvent être substitués par les deux largeurs H_G et H_L qui sont directement liées aux paramètres microstructuraux moyens de l'échantillon, à savoir la taille des cristallites, $\langle L \rangle$, et le taux des microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, par les relations :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.10})$$

$$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\beta_G}{\tan \theta} \quad (\text{II.11})$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

II.2.1.1.2. Elargissement des profils de pics de diffraction

Dans l'analyse des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld, la variation angulaire de la largeur des pics est bien décrite par l'équation de Caglioti donnée par :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{II.12})$$

où U, V et W sont les coefficients de Caglioti et H la largeur à mi-hauteur. Cette expression et ses dérivées permettent de modéliser la fonction de résolution instrumentale et de rendre compte des effets d'élargissements isotropes dus à la diminution de la taille des cristallites et/ou à l'augmentation du taux de déformations cristallines de l'échantillon étudié.

En affinement Rietveld, les effets de l'élargissement anisotrope des pics de diffraction provoqués par l'effet anisotrope de la taille des cristallites et/ou des microdéformations sont plus difficiles à prendre en compte puisque la largeur des pics ne dépend pas seulement de l'angle θ mais aussi du vecteur de diffraction k . De ce fait, l'équation (II.12) n'est plus adaptée pour décrire l'évolution de la largeur et des formes des pics mais la formule dérivée de cette équation donnée par :

$$H^2 = (U^{(g)} + U_{hkl}^{(f)}) \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{II.13})$$

$U_{hkl}^{(f)}$ décrit le modèle de microdéformations de l'échantillon; h, k et l sont les indices de Miller.

II.2.1.1.3. Enregistrement des diagrammes de diffraction X

Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) avant et après différents temps de broyage. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker Advance D8 en utilisant la radiation $\text{CuK}_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda = 0,154056$ nm.

L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé à l'aide du programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [Lutteroti et al. 2000] dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier.

II.2.2. Microscope électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage, MEB, est un outil d'observation morphologique qui consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 kV) d'électrons sur l'échantillon à observer. Ce faisceau peut balayer suivant deux directions la surface de l'objet. Le signal détecté est transmis à un écran dont le balayage est synchrone de celui du faisceau. Le signal détecté est produit par certains électrons qui ont interagi avec la matière. Ceci permet, en sélectionnant les différents types d'électrons, d'obtenir soit une image du contraste topographique (électrons secondaires), soit de visualiser le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon.

L'évolution de la morphologie des particules de poudres broyées a été suivie par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil DSM 960 A Zeiss. L'observation des poudres nous a permis d'avoir des informations sur la morphologie (forme, taille, fractures) et la distribution des particules.

II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle

Le terme général d'analyse thermique désigne un ensemble de techniques qui permettent la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon donné. Ces techniques présentent souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon, généralement placé dans une enceinte dont le programme de températures est contrôlé. Elles sont aussi appliquées d'une manière statique, en régime isotherme ou isobare, pour réaliser les conditions les plus favorables à l'établissement de l'équilibre thermodynamique. La gamme de températures la plus couramment explorée s'étend depuis la température ordinaire jusqu'à 700 °C, mais certaines des techniques font appel à un domaine beaucoup plus large, allant des valeurs proches du zéro absolu jusqu'à 2 400 °C environ. En fait, seules les difficultés technologiques restreignent les limites d'utilisation.

Pour étudier la stabilité thermique des poudres broyées, nous avons fait des mesures de calorimétrie différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Par cette méthode, la température d'un échantillon est mesurée et comparée avec la température d'une référence qui ne manifeste pas des transformations dans l'intervalle de température choisie. L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et la référence donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur telles que les transitions ordre – désordre magnétiques (température de Curie), cristallographiques (réaction de mise en ordre, changements de phases, recristallisation). Les mesures ont été faites sur un appareil DSC 822 de Mettler Toledo dans le domaine de températures 25 - 700°C avec une vitesse de montée de 10°C/min. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'argon.

II.2.4. Mesures magnétiques

La caractérisation magnétique des poudres broyées a été réalisée avec un magnétomètre qui fonctionne selon le principe d'extraction axiale de l'échantillon [Barlet et al.1991]. Les mesures d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ et de la température $M(T)$ ont été effectuées au moyen du magnétomètre à extraction (BS2) du département des Nanosciences de l'institut Néel (CNRS, Grenoble). Ses principales caractéristiques sont :

- Résolution : $5 \times 10^{-7} \text{ A.m}^2$ ($5 \times 10^{-5} \text{ uem}$)
- Gamme de champs magnétiques appliqués : $\pm 10,8 \text{ T}$
- Gamme de températures : 1,5 K à 300 K
- Stabilité de la température : 0,01 K
- Précision sur la température : $dT = (0,2 \pm 0,002) \text{ T}$ (en kelvins).

Cet appareil au fonctionnement entièrement automatique est piloté par ordinateur. Il se compose d'un cryostat isolé thermiquement à l'aide d'un isolant à base d'aluminium. La régulation numérique de la température se fait par le biais d'un thermomètre en carbone en couche mince non magnéto-résistant, alimenté par une tension constante par la méthode des quatre fils ; il permet de réguler et de mesurer la température dans la gamme 1,5 K – 300 K avec une stabilité de 0,01 K. Le système de variation thermique est à flux d'hélium gazeux.

Le principe de mesure est qu'un échantillon de volume V et de moment magnétique m , est déplacé du centre d'une bobine de mesure au centre d'une deuxième. La variation du flux dû au déplacement de l'échantillon va engendrer une force électromotrice, qui après intégration, sera proportionnelle à l'aimantation.

II.2.5. Spectrométrie Mössbauer

La spectroscopie de résonance γ ou effet Mössbauer est une méthode qui repose sur l'absorption résonnante des photons sans recul des noyaux. C'est une technique très sélective qui permet de détecter l'existence de très faibles déplacements des niveaux énergétiques induits par les changements d'environnements. Elle apporte une diversité d'informations physiques originales ou complémentaires des techniques standards telle que la diffraction de rayons X.

La spectrométrie Mössbauer est bien adaptée pour étudier les modifications qui se produisent au cours du broyage telles que la nature et les fractions relatives des solutions solides et/ou des nouvelles phases qui apparaissent, les transformations ordre \leftrightarrow désordre ainsi que la mise en évidence d'éventuels changements de phases. Elle a été également sollicitée pour la détermination, la quantification et la mesure des largeurs des joints de grains dans les nanomatériaux [Alleg et al. 2004, Bentayeb et al. 2005].

II.2.5.1. Description de l'effet Mössbauer

Au cours d'une transition nucléaire d'un noyau de l'état excité d'énergie E_e vers l'état fondamentale d'énergie E_f , des photons γ sont émis. Le phénomène de résonance nucléaire γ se produit lorsque les photons γ sont absorbés par un noyau absorbeur identique qui passe alors à un état excité d'énergie E_e . Ce phénomène de résonance est fortement diminué par l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou l'absorption d'un photon et l'élargissement par effet Doppler associé au mouvement thermique des atomes. Toutefois, dans certains noyaux pour lesquels ces perturbations sont négligeables, une fraction f existe en phase solide. Dans le cas d'un solide isotrope, la fraction f appelée aussi facteur de Lamb-Mössbauer s'écrit :

$$f = \exp\left[-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right] \quad (\text{II.14})$$

avec E_γ l'énergie du photon ; $\langle x^2 \rangle$, le déplacement quadratique moyen de l'atome résonnant; C la vitesse de la lumière et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, où h est la constante de Planck.

II.2.5.2. Paramètres hyperfins

Dans la matière, le noyau est soumis à l'action des champs électrique et magnétique créés par son environnement qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaires. Ces perturbations appelées interactions hyperfines sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et peuvent être résolues par spectrométrie Mössbauer. Les paramètres hyperfins tels que le déplacement isomérique, l'effet quadripolaire, le champ hyperfin, la largeur et l'intensité des raies traduisent l'influence des changements de l'environnement local sur les niveaux d'énergie nucléaire de l'isotope Mössbauer étudié.

1) Déplacement isomérique

L'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électrique de l'environnement du noyau se traduit par un déplacement des niveaux nucléaires fondamental et excité des quantités ΔE_f et ΔE_e . L'énergie du photon γ s'écrit alors sous la forme :

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

Avec ϵ_0 la permittivité électronique du vide; Ze la charge nucléaire; $\psi_A(0)$ la fonction d'onde électronique au site nucléaire; $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$ les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans les états excité et fondamental, respectivement.

La différence entre les environnements électroniques des noyaux émetteurs, S, et absorbeurs, A, entraîne un décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission d'une quantité, DI, appelée déplacement isomérique (*figure II.3- a*). Ce dernier est défini par l'expression :

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

Le déplacement isomérique est sensible à l'environnement électrique du noyau et est lié à la densité électronique de charge qui y est présente. Il dépend de l'état chimique de l'atome résonnant et sert à caractériser les différents états d'oxydation. Pratiquement, le

déplacement isomérique est mesuré par rapport à un absorbant standard, à température ambiante, qui est le fer métallique et qui sert de référence pour toutes les valeurs de déplacement isomérique.

2) Interaction quadrupolaire électrique ou séparation quadrupolaire

Dans des états de spin $I > 1/2$, les noyaux possèdent un moment quadrupolaire Q . L'asymétrie de la distribution des charges électroniques de l'atome résonnant d'une part, et celle de la distribution des charges extérieures d'autre part, sont à l'origine de l'asymétrie de la distribution de charges autour du noyau Mössbauer caractérisée par le gradient de champ électrique (GCE). L'interaction entre le moment quadrupolaire, Q , et le gradient de champ électrique est appelée interaction quadrupolaire électrique. Les valeurs propres de l'Hamiltonien associé à cette interaction sont données par :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{II.17})$$

où V_{zz} est la composante du GCE suivant l'axe principal oz ;

η le paramètre d'asymétrie du GCE donné par : $\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|$, avec $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$

I le spin nucléaire et m_I le nombre quantique magnétique nucléaire.

Cet effet conduit à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires d'ordre $(2I+1)$. Ainsi, au cours de la transition $(3/2, 1/2)$ du ^{57}Fe , l'interaction quadrupolaire fait éclater le niveau excité $I=3/2$ en deux sous niveaux, alors que le niveau fondamental reste entièrement dégénéré (*figure II.3-b*). Le spectre Mössbauer est alors constitué de deux raies dont la distance entre elles mesure la valeur de la séparation quadrupolaire donnée par :

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

L'effet quadrupolaire permet d'étudier les symétries locales des sites occupés par les atomes de fer.

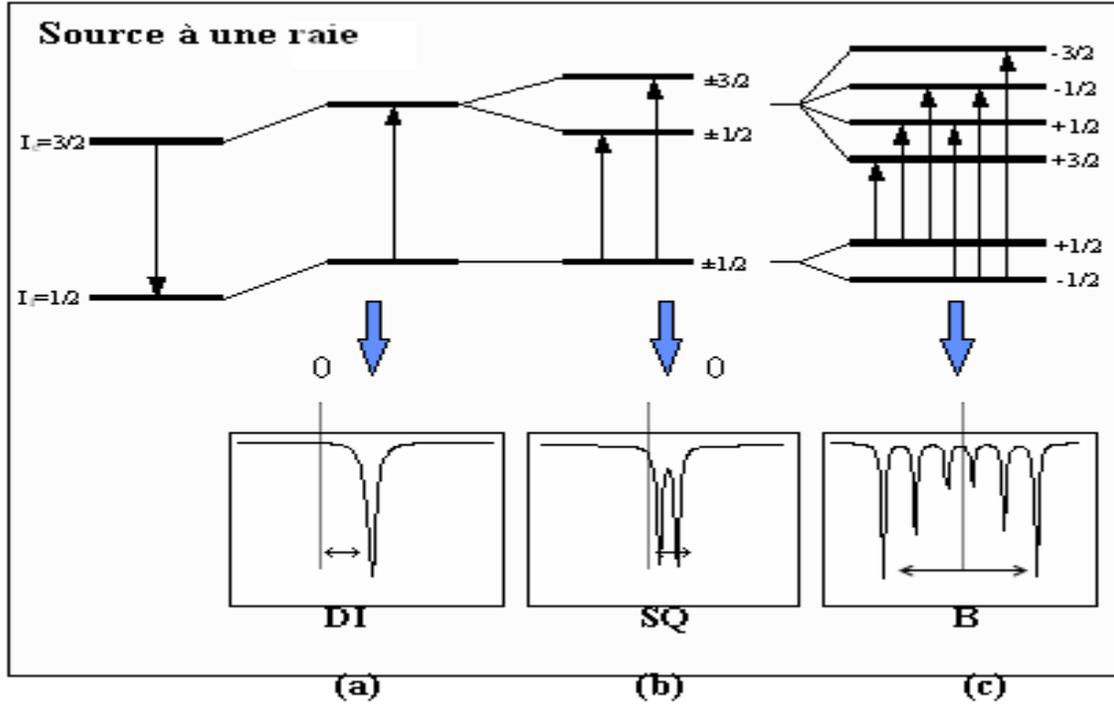


Figure II.3 : Niveaux d'énergie nucléaire du noyau ^{57}Fe et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes.

3) Interaction dipolaire magnétique ou champ magnétique effectif

Le champ magnétique effectif, B_{eff} , est la somme du champ magnétique hyperfin, B_{hf} , créé au noyau par les spins des électrons environnants et d'un champ magnétique extérieur appliqué B_{app} . L'interaction de ce champ total avec le moment magnétique nucléaire, μ , est appelée interaction dipolaire magnétique. Elle est décrite par l'hamiltonien Zeeman, H_m , donné par l'expression:

$$H_m = -g\mu_N m_I B_{\text{eff}} \quad (\text{II.19})$$

de valeurs propres :

$$E_m = -g\mu_N m_I B_{\text{eff}} \quad (\text{II.20})$$

où g_I est le facteur de Landé nucléaire; μ_N est le magnéton nucléaire et m_I la projection du spin I selon l'axe de quantification.

Cette interaction entraîne une levée totale de la dégénérescence de chaque état de spin. Dans le cas du ^{57}Fe ($I=1/2$ et $I=3/2$), l'état excité se scinde en quatre sous niveaux et

l'état fondamental en deux sous niveaux. D'après les règles de sélection, six transitions sont permises et le spectre Mössbauer, ainsi, observé est un sextuplet Zeeman (*figure II.3-c*).

Les interactions hyperfines citées ci-dessus agissent généralement simultanément sur les noyaux et constituent ce qu'on appelle les interactions combinées.

II.2.5.3. Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer

L'enregistrement des spectres Mössbauer a été réalisé au moyen d'un spectromètre conventionnel à accélération constante en géométrie de transmission. La source utilisée est du ^{57}Co diffusé dans une matrice de Rhodium. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante ($T = 300\text{ K}$).

Le dépouillement des spectres Mössbauer consiste à ajuster le spectre expérimental au spectre théorique calculé par le programme MOSFIT qui est basé sur la méthode des moindres carrés [Varret et al. 1986]. Les paramètres hyperfins sont estimés et introduits comme étant des paramètres indépendants et ajustables pour avoir une meilleure analyse.

Bibliographie

Alleg S., Tria S., Bentayeb F.Z., Moumeni H., Djebbari C., Bensebaa N. and Grenèche J.M.

9^{ème} Journée du réseau Français de la mécanosynthèse, Bordeaux France (2004).

Barlet A., Genna J. C., *Cryogenics P*, **31** (1991) 801.

Bentayeb F.Z., Alleg S., Bouzabata B., Greneche J.M., *J. Magn. Magn. Mater.*(2005).

Lutterotti L.. MAUD CSD Newsletter (IUCR) **24** (2000).

Rietveld H. M., *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.

Varret F. and Teillet J., *Unpublished Mosfit Program, Université du Maine*, France (1986).

Wiles D.B. and Young R.A., *J. Appl. Cryst.* **14** (1981) 149.

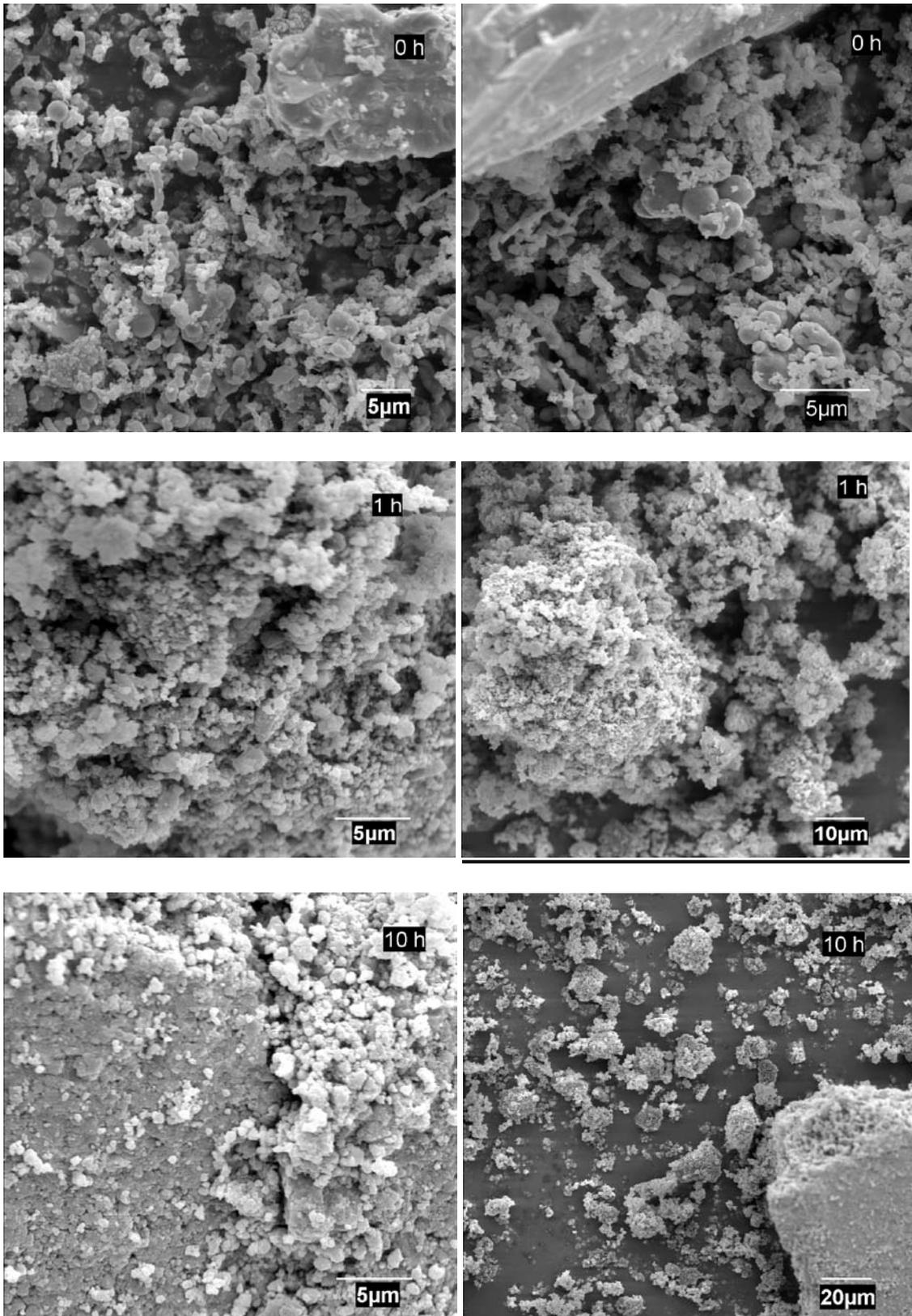
Chapitre III

Etude morphologique & microstructurale

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation du composé $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X en utilisant le programme MAUD qui est basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

III.1. Etude morphologique

Le broyage mécanique consiste à agiter un mélange de poudres pures ou pré-alliées placé dans une jarre avec plusieurs billes. Durant le broyage, les particules de poudres, qui sont piégées entre les billes ou les billes et les parois de la jarre, seront soumises à une grande énergie de collision. Sous l'effet de ces collisions les particules de poudres sont alternativement déformées plastiquement, aplaties, soudées, fracturées puis les fragments sont ressoudés entre eux. La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels et des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocation. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints et des sous grains [Fecht 1990]. Pour des temps plus longs, le broyage entraîne une désorientation des grains les uns par rapport aux autres et le matériau atteint un état dit « stationnaire » caractérisé par des propriétés structurales qui ne varient plus. Le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire dépend de la nature du matériau et des conditions du broyage.



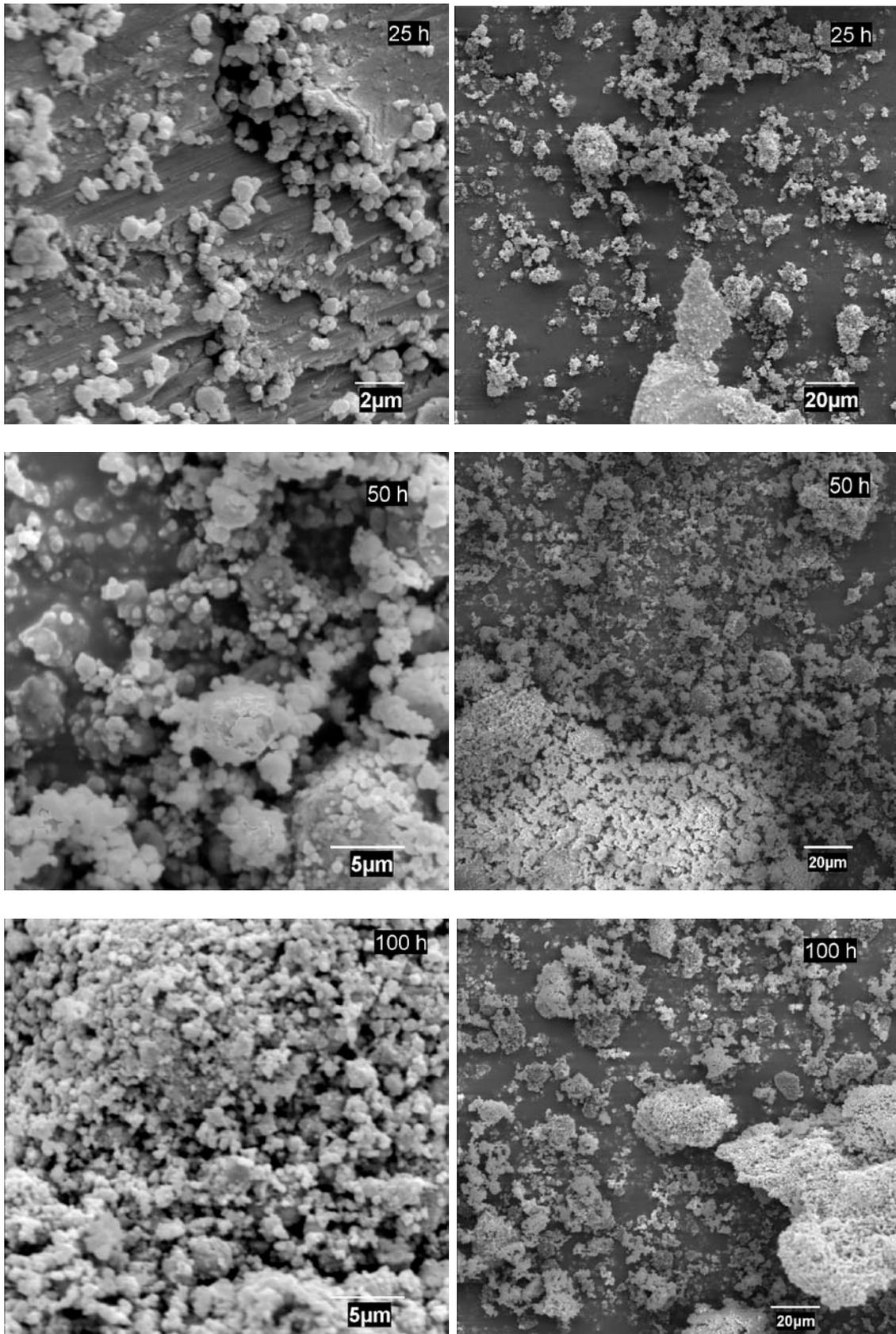


Figure III.1 : Evolution morphologique des particules de poudres du mélange $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ broyé pendant différents temps.

Dans les nanomatériaux, les interactions magnétiques diffèrent de celles des matériaux massifs car, en plus des interactions de spin à l'intérieur des clusters, les clusters de spin interagissent. Dans ce cas, les effets d'interaction dépendent fortement de la morphologie. De ce fait, la caractérisation de la morphologie des particules nécessite une attention particulière, car elle joue un rôle important dans le comportement magnétique des particules. En effet, il a été trouvé que l'aimantation des particules métalliques dépend fortement de la taille des particules et le degré d'oxydation de la surface [Gangopadhyay et al. 1994].

La *figure III.1* montre l'évolution morphologique des particules de poudre du mélange $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ en fonction du temps de broyage. Au cours du broyage, les particules de poudre sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fracture et de soudage ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille des particules résulte de la compétition entre ces deux phénomènes. Les particules ductiles sont aplaties suite aux collisions bille- poudre- bille et bille- poudre- paroi de la jarre par un processus de micro- forgeage, alors que les particules fragiles sont fracturées et soudées. Ce dernier entraîne un changement de la forme des particules individuelles. Le grossissement des particules de poudre observé à partir de la première heure du broyage indique que le phénomène de soudage à froid est dominant, car les poudres sont relativement tendres au début du broyage. Durant ce stade, on constate aussi l'existence de différentes tailles des particules de poudres (fines et grosses). Après 25 h de broyage, il est observé une distribution non homogène de la taille et de la forme des particules. L'existence de fines particules, qui sont majoritaires, et de quelques une plus ou moins grosses, au-delà de 50 h de broyage, indique que l'équilibre entre les processus de fracture et de soudage est difficile à atteindre même après un long temps de broyage (100 h).

La taille moyenne des particules a été estimée à partir des micrographies MEB par des statistiques sur une centaine de particules environ (*figure III.2*). On remarque que l'affinement de la taille des particules continue à partir de 10 h de broyage. La distribution de la taille des particules est relativement large: elle s'étale sur le domaine ($\sim 0,1 - 77$) μm environ. Le maximum de la distribution (30 particules environ) est centré sur (0,1-1) μm . L'inhomogénéité de taille qui résulte de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage, est aussi liée à la nature des poudres élémentaires (Fe, Co, Nb et B). Au delà de 25 h de broyage, la taille de la majorité des

particules est inférieure à 1 μm et le maximum de la distribution se déplace vers 300-400 nm.

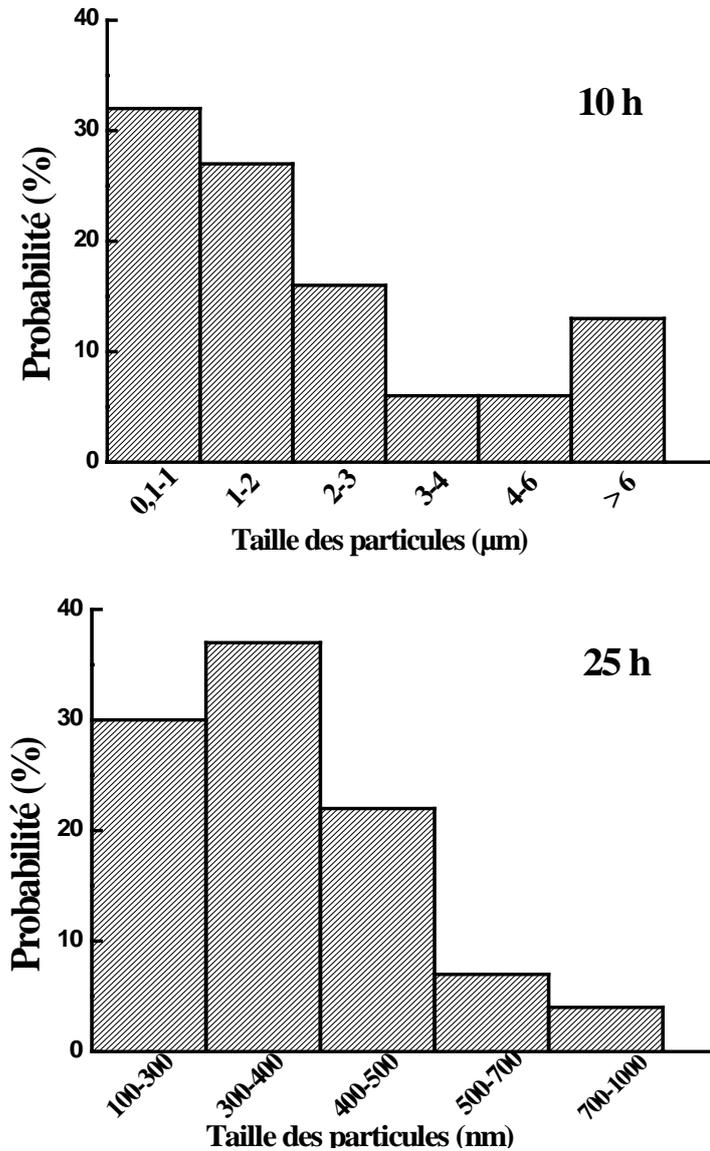


Figure III.2 : Evolution de la distribution de la taille des particules de poudres pendant le broyage.

III.2 Analyse par diffraction des rayons X

La principale méthode utilisée pour l'investigation de la formation des phases, leurs structures et microstructures est la diffraction des rayons X. La caractérisation structurale des alliages nanocristallins porte sur : (i) la taille, la morphologie des nanograins et leur fraction volumique ; (ii) la composition chimique et la nature du désordre topologique de la phase amorphe, et (iii) sur la zone interfaciale qui sépare les

nanograins de la matrice amorphe. Cette zone tampon possède une structure atomique différente de celle des grains et du désordre homogène de l'amorphe résiduel. Elle peut être caractérisée par un faible facteur de compacité ou taux d'occupation. La caractérisation structurale de cette zone est importante car elle peut favoriser ou défavoriser des échanges magnétiques entre les nanograins et la phase amorphe.

La *figure III.3* montre les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ avant et après différents temps de broyage. Avec la progression du processus de broyage, il est observé l'apparition et la disparition de certains pics de Bragg attribués à la formation de phases intermédiaires. L'élargissement des différents pics et la diminution de leurs intensités, qui sont caractéristiques des poudres broyées, sont dus à l'affinement de la taille des cristallites et l'introduction des défauts cristallins (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.). A partir de 25 h de broyage, les diffractogrammes présentent pratiquement les mêmes pics de diffraction. Le broyage prolongé, jusqu'à 125 h, conduit à l'amorphisation du composé.

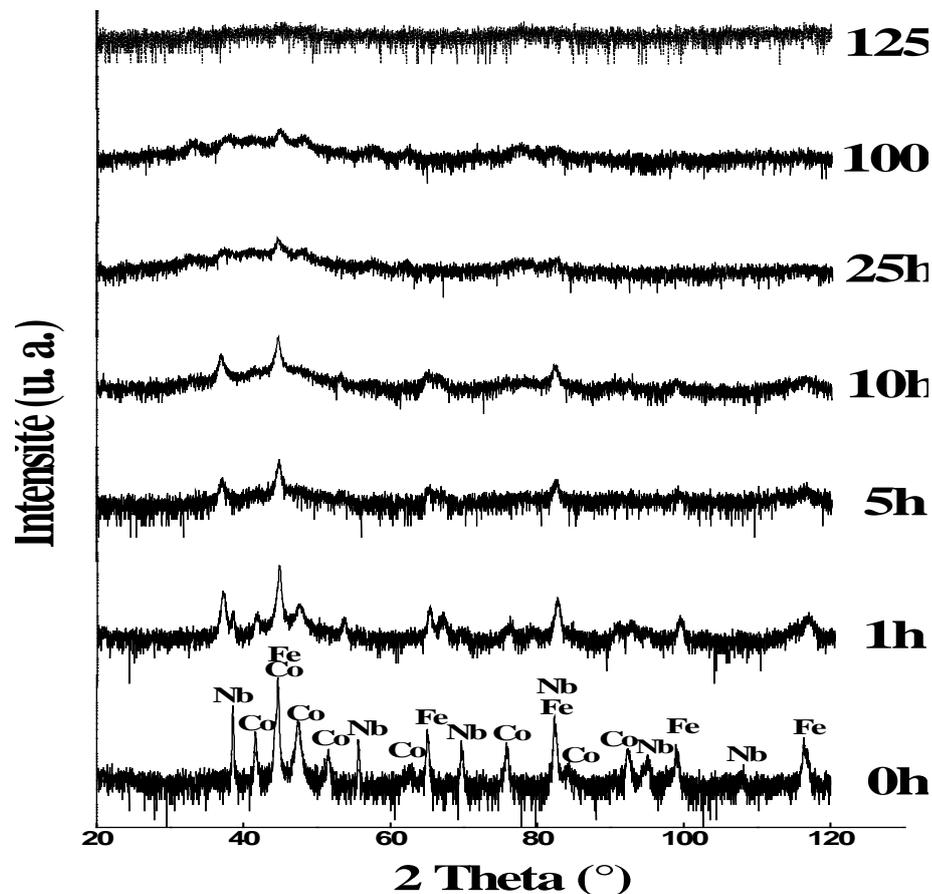


Figure III.3: Diffractogrammes de rayons X du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ en fonction du temps de broyage.

L'analyse des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales et microstructurales induites par le processus de broyage. En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effet susceptibles de modifier de façon significative le profil du pic de diffraction : l'effet de taille et l'effet de distorsion. L'élargissement des raies est dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. L'effet de distorsion a plusieurs origines: la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement, etc.), dilatations ou contractions thermiques, etc. 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 effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique. Etant donné la complexité des diffractogrammes X du mélange étudié et afin de tenir compte des effets des microcontraintes et de l'anisotropie de forme, nous avons utilisé un programme d'affinement basé sur la méthode de Rietveld (programme Maud).

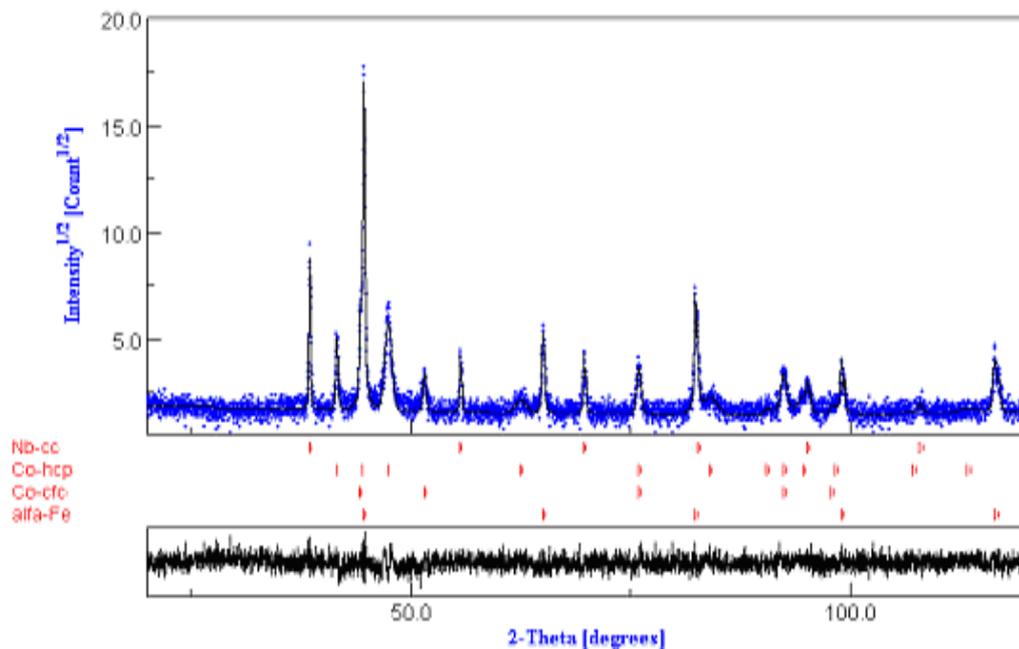


Figure III.4 : Diffractogramme X du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ avant broyage.

Le diagramme de diffraction de rayons X de la poudre initiale (*figure III.4*) montre les pics de diffraction de Bragg correspondant aux éléments purs : le Fe α de structure cc et de paramètre cristallin $a = 0,28664$ nm ; le Nb de structure cc et de paramètre cristallin $a = 0,3306$ nm, et le Co avec ses deux formes allotropiques cubique

à faces centrées, cfc, de paramètre cristallin $a = 3,541$ nm, et hexagonal, hcp, de paramètres cristallins $a = 2,5071$ nm et $c = 0,4068$ nm. Les pics de Bragg du bore n'apparaissent pas à cause de son caractère amorphe et son faible facteur de forme.

Dans le système quaternaire Fe-Co-Nb-B, six différentes interfaces peuvent être créées lors du broyage mécanique à savoir : Fe/B, Fe/Co, Fe/Nb, Nb/B, Co/B et Nb/B. Le diagramme d'équilibre des phases Fe-Co ne montre aucun eutectique profond suggérant qu'aucune structure amorphe ne peut se produire dans ce système. Par contre, la réaction d'amorphisation peut se produire aux interfaces Fe/B, Fe/Nb, Nb/B, Co/B et Co/Nb qui exhibent des énergies de formation fortement négatives (*tableau III.1*).

Tableau III.1 : Enthalpies de formation des différents couples dans le système Fe-Co-Nb-B.

Enthalpie (kJ/mol.)	Fe	Co	Nb	B
Fe	/	- 1	- 45	- 38
Co	- 1	/	- 25	- 9
Nb	- 45	- 25	/	- 39
B	- 38	- 9	- 39	/

Le meilleur affinement Rietveld du spectre de diffraction X de la poudre broyée pendant 1 h (*figure III.5*) a été obtenu par l'introduction des borures Fe₂₃B₆ de structure cfc et Fe₃B de structure orthorhombique en plus des éléments purs : Fe α , Co hcp, Co cfc et Nb cc. La diminution de l'intensité et l'élargissement des pics de Bragg du fer, du cobalt et du niobium sont liés à la réduction de la taille des cristallites et l'introduction de différents types de défauts à l'intérieur des domaines de diffraction. Le décalage du pic de diffraction du Nb vers les petits angles peut être expliqué par la diffusion des atomes de B dans le réseau du Nb et la formation de la solution solide Nb(B) de structure cc. La réaction entre le niobium et le bore a été observée dès les premières heures de broyage dans le système Nb-B [Kiokata et al. 2006] et dans les mélanges Fe-Co-Nb-B [Souilah 2008, Younes 2008].

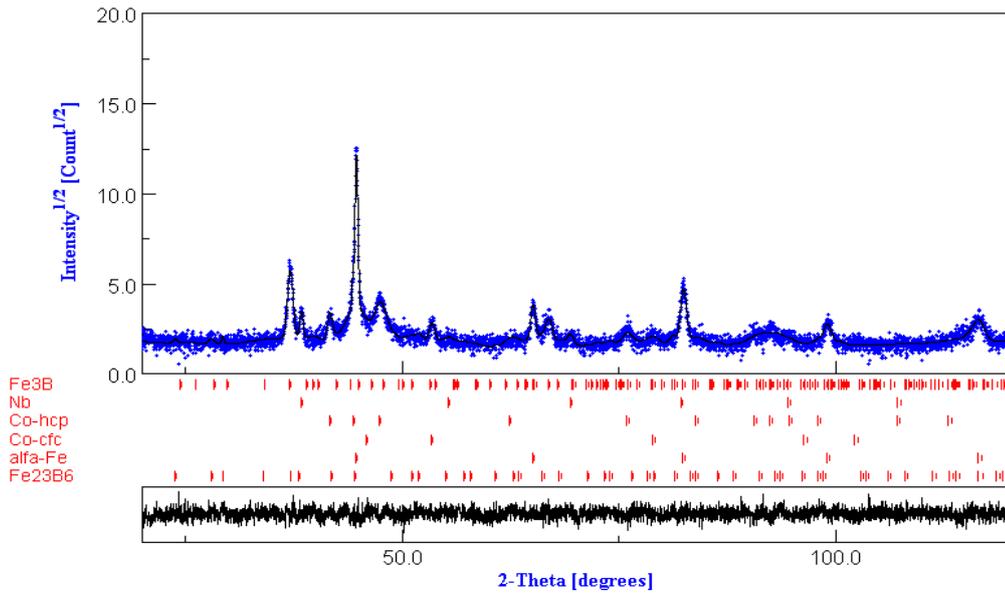


Figure III.5 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ après 1 h de broyage.

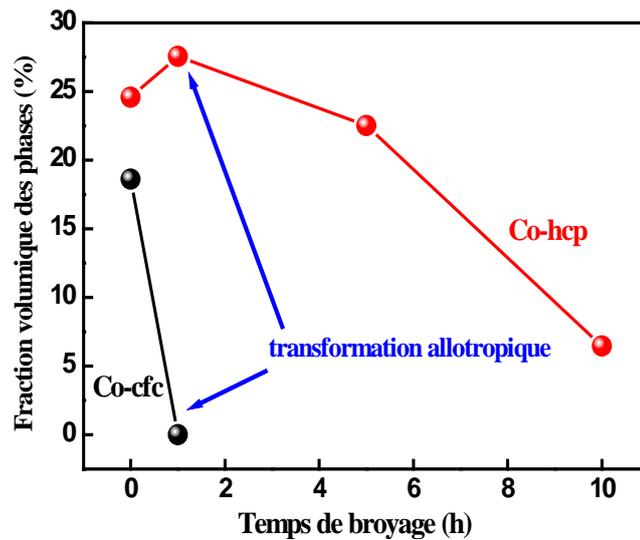


Figure III.6 : Evolution des fractions volumiques du Co cfc et du Co hcp dans le mélange $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ en fonction du temps de broyage.

La diminution de la fraction volumique du Co cfc, jusqu'à 1% environ, peut être expliquée par la réduction de la taille de ses domaines de diffraction et/ou sa transformation allotropique vers la forme hcp qui se traduit par l'augmentation de la fraction volumique du Co hcp (figure III.6). Il est à noter que le Co de structure cfc est métastable à température ambiante, devient instable par l'introduction d'énergie externe de type thermique ou mécanique [Huang et al. 1995]. Les transformations allotropiques induites par broyage mécanique haute énergie ont fait l'objet de plusieurs études [Fecht et al. 1990, Cardellini et al. 1993, Fenineche et al. 2000, Moumeni et al. 2004]. Ces

transformations ont été attribuées à l'accumulation des défauts d'empilement et à l'augmentation de l'énergie stockée dans les particules de poudre.

La phase Fe_{23}B_6 adopte une structure prototype de Cr_{23}C_6 avec un groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Dans cette structure, le «**cubo-octahedra**» et les cubes formés par les atomes du métal sont symétriquement connectés avec les atomes du métalloïde. Donc, les atomes de bore sont entourés par huit atomes de fer. Cette phase a été observée dans les alliages Fe-B [Caamaño et al. 2001], Fe-Nb-B [Shapaan et al. 2004] et $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Nb}_{16-y}\text{Cu}_y$ ($x = 18, 39, 60$; $y = 0, 1$) [Blázquez et al. 2001].

Inoue et al. ont montré que l'addition d'une petite quantité de Nb aux alliages à base de Fe-Co est importante pour l'amorphisation et que la phase cristalline fondamentale du liquide trempé rapidement est la phase métastable de structure complexe Fe_{23}B_6 ou Co_{23}B_6 . Ainsi, le changement des configurations atomiques locales mène à la précipitation des phases métastables type Fe_{23}B_6 ou Co_{23}B_6 [Inoue et al. 2006].

Au delà de 5 h de broyage, le bruit de fond devient de plus en plus important. Le bruit de fond des diffractogrammes X est, en général, la somme de deux contributions : une contribution instrumentale et une contribution de l'échantillon, qui dans certains cas peut contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. Le fond instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement de l'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites, etc.). Cependant, le fond continu de l'échantillon a pour origine certaines particularités structurales de l'échantillon comme l'ordre à courte distance ou la présence d'une phase amorphe.

La formation de phases amorphes par broyage mécanique a été observée dans plusieurs intermétalliques. Avec ce procédé d'élaboration, les défauts cristallins et antisites introduits dans le matériau entraînent une augmentation de l'énergie de la phase intermétallique au dessus du seuil d'énergie pour la formation de la phase amorphe. Ils peuvent empêcher la nucléation des grains de l'intermétallique et favoriser l'apparition de la phase amorphe qui devient énergétiquement stable [Johnson et al. 2006] car l'énergie emmagasinée pendant le broyage peut atteindre 40% de l'énergie de fusion [Eckert et al. 1992]. Les défauts élèvent l'énergie libre du système au dessus du niveau de la phase amorphe, ce qui favorise la formation de la phase amorphe.

Le meilleur affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X des poudres broyées au delà de 5 h est obtenu avec le modèle anisotrope qui tient compte du profil intégral des pics de diffraction dû à l'anisotropie de forme et de taille des cristallites comme le montre la courbe différence (*figure III.7*). Une phase supplémentaire type amorphe (amp) caractérisée par une faible taille des grains et un taux de microdéformations presque nulle a été également introduite. Il faut noter la disparition totale des pics de diffraction du Co cfc.

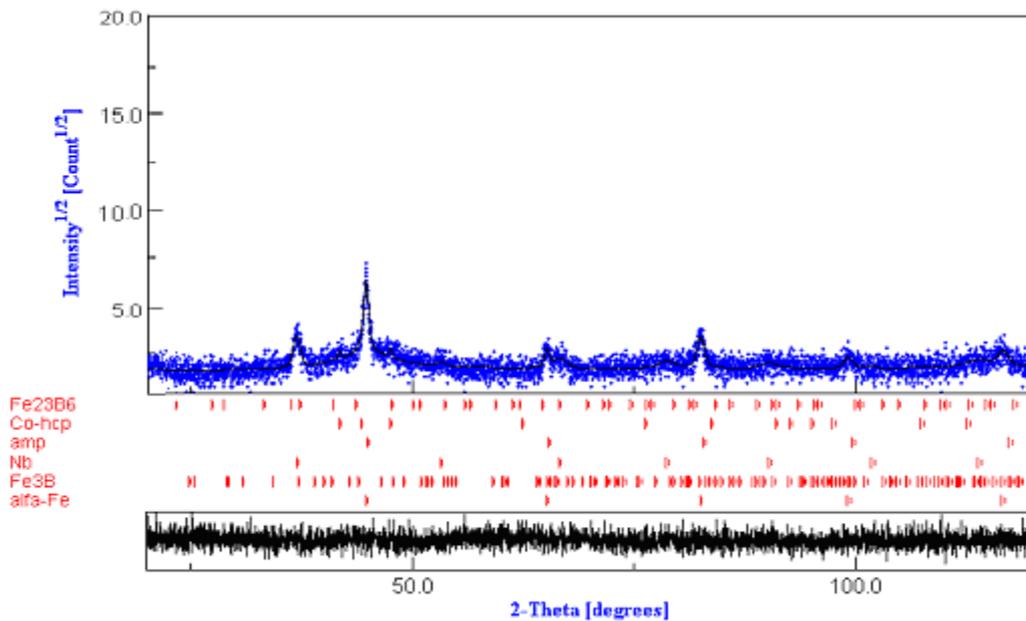


Figure III.7 : Affinement Rietveld du diffractogramme du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ après 5 h de broyage.

Après 10 h de broyage, on constate une augmentation importante de l'intensité des pics de diffraction du $Fe\alpha$ et du borure Fe_3B par rapport à 5 h de broyage comme le montre la *figure III.8*. Il est observé également l'apparition de nouveaux pics de diffraction suite à la formation de la phase Fe_2B de structure quadratique (*figure III.9*). L'augmentation des pics de diffraction peut être expliquée par la décomposition de la phase métastable $Fe_{23}B_6$ en $Fe\alpha$, Fe_2B et Fe_3B . On note que la phase $Fe_{23}B_6$ possède une enthalpie libre très élevée par rapport aux phases Fe_2B et Fe_3B . Une telle décomposition a été observée dans les alliages amorphes $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$ et $Fe_{60}Nb_{10}B_{30}$ afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique [Imafuku et al. 2001]. La décomposition de la phase $Fe_{23}B_6$ est illustrée par l'augmentation des fractions volumiques relatives des phases $Fe\alpha$ et Fe_3B (*figure III.10*).

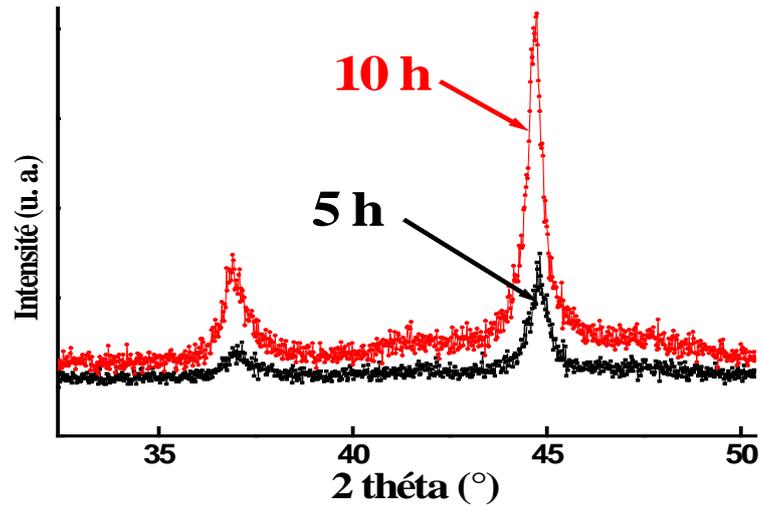


Figure III.8: Changement des profils des pics de diffraction du $Fe\alpha$ et du borure Fe_3B .

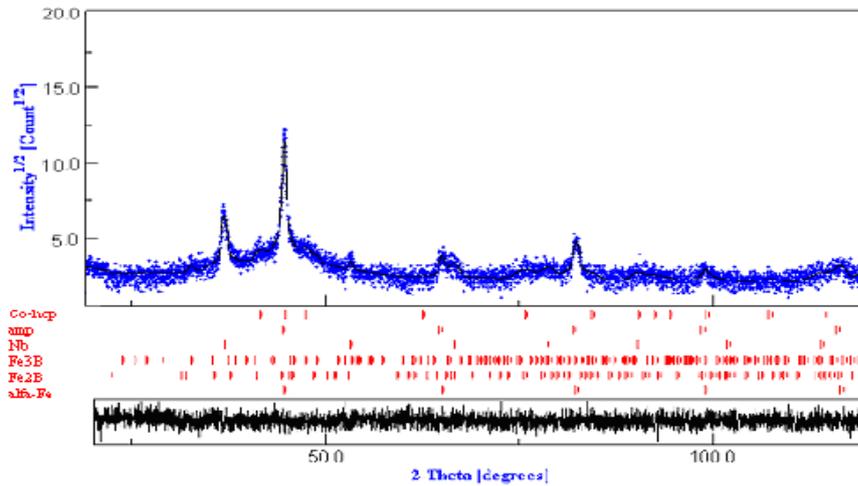


Figure III.9 : Affinement Rietveld du diffractogramme du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ après 10 h de broyage.

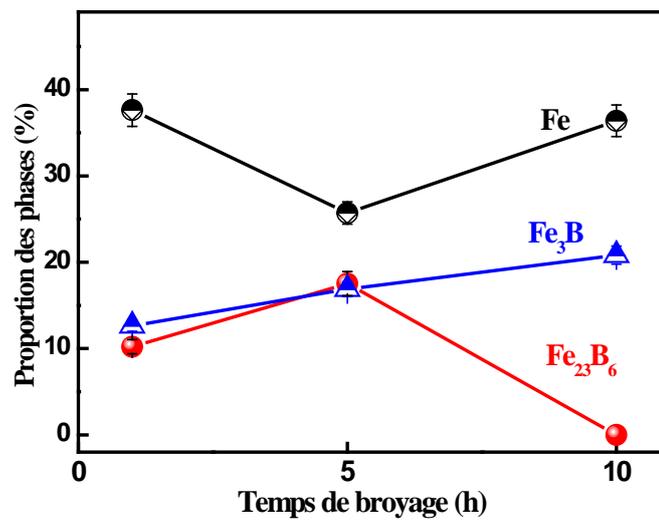


Figure III.10 : Evolution des proportions relatives des phases α -Fe, Fe_3B et $Fe_{23}B_6$ entre 1 et 10 h de broyage.

Le broyage mécanique haute énergie des alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($x = 25, 40, 50, 75$) conduit à la formation des nanograins Fe_2B et FeB de taille moyenne égale à 10 nm dispersés dans une matrice amorphe [Miguel et al. 2004]. Il a été montré que le mélange de poudres se fait via l'interdiffusion du Fe et du B qui possèdent des coefficients de diffusions similaires [Balogh et al. 1995].

Dans les alliages type-Finemet, la précipitation des borures Fe_2B ou Fe_3B se produit à une température de l'ordre de 870 K [Wang et al. 1991, Yoshizawa et al. 1990]. La substitution des sites des atomes de Fe par un autre atome de métal de transition (Co, Ni ou Nb) dans la phase Fe_{23}B_6 conduit à sa stabilisation [Imafuku et al. 2001, Shapaan, et al. 2004, Idzikowski et al. 2003]. Un résultat similaire a été obtenu par Long et al. dans le nanocomposite $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{Nb}_4\text{B}_{13}\text{Ge}_2\text{Cu}_1$ recuit à 820°C pendant 1 h [Long et al. 2007]. La composition de cette phase stable $(\text{FeCoNb})_{23}\text{B}_6$ de paramètre cristallin $a=10,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$ a été estimée à $33 \pm 5 \text{ at.}\% \text{Fe}$, $38 \pm 5 \text{ at.}\% \text{Co}$, $7 \pm 1 \text{ at.}\% \text{Nb}$, et $20 \pm 3 \text{ at.}\% \text{B}$. La phase stable $(\text{FeCoNb})_{23}\text{B}_6$ a été observée lors de la recristallisation de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{18}\text{Mn}_2\text{Nb}_6\text{B}_{18}$ traité à 1000 K [Blázquez et al. 2001, Benaini et al. 2007].

Ruuskanen et al. ont observé la formation du borure Fe_2B lors du broyage des mélanges $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($x = 0.2, 0.3$ et 0.4) dans un broyeur planétaire avec un rapport massique billes/poudres de 10/1, sous atmosphère d'argon [Ruuskanen et al. 1998]. Ces auteurs ont trouvé que la température de Curie de Fe_2B ($\sim 1000 \text{ K}$) est inférieure à celle du Fe . Cette phase devient magnétique à basse température et elle présente une anisotropie magnétique très importante.

La disparition totale des pics de diffraction du cobalt de structure hcp, au delà de 10 h de broyage, est attribuable à la diminution de la taille des cristallites jusqu'à des valeurs inférieures à la limite de résolution du diffractomètre et/ou à la dissolution du cobalt dans la matrice du fer. Il est à noter que le cobalt et le fer sont solubles en toutes proportions, ont une enthalpie de mélange faiblement négative ($\Delta H = -1 \text{ kJ/mol}$) et forment une solution solide continue sur tout le diagramme d'équilibre.

Au delà de 25 h de broyage, les spectres de diffraction X présentent les mêmes phases avec une dominance de la phase désordonnée (*figure III.11*). Le meilleur ajustement est obtenu après l'introduction de la phases FeCo et la phase fortement désordonnée type amorphe. Après 125 h de broyage, il est observé de larges pics

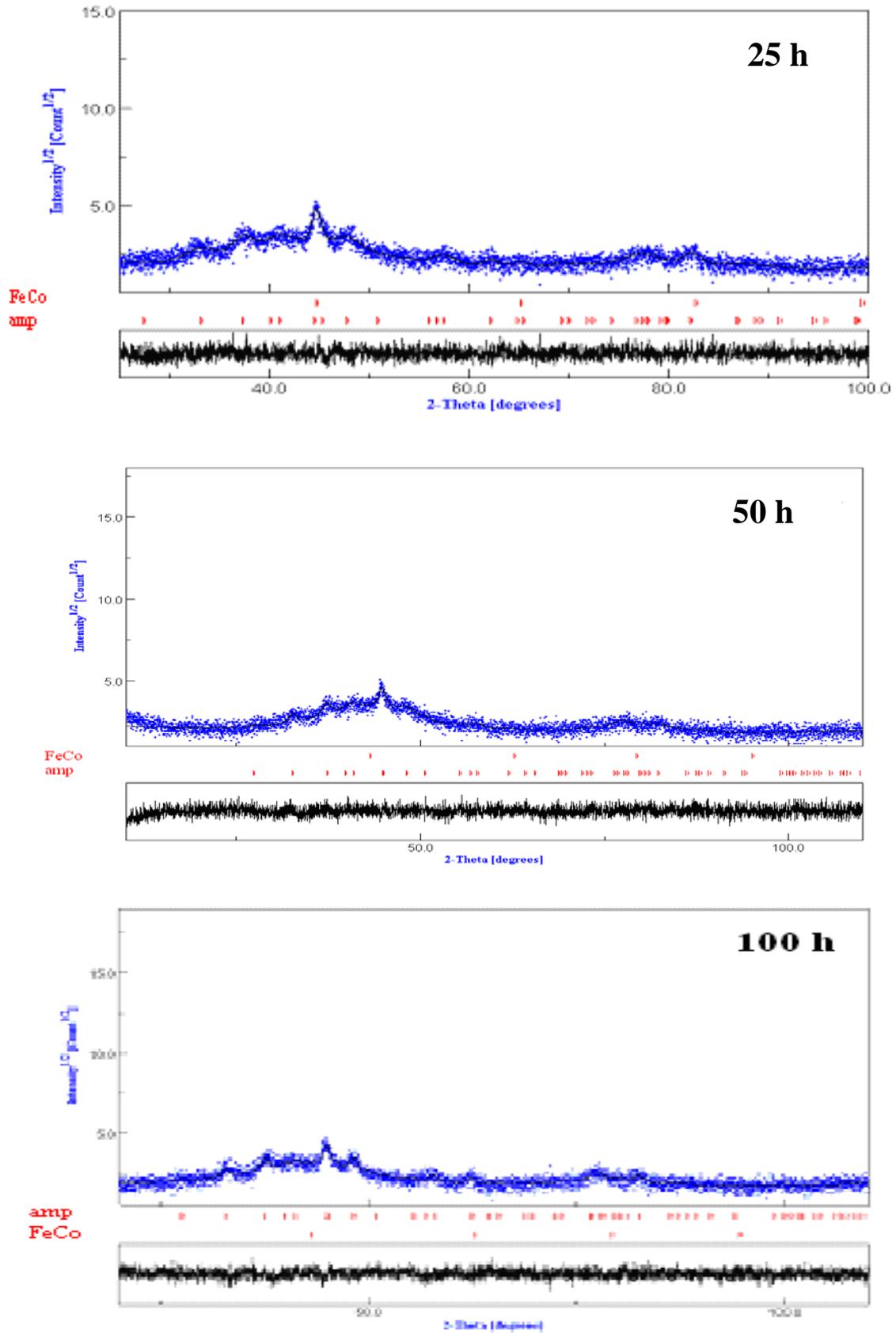


Figure III.11 : Affinement Rietveld des diffractogrammes du mélange de poudres $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ après 25, 50 et 100 h de broyage.

caractéristiques de l'état amorphe. Cependant, en se basant sur le fait que les spectres de diffraction de rayons X ne présentent qu'une image moyenne, il est donc impossible de distinguer si le matériau est : (i) complètement amorphe ; (ii) présente des grains extrêmement fins ; ou (iii) il est constitué de petits cristaux dispersés dans une matrice amorphe.

Balogh et al. ont étudié l'amorphisation de l'équiatomique FeB. Ils ont constaté que l'état amorphe est atteint après 170 h de broyage. La phase Fe₂B a été formée pour des temps de broyages plus longs [Balogh et al. 1995].

L'alliage Fe₅₂Nb₄₈ a été obtenu à partir des poudres élémentaires de Fe (60 µm, 99,7%) et de Nb (50 µm, 99,9%), avec un rapport massique billes/poudre de 10 :1 et une vitesse de rotation de 500 trs/min. L'état amorphe est atteint après 10⁸ ks. Les alliages Fe-Nb dont le pourcentage en Nb est supérieur à 45 at.% ne peuvent être obtenus facilement par les voies traditionnels (fusion) à cause de la différence remarquable entre les points de fusion du Fe (1809 K) et du Nb (2742 K) [El-Eskandarany et al. 1999].

III.2.1. Paramètres cristallins

La variation du paramètre cristallin du fer dans le mélange Fe₃₁Co₃₁Nb₈B₃₀ pendant le processus de broyage (figure. III.12) montre l'existence de trois stades : une augmentation rapide jusqu'à 10 h (stade i), suivie d'une diminution jusqu'à 25 h (ii) puis un état presque stationnaire au delà de 25 h de broyage (iii).

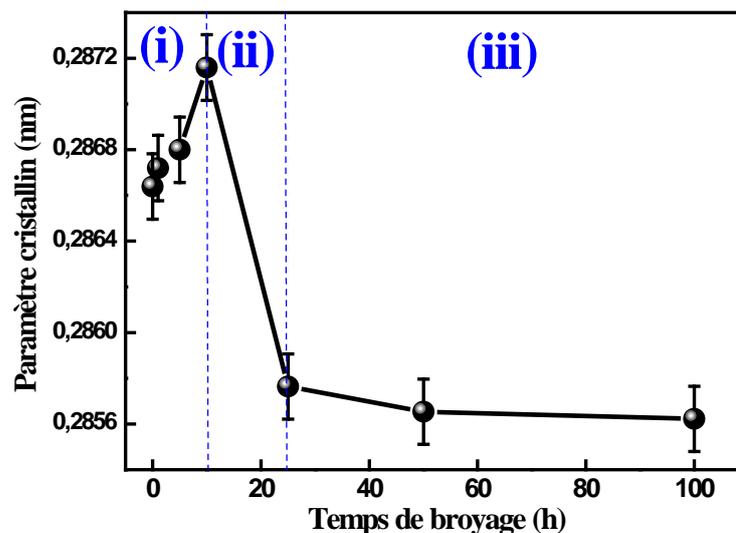


Figure III.12 : Evolution du paramètre cristallin du Fe en fonction du temps de broyage.

L'augmentation du paramètre cristallin du fer au début de broyage peut être liée aux distorsions du réseau cristallin suite aux déformations plastiques sévères. Ce comportement est caractéristique des poudres ductiles broyées. Un résultat similaire a été observé dans la plupart des alliages à base de fer [Tebib et al. 2008, Souilah 2008, Younes 2008]. Cette augmentation peut être aussi attribuée à la diffusion des atomes de Nb et/ou B dans le réseau du fer. On note que le rayon atomique du Nb ($r_{\text{Nb}} = 0,1425$ nm) est supérieur à celui du fer ($r_{\text{Fe}} = 0,1241$ nm). La distorsion relative du réseau cristallin par rapport à un réseau parfait peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (\text{III.1})$$

où a est le paramètre cristallin après un certain temps de broyage et a_0 est celui d'un cristal parfait obtenu à partir des fiches ICSD. Ainsi, la variation relative du paramètre cristallin du Fe atteint une valeur de l'ordre de 0,18% après 10 h de broyage. Une déviation relative du réseau du Fe de l'ordre de 0,5% a été obtenue dans l'alliage Fe-8P [Tebib 2009].

La diminution du paramètre cristallin durant le second stade peut être expliquée par la diffusion des atomes de Co dans la matrice du Fe et/ou aux défauts triples générés par le processus du broyage mécanique [Ram et al. 2000, Di et al. 1992]. Le défaut triple consiste en un atome de cobalt en anti-site combiné avec deux lacunes sur le sous-réseau du cobalt [Moumeni 2005]. Ce type de désordre a été observé dans les alliages de Co préparés par broyage [Di et al. 1992]. La stabilité du paramètre cristallin, à partir de 25 h de broyage, indique la formation de la solution solide FeCo de structure cc et de paramètre cristallin $a = 0,2856$ nm. Cette valeur qui est inférieure à celle obtenue dans l'alliage FeCo (0,2861 nm) préparé par broyage [Moumeni 2005], est identique à celle de la phase α -FeCo de structure cc ($a = 0,2857$ nm) obtenue dans l'alliage massif $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{31}\text{Co}_{12}$ [Alleg 1999].

Le paramètre cristallin du niobium augmente progressivement en fonction du temps de broyage (*figure III.13*), passe de 0,3306 à 0,3431 nm pendant les 5 premières heures, puis reste presque constant. Cette augmentation de 3,96% environ est attribuée à l'introduction des défauts induits par les déformations plastiques sévères et la formation de la solution solide Nb(B) suite à la diffusion du B dans le réseau du niobium. La stabilité du paramètre cristallin entre 5 et 10 h de broyage peut être liée au fait que la

solubilité limite du B dans le Nb est atteinte. Kiokata et al. ont observé la formation de la solution solide Nb(B) après 5 h de broyage. Une faible variation de paramètre cristallin du Nb de l'ordre de 0,2 % est observé [Kiokata et al. 2006].

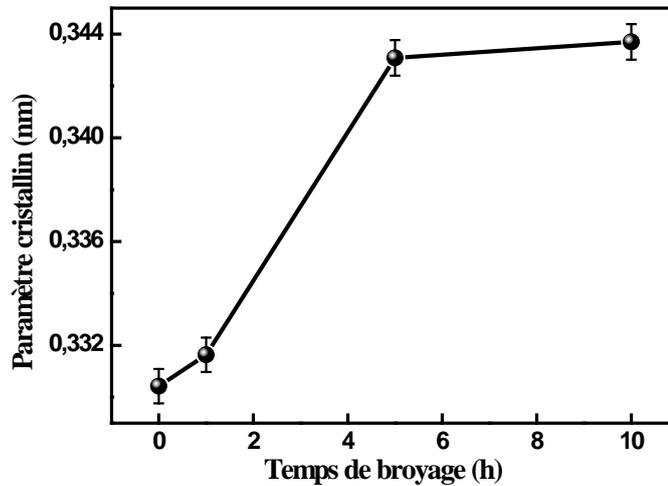


Figure III.13 : Evolution du paramètre cristallin du Nb en fonction du temps de broyage.

Pour le Co hcp, les paramètres de maille a et c présentent des comportements opposés (figure III.14). Le paramètre a diminue légèrement de 0,2507 à 0,2498 nm tandis que le paramètre c augmente rapidement de 0,4085 jusqu'à 0,420 après 10 h de broyage. Par conséquent, le rapport c/a augmente. Ce résultat est différent de celui obtenu dans le cas de l'alliage $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{21}\text{Nb}_7\text{B}_{15}$ où l'augmentation des paramètres cristallins (a et c), avec le temps de broyage, a été observé [Souilah 2008]. Ainsi, l'utilisation de différentes conditions de broyage (intensité, rapport massique bille/poudre, broyeur, atmosphère, etc.) peut conduire à différents résultats. On note que la valeur de a est plus petite que a_0 et c est plus grande que c_0 .

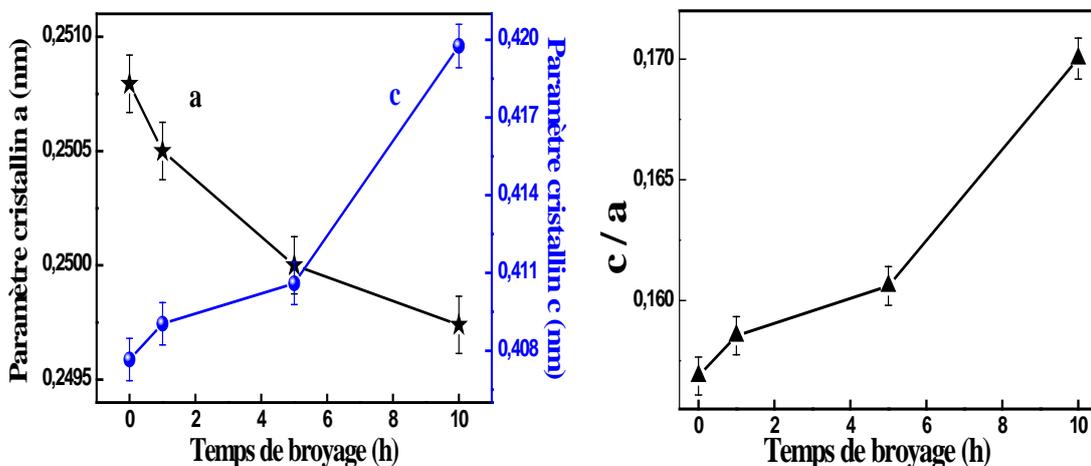


Figure III.14 : Evolution des paramètres cristallins du Co hcp en fonction du temps de broyage.

Les paramètres cristallins de la phase Fe₂B sont dépendants du temps de broyage. Le paramètre a augmente de 0,511 à 0,560 nm par contre, le paramètre c reste presque constant et est comparable à celui de la phase pure, $c_0=0,425$ nm. Ainsi, il est possible d'expliquer l'augmentation du paramètre a par le fait que dans la structure Fe₂B, les atomes de Fe sont substitués par le Nb et/ou le Co. Un résultat similaire a été observé dans l'alliage FeAlB où le paramètre a augmente de 0,511 à 0,515 nm [Rico et al. 2005]. Un comportement différent a été, toutefois, observé dans les intermétalliques nanocristallins type Fe₂B où il a été constaté l'augmentation de a et la diminution de c avec la réduction de la taille des cristallites, d'où une augmentation du volume de la maille élémentaire de l'ordre de 0,3% [Sui et al. 1994, Liu et al. 1997].

Pour le borure Fe₂₃B₆, l'extension du réseau cristallin donnée par la déviation relative $\Delta a = 2,78\%$, peut être due aux déformations plastiques sévères qui se manifestent par la présence d'une variété de défauts cristallins et l'augmentation du nombre de joints de grains et d'interfaces. Les différentes structures interfaciales peuvent induire des distorsions du réseau cristallin à des degrés différents. En principe, les plus grandes distorsions ont le plus grand effet sur la structure cristalline de l'interface. En effet, le degré de distorsion sera plus élevé dans les cristallites nanométriques orientées aléatoirement car les interfaces entre elles sont toujours incohérentes. Une autre cause possible est l'affinement important de la taille des cristallites qui passe de 97,5 à 13 nm entre 1 et 5 h de broyage, respectivement. Donc plus la taille des grains est petite, plus la solubilité des lacunes, induites par broyage, dans la matrice est grande et plus la distorsion du réseau cristallin est significative. On rappelle que l'existence de défauts ponctuels dans le réseau cristallin peut perturber la structure cristalline au voisinage des lacunes d'où sa distorsion. Le *tableau III.2* montre l'évolution de la forme des grains de quelques phases (Fe, FeCo et Fe₃B) ayant subis des distorsions au cours du broyage.

Dans le cas de la phase orthorhombique Fe₃B, la variation des paramètres cristallins est présentée, en fonction du temps de broyage, sur la *figure III.15*. On observe des augmentations rapides de b et c et une diminution de a . Ces paramètres s'éloignent de ceux de la phase Fe₃B pure. Ces variations sont liées d'une part, à l'augmentation importante du taux de microdéformation et l'affinement considérable de la taille des cristallites et d'autre part, à la diffusion des atomes du Nb et/ou du Co.

C'est une phase type $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Co})_3\text{B}$. Les déviations relatives des paramètres cristallins sont de l'ordre de $\Delta a = -3,89\%$, $\Delta b = 1,89\%$ et $\Delta c = 0,15\%$.

Tableau III. 2 : Evolution de la forme des grains du Fe, FeCo et Fe_3B au cours du broyage.

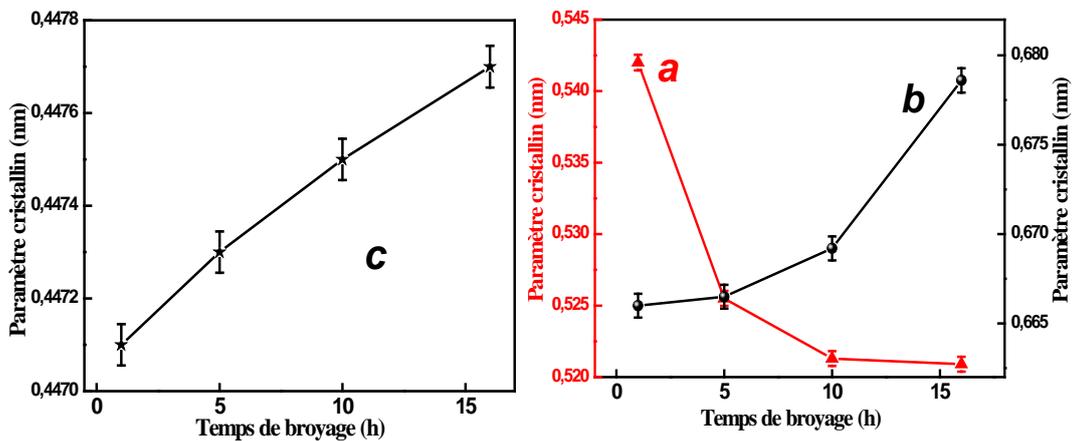
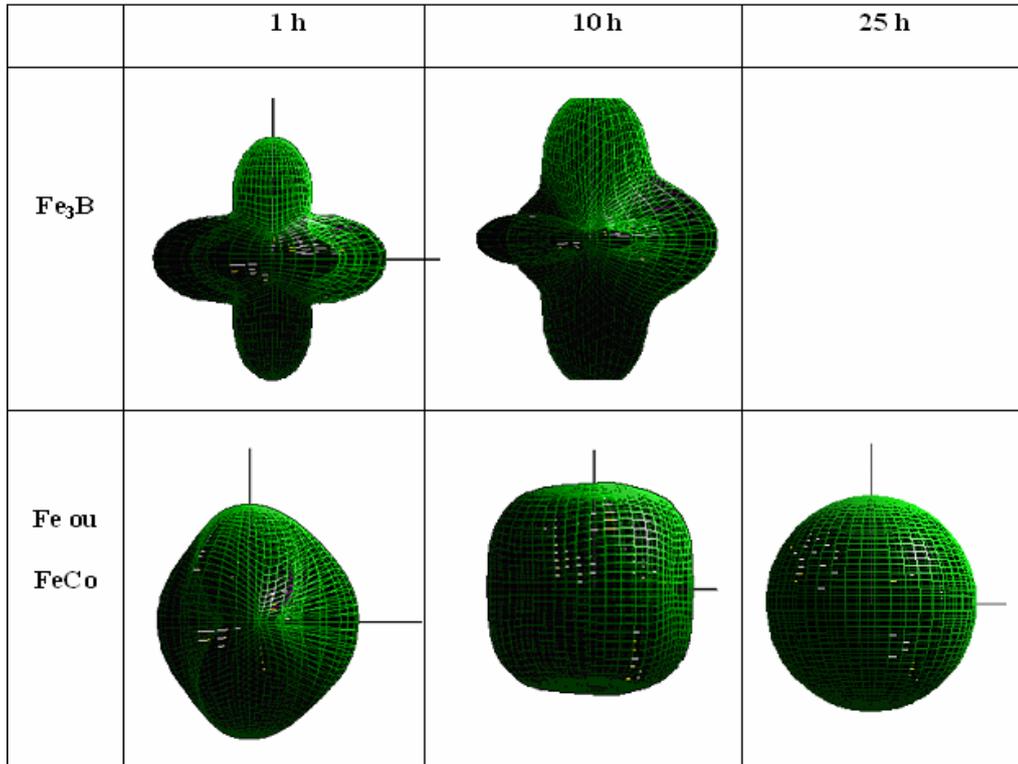


Figure III.15 : Evolution des paramètres de mailles de la phase Fe_3B en fonction du temps de broyage.

III.2.2. Paramètres microstructuraux

La figure III.16 présente l'évolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle d \rangle$, et le taux de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, du Fe dans le mélange $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ en fonction du temps de broyage. La taille moyenne des cristallites diminue rapidement au

début de broyage (Région I) passe de 211 à 18 nm environ, puis se stabilise à partir de 25 h de broyage (Région II). Simultanément, le taux de microdéformations augmente pendant le premier stade de broyage et devient presque constant pour des temps plus longs. Des dépendances similaires ont été observées pour différents alliages préparés par broyage mécanique [Souilah 2008, Tebib et al. 2008].

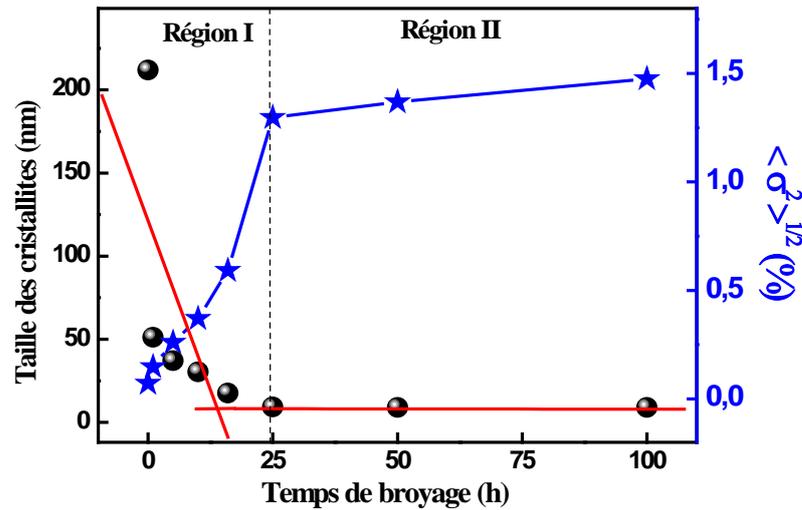


Figure III.16 : Evolution de la taille moyenne des cristallites et du taux de microdéformations du Fe dans le mélange $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$.

Le fit linéaire de la taille des cristallites montre la présence de deux stades distincts avec différentes pentes: -0,376 pour les courts temps de broyage (Région I) et -0,026 pour des temps plus longs (Région II). En se basant sur le modèle proposé par Li et al. qui décrit l'évolution de la taille des grains lors des déformations mécaniques [Li et al. 1992], la taille critique définie par l'intersection des deux courbes est de l'ordre de 8,95 nm. Cette valeur est inférieure à celles obtenues pour le Fe pur et le FeCo broyés [Azzaza et al. 2006]. La différence peut être attribuée aux conditions de broyage (composition, type de broyeur, vitesse de rotation, etc.), principalement à l'amorphisation.

Les paramètres microstructuraux moyens, $\langle d \rangle$ et $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, déterminés par l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X sont montrés, en fonction du temps de broyage, sur la *figure III.17*, pour le cobalt hcp, la phase Fe_3B et le Nb. L'affinement de la taille des cristallites est accompagné d'une augmentation du taux de microdéformations des particules de poudre qui découlent de la distribution des

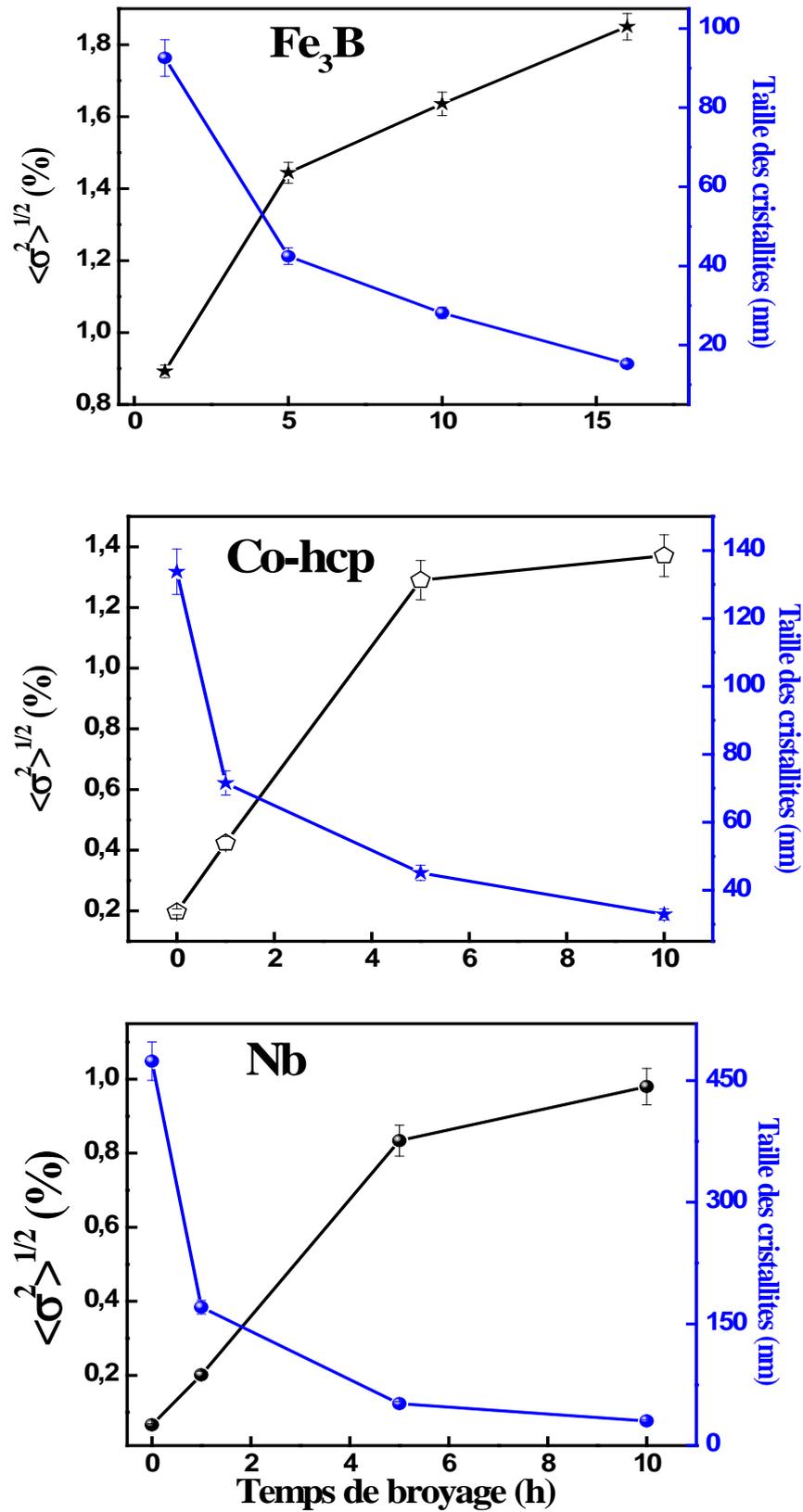


Figure III.17: Variation de la taille des cristallites et du taux de microdéformations de la phase Fe₃B, du Co hcp et du Nb en fonction du temps de broyage.

contraintes internes. Ces dernières sont dues aux déformations causées par les variations de compositions, les défauts d'empilement et d'autres formes de désordre atomique. Les taux de microdéformations sont de l'ordre de 0,98 et 1,37% pour le Nb et le cobalt hcp après 10 h de broyage, respectivement. Il atteint 1,85% pour la phase Fe₃B après 16 h de broyage.

III.3. Cinétique d'amorphisation à l'état solide

La prédiction des cinétiques de transformation au cours des traitements thermiques et thermomécaniques nécessite des modèles adéquats. Différentes approches ont été proposées. Une première approche s'appuie sur la connaissance expérimentale des diagrammes TTT (Température- Temps- Transformation) pour laquelle une loi globale d'avancement de la transformation est considérée. Une seconde approche s'appuie sur les lois de la germination et croissance. Dans cette dernière approche, on trouve l'équation de Johnson–Mehl–Avrami (JMA) qui est généralement utilisée pour décrire la cinétique des transformations de phase [Johnson et al. 1939, Avrami 1939, 1940, 1941]. Cette équation est utilisée pour l'étude de la cinétique de germination et croissance d'une seconde phase à partir de la phase mère initiale où la croissance est gouvernée par une réaction à l'interface ou par la diffusion en volume.

A partir de l'équation de JMA, le coefficient d'Avrami, n , peut être déduit. Ce dernier dépend du mécanisme qui gouverne les transformations de phases d'une manière générale. La fraction transformée X est donnée par :

$$X = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (\text{III.2})$$

avec n l'ordre de réaction ou paramètre d'Avrami ; X la fraction transformée ; t le temps de broyage et k la constante de vitesse de réaction.

Il faut noter que pour un mécanisme de transformation donné, les coefficients n et k de la loi de JMA dépendent de la température au travers des vitesses de germination et de croissance. La relation (III.2) n'est vraie que si la température est constante et si on ne forme qu'une seule nouvelle phase selon un mécanisme unique de transformation. Si plusieurs phases ou morphologies précipitent simultanément, cette expression est inexacte et la loi de JMA doit s'écrire différemment [Reti et al. 2001].

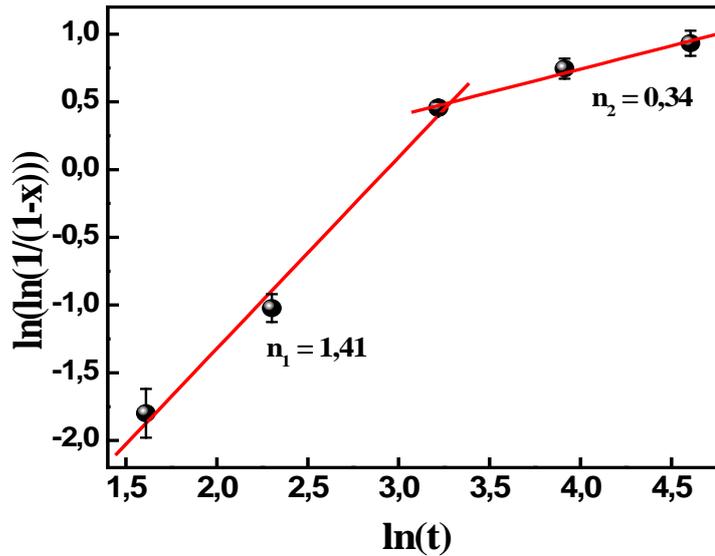


Figure III.18 : Tracé JMA pour la cinétique d'amorphisation durant le broyage du mélange $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$.

Comme le broyage est fait à température ambiante et que l'élévation de la température à l'intérieur des jarres n'est pas importante, on suppose que la température est constante et on peut utiliser l'équation de JMA. Dans ce cas, la fraction transformée n'est autre que la phase fortement désordonnée type amorphe. Le double tracé logarithmique de la fraction transformée en fonction du logarithme du temps de broyage (figure III.18) révèle la présence de deux stades avec des coefficients d'Avrami différents : le premier est caractérisé par un coefficient d'Avrami $n_1 = 1,41$. Cette valeur est comparable à celles obtenues dans les Finemet et Nanoperm [McHenry 1999]. Toutefois, elle est supérieure à celle obtenue lors de la cristallisation de l'alliage FeCoNbB où des nanocristaux α -(Fe,Co) de 15 nm de taille sont dispersés dans une matrice amorphe [Blazquez et al. 2001]. Bigot et al. ont étudié la nanocristallisation des alliages Finemet et ils ont obtenu un coefficient $n = 1,5$ [Bigot et al. 1994]. Suzuki et al. ont trouvé des valeurs $n_1 = 1,8$ et $n_2 = 2,2$ pour les alliages amorphes $Fe_{92}Zr_8$ et $Fe_{91}Zr_7B_2$, respectivement [Suzuki et al. 1999]. Ces coefficients, qui sont supérieurs à ceux attendus pour une croissance contrôlée par la diffusion après la nucléation immédiate ($n = 3,2$), ont été expliqués par une taille et une morphologie dépendantes de la vitesse de croissance. Des valeurs des paramètres cinétiques comparables ont été obtenues par Shen et al. dans l'alliage Ni-15Fe-5Mo ($n = 1,049$ et $k = 0,57$) [Shen et al. 2004].

Le second stade est caractérisé par un paramètre d'Avrami $n_2 = 0,34$ ($n < 1$). Cette valeur est inférieure et différente de celles obtenues pour la nucléation et croissance pendant le processus de cristallisation. Les faibles valeurs du coefficient

d'Avrami n peuvent être associées à l'absence du processus de la croissance et/ou à la diminution de la vitesse de grossissement des grains. Par conséquent, l'affinement de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique au cours du broyage introduit une fraction importante de joints de grains, de joints d'interphases et une variété de défauts telles que les dislocations qui favorisent la formation des phases à travers le mécanisme de diffusion à la surface qui est dominant, à basses températures, par rapport à la diffusion par les joints de grains et par le paramètre cristallin (diffusion lacunaire). Avec l'augmentation de la température, la diffusion par les joints de grains devient dominante alors qu'à haute température le mode principal de la diffusion est celui par le paramètre cristallin [Atkinson et al. 1991]. La faible valeur du coefficient n peut être aussi liée à la présence du Nb et du B qui favorisent l'affinement de la taille des grains et la formation de l'état fortement désordonné par une diffusion à l'interface et ségrégation aux dislocations. Des valeurs identiques du coefficient d'Avrami, n, ont été obtenues dans le mécanisme spinodal de démixtion des solutions solides [Zhu et al. 1982, 1986, Alleg 1999] où il a été suggéré que la morphologie des microstructures est un paramètre important dans le processus de coalescence. Ceci est en bon accord avec le fait que les nanocristaux sont généralement interconnectés par les joints de grains ou différentes matrices et permet, ainsi, d'expliquer les faibles et inhabituelles valeurs du coefficient d'Avrami n.

L'étude de la cinétique de dissolution du molybdène dans le fer dans le mélange Fe-44Co-6Mo [Moumeni 2005], par broyage mécanique, a montré la présence de deux mécanismes différents. Le premier était défini par un coefficient d'Avrami $n_1 = 0,79$ attribué à une transformation gouvernée par la diffusion avec ségrégation aux dislocations, et le deuxième par une valeur $n_2 = 0,34$ attribuée à la formation de l'alliage par un mécanisme de diffusion à une température relativement élevée [Moumeni 2005]. Des coefficients d'Avrami de 0,83 et 0,33 ont été obtenus, respectivement, pour le premier et le second stade dans l'alliage Fe-6Mo (% massique) [Moumeni et al. 2006]. Une valeur de n inférieure à 1/3 a été obtenue dans l'alliage Fe-Cr-10,6Co comme le prédit la théorie de Lifshitz-Slyosov-Wagner (LSW) [Lifshitz et al. 1961, Wagner 1961], suggérant que la vitesse de croissance est intimement liée aux caractéristiques topologiques de la microstructure. Zhu et al. ont trouvé, pour les alliages massifs Fe-Cr-Co, une valeur de $n = 0,24$ attribuée à une microstructure modulée et interconnectée [Zhu et al. 1982, 1986]. Hampel et al. ont obtenu un coefficient d'Avrami $n = 0,5$ lors

de la cristallisation de l'alliage amorphe $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{1.3}B_9$ [Hampel et al. 1992]. Les auteurs ont expliqué cette valeur inhabituelle de n par le fait que la transition de phase amorphe-cristal est déterminée par la nucléation et moins par la nucléation et croissance. L'augmentation de la taille des grains est limitée par un diamètre de 10 nm environ.

III.3 Conclusions

Le processus de formation du nanocomposite $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ par broyage mécanique a été suivi par microscope électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X. Les micrographies MEB montrent que la morphologie des particules de poudres est le résultat des phénomènes répétés de fracture et de soudage.

L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leurs intensités, au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, sont causés par la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations des différentes phases. L'affinement Rietveld des profils de pics de diffraction révèle la formation des borures métastables Fe_3B et $Fe_{23}B_6$ dès la première heure de broyage. Une décomposition de la phase métastable $Fe_{23}B_6$ en Fe_3B , $Fe\alpha$ et Fe_2B est observée après 10 h de broyage. Un état stationnaire est achevé à partir de 25 h de broyage, où des nanograins de $FeCo$ sont dispersés dans une matrice fortement désordonnée type amorphe. La cinétique d'amorphisation peut être décrite par deux coefficients d'Avrami $n_1=1,41$ et $n_2 = 0,34$ correspondant à deux stades distincts..

Bibliographie

- Alleg S., *Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Annaba- Algérie* (1999).
- Atkinson H.V. and Rickinson B.A., *Hot Isostatic Processing, The Adam Hilger. Series on New Manufacturing Processes and Materials, eds. J.Wood Adam Hilger, Bristol Philadelphia and New York*, (1991) 34.
- Avrami M., *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103.
- Avrami M., *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212.
- Avrami M., *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177.
- Azzaza S., Alleg S., Moumeni H., Nemamcha A. R. , Rehspringer J. L. and Greneche J. M., *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 7257–7272.
- Balogh, T. Kekeny, I. Vincze, L. Budoso, L. Toth, G. Vincze, *J. Appl. Phys.* **77(10)** (1995) 4997.
- Benaini H., Blazquez J.S., Conde C.F., Conde A., *J. Alloys and compounds* (2007).
- Bigot J., Lecaude N., Perron J.C., Milan C., Ramiarinjaona C., Rialland J.F., *J. Mag. Mag.Mat.* **133** (1994)299.
- Blazquez J.S., Conde C.F., Conde A., *J. Non-Cryst. Solids* **287** (2001)187.
- Caamaño Z., Pérez G., Zamora L.E., Suriñach S., Muñoz J.S., Baró M.D., *J. Non-Cryst. Solids* **287** (2001) 15.
- Cardellini F. and Mazzone G., *Phil. Mag. A.* **67(6)** (1993) 1289.
- Di L.M., Bakker H., de Boer F.R., *Physica B* **182** (1992) 91.
- Eckert J., Holzer J.C., Krill III C.E., Johnson W.L., *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 505-512.
- El-Eskandarany S.M., Bahgat A.A., Gomaa N.S., Eissa N.A.. *J.Alloys and Compounds* **290** (1999) 181–190.
- Fecht H. J., Hellstern E., Fu Z. and Johnson . *Metall. Trans.* **21A** (1990) 2333.
- Fenineche N.E., El Kedim O., Gaffet E., *J. Meta, Nanocryst. Mater.* (2000) 41.
- Hampel G., Pundt A. and Hesse J., *J. Phys : Condens. Matter* **4** (1992) 3195.
- Huang J. Y., Wu Y. K., Ye H. Q. and Lu K., *Nanostruct. Mater.* **6** (1995) 723.
- Inoue K., Shima H., Fujita A., Ishida K., Oikawa K. et Fukamichi K., *Applied Physics Letters* **88** (2006)102503.

- Imafuku M., Sato S., Koshiha H., Matsubara E., and Inoue A., *Scr. Mater.* **44**(2001) 2369
- Johnson W.A. and Mehl P.A., *Trans. Am. Inst. Min (Metall). Eng.* (1939) 135.
- Johnson W. C., Lee J. K., Shiflet G. J., *Acta. Mater.* **54** (2006) 5123-5133.
- Kiokata L, Chiharu S, Shigeru O, Kunio K and Toetsu S, *Journal of the European Ceramic Society* **26** (2006)635-638.
- Li S., Wang K., Sun L. and Wang Z., *Scr. Metall. Mater* **27** (1992)437.
- Lifshitz I.M. and Shyozov V.V., *J. Phys.Chem.Solids.* **19** (1961) 35.
- Liu L., Casadio S., Magini M., Nannetti C. A., Qin Y., Zheng. K. *Mater. Sci. Forum* **163** (1997) 235-238 .
- Long J., Ohodnicki P. R., Laughlin D. E., and McHenry M. E., *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 09N114.
- McHenry M. E., Willard M. A. and Laughlin D. E. *Prog. Mater. Sci.* **44** (1999)291.
- Miguel C, del Val J J, González J, González J M, *Mat Sci. Eng A.* **375–377** (2004) 849–852.
- Moumeni H., *Thèse de Doctorat, Université de Annaba- Algérie* (2005).
- Moumeni H., Alleg S., Djebbari C., Bentayeb F.Z. and Grenèche J.M., *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 5441.
- Moumeni H., Alleg S., Greneche J.M., *J.Alloys and Compounds* **419** (2006) 140–144
- Ram S., Fecht H.J., *Mat. Trans. JIM* **41** (7) (2000) 754.
- Reti T., Fried Z. and Felde I., *Computational Materials Science*, Volume **22**, Issues 3-4 (2001) 261-278.
- Rico M.M., Greneche J.M., G.A. Pérez Alcázar. *J.of Alloys and Compounds* **398** (2005) 26–32
- Ruuskanen P., Heczko O., *J. Non-Crys. Solids* **224** (1998) 36-42.
- Shapaan M., Gubicza J., Lendrai J., Varga L. K.. *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** (2004) 785-788.
- Shen S. Y., Hng H.H., Oh J.T., *Mate. Letter* **58** (2004) 2824.
- Souilah S., *Mémoire de Magister Université de Annaba-Algérie* (2008)
- Sui M. L. and Lu K. *Mater. Sci. and Eng. A* **197-180** (1994) 541.
- Suzuki K., Cadogan J.M.. *J Appl. Phys.* **85** (1999)4400.
- Tebib W., Alleg S. Bensalem R., Bensebaa N., Bentayeb F. Z., Suñol J. J. and Greneche J. M., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 2029.
- Tebib W., *Thèse de Doctorat, Université de Annaba- Algérie* (2009).
- Wagner C., *Electrochem.* **65** (1961) 581.
- Wang N., Zhu F.and Haasen P., *Phil. Mag. Letters* **64** (1991)157.

Yoshizawa Y., Yamauchi K.; *Materials Science and Engineering A* **133** (1990).

Younes A. *Mémoire de Magister Université de Annaba-Algérie* (2008).

Zhu F., Wendt H. and Haasen P., *Scripta. Metall.* **16** (1982) 1175.

Zhu F., Haasen P. and Wagner R., *Acta. Metall.* **34** (1986) 475.

Chapitre IV

Etude hyperfine & magnétique

Dans ce chapitre nous allons présenter l'évolution de la structure hyperfine et des propriétés magnétiques des poudres nanostructurées $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ obtenues par broyage mécanique haute énergie en utilisant la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques. La spectrométrie Mössbauer nous permet de mettre en évidence, de quantifier et de caractériser structurellement à l'échelle atomique des environnements à caractère désordonné (interfaces et joints de grains) qui vont influencer le comportement magnétique macroscopique du mélange de poudres.

IV.1. Etude hyperfine

IV.1.1. Introduction

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale appropriée. Son principe est basé sur le phénomène de résonance nucléaire et s'applique à des matériaux solides cristallins, amorphes et nanostructurés. La spectrométrie Mössbauer 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. Elle complète les techniques de diffraction usuelles et apporte d'importantes informations plus particulièrement quand les structures cristallographiques complexes donnent lieu à des diffractogrammes avec des pics larges qui se chevauchent fortement. Par conséquent, cette technique prend en compte les joints de grains alors qu'ils contribuent au bruit de fond pour la diffraction de rayons X.

Les matériaux nanostructurés sont caractérisés par la présence d'une fraction importante d'atomes associés aux zones interfaciales (joints de grain et surfaces des particules). Ces zones interfaciales présentent une faible densité atomique moyenne

entraînant une large distribution des distances interatomiques et une hétérogénéité structurale et chimique, d'où une diversité d'environnements. Leur caractérisation structurale, capitale pour la compréhension du comportement physique du matériau apparaît, ainsi, difficile par les techniques de diffraction classiques.

Le comportement magnétique des atomes de surface des systèmes nanostructurés est caractérisé par une modification d'orientation des moments en surface (canting), ainsi qu'une modification du champ hyperfin. Cet effet a été observé pour la première fois par Coey dans le cas de l'oxyde γ -Fe₂O₃ en constatant la non-disparition des raies 2 et 5 sur les spectres Mössbauer de petites particules ferrimagnétiques sous champ intense appliqué parallèlement à la direction du rayonnement, contrairement à ce que l'on pourrait attendre dans le massif [Coey 1971]. Ces raies gardent une intensité significative, indiquant que les moments ne s'alignent pas complètement parallèlement ou antiparallèlement au champ. Ce résultat a été interprété par une structure de spins non colinéaires dans la couche de surface due à une inhomogénéité structurale en surface.

L'augmentation de la proportion des joints de grains avec la réduction de la taille des grains a pour conséquence de perturber magnétiquement un nombre croissant d'atomes situés à la périphérie des grains. Réciproquement, les moments des atomes de fer d'un joint de grains auront tendance à être polarisés par ceux des grains avoisinants. L'étude par spectrométrie Mössbauer du mélange de poudre Fe-12Co broyé avec une vitesse de 1000 trs/min et un rapport massique bille/poudre de 35/1, pendant 3 h, a révélé l'existence de deux composantes magnétiques [Alleg et al. 2004, 2008]. La première composante de champ hyperfin $\langle B_1 \rangle = 34,8$ T, de déplacement isomérique moyen $\langle DI_1 \rangle = 0,014$ mm/s et de proportion relative égale à 63% a été attribuée aux nanograins. La seconde composante avec $\langle B_2 \rangle = 28,2$ T, $\langle DI_2 \rangle = 0,004$ mm/s et une aire relative de 37% a été liée aux joints de grains. En effet, l'environnement local distordu au voisinage des atomes de ⁵⁷Fe situés dans les joints de grains et l'interface entre les joints de grains et les grains nanocristallins donnent des signatures distinctes dans les spectres Mössbauer des matériaux nanophasés.

IV.1.2. Spectres Mössbauer

La *figure IV.1* présente les spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange de poudre Fe₃₁Co₃₁Nb₈B₃₀ après différents temps de broyage. Le changement significatif

de l'allure des spectres Mössbauer avec l'augmentation du temps de broyage, renseigne sur l'état d'avancement du mélange de poudres élémentaires Fe, Co, Nb et B à l'échelle atomique. Il est observé l'apparition et la disparition de certaines raies liées aux phases métastables intermédiaires. Les raies magnétiques s'élargissent asymétriquement et leurs intensités diminuent très rapidement avec l'augmentation du temps de broyage. Parallèlement, on observe l'émergence d'un doublet au centre du spectre Mössbauer dont l'intensité croît avec le temps de broyage. Ce doublet caractérise la transition vers un état paramagnétique. A partir de 25 h de broyage, les spectres Mössbauer sont presque similaires. Un état stationnaire est atteint. Ce résultat est en accord avec ceux de la diffraction de rayons X.

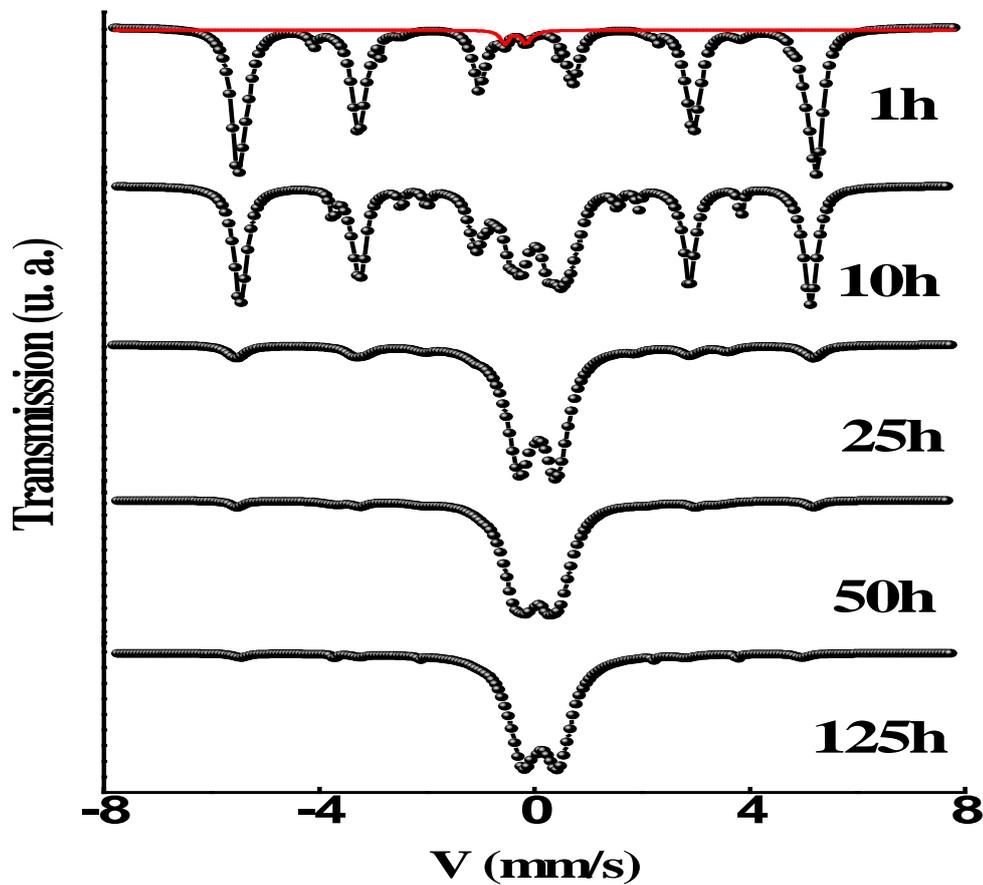


Figure IV.1 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange de poudre en fonction du temps de broyage.

Les excitations magnétiques collectives (fluctuations de la direction de l'aimantation) dans une particule magnétique de volume V , entraînent une diminution du champ hyperfin au niveau de noyau sonde (^{57}Fe) selon l'expression [Mørup 1983] :

$$B \propto B_0 (1 - kT/KV) \quad kT \ll KV \quad (\text{IV.1})$$

où B_0 est le champ hyperfin en l'absence de fluctuations magnétiques; K est la constante d'anisotropie magnétique et k est la constante de Boltzmann. Ainsi, la distribution du champ hyperfin, $P(B)$, est associée à une distribution des tailles des particules magnétiques. La distribution du champ hyperfin n'est pas affectée par la différence de T/T_C pour plusieurs alliages magnétiques, car la température de mesure est de loin inférieure à T_C pour tous les alliages. Ainsi, les variations de $P(B)$ avec le temps de broyage et par conséquent, avec la concentration en éléments non magnétiques peuvent être associées aux changements des distributions de la taille des grains magnétiques. Le déplacement de $P(B)$ vers les faibles champs hyperfins indique que les petites particules magnétiques deviennent plus probables [Mørup 1983].

L'évolution, avec le temps de broyage, des spectres Mössbauer peut être expliquée par l'apparition de phénomènes dynamiques dus à une diminution de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique. Ce confinement aurait pour conséquence de diminuer le temps de relaxation des moments au sein des cristallites et de faire évoluer la signature des grains magnétiquement ordonnés (sextuplet) vers un doublet. Pour un ensemble de particules de différentes tailles, il existe une distribution du temps de relaxation à l'image de la distribution de taille et de la dispersion des particules. A basse température, les temps de relaxation sont faibles et les moments magnétiques des particules semblent être figés dans une direction facile. Dans ce cas, le spectre est un sextuplet magnétique. Lorsque la température croît, les moments magnétiques des particules vont fluctuer entre deux axes de facile aimantation selon leur volume: les grosses particules vont rester dans l'état magnétique ordonné tandis que les petites particules vont basculer vers l'état superparamagnétique. Le spectre est donc constitué d'une composante magnétique (sextuplet) et d'une composante superparamagnétique (singlet monopolaire ou doublet quadripolaire). A haute température, l'énergie d'agitation thermique devient prépondérante devant l'énergie d'anisotropie. Par conséquent, toutes les particules basculent vers l'état superparamagnétique : le spectre prend alors la forme d'un singlet ou d'un doublet paramagnétique.

La largeur et la forme des raies des spectres Mössbauer sont des paramètres directement liés à la durée de vie de l'état excité qui participe à la transition. De ce fait, toute modification de la durée de vie apparente est dénoncée par la largeur et la forme de raies. L'élargissement continu des spectres Mössbauer est dû aux inhomogénéités locales (stœchiométrie) et aux mouvements des atomes résonnants (diffusion)

provoqués par les déformations plastiques sévères et l'introduction d'un certain nombre de défauts (lacunes, interstices, dislocations, etc.) avec l'augmentation de la durée du broyage.

Dans le cas des alliages Hitperm de composition $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ obtenus par melt spinning et traité à 923 K pendant 1 h, le spectre Mössbauer est constitué de deux sextuplets : le premier avec des raies fines (0,4 mm/s) correspond à la phase nanocristalline FeCo, de paramètres hyperfins $B_{\text{hyp}} = 35$ T et $\text{DI} = 0,02$ mm/s. Le second sextuplet qui correspond à la phase amorphe est caractérisé par des raies larges (0,8 mm/s) et de paramètres hyperfins $B_{\text{hyp}} = 30$ T et $\text{DI} = 0,05$ mm/s. Les proportions relatives sont 81,5 et 18,5 % pour la phase nanocristalline et amorphe, respectivement [Kopeewicz et al. 2001].

IV.1.3. Modèles d'ajustement des spectres Mössbauer

Pour un nanomatériau multiphasés, le spectre expérimental est constitué d'un certain nombre de sous spectres associés aux différentes phases en présence. L'identification des phases, par spectrométrie Mössbauer, se fait par la comparaison des valeurs des paramètres hyperfins (champ hyperfin, B, et déplacement isomérique, DI) obtenues à des valeurs tabulées que l'on peut retrouver dans la littérature.

Selon l'allure des spectres Mössbauer, deux modèles d'ajustement ont été utilisés. De ce fait, les spectres Mössbauer des poudres broyées pendant 1 et 10 h ont été ajustés à l'aide de plusieurs composantes indépendantes dont un doublet paramagnétique (modèle 1). À partir de 25 h de broyage, l'ajustement des spectres Mössbauer a été fait avec 4 à 5 composantes indépendantes dont 2 doublets paramagnétiques (modèle 2).

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 1 h a été ajusté à l'aide de quatre composantes magnétiques (*figure IV.2*) et un doublet paramagnétique qui représente 1,8 % de l'aire totale (*tableau IV.1*). Ce dernier peut être lié à un environnement riche en éléments non magnétiques (Nb et/ou B) sachant que la présence d'un atome de Nb ou de B au voisinage de l'atome de Fe diminue le champ hyperfin [Kraus et al. 1997, Kane et al. 2000]. Les paramètres hyperfins du doublet sont comparables à ceux de la phase FeNb [El-Eskandarany et al. 1999]. On note que la solubilité maximale du Nb dans le Fe α est comprise entre 0,095 et 0,330 at.%Nb de 873 à 1123 K, respectivement [Abrahamson et al. 1966].

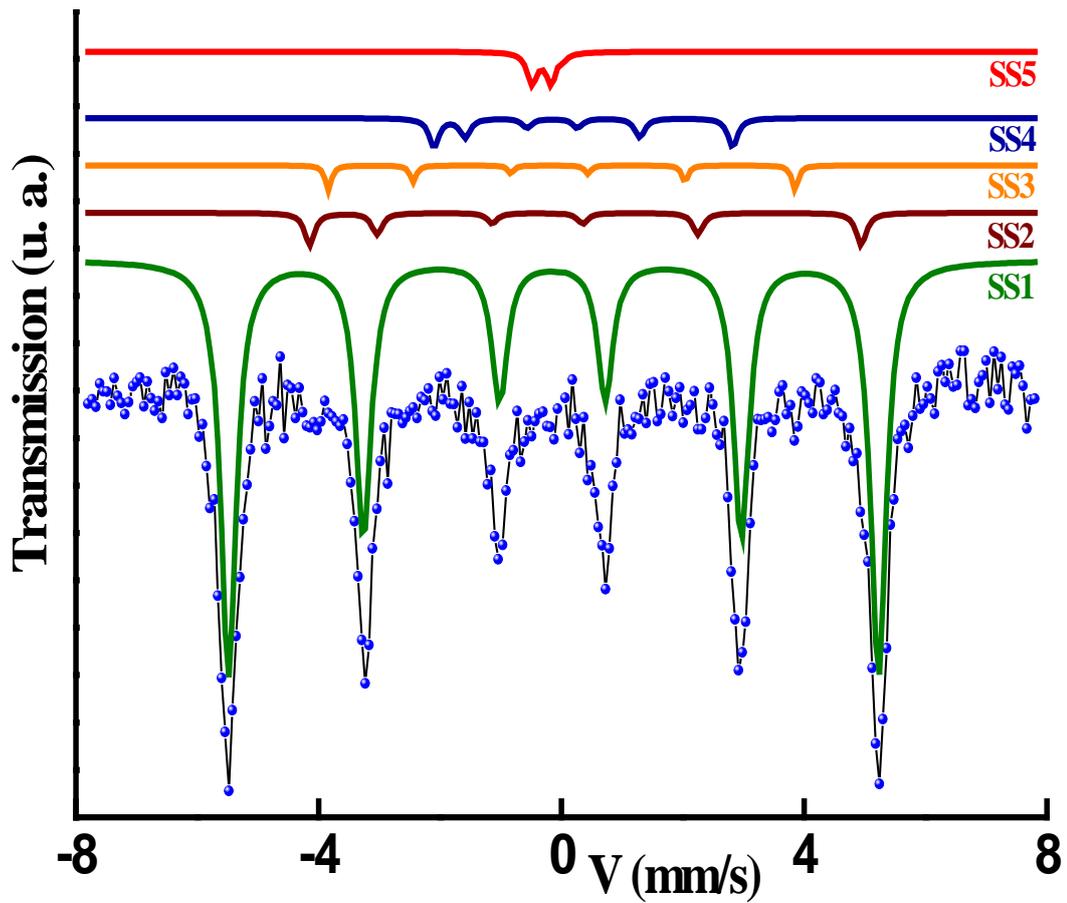


Figure IV.2 : Spectre Mössbauer du mélange de poudre après 1 h de broyage.

Tableau IV.1: Paramètres hyperfins (B , DI , SQ , Γ , et l'aire relative) déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer du mélange de poudre broyé pendant 1 et 10 h de broyage.

t (h)	Sous spectres	Phases	$B_{hyp}(T)$ ($\pm 0,1$)	$DI(mm/s)$ ($\pm 0,01$)	$SQ(mm/s)$ ($\pm 0,04$)	$\Gamma (mm/s)$ ($\pm 0,02$)	Aire (%) (± 1)	μ (μ_B)
1 h	SS1	α -Fe	33,06	0	0,016	0,32	87,2	2,20
	SS2	Fe_3B	28,90	0,015	0,561	0,28	4,9	1,91
	SS3	$Fe_{23}B_6$	23,75	0,034	0,05	0,20	5,2	1,58
	SS4	FeB	9,80	0,030	0,245	0,24	1,9	0,65
	SS5	doublet	---	-0,183	0,311	0,20	1,8	--
10 h	SS1	α -Fe	32,86	0,01	0,024	0,34	53,4	2,19
	SS2	Fe_3B	28,23	0,316	-0,073	0,20	9,7	1,88
	SS3	Fe_2B	24,06	0,175	0,038	0,28	7,1	1,60
	SS4	FeB	11,35	-0,048	0,032	0,24	3,4	1,70
	SS5	doublet	---	0,198	0,636	0,22	26,4	--

Le sous spectre 1 (SS1) dont les paramètres hyperfins sont $B_1 = 33.06$ T et $DI_1 = 0$ mm/s est lié au fer pur non encore mélangé avec les autres éléments. Les paramètres hyperfins de la composante SS2 ($B_2 = 28,90$ T et $DI_2 = 0,015$ mm/s) sont identiques à ceux de la phase Fe_3B orthorhombique [Ino et al. 1985, Sánchez et al. 1986, González et al. 2003]. Le troisième sous spectre (SS3) est tributaire de la phase $Fe_{23}B_6$ de structure cubique [Raposo et al. 1994, Gorria et al. 1996, Blazquez et al. 2002], tandis que les paramètres hyperfins du sous spectre SS4 ($B_4 = 9,80$ T et $DI_4 = 0,03$ mm/s) sont attribuables au borure FeB de structure orthorhombique [Ino et al. 1985, Caamaño et al. 2001].

Le moment magnétique d'un atome de Fe dans un site donné peut être estimé à partir du champ hyperfin correspondant, B, en utilisant la relation :

$$\mu_i = \left(\frac{B_i}{15} \right) \mu_\beta \quad (IV.2)$$

qui a été adaptée pour le $Fe\alpha$ et d'autres composés intermétalliques cristallins à base de fer [Buschow et al. 1988]. Les valeurs des moments magnétiques du Fe dans les différents sites sont reportées dans le *tableau IV.1*.

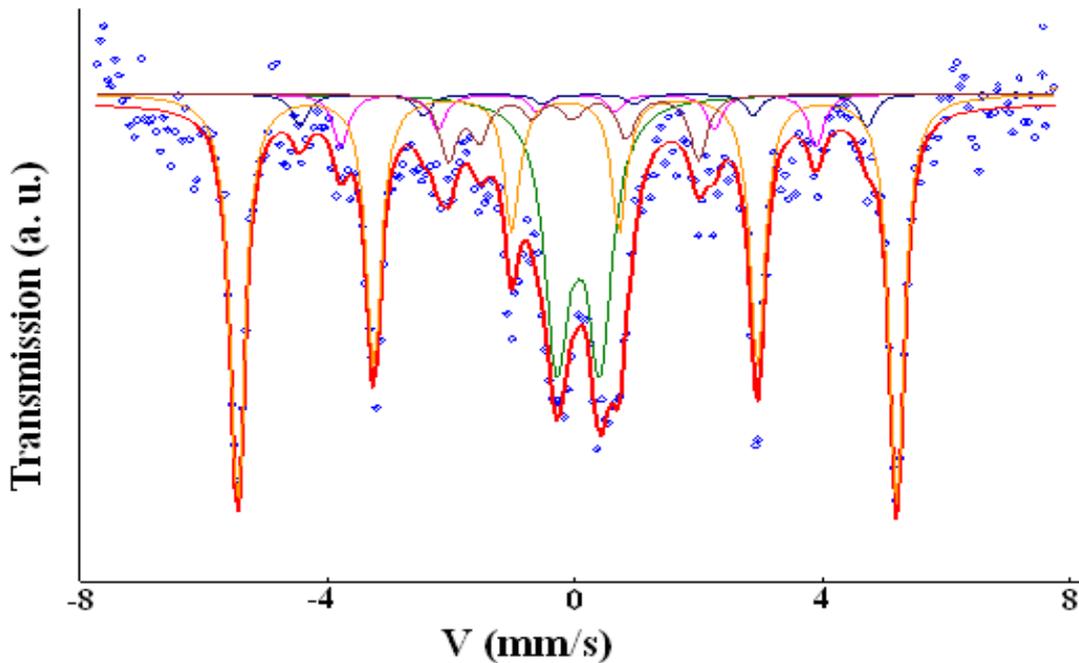


Figure IV.3: Spectre Mössbauer du mélange de poudre après 10 h de broyage.

Après 10 h de broyage (*figure IV.3*), la phase $Fe_{23}B_6$ disparaît et une nouvelle composante apparaît avec un champ hyperfin égal à 24 T et un déplacement isomérique

de 0,175 mm/s. Ces paramètres correspondent à la phase tétragonale Fe₂B [Sánchez et al. 1986, González et al. 2003, Rico et al. 2005]. Le spectre Mössbauer de la phase cristalline Fe₂B pure consiste en deux sextuplets avec des champs hyperfins de 24,0 et 23,2 T [Weisman et al. 1969, Murphy et al. 1973]. Ce résultat confirme celui de la diffraction de rayons X où il est observé la disparition de la phase Fe₂₃B₆ et l'apparition du borure Fe₂B. Il est important de noter l'augmentation importante de l'aire relative de la contribution paramagnétique jusqu'à 26,5 % environ. La variation des paramètres hyperfins de cette contribution (DI= 0,198 mm/s, SQ= 0,636 mm/s) par rapport à ceux obtenus après 1 h de broyage indiquent un changement de la composition de cette phase.

La double signature Mössbauer des grains (doublet + sextuplets) peut être liée à une distribution de leur taille, impliquant une distribution des temps de relaxation propre à chaque grain. En effet, les spectres Mössbauer de particules α-Fe₂O₃, enregistrés à température ambiante, ont révélé que les particules de petites taille (<10 nm) sont dans un état superparamagnétique tandis qu'au-dessus de 13,5 nm, une composante magnétique existe. La superposition des deux contributions montre l'existence d'une inhomogénéité de taille dans l'ensemble des particules [Rico et al. 2001]. Cette notion de distribution de taille peut de la même façon être appliquée à l'épaisseur des joints de grains pour expliquer cette différence de comportement (distribution de l'intensité du couplage).

Le changement considérable de la forme des spectres Mössbauer des poudres broyées à partir de 25 h de broyage est caractérisé par l'augmentation de l'aire relative du doublet paramagnétique aux dépens des composantes magnétiques (*figure IV.4*). Les spectres Mössbauer sont presque identiques à l'exception de l'asymétrie des raies de la contribution paramagnétique. Cet état stationnaire confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Les paramètres hyperfins (champ hyperfin, B, déplacement isomérique, DI, séparation quadrupolaire, SQ, largeur de raie, Γ , et l'aire relative) déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer sont regroupés dans le *tableau IV.2*. Les contributions magnétiques sont attribuables aux nanophases FeCo (B ~ 33,21 T), Fe₂B (B ~ 23,86 T) et FeB (B ~ 12,43 T). Après 125 h de broyage, le matériau consiste en une matrice amorphe paramagnétique dans laquelle sont dispersés des nanograins de FeCo et Fe₂B qui contiennent 3,77% des atomes de Fe. Ce résultat est en accord avec le fait que le Co préfère la matrice aux nanograins cristallins.

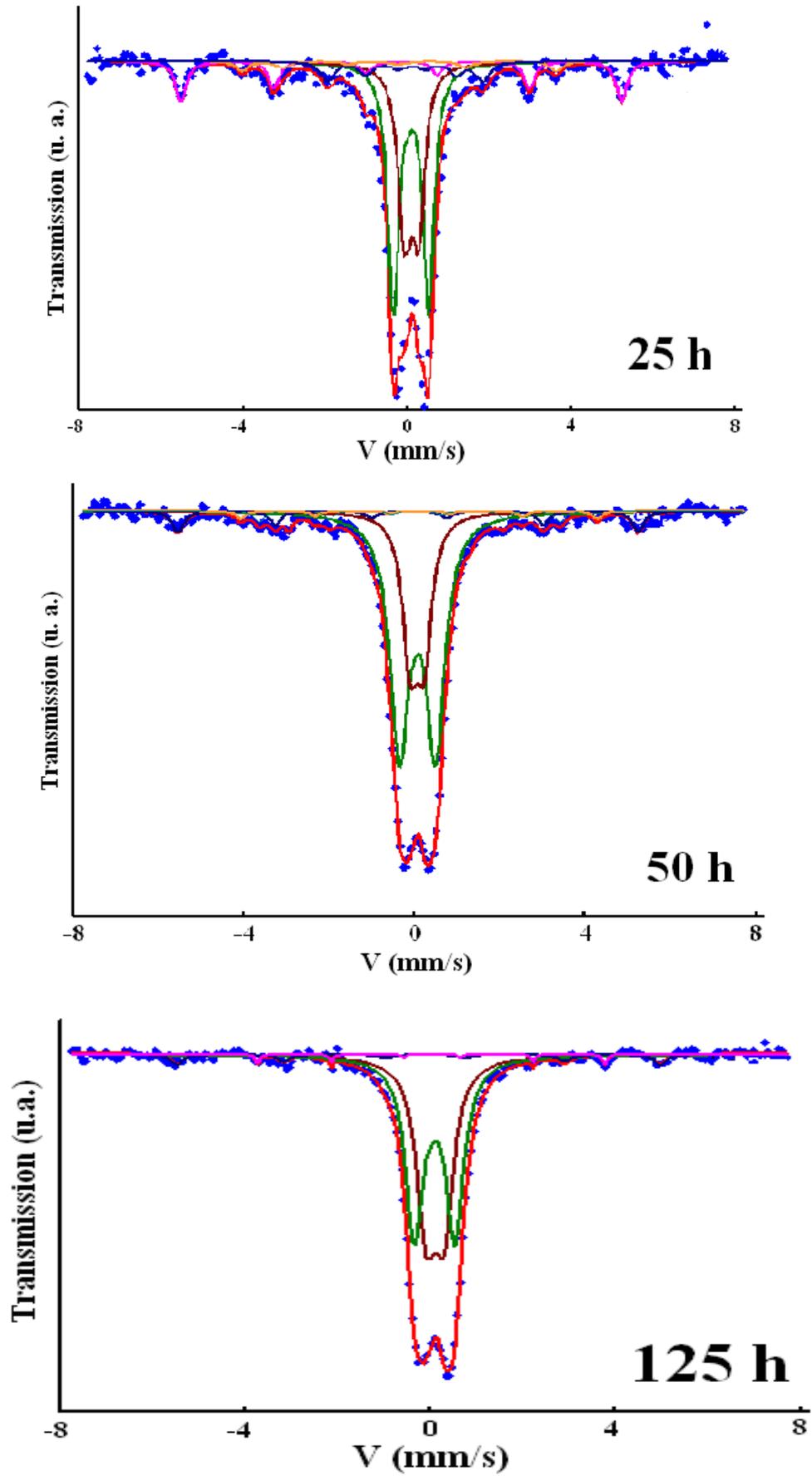


Figure IV.4 : Spectres Mössbauer du mélange après différents temps de broyage.

Tableau IV.2 : Paramètres hyperfins (B, DI, SQ, I , μ et l'aire relative) après 25, 50 et 125 h de broyage.

Temps de broyage (h)	Sous spectres	Phases	$\langle B_{\text{hyp}} \rangle$ (T) ($\pm 0,1$)	DI (mms) ($\pm 0,01$)	SQ (mm/s) ($\pm 0,04$)	I (mm/s) ($\pm 0,02$)	Aire (%) (± 1)	μ (μ_B)
25 h	SS1	FeCo	33,21	0,012	0,02	0,306	14,1	2,21
	SS2	Fe ₂ B	23,86	-0,115	0,218	0,30	3,6	1,59
	SS3	Type-FeB	12,43	0,157	-0,222	0,24	5,9	0,82
	SS4	doublet I	00	0,241	0,807	0,32	43,5	00
	SS5	doublet II	00	0,245	0,34	0,34	32,9	00
50 h	SS1	FeCo	33,33	0,061	-0,08	0,34	6,7	2,22
	SS2	Fe ₂ B	23,26	0,189	0,141	0,34	3,3	1,55
	SS3	Type-FeB	18,15	0,194	0,08	0,24	2,2	1,21
	SS4	doublet I	00	0,235	0,804	0,54	59,5	00
	SS5	doublet II	00	0,235	0,304	0,40	28,3	00
125 h	SS1	FeCo	33,48	0,039	-0,11	0,30	3,6	2,23
	SS2	Fe ₂ B	23,11	0,211	-0,024	0,10	1,2	1,54
	SS3	doublet I	00	0,253	0,807	0,44	54,4	00
	SS4	doublet II	00	0,264	0,33	0,46	40,8	00

Le B et le Nb jouent des rôles similaires en retardant la croissance des grains. Ils sont, généralement, exclus des cristallites vers la matrice amorphe à cause de leur faible solubilité dans la phase FeCo cc. L'enrichissement en Nb et B stabilise la phase amorphe et altère, ainsi, le grossissement des grains de la phase FeCo cc. En même temps, la présence du Nb défavorise la formation des borures du Fe.

La large signature du doublet paramagnétique peut s'interpréter en terme de distribution de températures de transition magnétique due soit à une distribution d'épaisseur des joints de grains (ou matrice), soit à une distribution de taille des grains, voire à une combinaison des deux effets. L'asymétrie du doublet paramagnétique est probablement liée à l'existence d'une distribution de DI et SQ.

La variation du champ hyperfin des différentes phases en présence est liée au changement de la composition et par conséquent, au changement de l'environnement local du noyau sonde. L'augmentation du champ hyperfin de la phase FeCo (*Figure IV.5*) est en accord avec le fait que dans les alliages Fe-Co le champ hyperfin augmente avec l'augmentation du nombre et de la concentration des atomes de Co. Il atteint un maximum pour 25-30 %. Tandis que, pour une concentration en cobalt comprise entre 40 et 70 at.%, la présence d'un atome de cobalt comme premier ou second plus proche voisin diminue le champ hyperfin de 0,55 T que ce soit pour les alliages ordonnés ou désordonnés [Frackowiak 1990, Alleg 1999]. Cette diminution a été expliquée par le fait que dans ce domaine de concentration, la substitution des atomes de fer par ceux du cobalt entraîne une augmentation du nombre de spins up (\uparrow) des électrons s identiques. Ainsi, la diminution de $\langle B \rangle$ dans les alliages Fe-Co ordonnés est liée à l'augmentation simultanée des spins up (\uparrow) et des spins down (\downarrow) des électrons s.

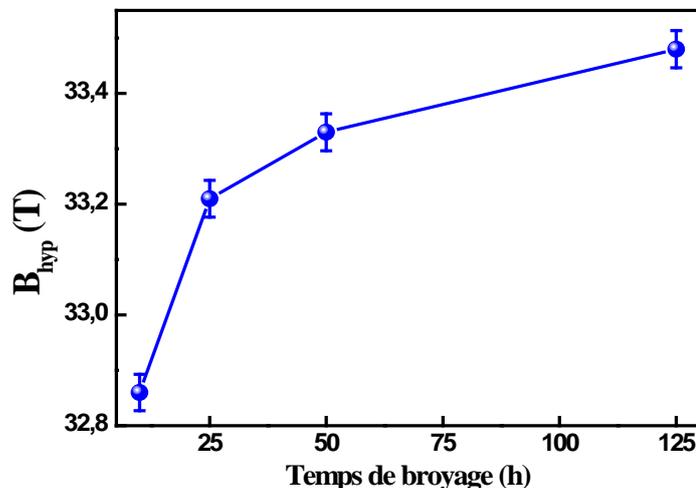


Figure IV.5 : Variation du champ hyperfin de la phase FeCo pendant le broyage.

Les champs hyperfins des borures FeB et Fe₂B exhibent des comportements différents le long du broyage (*figure IV.6*). L'augmentation du champ hyperfin de la phase orthorhombique est probablement liée à la présence d'atomes de Co dans le réseau FeB soit une composition type (Fe,Co)B. Cette augmentation peut être aussi due à l'expulsion du B vers la matrice amorphe sachant que le maximum du champ hyperfin de la phase FeB est de 12,2 T, ce qui est supérieur à celui de la phase FeB pure. La diminution du champ hyperfin de la phase tétragonale Fe₂B peut être liée à son enrichissement en Nb soit une composition type (Fe,Nb)₂B.

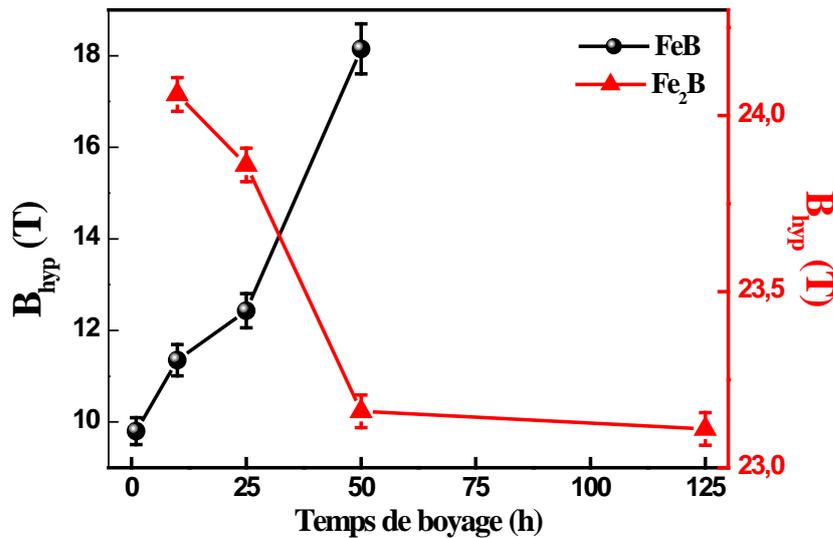


Figure IV.6 : Variation du champ hyperfin des borures Fe₂B et FeB en fonction du temps de broyage.

IV.1.4. Paramètres hyperfins moyens

IV.1.4.1. Champ hyperfin moyen

Le champ hyperfin des sites des métaux de transition est déterminé principalement par les atomes des métalloïdes plus proches voisins et varie presque linéairement avec le nombre des atomes de métalloïdes [Panisod et al. 1982]. La présence d'un atome de Nb dans le voisinage immédiat d'un atome de Fe comme premier ou second plus proche voisin diminue le champ hyperfin de 3,5 et 2,3 T, respectivement. le déplacement isomérique diminue également de -0,5 mm/s. L'effet d'un atome de B situé dans la première sphère de coordination de fer est de réduire le champ hyperfin de 3 T et d'augmenter le déplacement isomérique de 0,07 mm/s environ [Ino et al. 1985].

La progression du processus de broyage peut être suivie par l'évolution du champ hyperfin moyen, $\langle B_{hyp} \rangle$, en fonction du temps de broyage (*figure IV.7*). Le champ hyperfin moyen diminue linéairement et rapidement au début de broyage et reste presque constant au delà de 25 h de broyage. Le champ hyperfin moyen $\langle B_{hyp} \rangle$ est donné par :

$$\langle B_{hyp} \rangle = \frac{\sum_i B_i P(B_i)}{\sum_i P(B_i)} \quad \text{avec} \quad \sum_i P(B_i) = 1 \quad (\text{IV.3})$$

La diminution de $\langle B_{hyp} \rangle$ est due au mélange des poudres élémentaires et donc, à la diffusion des éléments non magnétiques (Nb et B) dans le réseau du Fe. Le tracé du champ hyperfin de la composante magnétique, en fonction du temps de broyage, montre une stabilité à partir de 25 h de broyage autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 29 T environ. Le fait que cette valeur moyenne soit inférieure à 33 T suggère que les nanograins magnétiques sont constitués de borures et de la phase FeCo.

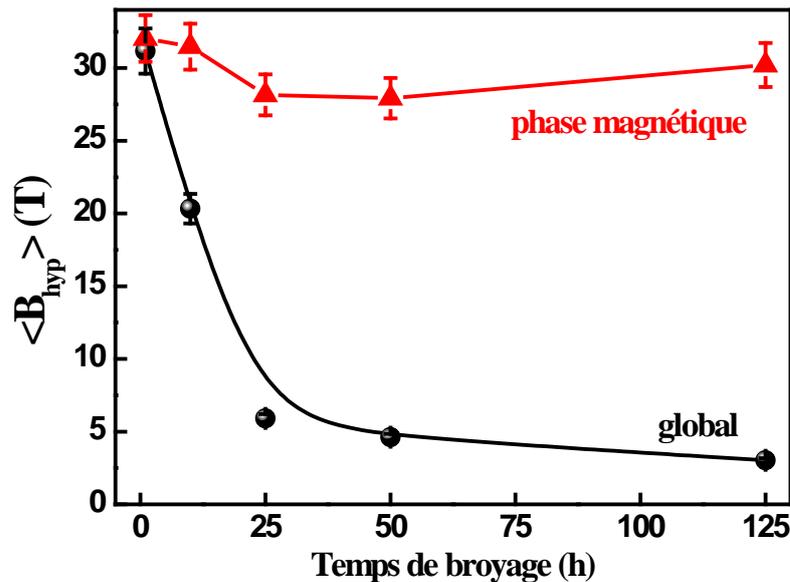


Figure IV.7 : Variation des champs hyperfins moyens : global et celui de la phase magnétique en fonction du temps de broyage.

La diminution du champ hyperfin moyen peut être aussi liée à la progression de la phase amorphe au cours du broyage (*figure IV.8*). En effet, le tracé de $\langle B_{hyp} \rangle$ en fonction de l'inverse de la fraction de la phase amorphe, $1/V_{amp}$, tirée de l'affinement Rietveld des spectres de diffraction X, montre une augmentation de $\langle B_{hyp} \rangle$ avec la diminution de V_{amp} . Un comportement similaire a été observé par Suzuki et al. sur des rubans amorphes $Fe_{91}Zr_7B_2$ traités à 823 – 973 K pendant 60 s [Suzuki et al. 1998].

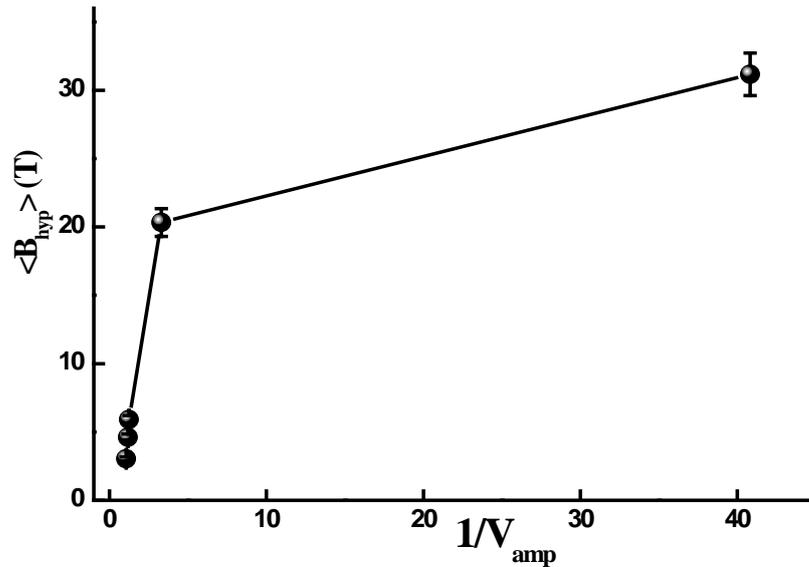


Figure IV.8 : Evolution du champ hyperfin moyen en fonction de l'inverse de la fraction amorphe.

Kane et al. ont étudié l'influence de l'addition du niobium sur les propriétés structurales et magnétique des rubans amorphes de composition nominale $Co_{21}Fe_{64-x}Nb_xB_{15}$ (avec $x = 3, 5$ et 7), préparés par planar flow [Kane et al. 2000]. Pour les échantillons à 3 et 5 at.% Nb, le champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$, de la phase amorphe diminue avec l'augmentation de la concentration du Nb. Cette diminution a été attribuée au fait que la présence du Nb comme proche voisin conduit à la diminution du moment magnétique du Fe. L'élargissement de la distribution du champ hyperfin augmente avec l'augmentation de la concentration du Nb, ce qui suggère que la présence du Nb conduit à un grand désordre structural dans la phase amorphe.

IV.1.4.2. Déplacement isomérique moyen

L'évolution du déplacement isomérique moyen exhibe un comportement opposé à celui de $\langle B_{hyp} \rangle$ (figure IV.9). Le déplacement isomérique augmente avec l'augmentation du temps de broyage, atteint une valeur de l'ordre de 0.21 mm/s après 25 h puis reste presque constant pour des temps plus longs. Sachant que la présence d'un atome de Co ou de B au voisinage immédiat de l'atome de Fe augmente le déplacement isomérique de 0,01 [Hamdeh et al. 1989] et 0,07 mm/s, respectivement, alors que celle d'un atome de Nb réduit le déplacement isomérique de -0,5 mm/s [Van der Wood et al. 1977], on peut en déduire que l'effet du Nb est négligeable par rapport à ceux du Co et du B. Ceci est confirmé par la proportion relative du Nb (8%) qui est très inférieure à celle du Co+B (62% massique).

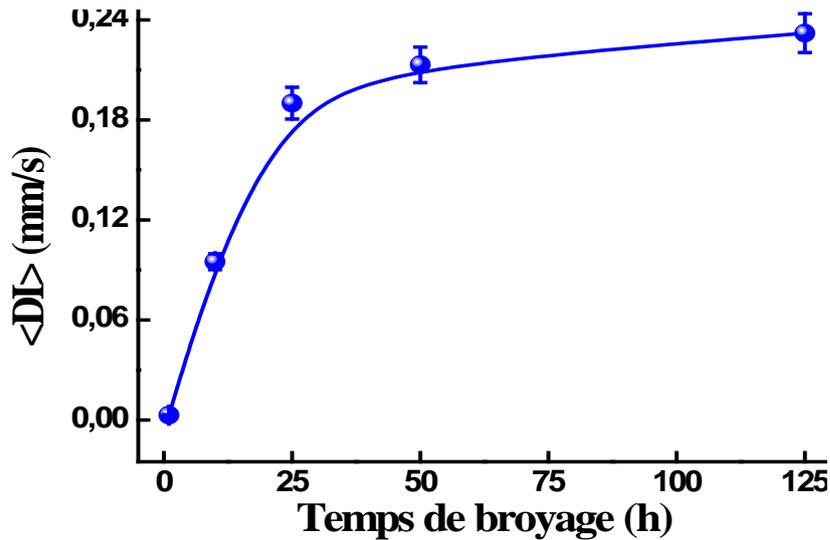


Figure IV.9 : Variation du déplacement isomérique moyen, $\langle DI \rangle$, en fonction du temps de broyage.

L'électronégativité des éléments de transition 3d augmente en partant de gauche à droite dans le tableau périodique des éléments ; par conséquent, le transfert de charge aux atomes de Fe diminue comme dans le cas du Co et Ni, d'où l'augmentation du déplacement isomérique au niveau des atomes de Fe. La combinaison d'une diminution de la charge au niveau des atomes de Fe et l'augmentation du déplacement isomérique suggèrent que les éléments 4s jouent un rôle majeur dans ce processus. Toutefois, avec les éléments de transition 4d (cas du Nb) et 5d, les choses sont différentes et compliquées.

IV.1.5. Cinétique de transformation magnétique

La *figure IV.10* présente le double tracé logarithmique de la fraction transformée ou la phase amorphe paramagnétique en fonction du logarithme du temps de broyage. Il est observé deux stades distincts avec des coefficients d'Avrami de 1,28 et 0,35 pour le premier et le second stade, respectivement. Ces coefficients sont comparables à ceux obtenus pour la cinétique d'amorphisation par diffraction des rayons X. Ceci indique que la matrice amorphe exhibe un caractère paramagnétique à température ambiante due à son enrichissement en Nb et en B. En revanche, dans les alliages Hitperm préparés par melt spinning, un caractère ferromagnétique de la matrice amorphe avec $B_{hyp} = 29,3$ T a été observé [Kopeewicz et al. 2001]. Cette différence est liée à : (i) la faible proportion de la phase nanocristalline ; (ii) l'hétérogénéité de la matrice et (iii) la présence du borure Fe_2B de caractère magnétique dur.

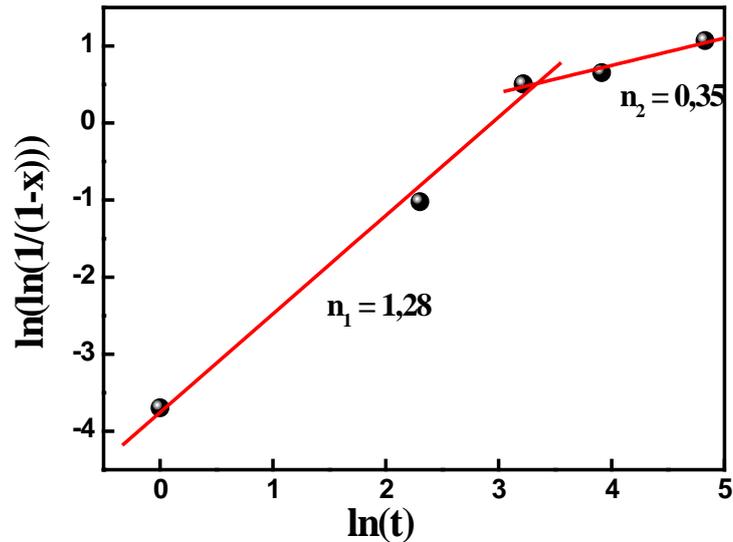


Figure IV.10 : Tracé JMA de la phase paramagnétique pendant le broyage.

IV.2. Etude magnétique

IV.2.1. Mesures magnétiques statiques

Avec les progrès importants atteints dans les techniques de nano-fabrication, les dimensions des objets magnétiques réalisables peuvent désormais être amenées à une échelle nanométrique où la taille et le nombre des domaines magnétiques deviennent contrôlables. De nouvelles propriétés intéressantes des points de vue fondamental et appliqué sont attendues lorsque ces dimensions deviennent comparables aux longueurs d'échelles caractéristiques du magnétisme (taille de domaines : la dizaine de micromètres; largeur de parois : la dizaine de nanomètres). La réduction de la taille a pour effet de redistribuer les rôles joués par les différentes énergies qui contrôlent le comportement magnétique (énergies d'échange, d'anisotropie et magnétostatique). Elle peut conduire à des états fondamentaux et à des processus de retournement de l'aimantation totalement différents de ceux rencontrés dans les matériaux massifs et les films minces.

Le magnétisme des nanoparticules et des nanostructures est un domaine de recherche très actif de la physique de la matière où les enjeux scientifiques fondamentaux sont souvent associés à d'importantes perspectives d'applications. Dans le cas des petites particules, il y a deux comportements complètement différents : l'un est dû aux atomes de surface et l'autre au cœur de la particule. Lorsque le cœur présente un comportement similaire à celui d'un matériau massif, la surface présente un désordre

magnétique plus important. La compétition entre ces deux comportements va déterminer l'état fondamental de la particule.

IV.2.2. Courbes d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ magnétique appliqué. Il peut s'expliquer par des considérations de déplacements et d'ancrages des parois de Bloch dans le cas d'un système multidomaine. Dans le cas d'un système constitué de particules monodomaines 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 appelée longueur de corrélation d'échange. L'application d'un champ entraîne l'orientation progressive des moments dans la direction du champ magnétique appliqué. L'aire sous la courbe d'aimantation correspond à l'énergie dissipée lors du cycle. Parmi les processus de dissipation courants, la magnétostriction et la propagation de parois des domaines. Cette perte d'énergie peut être gênante dans les applications macroscopiques des matériaux magnétiques doux. Le champ coercitif permet donc d'évaluer l'adaptation des matériaux.

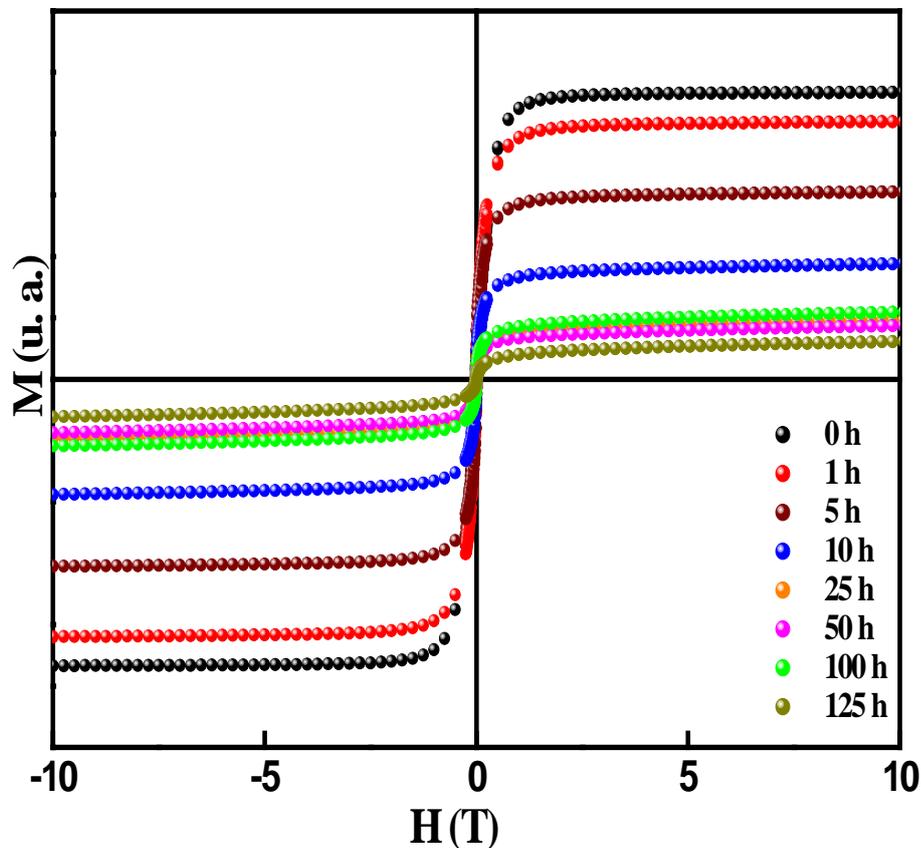


Figure IV.11 : Courbes d'hystérésis après différents temps de broyage.

Les courbes d'hystérésis, prises à 100 K, des poudres après différents temps de broyage sont montrées sur la *figure IV.11*. Tous les cycles sont étroits, présentent de faibles pertes et ont une forme sigmoïdal. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les cycles deviennent aplatis. Ceci peut être dû à la valeur très élevée de la magnétostriction à saturation de ces alliages qui est de l'ordre de $2,5 \times 10^{-6}$ [McHenry et al. 1999, Gercsi et al. 2004, Kane et al. 2005]. On rappelle que les alliages métalliques amorphes ferromagnétiques sont des matériaux à magnétostriction isotrope dont la valeur de la constante de magnétostriction à saturation dépend de la composition chimique des alliages [O'Handley 1999]. En effet, il a été observé que λ_s diminue avec l'augmentation de la concentration en Co [Gercsi et al. 2004]. Pour un matériau composite, la constante de magnétostriction à saturation est la somme pondérée des constantes de magnétostriction de chaque composante.

A partir de 25 h de broyage, les cycles d'hystérésis sont presque identiques. Ce résultat est en accord avec ceux de la diffraction de rayons X et la spectrométrie Mössbauer. L'aplatissement des cycles d'hystérésis des lingots de $\text{CoNb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}$ en fonction du pourcentage de Nb a été attribué à la diminution du couplage ferromagnétique [Li et al. 2007].

IV.2.3. Champ coercitif

Le champ coercitif d'un matériau ferromagnétique désigne l'intensité du champ magnétique qu'il est nécessaire d'appliquer, à un matériau ayant initialement atteint son aimantation à saturation, pour annuler l'aimantation du matériau. Le champ coercitif est déterminé par la demi-largeur de la courbe d'hystérésis. Sa valeur résulte des différents processus mis en jeu dans le renversement (nucléation de domaines, propagation de parois, rotation cohérente des spins, etc.).

Le développement des matériaux nécessite la conservation du caractère magnétique doux. Ceci est plus difficile dans les alliages à forte aimantation, tels que les alliages à base de FeCo, en raison des valeurs élevées des constantes d'anisotropie magnétocristalline qu'ils présentent. Les propriétés magnétiques douces sont alors fortement corrélées à la microstructure et plus précisément à la taille des grains qui est un facteur déterminant pour tous les alliages magnétiques doux mais avec des conditions à la minimisation de H_c parfois antagonistes. La coercitivité est généralement liée à l'anisotropie magnétique. Elle peut être forte dans les alliages ou composés associés aux éléments de transition. Ainsi, lorsque la taille des grains

approche la longueur d'échange, la coercitivité approche une faible valeur caractéristique des alliages amorphes et nanocristallins ferromagnétiques.

La variation du champ coercitif en fonction du temps de broyage est représentée sur la *figure IV.12*. Il est observé trois stades : une diminution rapide jusqu'à 5 h de broyage (stade i), suivie d'une augmentation entre 5 et 50 h de broyage (stade ii), et enfin une diminution jusqu'à atteindre une faible valeur de l'ordre de 0,016 T après 125 h de broyage (stade iii).

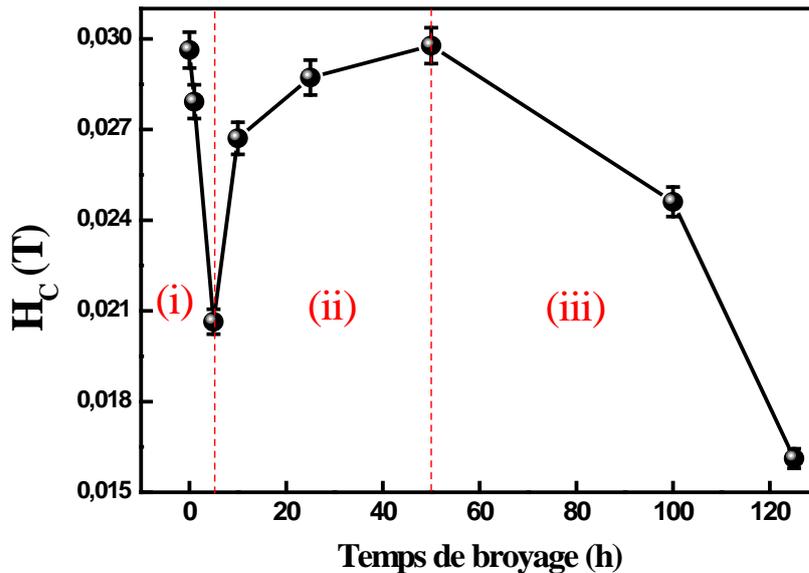


Figure IV.12 : Variation de H_c en fonction du temps de broyage.

La réduction du champ coercitif durant le stade initial (i) peut être liée à la réduction de l'anisotropie magnétique. Ce stade est caractérisé par une diminution de la fraction volumique du Co-hcp d'où une réduction de l'anisotropie magnétocristalline. On rappelle que les structures hcp ont une anisotropie magnétocristalline plus élevée que les structures cubiques [Weller et al. 1994]. En effet, dans le cas des fils de Co de structure hcp, les mesures magnétiques ont mis en évidence l'existence d'une anisotropie magnétocristalline assez importante [Popa 2004]. Henry et al. ont montré qu'en fonction du diamètre du fil, l'anisotropie magnétocristalline possède des valeurs différentes qui résultent en l'alignement de l'aimantation parallèlement ou perpendiculairement à l'axe du fil [Henry et al. 2001].

La diminution du champ coercitif, H_c , peut être aussi attribuée à l'augmentation de la taille moyenne des particules de poudre au début de broyage (*figure IV.13*). La taille des particules de poudre résulte de la compétition entre les phénomènes répétés de

fracture et de soudage. Avec l'augmentation de la taille des particules, l'alliage devient multidomaines et l'aimantation se fait par déplacement de parois. Une dépendance similaire a été observée par Blázquez et al. dans l'alliage FeNbB obtenu par broyage mécanique [Blázquez et al. 2007]. La douceur magnétique est tributaire de la diminution des tensions résiduelles lorsque la taille des particules augmente [Chicinas et al. 1995].

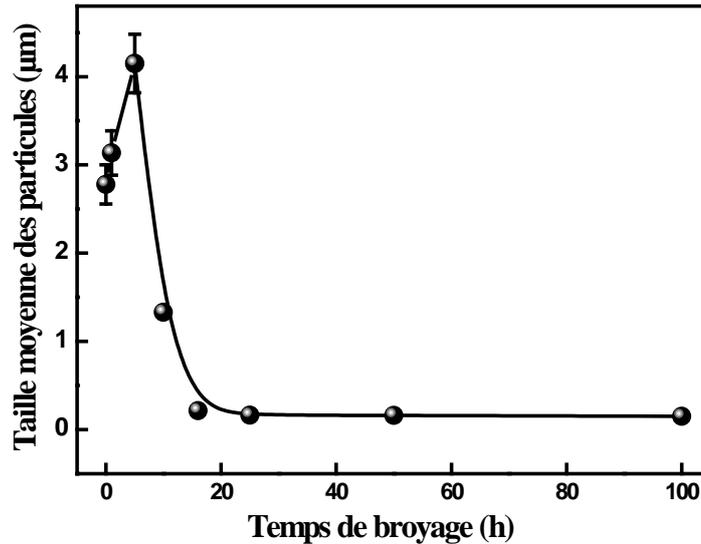


Figure IV.13 : Variation de la taille moyenne des particules de poudre, déduite des micrographies MEB, en fonction du temps de broyage.

La formation des domaines magnétiques résulte de la compétition entre les énergies d'anisotropie de surface, d'échange et dipolaire. Cette compétition tend à minimiser l'énergie magnétostatique de l'échantillon. Alors que l'énergie d'anisotropie détermine la direction de l'aimantation dans un domaine, la compétition entre les interactions d'échanges (qui tendent à créer un ordre magnétique à courte portée) et les interactions dipolaires (qui tendent à créer un ordre à longue portée) détermine la taille et la forme des domaines magnétiques.

Entre 5 et 50 h de broyage (stade ii), l'augmentation du champ coercitif traduit la diminution du couplage entre les grains ferromagnétiques via la zone intergranulaire (ou la phase amorphe) [Schrefl et al. 1994, Jurczyk 2000]. En se basant sur le fait que seuls les atomes de Fe et de Co sont ferromagnétiques, la substitution de l'un de ces deux éléments par le Nb, qui n'est pas magnétique, entraîne une diminution du couplage ferromagnétique [Kaczmarzka et al. 1999]. L'augmentation de H_c peut être expliquée comme une conséquence de l'introduction considérable des tensions internes dans le

matériau durant le processus de broyage. La combinaison magnétostriction- tensions internes a été identifiée comme un effet qui domine H_c via l'interaction magnétoélastique [Kuhrt et al. 1993].

L'interaction contrainte- microstructure magnétique provient du phénomène de magnéto-élasticité des matériaux ferromagnétiques à magnétostriction positive. Cette propriété qui est le phénomène inverse de la magnétostriction se résume comme suit : si un matériau est soumis à une contrainte, la microstructure magnétique va se modifier dans le sens qui provoque, par magnétostriction, une déformation additive à celle induite par la contrainte (minimisation d'énergie). Par exemple, une contrainte de traction provoque un allongement dans son propre sens et les domaines qui, par magnétostriction, présentent un allongement dans ce même sens vont être privilégiés.

Shen et al. ont observé que la densité des dislocations est le paramètre le plus important qui affecte la coercivité [Shen et al. 2005]. Plusieurs auteurs ont observé expérimentalement que l'augmentation de H_c est directement liée à la présence des joints de grains, des précipités et des phases désordonnées [Yu et al. 2000]. L'affinement structural et la formation des borures, qui jouent le rôle de centres de piégeage des parois de domaines magnétiques, conduisent à une augmentation de la coercitivité [Chen et al. 2001].

L'augmentation de H_c est tributaire aussi de la large distribution de forme des particules de poudres observée par MEB. La forme de l'objet est une première source évidente d'anisotropie. En effet, le champ démagnétisant (champ créé par les moments de l'objet à l'intérieur de lui-même) tend à aligner le moment total \mathbf{m} selon certaines directions énergétiquement plus favorables. Ainsi, un objet aplati préfère garder son aimantation dans le plan et un objet allongé selon son grand axe. Une autre cause de l'augmentation de H_c peut être due à l'anisotropie de surface [Luis et al. 2002, Chen et al. 1995, Jamee et al. 2001]. Cette dernière trouve son origine dans les interactions d'échange entre les spins des atomes du cœur et de surface [Chen et al. 1995, Jamee et al. 2001, Luis et al. 2002, Dimian et al. 2002]. En réduisant la taille des particules jusqu'à l'échelle nanométrique, le rapport surface / volume augmente et par conséquent, l'effet de l'anisotropie de surface augmente [Crisan et al. 2003, Muroi et al. 2003].

L'augmentation de H_c , entre 25 et 50 h de broyage, peut être expliquée par la présence d'une faible proportion de borures résiduels à caractère magnétique dur. La

détérioration des propriétés magnétiques a souvent été liée à la présence des traces de borures [Ma et al. 2007, Idzikowski et al. 1998]. Pulido et al. ont attribué la dureté magnétique des verres métalliques $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanostructurés à l'apparition des précipités Fe_2B paramagnétiques [Pulido et al. 1992].

Au delà de 50 h de broyage (stade iii), la diminution de H_c peut être expliquée par la réduction de l'anisotropie effective due au couplage d'échange des nanograins orientés aléatoirement au sein d'une matrice amorphe. Cette diminution est en bon accord avec les prédictions du modèle d'anisotropie aléatoire (RAM). En effet, le champ coercitif atteint une très faible valeur de l'ordre de 0,016 T après 125 h de broyage. Dans les alliages amorphes, le désordre atomique procure des propriétés magnétiques extrêmement douces du fait de l'absence d'anisotropie magnétocristalline d'une part, et de défauts de réseau (joints de grains), d'autre part.

Shen et al. ont examiné la microstructure et les propriétés magnétiques douces de l'alliage nanostructuré $(\text{FeCo})_{85}\text{Nb}_7\text{B}_8$ obtenu par recuit d'un précurseur amorphe à 873 K [Shen et al. 2002]. Ils ont observé que ces alliages exhibent une induction à saturation de 1,9 T combinée à un champ coercitif de 60 A/m. Ces alliages présentent une température de Curie très élevée (~ 1173 K).

Dans les alliages amorphes $\text{Fe}_{86-x}\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ (avec $x = 5 - 86$ at.%), préparés par melt spinning, Matejko et al. ont attribué la diminution de H_c avec la température de recuit ($T < 673$ K) (avec $x = 25, 33$ at.%) à la relaxation des contraintes dans la structure amorphe [Matejko et al. 2000]. L'augmentation de H_c pour 43 at.% de Ni à 973 K a été attribuée au fait que cette température est proche de celle de la cristallisation [Idzikowski et al. 1998].

L'addition des éléments réfractaires aux alliages Nd-Fe-B conduit à la formation des borures dans les régions intergranulaires et au sein de la phase cristalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, résultant en l'affinement de la microstructure. Les borures servent à ancrer les parois de domaines magnétiques d'où l'augmentation de H_c . Les courbes d'hystérésis sont donc larges dans les aimants dopés en éléments réfractaires dont le champ coercitif augmente [Fidler 1992].

Pour un système biphasé, le champ coercitif est généralement lié à la fraction volumique de la phase cristalline, V_{cr} . Ainsi, si on suppose que notre alliage est

constitué d'une composante cristalline (FeCo) et d'une autre amorphe, on trouve que H_c augmente en fonction de V_{cr} (figure IV.14).

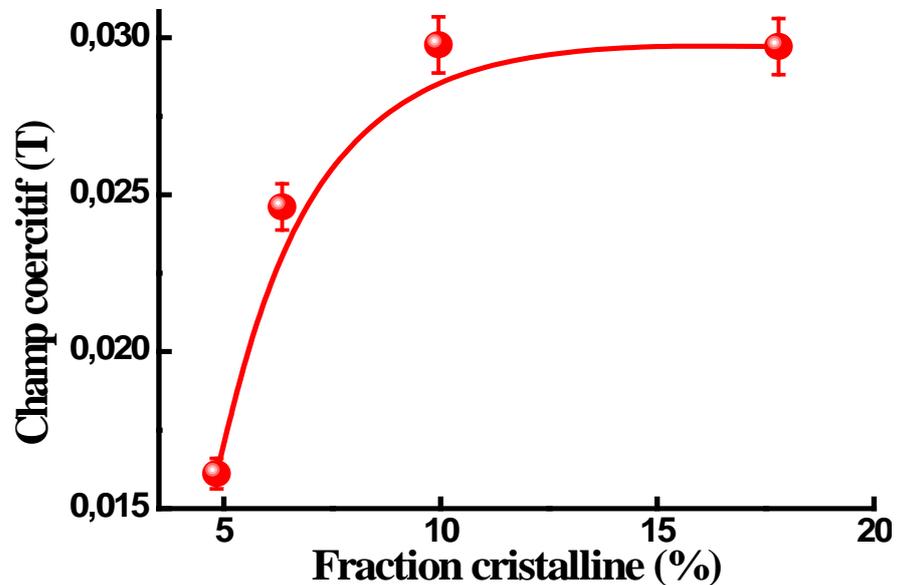


Figure IV.14 : Variation de H_c en fonction de la fraction cristalline.

Un comportement similaire a été observé par Rico et al. dans l'alliage FeAlB [Rico et al. 2005]. Ces auteurs ont attribué l'augmentation de H_c à celle de la proportion de Fe_2B qui cause la dureté magnétique du nanocomposite. Ceci vient du fait que cette phase a une anisotropie magnétique plus élevée que les phases cubiques centrées. La réduction de la taille des cristallites favorise la formation de monodomaines magnétiques dont l'orientation selon la direction du champ magnétique appliqué est très difficile à cause de la présence de la phase Fe_2B [Rico et al. 2005].

IV.2.4. Aimantation rémanente

L'aimantation rémanente, M_r , représente la résistance d'un matériau à la désaimantation. La variation de M_r en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure IV.15. Il est observé deux stades : une augmentation rapide pendant les 10 premières heures de broyage (stade i), suivie d'une diminution pour des temps plus longs (stade ii). L'augmentation de M_r est liée au déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques suite à l'introduction de différents types de défauts (dislocations, joints de grains et précipités) et la formation des borures. Aussi, l'augmentation de M_r reflète la valeur élevée de l'anisotropie magnétique au début de broyage (magnétocristalline, de forme et magnétoélastique). La diminution de M_r durant le

second stade est tributaire de l'affinement de la taille des grains. Une dépendance similaire a été observée pour le fer pur et le $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ obtenus par broyage mécanique [Azzaza 2006]. Cette diminution peut être aussi corrélée à l'évolution de la fraction amorphe d'où l'absence de direction privilégiée pour l'aimantation.

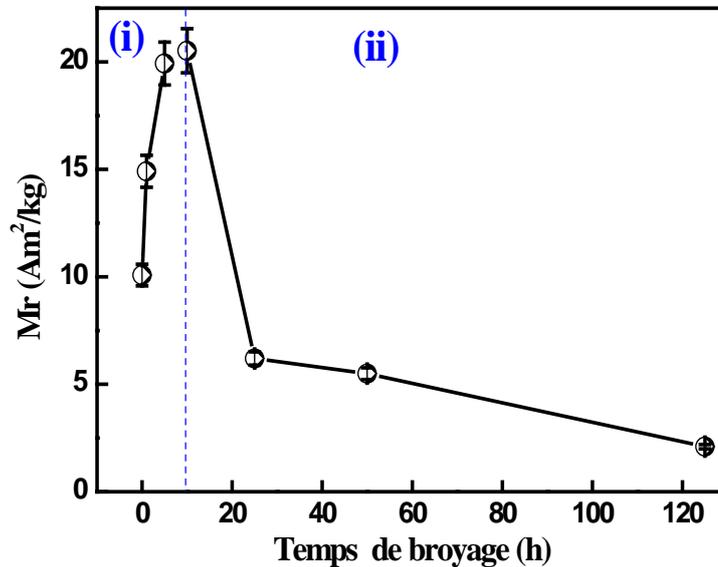


Figure IV.15 : Evolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage.

IV.2.5. Aimantation à saturation

Le changement des propriétés magnétiques peut être lié au changement de l'ordre atomique local des matériaux. Ces propriétés incluent la température de Curie, T_c , et l'aimantation à saturation, M_s . La *figure IV.16* présente la variation de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction du temps de broyage. M_s diminue rapidement jusqu'à 25 h de broyage où elle atteint une valeur presque constante pour des temps de broyage plus longs.

La diminution de M_s durant le premier stade suggère un changement remarquable du moment magnétique dû à la modification de la configuration de plus proches voisins des éléments magnétiques Fe et Co. On note que le moment magnétique de l'atome dépend de la coordination atomique ou encore de l'environnement électronique [Gambardella et al. 2003]. La réduction de M_s est liée à l'existence des éléments non magnétiques (Nb et B) dans le voisinage des atomes de Fe et de Co. La présence du Nb ou du B dans le voisinage de Fe cause la diminution du moment magnétique du fer. Major et al. ont observé que M_s augmente de 2,44 T (à $4 \times 10^4 \text{ Am}^{-1}$) pour l'équiatomique FeCo avec 0,23 % (massique) Nb [Major et al. 1988].

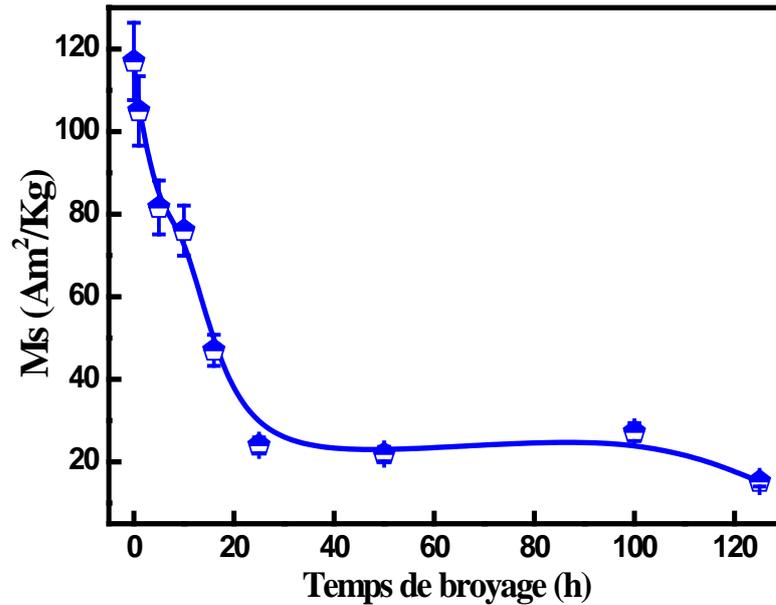


Figure IV.16 : Variation de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage.

Kodama a montré qu'il pouvait apparaître un verre de spin en surface des nanoparticules, du fait d'une anisotropie de surface poussant à orienter les moments magnétiques dans un sens différent de ceux du cœur, diminuant d'autant la contribution à l'aimantation des nanoparticules [Kodama 1999]. Un comportement magnétique désordonné semble être une caractéristique générale de la surface des nanoparticules. Il a été rapporté que l'anisotropie de surface est difficile à évaluer dans le cas de nanoparticules car il est difficile de mesurer les propriétés magnétiques d'une particule unique [Jamet et al. 2001, Wu et al. 2003].

Au delà de 25 h de broyage, M_s atteint une valeur constante de l'ordre de 15,24 Am^2/kg . Cette valeur est très faible par rapport à celle obtenue par Kane et al. (56,1 et 81,7 Am^2/kg) pour les rubans amorphes de même composition préparés par melt spinning et recuits à différentes températures [Kane et al. 2000]. La différence est tributaire de la faible fraction volumique de la phase magnétique nanocristalline d'où, une distribution des interactions d'échange.

Dans le cas d'un système biphasé, l'aimantation à saturation (M_s) est fonction de la fraction volumique de la phase cristalline, x , selon la relation :

$$M_s = M_{Am}(1-x) + M_{Cr}x \quad (\text{IV.4})$$

avec M_{Am} et M_{Cr} les aimantations à saturation de la phase amorphe et cristalline, respectivement. La figure IV.17 montre l'augmentation de M_s avec la proportion de la phase cristalline magnétique. Si on suppose que la composition des nanocristaux est

constante (FeCo), $\mu_0 M_{Cr}$ peut être considéré comme indépendant de x (2,4 T à 0 K [Bozorth 1968], ce qui correspond à 2,16 T à 300 K) et la phase amorphe sera enrichie en Nb et B [Zhang et al. 2002].

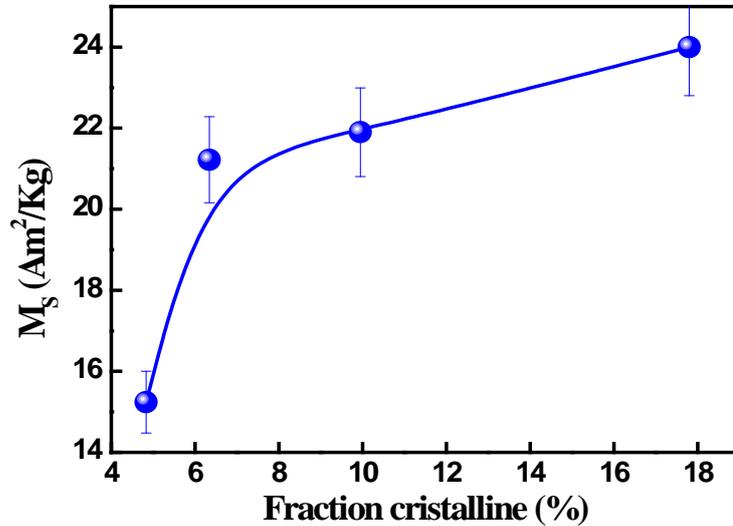


Figure IV.17 : Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la fraction cristalline.

Caamaño et al. ont préparé l'alliage $Fe_{82}Nb_6B_{12}$ dans un broyeur planétaire avec une vitesse de rotation de 595 trs/min et un rapport massique bille/poudres de 5 :1. Ils ont observé une diminution de M_s en fonction du temps de broyage. La faible valeur de M_s , qui est proche de zéro, a été obtenue après 220 h de broyage suite à l'amorphisation totale [Caamaño et al. 2001].

Dans certains alliages amorphes, la substitution partielle des atomes de Fe par ceux du Co peut causer la diminution de M_s [Shen et al. 1993, Müller et al. 1996]. Dans le cas des alliages FeCoNbB, une diminution de l'induction à saturation avec l'augmentation de la concentration en Co a été observée [Gerçsi et al. 2004]. Elle est de l'ordre de 0,75, 0,73 et 0,51 T pour le $Fe_{62}Nb_8B_{30}$, $(Fe_{0,67}Co_{0,33})_{62}Nb_8B_{30}$ et $(Fe_{0,5}Co_{0,5})_{62}Nb_8B_{30}$, respectivement.

Avec la progression du processus de broyage, la structure électronique de la surface est sensiblement modifiée à cause de la diminution du nombre de coordination. La densité électronique de surface étant différente de celle du volume, le moment magnétique et l'anisotropie magnétocristalline de surface sont différents du volume [Kodama 1999, Sampedro et al. 2003]. Les précipités et les paramètres d'ordre altèrent l'aimantation à saturation [Yu et al. 2000]. Il a été observé que les Finemet et les Nanoperm perdent leurs aimantation avec la formation des borures [Varga et al. 1994, Chakravarty 1980].

Il a été montré que la réduction importante de la taille des grains par l'incorporation d'azote dans la maille du Fe, conduit à des propriétés magnétiques douces ainsi qu'à un caractère anisotrope uniaxial marqué tout en conservant une aimantation proche de celle du fer pur [Lamy 2006]. Il a été observé que la taille des grains influe sur la structure des domaines magnétiques [Hasegawa et al. 1993].

Li et al. ont observé, pour des lingots $\text{CoNb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}$ ($x = 0.0-1.0$) traités à 873 K pendant 30 h, la diminution linéaire de l'aimantation en fonction du pourcentage du Nb [Li et al. 2007]. Ce résultat a été expliqué par la réduction du couplage ferromagnétique due à : (i) la substitution du Mn par le Nb qui est un élément non-magnétique [Kaczmarzka et al. 1999] ; (ii) l'augmentation du paramètre de maille sachant que le rayon atomique du Nb (0,208 nm) est plus grand que celui du Mn (0,179 nm) et (iii) l'augmentation du désordre atomique due à l'addition du Nb.

IV.2. 6. Aimantation rémanente réduite

Le rapport M_r/M_s , qui est un paramètre magnétique important pour la détermination de l'énergie magnétique, est représenté en fonction du temps de broyage sur la *figure IV.18*. Ce rapport augmente rapidement jusqu'à 10 h de broyage, où il devient indépendant du temps de broyage. Les valeurs du rapport M_r/M_s sont supérieures à celles obtenues pour l'alliage équiatomique FeCo [Azzaza et al. 2006]. La différence peut être attribuée à la présence du Nb et du B et par conséquent, à la formation des borures qui servent de pièges pour les parois des domaines magnétiques.

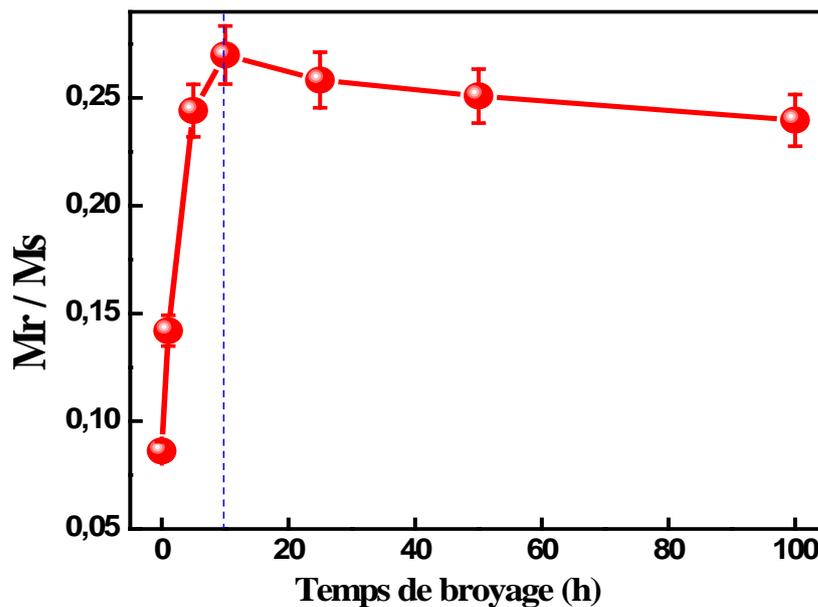


Figure IV.18 : Evolution de l'aimantation rémanente réduite avec le temps de broyage.

Kane et al. ont attribué la valeur élevée du rapport M_r/M_s , obtenue pour des rubans amorphes de même composition, à la faible valeur de magnétostriction ($2,5 \times 10^{-6}$) [Kane et al. 2005]. L'introduction des éléments réfractaires résulte en un rapport M_r/M_s élevé à cause de la très faible taille des grains et leur faible distribution [Fidler 1992, Chen et al. 2001].

Fenineche et al. ont étudié l'évolution des propriétés magnétiques des alliages Co-Ni et Co-Fe élaborés par broyage mécanique dans un broyeur planétaire [Fenineche et al. 2003]. Ces auteurs ont trouvé que le rapport M_r/M_s diminue en fonction du temps de broyage. Les faibles valeurs obtenues du rapport M_r/M_s par rapport à celles du même matériau polycristallin ont été attribuées au comportement superparamagnétique des petites particules [Ding et al. 1996].

IV.2.7. Constante d'anisotropie magnétique

D'après les résultats précédents, on constate que les différents comportements subits par les grandeurs macroscopiques sont généralement liés à l'anisotropie magnétique. Cette dernière traduit le fait que l'énergie libre du matériau dépend non seulement de sa forme macroscopique mais aussi de ses axes cristallins. L'origine microscopique de l'anisotropie magnétique est double: la première est due à l'interaction dipolaire qui est une interaction à longue portée ($\sim r^{-3}$) et qui va conduire à l'anisotropie de forme. La seconde est l'interaction spin-orbite. Pour les petites particules et les films minces, ces deux interactions (dipolaire et spin-orbite) vont jouer un rôle très important. Il est très difficile de déterminer séparément les différentes constantes d'anisotropie.

A partir du cycle d'aimantation mesuré pour un champ magnétique appliqué, il est possible de mesurer la valeur du champ d'anisotropie H_K et d'en déduire la valeur de la constante d'anisotropie K d'après le modèle de Stoner-Wohlfarth :

$$H_K = \frac{2K}{M_s} \quad (\text{IV.5})$$

On peut estimer de manière approximative la valeur de la constante d'anisotropie magnétique macroscopique (induite) en choisissant H_K comme valeur du champ de saturation, H_s . Les valeurs de K obtenues à différent temps de broyage sont montrées sur la *figure IV.19*. La constante d'anisotropie magnétique diminue rapidement jusqu'à 25 h de broyage, où elle atteint une valeur presque stable de l'ordre de $0,74 \text{ kJ/m}^3$ pour des temps plus longs.

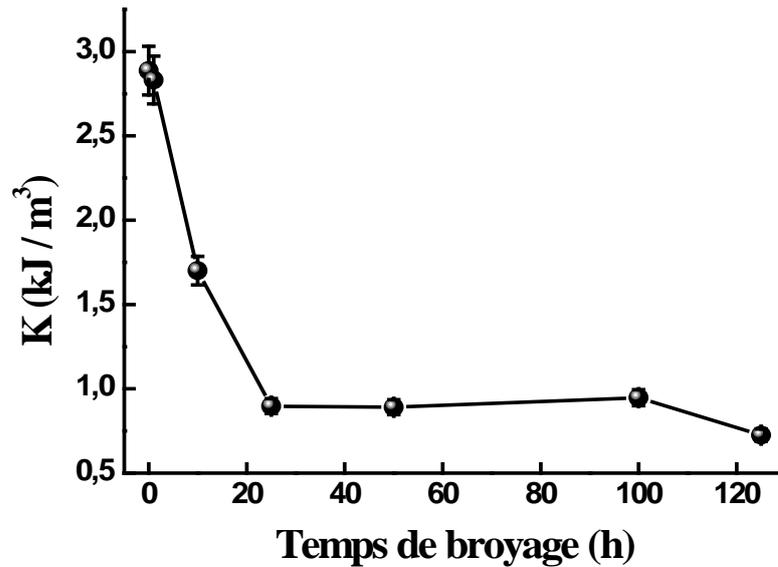


Figure IV.19 : Evolution de la constante d'anisotropie magnétique en fonction du temps de broyage.

La diminution rapide de K durant le stade initial peut être liée à la diminution de l'anisotropie de forme à cause de la diminution de la distribution de forme des particules au cours de broyage. Plusieurs travaux ont montré que la diminution de la constante d'anisotropie magnétique était en fait la conséquence de la désorientation partielle des moments microscopiques par rapport à leur axe de facile aimantation [Zener 1954, Callen et al. 1960, Inoue et al. 2006]. Toutefois, il est présumé que la diminution de l'anisotropie apparente suite à l'affinement de la taille des grains ne peut se produire effectivement avec l'existence de phases non magnétiques le long des joints de grains. Cet affinement empêche le couplage d'échange entre les grains. Les propriétés magnétiques de la phase intergranulaire amorphe sont donc très importantes.

Avec la diminution de la dimensionnalité, les effets liés aux surfaces deviennent de plus en plus importants car la fraction des atomes de surfaces sur les atomes de volumes n'est plus négligeable. Donc, il est nécessaire de tenir compte d'un terme lié à la surface de la nanostructure. Dans le cas de nanoparticules de cobalt, plusieurs travaux ont montré qu'une contribution à la surface des agrégats est responsable d'une augmentation de son anisotropie [Bodker et al. 1994, Chen et al. 1995].

Qu'il s'agisse de matériaux massifs ou d'objets nanométriques, l'anisotropie magnétocristalline intervient de façon prépondérante dans l'anisotropie totale. Elle résulte de l'interaction entre le moment de spin, m_S , et le moment orbital, m_L , provoqué par le couplage spin-orbite. Cette anisotropie magnétocristalline est fortement corrélée à

l'environnement électronique local. Des études, effectuées sur de très petits agrégats déposés, ont montré que le moment orbital et par conséquent, l'énergie d'anisotropie dépendent fortement de la coordination de l'atome [Gambardella et al. 2003]. Ainsi, l'énergie d'anisotropie d'un atome seul (déposé sur une surface) est environ dix fois plus importante que celle d'un atome qui comporte trois voisins. Ces constatations nous permettent de supposer que les atomes de la périphérie n'ont pas la même anisotropie que ceux situés au centre de la nanostructure car leur environnement électronique n'est pas identique. Jamet et al. ont montré que la surface des particules de Co joue un rôle dominant dans l'anisotropie totale [Jamet et al. 2001]. D'autres expériences effectuées sur des nanostructures composées de plusieurs éléments, par exemple des particules tridimensionnelles de FePt quasi-sphériques, ont montré que l'anisotropie de ces agrégats est principalement gouvernée par leur structure cristalline volumique [Sun et al. 2000].

La nature amorphe de la structure induit également des modifications de l'anisotropie magnétique. Harris et al. ont montré qu'un "champ cristallin" équivalent existait à une échelle de quelques Angströms dans les structures chimiquement désordonnées [Harris 1973]. L'intensité et le signe du couplage entre ce champ local et les moments magnétiques sont principalement déterminés par l'interaction spin-orbite. L'absence d'axes privilégiés donne naissance à une anisotropie magnétique de direction aléatoire dans les alliages amorphes. Dans le cas des composés amorphes métaux de transition-terres rares (MT-TR), ce phénomène conduit à la distribution des moments magnétiques de TR autour d'une direction moyenne en raison de la compétition entre le fort couplage entre atomes des métaux de transition et la forte anisotropie magnétique aléatoire sur les sites de terre rare [Coey 1976].

IV.3. Conclusion

L'évolution du comportement magnétique du composé $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ a été suivie par la spectrométrie Mossbauer et le magnétomètre BS2.

Pendant les 10 premières h de broyage, les spectres Mössbauer ont révélé : (i) la formation des borures ferromagnétiques, et (ii) un comportement paramagnétique de la phase intergranulaire amorphe, qui constitue 30% environ, à cause de son enrichissement en Nb et en B.

A partir de 25 h de broyage, le composé est constitué d'un ensemble de grains ferromagnétiques (FeCo, Fe₂B et/ou FeB) dispersés dans une matrice amorphe majoritaire paramagnétique à température ambiante. Ainsi, lorsque la densité des grains est inférieure à 20 at. %, la distance intergranulaire, qui est supérieure à la longueur de corrélation magnétique, empêche le couplage entre les grains. Dans ce cas, les grains ferromagnétiques peuvent être décrits comme étant un ensemble de monodomaines magnétiques isolés ou qui n'interagissent pas entre eux. Ainsi, à cause de l'hétérogénéité de l'alliage obtenu, on peut distinguer deux types de grains : (i) les grains magnétiques isolés, et (ii) les grains pour lesquelles la distance intergranulaire est encore petite que la longueur de corrélation d'échange. Par conséquent, l'augmentation du nombre de grains découplés au détriment de ceux qui sont couplés favorise l'augmentation progressive des effets de fluctuation thermique à haute température et la diminution progressive des interactions d'échange. Toutefois, il est difficile de quantifier le nombre de grains qui sont en interaction ou non à cause de la présence d'une distribution de taille, de morphologie et de dispersion au sein de la matrice amorphe.

Bibliographie

- Abrahamson E P, Lopata S L (1966), Trans. AIME 236 76.
- Alleg S., Thèse de Doctorat d'Etat Université de Annaba - Algérie(1999),.
- Alleg S, Bentayeb F Z, Tria S and Djebbari C, Proc. 9^{ème} Journée du réseau français de la mécanosynthèse (Bordeaux) **9**(2004).
- Alleg S, Bentayeb F Z, Bensalem R, Djebbari C, Bessais L et Grenèche J M. Phys. Stat. solidi (a) **205** N°7 (2008)1641-1646.
- Azzaza S., Mémoire de Magister Université de Annaba – Algérie (2006).
- Azzaza S., Alleg S., Moumeni H., Nemamcha A. R., Rehspringer J. L. and Greneche J. M. *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 7257.
- Blázquez J. S., Franco V., Conde A., Gibbs M.R.J., Davies H.A. and Wang Z. C., *J. Magn. Magn. Mater* **250** (2002)260.
- Blázquez J. S., Franco V., Conde C.F.. *Intermetallics* **15** (2007) 1351-1360
- Bodker F., Morup S. and Linderoth S.. *Phys. Rev. Lett.*, 72, p. 282–285, (1994) 98, 127
- Bozorth R M 1968 *Ferromagnetism* (Princeton, NJ: Van Nostrand-Reinhold)
- Caamaño Z., Pérez G., Zamora L.E., Suriñach S., Muñoz J.S., Baró M.D., *J. Non-Cryst. Solids* **287** (2001) 15.
- Callen E.R., et Callen, H.B., *J. of Physics and Chemistry of Solids* **16** (1960) 310
- Chakravarty A.S., Introduction to the Magnetic Properties of Solids, Wiley, New York, (1980).
- Chen J. P., Sorensen C. M., Kablunde K. J., and Hadjipanayis G. C.. *Phys. Rev. B*, 51, (1995) 11527–11533.
- Chen Z., Okamura H., Hadipanayis G.C., Chen Q., *J. Alloys Comp.* **327** (2001) 201.
- Chicinas I., Jumase N., Matei Gh., *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995)1875.
- Chien C.L., Unruh K.M., *Phys. Rev. B* **25** (1982) 5790.
- Coey J. M. D., Chappert J., Rebouillat J. P. and Wang T. S., *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976) 1061.
- Crisan O., Angelakeris M., Flevaris N.K., Filoti G., *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5** (2003) 959.
- Dimian M., Kachkachi H., *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 7625.
- Ding J., Tsuzuki T., McCormick P.G., Street R., *J. Appl. Phys.* **29** (1996) 2365– 2369.

- El-Eskandarany M. S., Bahgat A.A., Gomaa N.S., Eissa N.A. *J. Alloys Comps.* **290** (1999) 181–190.
- Fenineche N.E., Hamzaoui R., El Kedim O. *Materials Letters* **57** (2003) 4165– 4169
- Fidler J., in: *Proceedings of the Seventh International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys, The University of Western Australia*, (1992) 11.
- Gambardella P. et al., *Science* **300** (2003) 1130.
- Gercsi Zs., Mazaleyrat F., Kane S.N., Varga L.K. *Materials Science and Engineering A* **375–377** (2004) 1048–1052.
- González J.M., Pérez Alcázar G.A., Ligia E. Zamora, Tabares J.A., Bohòrquez A., Gancedo J.R., *J. Magn. Magn. Mater.* **261** (2003) 337–346.
- Gorria P., Garitaonandia J.S., Barandiarán J.M., *J. Phys.: Condens. Matter.* **8** (1996) 5925-5939.
- Harris R., Plischke M. and Zuckermann M., *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973) 160.
- Hasegawa N., Saito M., Kataoka N., Fujimori H. *J. Mat. Eng. Perf.* **2** (1993)181.
- Henry Y., Ounadjela K., Piraux L., Dubois S., *Eur. Phys. J. B.* **20**(2001)35-54.
- Idzikowski B., Baszynski J., Škorvánek I., Müller K. -H., Eckert D., *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998)941.
- Ino H., Ichinose H. and Nagata K. *Rapidly quenched metals. S. Steeb, H. Warlimont (eds).* (1985) 263-265.
- Inoue K., Shima H., Fujita A., Ishida K., Oikawa K. et Fukamichi K., *Applied Physics Letters* **88** (2006)102503.
- Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C., Mailly D., Dupuis V., Melinon P., Perez A., *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4676.
- Jurczyk M., *J. Alloys Comp.* **299** (2000) 283.
- Kaczmarska K., Pierre J., Tobola J., Skolozdra R.V., *Phys. Rev. B* **60** (1999)373.
- Kane S. N., Gupta A., Gercsi Zs., Mazaleyrat F., Varga L.K., *J. Magn.Magn.Mater* **292**(2005) 447-452.
- Kane S.N., Gupta A., Kraus L., Duhaj P., *J. Magn. Magn. Mater.***215-216** (2000) 375- 377.
- Kodama R. H., *J. Magn. Magn.. Mater.* **200** (1999) 359.
- Kraus L., Haslar V., Duhaj P., *IEEE Trans. Magn.* **30** (1994) 530.
- Kuhrt C., Schultz L., *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6588–6590.
- Li S., Liu M., Yuan Z., Lü L.Y., Zhang Z., Lin Y., Du Y. *J. Alloys and Compounds* **427** (2007) 15–17

- Luis F., Torres J. M., Garcia L. M., Bartolome J., Stankiewicz J., Petroff F., Fettar F., Maurice J. L., Vaures A., *Phys. Rev. B* **65** (2002) 094409.
- Ma X., Wang Z., Han X., Yin X., Wang B., *J. Mater. Sci. Eng. A* **448** (2007) 216-220.
- Major R.V., Orrock C.M. *IEEE Trans Magn.* **24** (1988)1856–8.
- Matejko R., Vojtanic P., Turtelli R. S., Sassik H., Gössinger R., *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216** (2000) 384-386.
- McHenry M. E., Willard M. A. and Laughlin D. E. *Prog. Mater. Sci.* **44** (1999)291.
- Müller M., Grahl H., Mattern N., Kuhn U., Schell B., *J. Magn. Magn.Mater.* **160** (1996) 284.
- Muroi M., Mecormic P. G., Street R., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5** (2003) 76.
- Murphy K.A., Herskowitz N., *Phys. Rev. B* **7-1** (1973) 23.
- O’Handley R.C., *Modern Magnetic Materials : Priciples and Applications*, Wiley, New York (1999).
- Panisod P., Durand J., Budnik J.I., *Nucl. Instrum. Meth.* **199** (1982) 99.
- Popa A. P. Thèse de Doctorat, 2004, université Joseph Fourier- Grenoble 1
- Pulido E., Navarro I., and Hernando A., *IEEE. Trans. Magn* **28** (1992) 2424-2427.
- Raposo M.T., Ardisson J.D., Persiano A.I.C., Mansur R.A., *Hyperfine Interact.* **83** (1994) 235.
- Rico M.M., Greneche J.M., G.A. Pérez Alcázar. *J. Alloys Compds.* **398** (2005) 26–32.
- Sampedro, B., Crespo, P., Hernando, A., Litran, R., Sanchez Lopez, J. C., Lopez Cartes, C., Fernandez, A., J. Ramirez, J., Gonzalez Calbet, J. et Vallet, M., *Physical Review Letters* **91** (2003) 237203.
- Sánchez F.H., Budnick J.I., Zhang Y.D., Hines W.A., Choi M., Hasegawa R., *Phys. Rev. B* **34** (1986) 4738.
- Schrefl T., Fidler J., Kronmüller H., *Phys. Rev. B* **49** (1994) 6100.
- Shen B., Kimura H. and Inoue A.. *Materials Transactions* **43(3)** (2002) 589-592.
- Shen B.-G., Gao L., Guo H.-Q., *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5730.
- Shen T., Schwarz R. B., Thompson J. D. *Phys Rev B* **72** (2005) 014431.
- Sun S. et al., *Science* **287**(2000) 1989.
- Van der Wood F. and Maring K. W., *Proceed. ICAME 1977 (eds) Barb D. and Jorina D.* (1977) 134-161.
- Varga L.K., Bakos E., Koszó E.K., Zsoldos E., Kiss L.F., *J. Magn. Magn. Mater.* **133** (1994) 280.
- Weisman I.D., Swartzendruber L.J., Bennett L.H., *Phys. Rev.* **177** (1969) 465.
- Weller D., Harp G. R., Farrow R. F. C., Cebollada A. and Sticht. *Phys. Rev. Lett.* **72**

(1994) 2097

Wu X. W., Guslienko K. Y., Chantrell R. W. et Weller D., *Applied Physic Letters* **82**
(2003)3475.

Yann Lamy, *Thèse de doctorat, université de Limoges* (2006).

Yu R. H., Basu S., Ren L., Zhang Y., Azar Parvizi-Majidi, Unruh K. M. and Xiao J. Q.,
IEEE Trans. Magn. **36** (2000) 3388.

Zener C., *Physical Review* **96** (1954) 1335.

Zhang Y., Blazquez J. S., Conde A., Warren P. J. and Cerezo A *Mater. Sci. Eng. A* (2002).

Chapitre V

Etude thermique

Dans ce chapitre nous allons présenter l'évolution, en fonction de la température, de la microstructure et des propriétés magnétiques des poudres broyées pendant différents temps de broyage.

V.1. Introduction

Depuis plusieurs années de belles illustrations expérimentales de variations des propriétés magnétiques ont été obtenues en physique mésoscopique, en matériau ou en magnétisme. En revanche, les propriétés thermiques et thermodynamiques restent relativement mal comprises et ce pour plusieurs raisons car : (i) il est très difficile de contrôler les flux de chaleur à très petite échelle ; (ii) les énergies mises en jeu pour des systèmes peu massiques sont très faibles et donc délicates à mesurer, et (iii) enfin, la manipulation et la fragilité de ces petits systèmes transforme leur mesure en un défi expérimental.

Les matériaux solides existent sous forme de cristaux, de matériaux amorphes, de composites ou de verres. Leurs applications dépendent de manière critique de la séquence de phases qu'ils présentent. Dans de nombreux cas, ils peuvent être placés dans des états de transition instables ou métastables (trempe rapide, stimulation par réaction chimique, ou amorphisation par broyage, etc.). De ce point de vue, les technologies industrielles de préparation des matériaux nanostructurés ou nanocomposites sont le plus souvent

empiriques. Les problèmes à résoudre sont en fait liés à des propriétés fondamentales des états de la matière hors équilibre et sont un défi de la recherche actuelle. Une meilleure compréhension de ces propriétés et du comportement de la matière hors équilibre aidera à optimiser les processus industriels en développant de nouvelles méthodes de manipulation de la métastabilité.

Lors de leur élaboration, les matériaux sont soumis à des perturbations thermiques, mécaniques et électriques qui peuvent les faire changer d'état. Plusieurs investigations sont portées sur les mécanismes de transformation de phases ainsi que sur leurs conséquences structurales ou micro (nano) structurales. Ces études portent sur des effets statiques et des transitions entre états stables ou métastables ainsi que sur des transitions de phase hors équilibre.

V.2. Mesures magnétiques

L'évolution des propriétés magnétiques avec la température est encore à l'heure actuelle sujette à des recherches aussi bien dans des solides macroscopiques que nanométriques. Les processus d'excitation et leur importance respective ne sont pas encore complètement élucidés. L'une des grandes difficultés est qu'il existe une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique qui apparaît à une température critique appelée température de Curie.

V.2.1. Mesures sous champ

Les mesures d'aimantation isothermes du mélange de poudre broyé pendant 125 h, en fonction du champ, ont été effectuées à différentes températures dans le domaine 623-1023 K (*figure V.1*). On constate une augmentation de l'aimantation avec le champ appliqué sans qu'elle n'atteigne la saturation. Celle-ci peut être due à la limitation du champ magnétique appliqué. De plus, on remarque que les valeurs de l'aimantation, pour un champ appliqué donné, diminuent avec l'augmentation de la température de mesure. Par exemple, pour un faible champ magnétique ($H = 0,2$ T), l'aimantation diminue presque linéairement sur toute la gamme de température à l'exception de deux pics qui apparaissent vers 798 et 848 K, et qui correspondent à des valeurs de l'aimantation de 0,108 et 0,095 uem, respectivement (*figure V.2*). Une légère augmentation de l'aimantation est observée vers 1023 K.

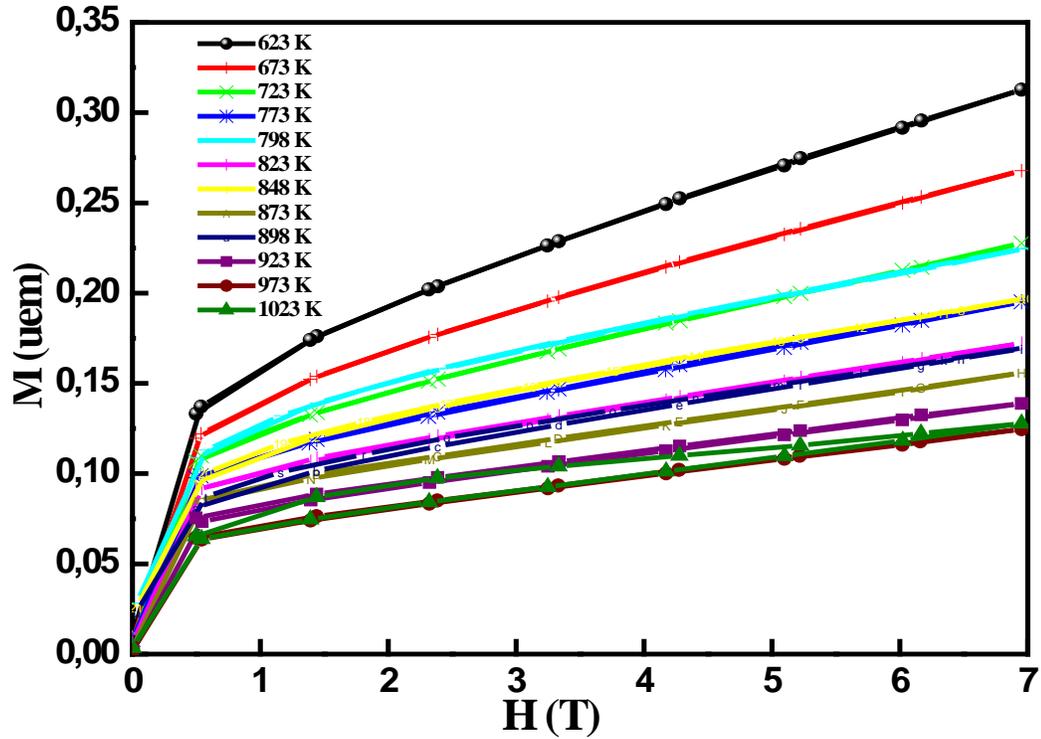


Figure V.1 : Evolution des courbes M-H isothermes à différentes températures.

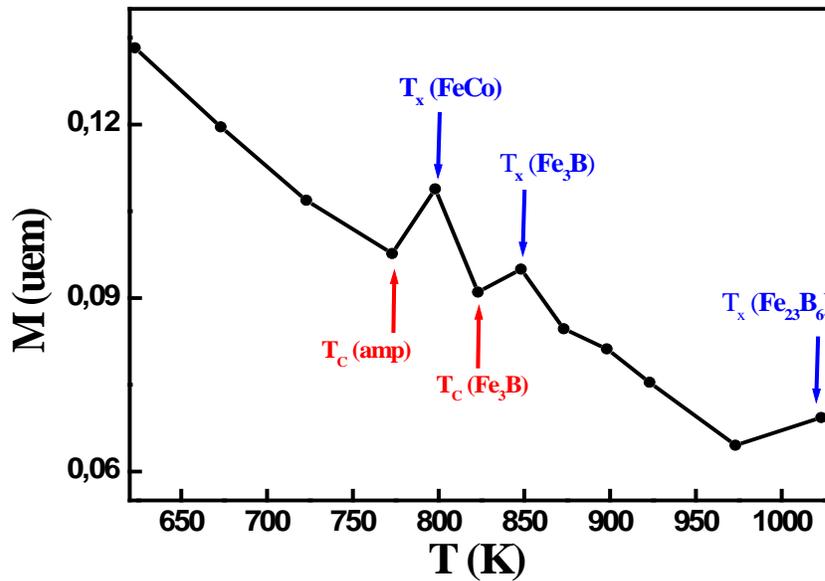


Figure V.2 : Variation de l'aimantation en fonction de la température pour un champ appliqué de 0,2 T.

La diminution de l'aimantation au début du chauffage ($T < 773$ K) peut être liée à l'approche de la température de Curie de la phase amorphe (T_c^{amp}). On note que cette gamme de température englobe la température de Curie de la phase orthorhombique FeB ($T_c = 600$ K). Ceci suggère que la composition de la matrice amorphe est de type-FeB confirmant ainsi, les résultats de la diffraction de rayons X. Un comportement similaire a été observé dans le cas de l'alliage amorphe $Fe_{42.5}Co_{42.5}Nb_7B_8$ ($H = 800$ kA/m) où la diminution de l'induction jusqu'à 730 K a été expliquée par le fait que la phase amorphe approche sa température de Curie [Shen et al. 2002]. Par conséquent, à $T = 730$ K, la relaxation structurale et la précipitation de la phase FeCo induisent une augmentation de l'induction.

Škorvanek et al. ont observé dans les alliages $(Fe_{1-x}Co_x)_{81}Nb_7B_{12}$ (avec $x = 0.5, 0.75$ et 1), à partir des mesures thermomagnétiques, que la température de Curie de la phase amorphe, T_c^{amp} , dépasse la température de cristallisation primaire. Celle-ci est accompagnée d'une augmentation brusque de l'aimantation entre 690 et 750 K suite à la formation de particules cristallines dont la température de Curie est très élevée. Ces auteurs ont montré aussi que T_c^{amp} se déplace vers les hautes températures avec l'augmentation de la concentration en Co dans l'échantillon [Škorvánek et al. 2006].

L'augmentation de l'aimantation jusqu'à un maximum de 798 K peut être attribuée à la cristallisation de la phase FeCo ferromagnétique qui présente une température de Curie élevée. Au delà de cette température, la diminution de l'aimantation jusqu'à 822 K est liée à la transition ferromagnétique-paramagnétique du borure Fe_3B dont la température de Curie est de 820 K [Ino et al. 1985]. La seconde montée de l'aimantation est tributaire de la cristallisation de la phase Fe_3B ferromagnétique.

Au delà de $T > 870$ K, l'aimantation diminue jusqu'à 973 K puis augmente légèrement jusqu'à 1023 K. Cette augmentation est probablement due à la cristallisation de la phase ferromagnétique $Fe_{23}B_6$ cfc. Suzuki et al. ont lié l'apparition d'un pic dans la courbe $M(T)$ vers 1050 K, correspondant au deuxième pic exothermique de cristallisation de l'alliage amorphe $Fe_{42.5}Co_{42.5}Nb_7B_8$, au changement de composition de la matrice amorphe résiduelle suite à l'enrichissement en Nb et en B de la phase type $(Fe,Co)_2(Nb,B)$ [Suzuki et al. 1991, 1993]. Shen et al. ont observé, pour l'alliage amorphe

$\text{Fe}_{42.5}\text{Co}_{42.5}\text{Nb}_7\text{B}_8$, que l'aimantation atteint un maximum à 873 K puis diminue pour $T > 873$ K [Shen et al. 2002]. L'augmentation de l'aimantation a été attribuée à la diminution de la fraction volumique de la phase amorphe de faible aimantation avec la progression de sa cristallisation en une structure cc [Suzuki et al. 1993]. Pour $T > 873$ K, et avec la croissance des grains, la cassure du couplage d'échange entre les grains cc résulte en une diminution de l'aimantation. Les alliages Finemet et Nanoperm perdent leur aimantation avec la cristallisation secondaire vers 973 K suite à la formation des borures Fe_2B et Fe_3B [Chakravarty et al. 1980, Varga et al. 1994].

V.2.2 Mesures sans champ

Pour les poudres broyées pendant 125 h, des mesures d'aimantation ont été effectuées en fonction de la température dans le domaine (2-300) K. Il est observé une diminution progressive de l'aimantation avec l'augmentation de la température (*figure V.3*) où elle atteint une valeur proche de zéro vers 300 K. Ceci suggère que cette température est proche de la température de Curie de l'échantillon et par conséquent, de la phase amorphe. Un comportement similaire a été observé par Matejko et al. [Matejko et al. 2000]. On rappelle que les alliages type-Hitperm sont destinés pour des applications à très haute température à cause de la valeur élevée de T_c de la phase amorphe. L'augmentation de T_c dans les Hitperm par rapport à celle des alliages à base de fer, est due à la présence du Co et par conséquent, à de forts couplages d'échange. La température de Curie est de l'ordre de (823–873) K pour des rubans amorphes.

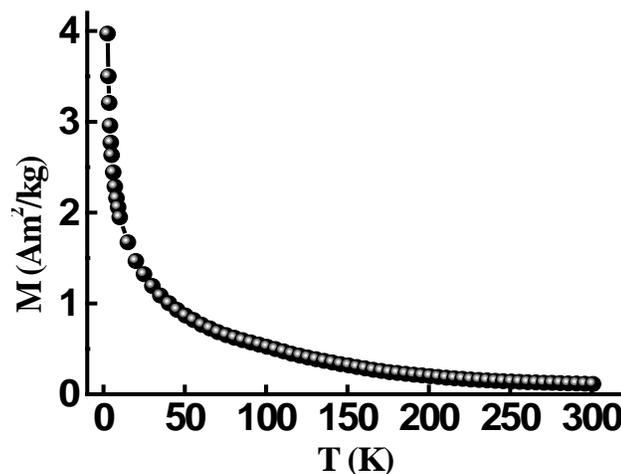


Figure V.3: Variation de l'aimantation de la poudre broyée pendant 125 h en fonction de la température.

La température de Curie est la température à laquelle l'énergie de couplage magnétique n'est plus suffisante pour vaincre l'agitation thermique. Les moments magnétiques se désorientent et l'aimantation spontanée devient nulle. Le solide devient paramagnétique et perd son aimantation spontanée. Si l'évolution de la température de Curie a été bien étudiée pour les couches minces [Cui et al. 2005], les travaux sur les nanoparticules sont nettement moins nombreux [Zhong et al. 2002]. L'essentiel de la littérature fait état d'une diminution de la température de Curie avec la taille des nanoparticules [Merikoski et al. 1991, Zhong et al. 2002, Cui et al. 2005]. Il existe cependant quelques cas particuliers. Ainsi, il est observé une augmentation sensible de la température de Curie dans des solides nanostructurés [Cheng et al. 2003, Bessais et al. 2006]. La température de Curie peut aussi augmenter dans le cas où la réduction de la taille entraîne un changement de la phase cristalline [Tang et al. 1991], ou encore quand l'existence d'un couplage entre la couche magnétique et le support magnétique se produit [Hernando et al. 1996].

Mohn et al. ont mis au point une méthode de calcul de la température de Curie, et l'ont appliqué aux éléments de la couche 3d tels que le fer, le cobalt ou le nickel [Mohn et al. 1987]. Leur modèle s'appuie sur le fait que dans les matériaux métalliques des éléments de transition 3d, il existe deux types d'excitations élémentaires qui interviennent dans la disparition de l'ordre ferromagnétique avec la température: les excitations de Stoner et les fluctuations de spins [Mohn et al. 1987]. Les excitations de Stoner sont les excitations des électrons dues aux fluctuations thermiques, provoquant la transition d'un état de spin bas à un état de spin haut. Les fluctuations de spins sont, quant à elles, des mouvements collectifs de spins comme les ondes de spin.

Il est théoriquement possible d'évaluer la température de Curie d'une phase en extrapolant l'évolution de son aimantation vers les hautes températures. Cependant, il n'est pas possible de déterminer correctement une température de Curie avant la transition magnétique. Seule la température de Curie après cette transition a pu être déterminée. Dans la théorie du champ moyen, la température de Curie peut être liée à l'énergie d'échange comme suit:

$$T_C = \frac{2ZJ_{ex}m_S(m_S + 1)}{3k_B} \quad (V.1)$$

avec Z le nombre de coordination et m_s le moment de spin angulaire.

Il a été observé sur des agrégats de petites tailles que la plus faible coordination des atomes de surface favorise la diminution de T_C [Kulkarni et al. 1994]. Il est cependant très difficile de prédire l'évolution de la température de Curie avec la taille des nano-objets car la distance entre les atomes, l'interaction électronique avec le substrat ou l'anisotropie sont autant de paramètres qui jouent un rôle primordial pour son évaluation [Shinjo 1991].

Les pourcentages en B et en Nb jouent un rôle important dans le comportement de la température de Curie [Huang et al. 1995]. Dans les alliages $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$ contenant plus de 3 at.% Nb, un décalage de T_c vers les faibles températures a été observé avec l'augmentation du pourcentage de Nb [Naohora 1998]. En général, l'effet de la composition de la phase amorphe sur la température de Curie reste très compliqué à évaluer à cause de l'influence multiple de chaque espèce atomique sur les interactions d'échange qui peuvent être affectées fortement par les concentrations en B et en Nb.

Škorvánek et al. ont étudié des rubans amorphes de composition $Fe_{80,5}Nb_7B_{12,5}$ préparés par planar flow et traités à différentes températures sous argon pendant 1 h [Škorvánek et al. 1999]. Ils ont trouvé que la température de Curie augmente avec l'augmentation de la température de recuit, c'est-à-dire avec l'augmentation de la fraction volumique des nanocristaux de Fe cc. L'augmentation de T_c a été expliquée, pour des alliages de composition similaire par l'enrichissement en bore de la phase amorphe résiduelle [Suzuki et al. 1995]. Néanmoins, la pénétration du champ d'échange causée par les nanocristallites dans la matrice amorphe résiduelle peut être considérée comme origine de ce comportement [Hernando et al. 1995]. Hernando et al. ont trouvé que les premiers stades de la nanocristallisation sont liés à une détérioration des propriétés magnétiques douces, d'où une augmentation de H_c avec la température dans le domaine (763-843) K.

Il faut, toutefois, noter que l'état amorphe influence fortement les propriétés magnétiques, notamment la température de mise en ordre magnétique (T_c). Dans le cas du fer pur, par exemple, la température de Curie est inférieure à celle du fer cristallin cc bien que sa valeur ne soit pas clairement établie. Il semble qu'elle soit fortement influencée par l'élément d'alliage et la structure des échantillons. Les différentes valeurs de la température

de mise en ordre magnétique du fer amorphe relevées dans la littérature sont reportées dans le *tableau IV.1*.

Tableau V.1 : Température de Curie du fer amorphe dans différents composés.

Nature des échantillons	Tc (K)	Référence
Alliages Fe-métalloïdes	320	[Egami 1984]
Poudre de fer	580	[Grinstaff et al. 1993]
Fer pur massif	295	[Long et al. 1998]

Tkatch et al. ont montré que le remplacement du Ni par le Co dans le verre métallique $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ conduit à l'amélioration des propriétés magnétiques (aimantation à saturation et perméabilité) et l'augmentation de la température de Curie [Tkatch et al. 2002]. En se basant sur le fait que la valeur élevée de M_s dans les matériaux amorphes, cristallins et nanocristallins a été atteinte dans les alliages à base de FeCo avec un rapport de 3:1, l'augmentation de M_s a été mise en évidence lors de la substitution partielle du Fe par le Co dans l'alliage amorphe $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ [Bozorth 1993, Kraus et al. 1994, Willard et al. 2000].

Gercsi et al. ont observé que la température de Curie diminue avec le pourcentage du Co. Elle est de l'ordre de 518, 563 et 483 K pour les alliages $Fe_{62}Nb_8B_{30}$, $(Fe_{0.67}Co_{0.33})_{62}Nb_8B_{30}$ et $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{62}Nb_8B_{30}$, respectivement [Gercsi et al. 2004]. Dans l'alliage $Fe_{57.2}Co_{30.8}Zr_{3.5}Nb_{3.5}B_4Cu_1$ préparé par melt spinning, les températures de Curie cristalline et amorphe ont été estimées à 1239 et 967 K, respectivement. La différence a été liée à la composition du Co de la phase amorphe. Il est important de noter que la température de Curie amorphe, qui diffère de T_c de la phase amorphe intergranulaire dans les matériaux nanocristallins, est due à la ségrégation des éléments qui favorisent l'amorphisation durant la cristallisation [McHenry et al. 1999].

Les phases amorphe et cristalline, dans les alliages nanocristallins magnétiques, ont des comportements distincts. En particulier, la température de Curie des phases amorphes peut être différente. Dans les alliages Finemet et Nanoperm, T_c de la phase amorphe est de l'ordre de 400 K alors que celle des grains cristallins elle est voisine de 1000 K. Un tel

découplage peut être observé comme un pic dans la variation de H_c avec la température. Il a été observé un découplage à des températures supérieures à T_c de la phase amorphe [Suzuki et al. 1998]. Ceci peut indiquer que les particules restent couplées soit par l'échange de pénétration par champ de la phase amorphe ou à travers les interactions dipolaires des particules.

Kraus et al. ont examiné les propriétés microstructurales et magnétiques des alliages $Co_{21}Fe_{64-x}Nb_xB_{15}$ (avec $x = 3, 5$ et 7) amorphes et nanocristallins. Ils ont obtenu, dans le cas des alliages nanocristallins, des grains FeCo de structure cc dispersés dans une matrice amorphe résiduelle. Le recuit pendant 1 h à 873 K conduit à la formation de grains cc de 12 nm pour l'alliage à 7%Nb. Il a été observé que la cristallisation primaire augmente l'induction et diminue la magnétostriction. Une induction à saturation de 1,42 T et un coefficient de magnétostriction de $21,4 \times 10^{-6}$ ont été obtenus pour les alliages nanocristallins [Kraus et al. 1997].

V.3. Traitement thermique

La cristallisation d'un matériau amorphe correspond à la formation de zones ordonnées. La cinétique de cristallisation dépend des vitesses de germination et de croissance. La morphologie des zones cristallines est le résultat de la compétition entre le processus de germination et de croissance. Quand la cristallisation a lieu à partir de l'état amorphe sous conditions non isothermes, c'est la germination qui sera favorisée tant que la croissance sera limitée par la contrainte de refroidissement, d'où la formation de petites cristallites.

La *figure V.4* montre l'effet du traitement thermique sur la microstructure de l'échantillon broyé pendant 125 h. L'apparition de plusieurs pics de diffraction superposés à l'halo de la phase amorphe résiduelle, est due à la formation de nouvelles phases suite au processus de cristallisation. Ceci confirme bien l'amorphicité des poudres broyées pendant 125 h. Le meilleur affinement Rietveld du diffractogramme X de l'échantillon traité à 1023 K (*figure V.5*) a été obtenu avec l'introduction de plusieurs phases à savoir, le FeCo, les borures Fe_3B et $Fe_{23}B_6$ et la phase Nb_3B_2 , en plus de la phase amorphe résiduelle. Les paramètres d'affinement structuraux et microstructuraux sont regroupés dans le *tableau V.2*. On remarque un grossissement des grains des phases FeCo et Fe_3B avec des tailles de

l'ordre de 184,6 et 131,7 nm, respectivement. Seules les phases Fe_{23}B_6 et Nb_3B_2 sont nanocristallines.

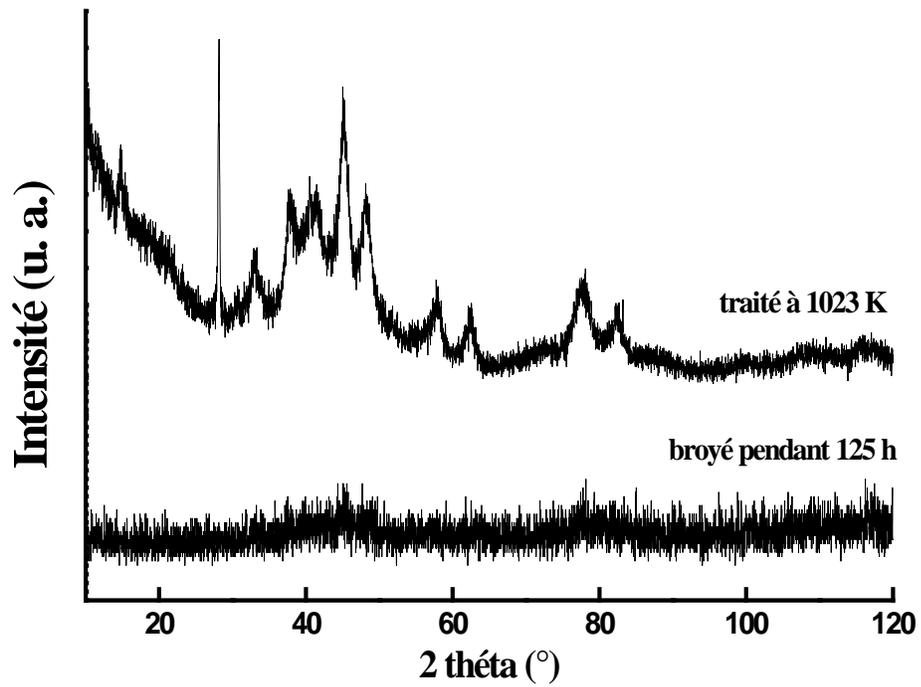


Figure V.4 : Diffractogrammes X de la poudre broyée pendant 125 h et traitée à 1023 K.

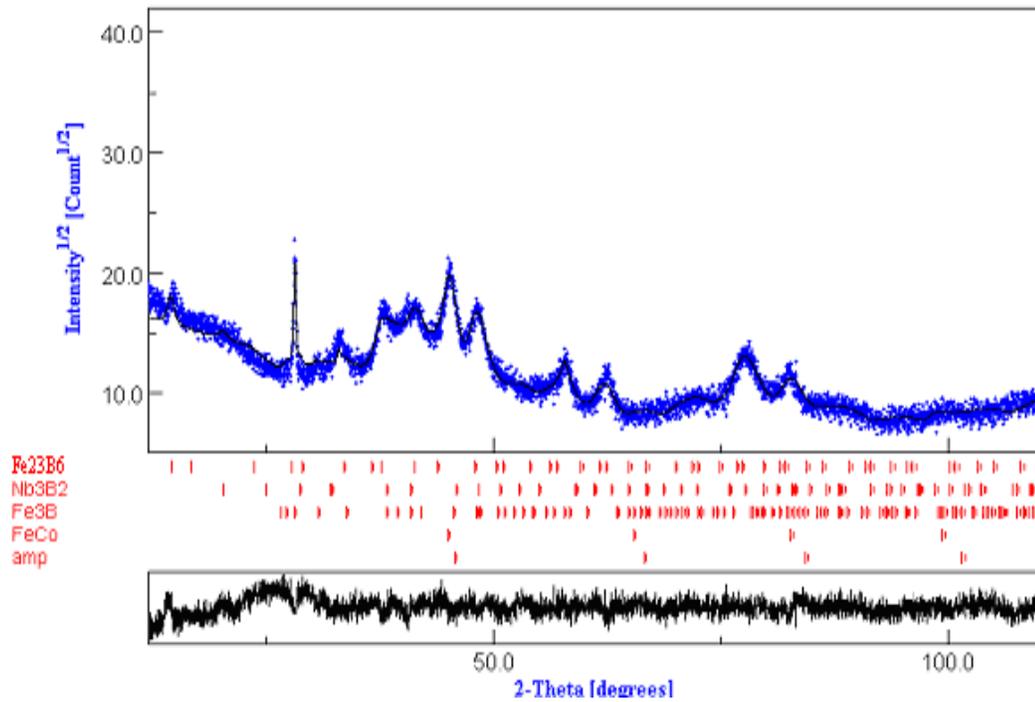


Figure V.5 : Affinement Rietveld du diffractogramme X de la poudre broyée pendant 125 h et traitée à 1023 K.

Tableau V.2: Paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement Rietveld du diffractogramme X de l'échantillon traité à 1023 K.

	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>d</i> (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)	Proportion (%)
amp	/	/	/		0,0001	11,8
FeCo	0,2868	/	/	184,6	0,169	15,7
Fe ₃ B	0,5481	0,643	0,409	131,7	0,012	34,8
Nb ₃ B ₂	0,6296	0,629	0,362	77,2	0,371	29,1
Fe ₂₃ B ₆	1,080	/	/	21,0	0,281	8,6

Pour l'alliage amorphe de même composition élaboré par melt spinning, le recuit à 1023 K conduit à la cristallisation des grains FeCo cc et la phase ferromagnétique douce Fe₂₃B₆ [Shapaan et al. 2004]. La différence peut être expliquée par l'hétérogénéité de la matrice fortement désordonnée type amorphe obtenue par broyage mécanique.

Zhang et al. ont préparé l'alliage Fe₈₀Zr₈B₁₁Cu₁ par broyage mécanique à partir des poudres pré-alliées de Fe-Zr, Fe-B et élémentaires Fe et Cu [Zhang et al. 1998]. Le recuit à 1173 K conduit à la cristallisation totale de la phase amorphe en Fe α et ZrB₂. Dans le cas de l'alliage Fe₆₂Nb₆Zr₂B₃₀ obtenu par melt spinning, les phases Fe₂B, Fe α et Fe₂₃B₆ ont été observées après le premier pic de cristallisation ($T_x = 938$ K). Après le second pic de cristallisation ($T_x = 1141$ K), la phase orthorhombique Fe₃B est observée tel est le cas de l'alliage Fe₆₂Nb₈B₃₀ ($T_x = 1100$ K) [Shapaan et al. 2004].

Le traitement thermique à 1033 K des rubans amorphes Fe_{38,5}Co_{38,5}Nb₇Cu₁B₁₅, obtenus par melt spinning, conduit à la formation des phases α -FeCo et (FeCo)₇₈Nb₆B₁₈. Le traitement à 1013 K entraîne la cristallisation de la phase FeCo et une seconde phase non identifiée [May et al. 2004]. Le traitement thermique de l'alliage amorphe Fe₅₂Co₁₀Nb₈B₃₀ à 980 et 1000 K conduit à la formation de la solution solide (Fe,Co) de structure cc et une faible proportion de la phase (Fe,Co)₂₃B₆ cfc [Gloriant et al. 2004]. Pour les rubans amorphes Fe₂₂Co₄₀Nb₈B₃₀ recuits à 960 et 990 K, différents pics de diffraction liés à la cristallisation de la phase (Fe,Co)₂₃B₆ de structure cfc ont été observés. Le traitement thermique des alliages amorphes Fe_{60-x}Co₁₈Mn₆B₁₆ (avec $x = 0, 2$ et 4) à 1000 K entraîne la formation de la phase (FeCoNb)₂₃B₆ [Benaini et al. 2007].

V.4. Analyse calorimétrique différentielle

Les alliages amorphes sont dans un état d'équilibre métastable. De ce fait, ils traversent une série d'états de faible énergie lorsqu'ils sont recuits à une température suffisamment élevée pour la mobilité atomique, mais insuffisante pour la cristallisation. Ce processus qui est commun aux alliages amorphes est lié à la relaxation structurale. Les phénomènes associés à la relaxation structurale à l'échelle atomique peuvent être classés selon leur ordre chimique (ou de composition) à courte distance ou ordre topologique à courte distance. Ce dernier se rapporte au changement de la structure de l'amorphe et en particulier, par rapport à l'arrangement des sites atomiques. Le changement de l'ordre topologique à courte distance nécessite une mobilité atomique significative et est souvent associé à une relaxation structurale irréversible due au recuit près de la température de transition vitreuse, T_g . L'ordre de composition à courte distance se rapporte à l'arrangement atomique des différents éléments sur ces sites atomiques et est associé à une relaxation structurale réversible souvent à une température très inférieure à T_g . Les différences des cinétiques des deux types de relaxation ont été démontrées par Koebrugge et al. qui ont montré que les cinétiques de l'ordre topologique à courte distance peuvent être décrites par le modèle du volume libre. Alors que celles de l'ordre de composition à courte distance, elles peuvent être décrites par le modèle du spectre d'activation d'énergie [Koebrugge et al. 1992].

L'étude des changements du volume libre avec le recuit peut être suivie par les changements de l'enthalpie près de T_g en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle. Ainsi, la relaxation exothermique en dessous de T_g et la hauteur du pic de T_g sont liées au volume libre du matériau.

L'évolution des thermogrammes DSC révèle la complexité des phénomènes thermodynamiques et magnétiques se produisant lors du chauffage des échantillons ayant subi un broyage et pour lesquels l'amorphisation n'est que partielle. La courbe DSC de la poudre non broyée présente trois pics exothermiques : un de très faible enthalpie et étalé sur le domaine de température (400-750) K ; un bien prononcé vers 908,4 K environ et le troisième de faible enthalpie vers 834,4 K (*figure V.6*). Cette réaction est le produit du mélange des poudres élémentaires via la diffusion thermique.

Après 1 h de broyage, plusieurs pics exothermiques sont observés en plus d'un pic endothermique situé vers 385 K environ (*figure V.6*). Ce dernier peut être lié à une transition ordre-désordre magnétique, très probablement, celle de la phase Fe α riche en Nb et/ou B. Ceci peut expliquer l'apparition du doublet paramagnétique dans le spectre Mössbauer à température ambiante.

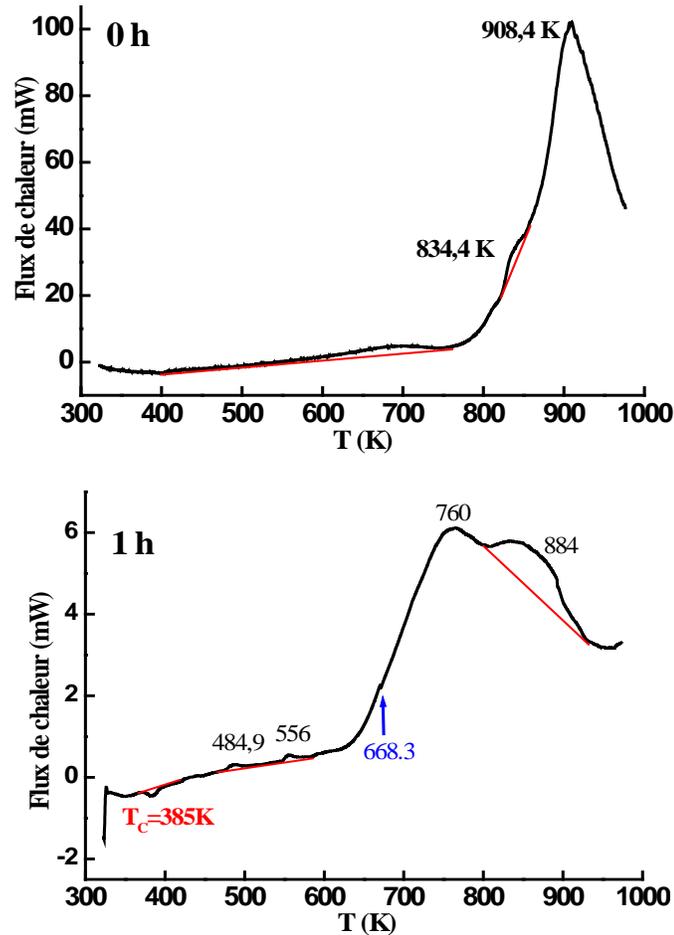


Figure V.6 : Courbes DSC du mélange de poudre avant et après 1 h de broyage.

La séquence de cristallisation des matériaux composites est plus complexe. En effet, la courbe DSC de première montée en température, du composé obtenu après 10 h de broyage, montre que la cristallisation s'effectue en plusieurs étapes différentes comme le confirme la présence de plusieurs pics exothermiques (*figure V.7*). La question qui se pose est de savoir à quoi correspondent ces différentes transformations. Certains auteurs pensent que pour des températures élevées, le mode de cristallisation est du type nucléation-croissance, avec une composition chimique des cristaux différente de celle de la matrice

amorphe nécessitant une diffusion à l'interface, ce qui serait très différent de la cristallisation à plus basse température.

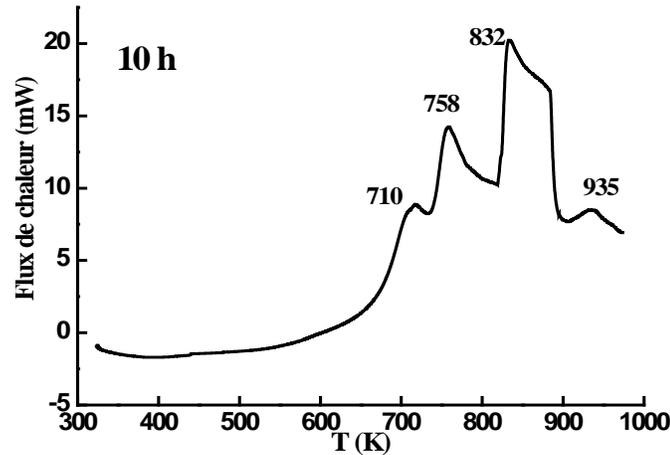


Figure V.7 : Courbe de 1^{ère} montée en température du mélange de poudre après 10 h de broyage.

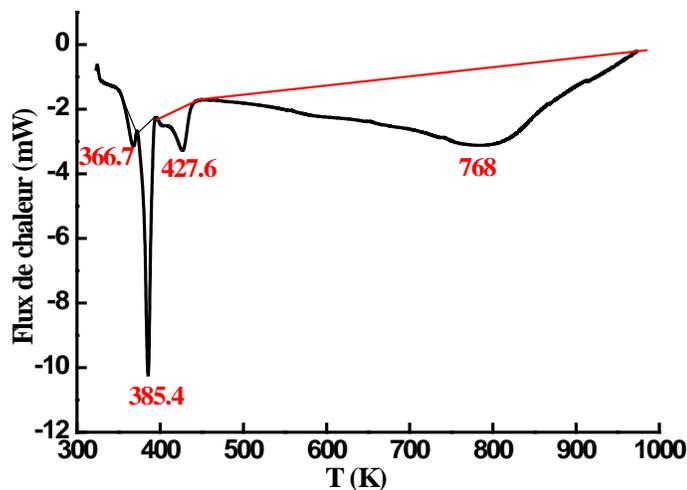


Figure V.8 : Courbe de 2^{ème} montée en température de la poudre broyée pendant 10 h.

La courbe de deuxième montée en température montre bien que la transformation de phase n'était pas complète durant la première montée (figure V.8). Celle-ci est clairement mise en évidence par l'existence de trois transitions magnétiques au début du chauffage à des températures de 366.7, 385.4 et 427.6 K. Le large pic endothermique observé vers 768 K peut être lié à la transition magnétique de la phase Fe₃B.

Dans les Hitperm, deux procédures de cristallisations sont observées. Dans la cristallisation primaire, des grains FeCo sont formés au sein de la phase amorphe. Avec la

croissance des grains, les éléments qui favorisent l'amorphisation tels que le Nb ségrègent dans la matrice amorphe. A haute température, la cristallisation secondaire conduit à la formation des grains Fe(Co)B et Fe(Co)Zr dans la phase intergranulaire amorphe. Ce pic devient plus prononcé après 25 h de broyage et se décale vers les hautes températures indiquant l'augmentation de $T_c(\text{Fe}_3\text{B})$ (figure V.9). Cette augmentation peut être liée à la diffusion du Co ; c'est une phase de composition probable $(\text{Fe,Co})_3\text{B}$. Ce résultat est en accord avec l'augmentation du champ hyperfin (Chapitre IV). La transition magnétique de faible enthalpie observée au début du chauffage ($T = 351$ K) et les deux transitions vers 700,84 et 709,9 K (figure V.9a) confirment bien le caractère paramagnétique de la matrice amorphe. Le pic endothermique vers 794 K est probablement dû à une transition ordre-désordre de la phase type $(\text{Fe,Co})_3\text{B}$.

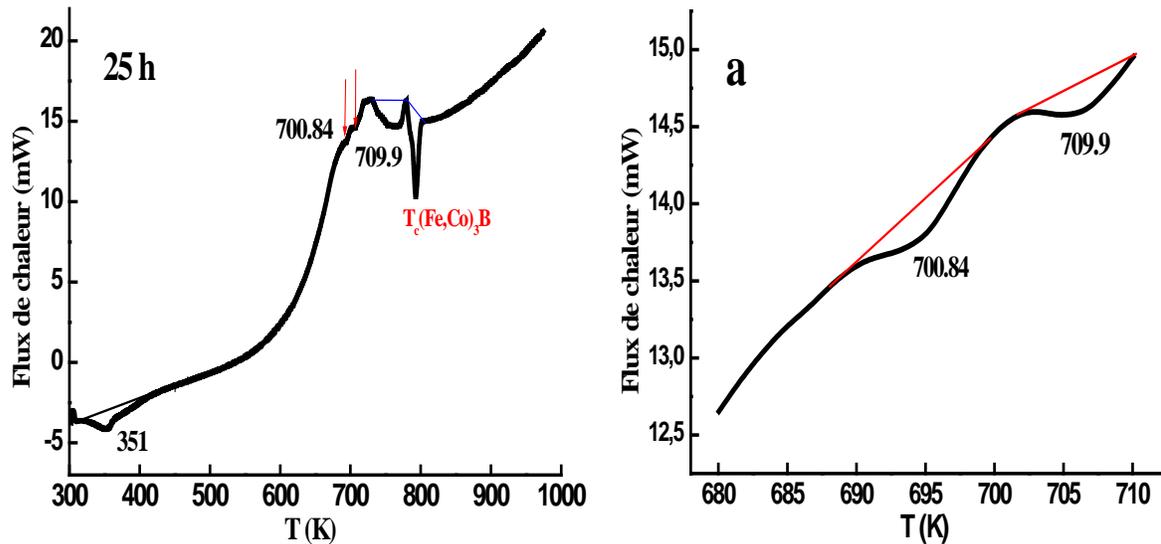


Figure V.9 : Courbe DSC du composé après 25 h de broyage.

Les phénomènes de cristallisation et de relaxation ont été très étudiés en raison des importantes variations des propriétés qui les accompagnent à savoir, la fragilisation ou l'amélioration des propriétés magnétiques. En effet, durant le broyage mécanique haute énergie, la déstabilisation des phases cristallines se produit via l'accumulation des défauts structuraux tels que les lacunes, les interstices, les dislocations et les joints de grains, d'où l'augmentation de l'énergie libre du système.

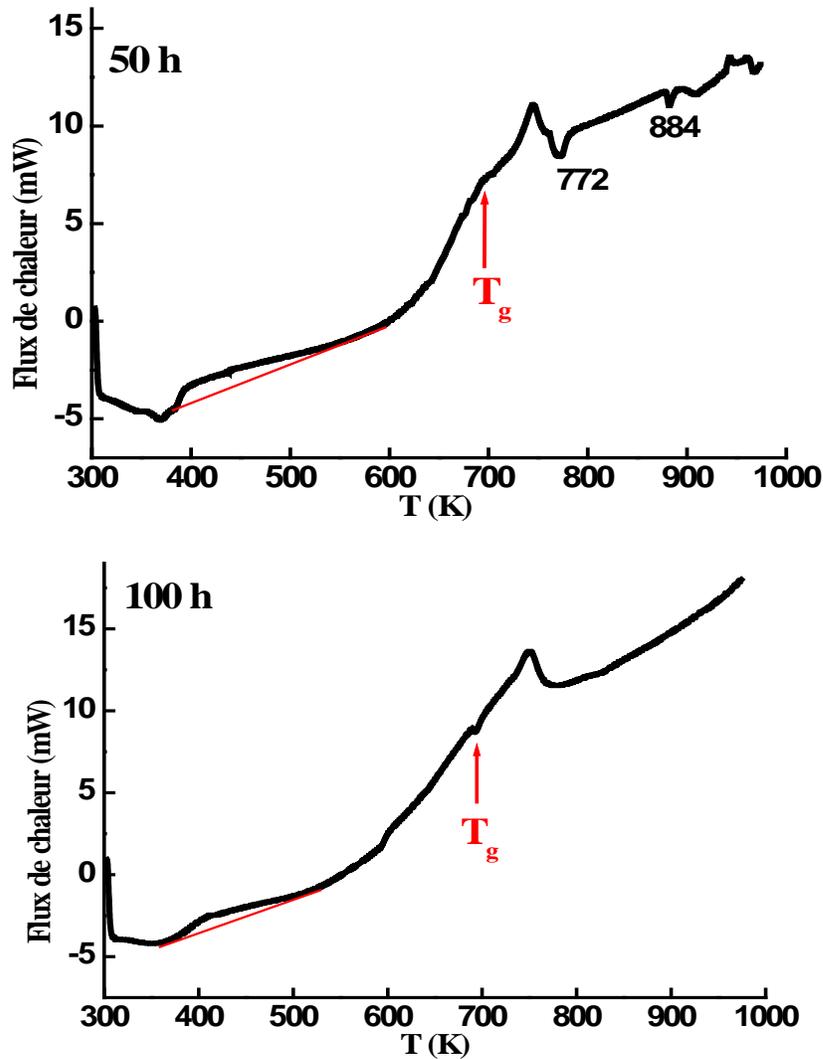


Figure V.10 : Courbes DSC du composé après 50 et 100 h de broyage.

Après 50 h de broyage, il est observé, en plus du pic de cristallisation de la phase FeCo avec $T_x=744$ K, plusieurs pics endothermiques situés à 773, 883 et 968 K relatifs à plusieurs transitions magnétiques. Le pic exothermique étalé, observé dans le domaine de température (373-723) K, est principalement dû au rétablissement, à la relaxation des contraintes et au grossissement des grains. La disparition des pics endothermiques après 100 h de broyage indiquent que les phases concernées sont paramagnétiques à température ambiante (figure V.10). Ceci est en bon accord avec l'augmentation de l'aire relative du doublet paramagnétique observé dans les spectres Mössbauer.

Après 125 h de broyage, la courbe DSC de première montée en température présente un important pic exothermique lié à la cristallisation des grains FeCo cc (*figure V.11*). Ce pic de cristallisation de la phase FeCo est décalé vers les hautes températures. Cependant, la courbe de deuxième montée en température elle révèle une transition magnétique de la structure amorphe résiduelle vers 376 K environ (*figure V.12*).

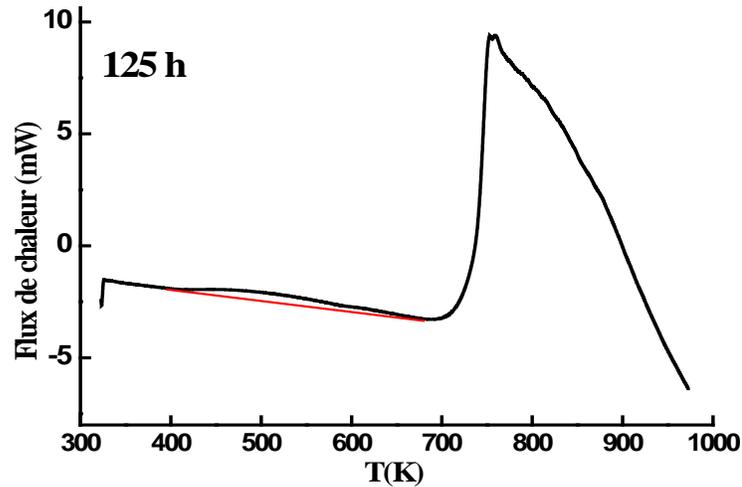


Figure V.11 : Courbe de 1^{ère} montée en température du mélange de poudre après 125 h de broyage.

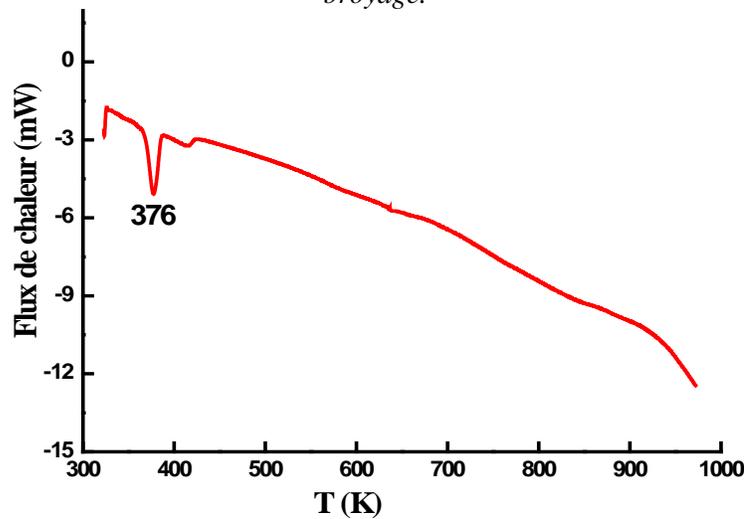


Figure V.12 : Courbe de 2^{ème} montée en température de la poudre broyée pendant 125 h.

V.4.1. Température de Curie - amorphe

La *figure V.13* montre la variation de la température de Curie de la phase amorphe en fonction du temps de broyage. La diminution progressive de T_c amorphe jusqu'à une

valeur de l'ordre de 340 K environ, après 50 h de broyage, est probablement liée à la présence des atomes de B et de Nb dans la matrice amorphe. En effet, il a été rapporté que la température de Curie des alliages amorphes FeCoNbB augmente avec la concentration en B dans la matrice amorphe [Suzuki et al. 1996]. La température de Curie de la phase amorphe est très sensible à la composition chimique. Dans l'alliage $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{10}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ riche en Fe, l'augmentation du pourcentage en B dans la matrice amorphe pendant la cristallisation est due à la faible solubilité du B dans la phase (Fe,Co) cfc, d'où l'augmentation de T_c amorphe (430–440) K. Tandis que, dans le cas de l'alliage $\text{Fe}_{22}\text{Co}_{40}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ riche en Co, la cristallisation résulte en la formation de la phase $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$ cfc. Par conséquent, la matrice amorphe résiduelle contient seulement une faible concentration en B, d'où la diminution de T_c jusqu'à (360–370) K [Gloriant et al. 2004]. Une température de Curie de l'ordre de 333,25 K a été obtenue pour l'alliage amorphe $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ [Gorria et al. 1993].

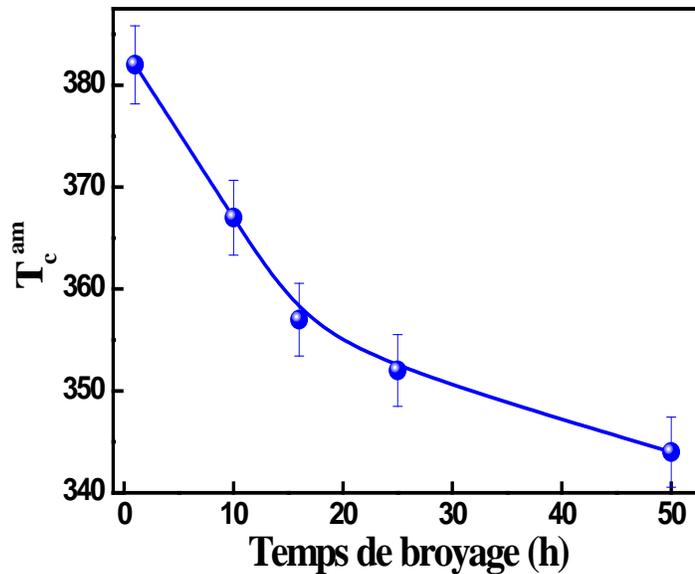


Figure V.13 : Variation de la température de Curie de la phase amorphe en fonction du temps de broyage.

V.4.2. Température de transition vitreuse

La figure V.14 montre la variation de la température de transition vitreuse, T_g , en fonction du temps de broyage. L'augmentation continue de T_g avec la progression du processus de broyage peut être due à l'augmentation de la fraction volumique de la phase amorphe et/ou au changement de sa composition. Les faibles valeurs obtenues par rapport à

celles des rubans amorphes de même composition, peuvent être liées à l'hétérogénéité de nos échantillons [Shapaan et al. 2004]. On note que cette transition n'est pas observée dans toutes les courbes DSC. Il a été rapporté que la transition vitreuse n'est pas une transition de phase du premier ordre mais un événement cinétique dépendant des échelles de temps expérimentales et de réarrangement du système. Dans cette vision, la transition vitreuse serait un phénomène purement dynamique.

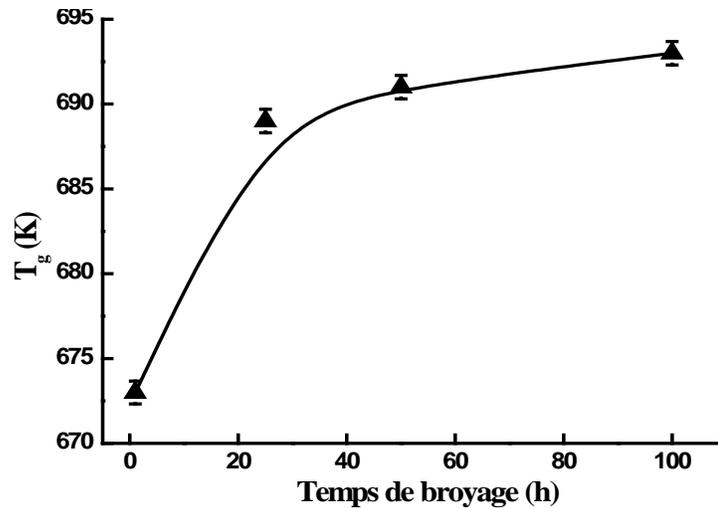


Figure V.14 : Variation de T_g en fonction du temps de broyage.

V.5. Conclusion

Les thermogrammes DSC des poudres broyées présentent plusieurs pics endothermiques et/ou exothermiques qui indiquent une complexité des processus de transformations structurale et microstructurale mises en jeu au cours des traitements thermiques. Ceci rend difficile l'identification des différentes transitions de phases et l'interprétation des résultats obtenus.

L'amorphicité de l'alliage $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$, après 125 h de broyage, est confirmée. La température de Curie de la phase amorphe diminue avec le temps de broyage, alors que la température de transition vitreuse, T_g, elle augmente.

L'affinement Rietveld du diffractogramme X de la poudre broyée pendant 125 h et traitée à 1023 K, révèle la réduction de la fraction volumique de la phase amorphe jusqu'à 11,8% environ et la précipitation des borures métastables Fe_3B (34,8%) et Fe_{23}B_6 (8,6%), en plus des phases FeCo (15,7%) et Nb_3B_2 (29,1%).

Bibliographie

- Benaini H., Blázquez J.S., Conde C.F., Conde A., *J. Alloys Comps* (2007).
- Bessais L., Djéga-Mariadassou C. et Beaunier P., *J. of Appl. Phys.* **99** (2006) 93906.
- Bozorth R. M., *Ferromagnetism, IEEE Press, New York* (1993).
- Chakravarty A. S., *Introduction to the Magnetic Properties of Solids, Wiley, New York* (1980).
- Cheng Z. H., Zhang J. X., Kronmuller H., Dunlap R. A. et Shen B. G., *J. Physics: Cond. Matter* **15** (2003) 267.
- Cui X.F., Zhao M. and Jiang Q. *Thin Solid Films* **472** (2005) 328.
- Egami T., *Rep. Prog. Phys.*, **47** (1984) 1601.
- Gercsi Zs., Mazaleyrat F., Kane S.N., Varga L.K. *Materials Science and Engineering A* **375–377** (2004) 1048–1052.
- Gloriant T., Suriñach S., Baró M.D., *J. Non-Crystalline Solids* **333** (2004) 320.
- Gorria P., Orue I., Plazaola F., Fernandez-Gubieda M.L., Barandiaran J. *IEEE Trans. Mag.* **29** (1993)2682.
- Grinstaff M. W., Salamon M. B. and Suslick K. S., *Phys. Rev. B* **48** (1993)269.
- Hernando A., Navarro I., Prados C., Garcia D., Vazquez M. and Alonso, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 8223.
- Ino H., Ichinose H. and Nagata K. *Rapidly quenched metals. S. Steeb, H. Warlimont (eds)*. (1985) 263-265.
- Koebrugge G.W., Sietsma J., Vandenbenkel A., *Acta Metall. Mater.* **40** (1992) 753.
- Kraus L., Haslar V., Duhaj P., Svec P., Studnicka V. *Mat Sci Eng A* **226-228** (1997) 626.
- Kraus L., Haslar V., Duhaj P., *IEEE Trans. Magn.* **30** (1994) 530.
- Kulkarni G. U.,Kannan K. R., Arunarkavalli T. and Rao C.N. R.,*Phys. Rev. B* **49**(1994)724.
- Long G. L., Hautot D., Pankhurst Q. A., Vandormael D., Grandjean F.,Gaspard J. P., Briois V., Hyeon T. and Suslick K. S., *Phys. Rev. B*, **57** (1998)10716.
- Matejko R., Vojtanik P., Turtelli R.S., Sassik H., Grössinger R., *J.Magn.Magn.Mater.***215-216** (2000) 384-386.
- May J.E., de Oliveira M.F., Kuri S.E., *J. Alloys and Compounds* **369** (2004) 121–124.

- McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E., *Prog. Mater. Sci.* **44** (1999) 291
- Merikoski, J., Timonen, J. and Mannien, M., *Physical Review Letters* **66** (1991) 938.
- Mohn, P. and Wohlfarth, E. P. *J. Physics F Metal Physics* **17** (1987) 2421.
- Naohora T., *Philos. Mag. Lett.* **78** (1998) 325.
- Shapaan M., Gubicza J., Lendrai J., Varga L. K., *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** (2004) 785- 788.
- Shen B., Kimura H. and Inoue A., *Mater. Trans.* **43(3)** (2002) 589-592.
- Shinjo T., *Surf. Sci. Rep.* **12** (1991) 49.
- Škorvánek I., Marcin J., Duha P., Gerling R., *J. Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 226-228.
- Škorvánek I., Marcin J., Turčanová J., Wójcik M., Nesteruk K., Janičkovič D. and Švec P.,
J. Magn. Magn. Mater. (2006).
- Suzuki K., Kikuchi M., Makino A., Inoue A. and Masumoto T., *Mater. Trans., JIM* **32**
(1991) 961-968.
- Suzuki K., Makino A., Inoue A. and Masumoto T., *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 3316-3322.
- Suzuki K., Cadogan M., Sahawalla V., *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1369.
- Suzuki K., Cadogan J.M., Sahajwalla V., Inoue A., Masumoto T. *J Appl Phys* **79** (1996) 5149.
- Suzuki K., Cadogan J.M. *Phys Rev B* **58** (1998) 2730.
- Tang, Z. X., Sorensen N, C. M. et Klabunde K. J., Hadjipanayis G. C., *Physical Review Letters* **67** (1991) 3602.
- Tkatch V.I., Grishin A.M., Khartsev S.I., *Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.* **337** (2002) 187.
- Varga L.K., Bakos E., Koszó E.K., Zsoldos E., Kiss L.F., *J. Magn. Magn. Mater.* **133** (1994) 280.
- Wiin H.P.J. *Landolt-Börnstein : Magnetische Eigenschaften von Metallen*
(Berlin :Springer) (1991)
- Willard M.A., Laughlin D.E., McHenry M.E., Thoma D., Sickafus K., Cross J.O., Harris V.G., *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6773.
- Willard M.A., Huang M.-Q., Laughlin D.E., McHenry M.E., Cross J.O., Harris V.G., Frascetti C., *J Appl. Phys.* **85(8)** (1999) 4421.
- Willard M.A., Laughlin D.E., McHenry M.E., *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 7091.
- Zhang X.Y., Zhang J.W., Xiao F.R., Liu J.H., Liu R.P., Zhao J.H., Zheng Y.Z. *Mat Lett* **34**
(1998) 85.
- Zhong, W. H., Sun, S. Q., Tay B. K., Li S., Bai H. L. et Jiang E. Y., *J. Phys.:Cond. Matter*

14 (2002) L399.

Conclusion générale

Le travail expérimental présenté dans le cadre de cette thèse porte sur l'élaboration, pour la première fois, d'un alliage $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ (type Hitperm) par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures de Fe, Co, Nb et B dans un broyeur planétaire type Retsch PM400. Plusieurs techniques d'investigation complémentaires ont été utilisées afin de mieux comprendre le processus de formation de l'alliage $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ à l'état solide et à température ambiante. Les caractérisations morphologique, structurale, microstructurale, magnétique et hyperfine ont été faites par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld, spectrométrie Mössbauer, magnétomètre BS2 et analyse thermique différentielle.

Au terme de cette étude, nous avons pu mettre en évidence à quel point était importante la maîtrise de la synthèse et la caractérisation des nanomatériaux. Il est en effet virtuellement possible de produire n'importe quel type de phases cristallines, surtout celles que l'on ne souhaite pas. Le défaut de la synthèse par voie physique est qu'il est difficile de produire des structures homogènes. Or, l'homogénéité du système étudié est capitale si l'on veut connaître les propriétés magnétiques. Les différentes caractérisations nous ont permis de dresser une carte d'identité assez précise de l'alliage étudié. On distingue deux stades :

- (i) *Stade I* : 0- 25 h de broyage ;
- (ii) *Stade II* : au delà de 25 h de broyage.

Stade I : 0-25 h de broyage.

Les particules de poudre sont soumises à de sévères déformations plastiques accompagnées par l'introduction d'un nombre important de défauts structuraux (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.), d'où une distribution de la taille

et la forme des particules de poudres en plus des distorsions des réseaux cristallins des différentes phases en présence. L'élévation de la température locale à l'intérieur des jarres et l'augmentation de l'énergie libre du système favorisent la réaction à l'état solide entre les différents couples de diffusion du mélange entraînant ainsi :

- la formation des borures métastables Fe_3B et Fe_{23}B_6 après 1 h de broyage ;
- la progression, à partir de 5 h de broyage, de la réaction d'amorphisation aux interfaces Fe/B, Fe/Nb, Nb/B, Co/B et Co/Nb qui exhibent des énergies de formation fortement négatives ;
- la décomposition de la phase métastable Fe_{23}B_6 en Fe_3B , Fe α et Fe_2B après 10 h de broyage ;
- la formation, après 25 h de broyage, d'une phase amorphe paramagnétique (76,5%) dans laquelle sont dispersés des nanograins de FeCo, FeB et Fe_2B dont la proportion relative est de 23,5% d'après la spectrométrie Mössbauer ;
- l'augmentation du déplacement isomérique moyen, $\langle \text{DI} \rangle$;
- la diminution rapide de l'aimantation à saturation, M_s , et du champ hyperfin moyen, $\langle B \rangle$;
- la diminution du champ coercitif au début du broyage (0-5h) est liée à l'augmentation de la taille des particules de poudres. H_c augmente ensuite entre 5 et 25 h de broyage jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 0,028 T.

Stade II : 25-125 h de broyage.

A partir de 25 h de broyage, un état stationnaire est atteint. Ce dernier est caractérisé par :

- un champ hyperfin moyen, ($\langle B \rangle \sim 3\text{T}$), une aimantation à saturation, ($M_s=15,24 \text{ Am}^2/\text{kg}$), et un déplacement isomérique moyen, ($\langle \text{DI} \rangle = 0,21 \text{ mm/s}$), constants ;
- la diminution du champ coercitif jusqu'à une valeur de 0,016 T après 125 h de broyage;
- l'augmentation de la fraction volumique de la phase amorphe paramagnétique jusqu'à 95% suite au changement graduel de l'énergie libre du système dû à la transformation des borures soumis à des défauts continus. Par conséquent, il y a une réduction importante de la proportion relative des nanograins de FeCo et Fe_2B qui passe de 23,5 (25 h de broyage) jusqu'à ~5% après 125 h.

Traitements thermiques.

Les thermogrammes DSC des poudres broyées présentent plusieurs pics endothermiques et/ou exothermiques qui indiquent une complexité des processus de transformations structurale et microstructurale mises en jeu au cours des traitements thermiques :

- L'amorphicité de l'alliage $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$, après 125 h de broyage, est confirmée par le thermogramme DSC.
- La température de Curie de la phase amorphe diminue avec le temps de broyage.
- La température de transition vitreuse, T_g , augmente avec le temps de broyage.
- L'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de la poudre broyée pendant 125 h et traitée à 1023 K, révèle la réduction de la fraction volumique de la phase amorphe jusqu'à 11,8% environ et la précipitation des borures métastables Fe_3B (34,8%, $\langle d \rangle = 131,7$ nm) et Fe_{23}B_6 (8,6%, $\langle d \rangle = 21$ nm), en plus des phases FeCo (15,7%, $\langle d \rangle = 184,6$ nm) et Nb_3B_2 (29,1%, $\langle d \rangle = 77,2$ nm).
- Diminution de l'aimantation en fonction de la température de mesure dans le domaine (2-300) K.
- Pour un faible champ appliqué, $H = 0,2$ T, l'aimantation diminue avec la température de mesure.

Cinétique d'amorphisation.

La cinétique d'amorphisation de l'alliage $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{31}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$, étudiée par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer, est décrite par deux coefficients d'Avrami $n_1 < 1,5$ et $n_2 = 0,34$ relatifs aux stades I et II, respectivement.

Perspectives.

Il serait intéressant de faire correspondre les différents pics de DSC aux phases correspondantes et d'explorer davantage les propriétés magnétiques après la réduction de la fraction relative de la phase amorphe paramagnétique.